

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Pedro Santos CandiOTTO de Oliveira

**Preparação e caracterização de supercapacitor sólido birredox baseado em eletrodos de  
óxido de grafeno reduzido e eletrólitos poliméricos géis**

Belo Horizonte

2022

UFMG/ICEx/DQ. 1502

D. 815

Pedro Santos Candiotto de Oliveira

**Preparação e caracterização de supercapacitor sólido birredox baseado em eletrodos de óxido de grafeno reduzido e eletrólitos poliméricos géis**

Dissertação 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 Mestre em Química.

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

Belo Horizonte

2022

Ficha Catalográfica

0482p  
2022  
D

Oliveira, Pedro Santos Candiotto de.

Preparação e caracterização de supercapacitor sólido birredox baseado em eletrodos de óxido de grafeno reduzido e eletrólitos poliméricos géis [manuscrito] / Pedro Santos Candiotto de Oliveira. 2022.

123 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Rodrigo Lassarote Lavall.

Coorientador: João Paulo Campos Trigueiro.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses. 2. Capacitores - Teses. 3. Eletrodos - Teses. 4. Eletrólitos - Teses. 5. Óxidos - Teses. 6. Energia - Armazenamento - Teses. 7. Compósitos poliméricos - Teses. 8. Nanotubos de carbono - Teses. 9. Compostos de carbono - Teses. I. Lavall, Rodrigo Lassarote, Orientador. II. Trigueiro, João Paulo Campos, Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**"Preparação e Caracterização de Supercapacitor Sólido Birredox Baseado em Eletrodos de Óxido de Grafeno Reduzido e Eletrólitos Poliméricos Géis"**

**Pedro Santos Candiotto de Oliveira**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Rodrigo Lassarote Lavall - Orientador  
UFMG

Prof. João Paulo Campos Trigueiro - Coorientador  
CEFET/MG

Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira  
UFMG

Prof. Tulio Matencio  
UFMG

Belo Horizonte, 04 de julho de 2022.



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Lassarote Lavall, Professor do Magistério Superior**, em 05/07/2022, às 16:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **João Paulo Campos Trigueiro, Usuário Externo**, em 07/07/2022, às 16:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

Documento assinado eletronicamente por **Tulio Matencio, Membro de comissão**, em 08/07/2022, às



15:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Carlos Alves de Oliveira, Professor do Magistério Superior**, em 09/07/2022, às 00:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



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](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1565355** e o código CRC **4D949123**.

**Ao professor Peterson Barros Gomes (*in memoriam*), vítima de COVID-19, e que, mesmo sem ser cientista, foi um dos primeiros a me incentivar a seguir esse meu sonho. Para que nunca seja esquecido o seu legado em prol da educação e do cuidado com o próximo, dedico este trabalho.**

## AGRADECIMENTOS

A Deus e a Nossa Senhora Aparecida, por tudo!

Ao Prof. Dr. Rodrigo Lassarote Lavall, pela orientação deste trabalho com competência, entusiasmo e confiança no meu trabalho. Os seis anos de trabalho sob sua orientação no laboratório 133 com certeza fizeram toda a diferença na minha vida profissional e pessoal, e vou lembrar para sempre desse período com alegria e gratidão.

Ao Prof. Dr. João Paulo Campos Trigueiro, pela brilhante coorientação deste trabalho com paciência, competência e confiança no meu trabalho. As longas e prazerosas horas de discussões foram fundamentais para o meu crescimento durante todo esse período do mestrado. Obrigado também por ter sido um ponto de apoio importante durante o período de trabalho na pandemia de COVID, e por sempre estar disponível. Foi um imenso prazer trabalhar sob sua orientação.

Ao Prof. Dr. Paulo Fernando Ribeiro Ortega, por tantas discussões enriquecedoras e pela empolgação e disponibilidade em dar sugestões valiosas para o bom andamento do projeto. Sua contribuição para esse trabalho tornou os desafios mais fáceis de serem superados. Agradeço também pela amizade e parceria ao longo dos anos de laboratório 133, e por todos os ensinamentos.

À Profa. Dra. Glaura Goulart Silva pelas oportunidades e apoio incondicional durante este projeto e ao longo de toda a minha vida acadêmica na UFMG.

Ao Dr. Ricardo Santamaría Ramirez pelas discussões e ensinamentos sobre a redução térmica de óxido de grafeno no início do projeto, que foram fundamentais para o bom desenvolvimento do trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela bolsa de mestrado concedida.

Aos membros da banca examinadora, pelo aceite em contribuir para este trabalho.

Aos meus pais, Flávio e Mírian, por todo o apoio e incentivo que sempre me deram ao longo de toda a minha caminhada, e por sempre terem dado o devido valor aos estudos. Tenho muito orgulho de ser filho de vocês. E à minha irmã Luiza, pela parceria, amizade e apoio de sempre. Amo muito vocês!

Aos meus avós Jaci, Jésus (*in memoriam*), Marília e Stanley pelo carinho, cuidado e incentivo. E à minha segunda mãe Cici por tanto amor e carinho dedicados a mim durante toda a minha vida.

Aos meus primos e amigos, especialmente, Carol, Mari, Rafa, Diel, Caio Laura e Júlia

pelos bons momentos vividos e por sempre serem um ponto de apoio, e a todos os meus familiares, especialmente meus tios e padrinhos, que sempre estiveram presentes em minha vida e me deram apoio.

Aos amigos e colegas de trabalho que passaram pelo laboratório 133 ao longo de todos esses anos em que estive lá, pelas parcerias e apoio. Em especial à Mayara Cele, por ter me feito companhia durante o período mais pesado da pandemia do COVID 19 no laboratório, pelo apoio e amizade e ao Garbas, pelos conselhos de carreira e amizade.

Aos grandes amigos de CEFET Netto, Mauro, Mourão e Elias e aos amigos de UFMG Taiza, Bernardo, Vivi, Marcelo, Gadu e Anna Clara pela amizade e apoio constantes.

Ao ACS Student Chapter UFMG e todos os seus membros, pelo crescimento pessoal e profissional e pelo trabalho desempenhado juntos, especialmente ao Prof. Dr. Diogo Vidal pelos conselhos, amizade e disponibilidade.

Ao MSc. Eric Spinetti e à Dra. Maria Eduarda Krauss por seus ensinamentos valiosos sobre vida e carreira, e por serem inspirações na vida acadêmica.

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

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

Ao Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da RHI Magnesita (CPqD) pelo apoio técnico e realização das análises de difração de raios-x.

Ao Departamento de Química da UFMG e a todos os seus funcionários e, em especial, aos profissionais da Secretaria de Pós Graduação por todos os esclarecimentos e pelos e por realizarem seu trabalho com excelência.

Ao laboratório GRUTAM, da UFMG, por disponibilizar sua infraestrutura para a realização da redução térmica do óxido de grafeno. Especialmente ao doutorando Rubens Freitas, por disponibilizar seu tempo e seus conhecimentos me acompanhando durante esse processo, e aos professores Rochel Lago, Ana Paula Teixeira e Maria Helena de Araújo, que coordenam o GRUTAM.



“Tudo, tudo, tudo que nós tem é nós”  
- Emicida - Principia (2019)

## RESUMO

Neste trabalho foi realizada a síntese e caracterização de diferentes materiais: óxidos de grafeno e poli(líquido iônicos) buscando o desenvolvimento de eletrodos e eletrólitos para a construção de supercapacitores sólidos. As propriedades térmicas, morfológicas, texturais, espectroscópicas e elétricas desses materiais foram estudadas buscando-se estabelecer correlações de estrutura-propriedade. Foram sintetizados três óxidos de grafeno termicamente reduzidos (Tr-GOs) e dois eletrólitos géis redox do tipo poli(líquido iônico)/líquidos iônico (PIL/LI) baseados nas moléculas ativas de antraquinona (AQ) e 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oxil (TEMPO). Esses materiais foram usados na construção de supercapacitores sólidos com atividade redox. Os materiais de Tr-GO, empregados como eletrodos, foram caracterizados buscando-se avaliar suas estruturas e propriedades, de modo a confirmar e otimizar o processo de redução. Os poli(líquidos iônicos) sintetizados: PIL AQ e PIL TEMPO foram caracterizados para verificar o sucesso do processo de síntese e então empregados na construção dos dois eletrólitos PIL/LI, que foram avaliados em células de três eletrodos para possibilitar o entendimento da atividade redox dos eletrólitos na presença dos eletrodos de grafeno. Medidas eletroquímicas com células na configuração de três eletrodos mostraram que os três Tr-GOs preparados foram adequados para utilização como materiais de eletrodos em conjunto com cada um dos eletrólitos desenvolvidos. O Tr-GO reduzido à temperatura de 950°C (Tr-GO 950) apresentou a melhor performance eletroquímica dentre os três, que foi correlacionada com a suas propriedades morfológicas. Os eletrólitos PIL AQ/BMPYRROTFSI e PIL TEMPO/BMPYRROTFSI foram sinterizados com sucesso e se mostraram eletroquimicamente ativos, sendo capazes de transferir elétrons na interface com os eletrodos. As medidas em três eletrodos foram fundamentais para compreender os processos de transferência de elétrons de cada um dos eletrólitos redox, e permitiram obter bons valores de capacitância nessa configuração. Por fim, foi desenvolvido um supercapacitor sólido com a combinação dos dois eletrólitos redox sintetizados (bieletrólito), contendo Tr-GO 950 como material de eletrodo, PIL AQ/BMPYRRO TFSI como eletrólito na semi-célula negativa (anólito) e PIL TEMPO/BMPYRRO TFSI como eletrólito na semi-célula positiva (católito). O dispositivo apresentou capacitância de 81,4F g<sup>-1</sup>, densidade de energia de 59,9W h g<sup>-1</sup> e densidade de potência de 281W kg<sup>-1</sup>, que figuram dentre os melhores valores da literatura. Isso demonstra que a utilização de eletrólitos géis redox do tipo poli(líquido iônico)/líquido iônico no estado sólido para a preparação de supercapacitores se mostrou uma excelente estratégia para o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia sólidos de alto desempenho.

**Palavras chave:** Supercapacitor sólido. Óxido de grafeno termicamente reduzido. Poli(líquido iônico) com atividade redox. Eletrólito polimérico gel.

## ABSTRACT

In this work, the synthesis and characterization of different materials were performed: graphene oxides and poly(ionic liquids), aiming to develop electrodes and electrolytes for the preparation of solid-state supercapacitors. The thermal, morphologic, textural, spectroscopic, and electric properties of those materials were studied aiming to establish structure-property correlations. Three thermally reduced graphene oxides (Tr-GOs) and two poly(ionic liquid)/ionic liquid (PIL/IL) redox gel electrolytes based on the active molecules anthraquinone (AQ) and 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) were synthesized. Those materials were utilized in the construction of solid-state supercapacitors containing redox activity. The Tr-GO materials, utilized as electrodes, were characterized by aiming to evaluate their structures and properties, to confirm and optimize the reduction process. The poly(ionic liquids) synthesized: PIL AQ and PIL TEMPO were characterized to attest to the success of their synthesis process and then utilized in the preparation of the two PIL/IL electrolytes, that were evaluated in three-electrode cells to enable the comprehension of the redox activity electrolytes in the presence of the graphene oxide electrodes. Three-electrode cell measurements have shown that the three Tr-GOs prepared were suitable for utilization as electrode materials within each of the developed electrolytes. The Tr-GO reduced at the temperature of 950°C (Tr-GO 950) has shown the best electrochemical performance among the three materials, based on the correlation with its morphological properties. The electrolytes PIL AQ/BMPYRRO TFSI and PIL TEMPO/BMPYRRO TFSI were successfully synthesized and have shown electrochemically active, being able to transfer electrons at the interface with the electrodes. The three-electrode cell measurements were fundamental to comprehending the electron transfer processes for each of the redox electrolytes and allowed to obtain good capacitance values in this configuration. Finally, a solid-state supercapacitor was developed by combining the two redox electrolytes synthesized (biselectrolyte) containing Tr-GO 950 as electrode material, PIL AQ/BMPYRRO TFSI as the electrolyte in the negative semi-cell (anolyte) and PIL TEMPO/BMPYRRO TFSI as the electrolyte in the positive semi-cell (catholyte). The device has presented an 81.4 F g<sup>-1</sup> capacitance, 59.9W h g<sup>-1</sup> energy density, and 281W kg<sup>-1</sup> power density, which are among the best values in the literature. This demonstrates that the utilization of poly(ionic liquid)/ionic liquid redox gel electrolytes in the solid-state for the development of supercapacitors have shown to be an excellent strategy for the development of high-performance solid-state energy storage devices.

**Keywords:** Solid-state supercapacitor. Thermally reduced graphene oxide. Redox-active poly(ionic liquid). Gel polymer electrolyte.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Consumo de combustíveis fósseis pelo mundo, 2019. Adaptada de ( <a href="https://ourworldindata.org/fossil-fuels">https://ourworldindata.org/fossil-fuels</a> ) <sup>3</sup> . .....	21
<b>Figura 2. 1.</b> Diagrama de Ragone. Adaptada de Sharma et al. 2010 <sup>18</sup> . .....	23
<b>Figura 2. 2.</b> Curva de carga e descarga modelo à corrente constante para (a) supercapacitor de dupla camada elétrica e (b) bateria. Adaptada de Shao et al. 2018 <sup>4</sup> . .....	24
<b>Figura 2. 3.</b> Classificação de supercapacitores, com foco para os supercapacitores assimétricos. Adaptada de Shao et al. 2018 <sup>4</sup> . .....	27
<b>Figura 2. 4.</b> Esquema do modelo de dupla camada mais aceito atualmente. Adaptada de Ortega, 2017 <sup>32</sup> . .....	30
<b>Figura 2. 5.</b> Esquema de voltamogramas de (a) supercapacitor de dupla camada elétrica e (b) pseudocapacitor. Adaptado de Shao et al. 2018 <sup>4</sup> . .....	31
<b>Figura 2. 6.</b> Subdivisões dos parâmetros do processo de CVD. Adaptada de Saeed et al. 2020 <sup>83</sup> . .....	46
<b>Figura 2. 7.</b> Estruturas de grafite, GO e r-GO. Adaptada de Hammod et al. 2016 <sup>103</sup> . .....	51
<b>Figura 4. 1.</b> Esquema da célula eletroquímica do tipo T Swagelok®. .....	54
<b>Figura 4. 2.</b> Amostra de óxido de grafeno após a primeira etapa da redução. .....	54
<b>Figura 4. 3.</b> Esquema de síntese do PIL AQ. ....	55
<b>Figura 4. 4.</b> Amostra de PIL AQ. ....	56
<b>Figura 4. 5.</b> Esquema de síntese do PIL TEMPO. ....	56
<b>Figura 4. 6.</b> Amostra de PIL TEMPO. ....	57
<b>Figura 4. 7.</b> Eletrodos de Tr-GO 950 gotejados com os eletrólitos de (a) PIL TEMPO + BMPYRRO TFSI e (b) PIL AQ + BMPYRRO TFSI. ....	59
<b>Figura 5. 1.</b> Curvas de (a) TG e (b) DTG para as amostras de GO, Tr-GO 450, Tr-GO 700 e Tr-GO 950. ....	66
<b>Figura 5. 2.</b> Espectros de absorção no IV para (a) GO, (b) Tr-GO 450, (c) Tr-GO 700 e (d) Tr-GO 950. ....	68
<b>Figura 5. 3.</b> Espectros Raman para GO, Tr-GO 450, Tr-GO 700 e Tr-GO 950. ....	71
<b>Figura 5. 4.</b> Isotermas de adsorção para (a) GO, (b) Tr-GO 450, (c) Tr-GO 700 e (d) Tr-GO 950. ....	73
<b>Figura 5. 5.</b> (a) Isotermas de adsorção sobrepostas para GO e Tr-GOs 450, 700 e 950 e (b) sua ampliação. ....	74
<b>Figura 5. 6.</b> Difractogramas do GO e dos Tr-GOs 450, 700 e 950. ....	75
<b>Figura 5. 7.</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para (a) GO, (b) Tr-GO 450, (c) Tr-GO 700 e (d) Tr-GO 950. ....	76
<b>Figura 5. 8.</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para (a) GO, (b) Tr-GO 450, (c) Tr-GO 700 e (d) Tr-GO 950. ....	77
<b>Figura 5. 9.</b> Imagens de microscopia de força atômica para as amostras de (a) GO, (b) Tr-GO 450, (c) Tr-GO 700 e (d) Tr-GO 950 e seus respectivos perfis de altura. ....	78
<b>Figura 5. 10.</b> Espectros de absorção na região do infravermelho para o PIL Cl, PIL AQ e PIL	

TEMPO.....	79
<b>Figura 5. 11.</b> Estudo do sistema de PIL AQ em Tr-GO 450: (a) curvas de voltametria cíclica, (b) curvas de voltametria cíclica normalizadas pelas massas, plotadas com relação à capacitância, (c) linearização do logaritmo das correntes de pico anódicas com relação ao logaritmo das velocidades de varredura dos voltamogramas e (d) linearização das correntes de pico anódicas e catódicas em relação à raiz quadrada das velocidades de varredura.....	82
<b>Figura 5. 12.</b> Estudo do sistema de PIL AQ em Tr-GO 700: (a) curvas de voltametria cíclica, (b) curvas de voltametria cíclica normalizadas pelas massas, plotadas com relação à capacitância, (c) linearização do logaritmo das correntes de pico anódicas com relação ao logaritmo das velocidades de varredura dos voltamogramas e (d) linearização das correntes de pico anódicas e catódicas em relação à raiz quadrada das velocidades de varredura.....	82
<b>Figura 5. 13.</b> Estudo do sistema de PIL AQ em Tr-GO 450: (a) curvas de voltametria cíclica, (b) curvas de voltametria cíclica normalizadas pelas massas, plotadas com relação à capacitância, (c) linearização do logaritmo das correntes de pico anódicas com relação ao logaritmo das velocidades de varredura dos voltamogramas e (d) linearização das correntes de pico anódicas e catódicas em relação à raiz quadrada das velocidades de varredura.....	83
<b>Figura 5. 14.</b> Esquema do processo de transferência de elétrons da PIL AQ.....	84
<b>Figura 5. 15.</b> Sobreposição dos voltamogramas plotados em função da capacitância dos sistemas de PIL AQ, para os três eletrodos de Tr-GO, na velocidade de varredura de $10\text{mV s}^{-1}$ .....	86
<b>Figura 5. 16.</b> Curvas de carga e descarga em densidades de corrente variando entre $0,25$ e $10,00\text{ A g}^{-1}$ , para os sistemas de PIL AQ, nos eletrodos de (a) Tr-GO 450, (b) Tr-GO 700 e (c) Tr-GO 950. ....	86
<b>Figura 5. 17.</b> Gráfico de rate capability dos dispositivos preparados com o eletrólito de PIL AQ e eletrodos de Tr-GO 450, 700 e 950.....	88
<b>Figura 5. 18.</b> Curvas de carga a $1,00\text{ A g}^{-1}$ (em preto) e de autodescarga (em vermelho) para os dispositivos preparados com o eletrólito de PIL AQ e os eletrodos de (a) Tr-GO 450, (b) Tr-GO 700 e (c) Tr-GO 950.....	89
<b>Figura 5. 19.</b> Estudo do sistema de PIL TEMPO em Tr-GO 450: (a) curvas de voltametria cíclica, (b) curvas de voltametria cíclica normalizadas pelas massas, plotadas com relação à capacitância, (c) linearização do logaritmo das correntes de pico anódicas com relação ao logaritmo das velocidades de varredura dos voltamogramas e (d) linearização das correntes de pico anódicas e catódicas em relação à raiz quadrada das velocidades de varredura.....	90
<b>Figura 5. 20.</b> Estudo do sistema de PIL TEMPO em Tr-GO 700: (a) curvas de voltametria cíclica, (b) curvas de voltametria cíclica normalizadas pelas massas, plotadas com relação à capacitância, (c) linearização do logaritmo das correntes de pico anódicas com relação ao logaritmo das velocidades de varredura dos voltamogramas e (d) linearização das correntes de pico anódicas e catódicas em relação à raiz quadrada das velocidades de varredura.....	90
<b>Figura 5. 21.</b> Estudo do sistema de PIL TEMPO em Tr-GO 950: (a) curvas de voltametria cíclica, (b) curvas de voltametria cíclica normalizadas pelas massas, plotadas com relação à capacitância, (c) linearização do logaritmo das correntes de pico anódicas com relação ao logaritmo das velocidades de varredura dos voltamogramas e (d) linearização das correntes de pico anódicas e catódicas em relação à raiz quadrada das velocidades de varredura.....	91
<b>Figura 5. 22.</b> Esquema do processo de transferência de elétron do PIL TEMPO.....	92
<b>Figura 5. 23.</b> Sobreposição dos voltamogramas plotados em função da capacitância dos sistemas de PIL AQ, para os três eletrodos de Tr-GO, na velocidade de varredura de $10\text{mV s}^{-1}$ .....	92
<b>Figura 5. 24.</b> Curvas de carga e descarga em densidades de corrente variando entre $0,25$ e $10,00\text{ A g}^{-1}$ , para os sistemas de PIL TEMPO, nos eletrodos de (a) Tr-GO 450, (b) Tr-GO 700 e (c) Tr-GO 950...	93
<b>Figura 5. 25.</b> Gráfico de rate capability dos dispositivos preparados com o eletrólito de PIL TEMPO e eletrodos de Tr-GO 450, 700 e 950.....	94

<b>Figura 5. 26.</b> Curvas de carga a $1,00 \text{ A g}^{-1}$ (em preto) e de autodescarga (em vermelho) para os dispositivos preparados com o eletrólito de PIL TEMPO e os eletrodos de (a) Tr-GO 450, (b) Tr-GO 700 e (c) Tr-GO 950. ....	95
<b>Figura 5. 27</b> Voltametria cíclica do supercapacitor de PIL AQ e PIL TEMPO em Tr-GO 950.....	97
<b>Figura 5. 28.</b> (a) Diagrama de Nyquist para o supercapacitor birredox de PIL AQ e PIL TEMPO em Tr-GO 950 e (b) ampliação do diagrama para altas frequências. ....	98
<b>Figura 5. 29.</b> Curvas de carga e descarga galvanostática em 2 eletrodos para o supercapacitor de PIL AQ e PIL TEMPO em Tr-GO 950 nas densidades de corrente variando entre $0,25 \text{ A g}^{-1}$ e $2,00 \text{ A g}^{-1}$ ...	99
<b>Figura 5. 30.</b> Curvas de carga e descarga galvanostática em 2,3 eletrodos para o supercapacitor de PIL AQ e PIL TEMPO em Tr-GO 950 nas densidades de corrente de (a) $0,25 \text{ A g}^{-1}$ , (b) $0,50 \text{ A g}^{-1}$ , (c) $1,00 \text{ A g}^{-1}$ e (d) $2,00 \text{ A g}^{-1}$ . ....	100
<b>Figura 5. 31.</b> Esquema dos mecanismos de e transferência de elétrons das moléculas de AQ e TEMPO. Adaptada de Mourad et al. 2016 <sup>79</sup> .....	101
<b>Figura 5. 32.</b> Gráficos de (a) rate capability e densidade de energia e (b) diagrama de Ragone para o supercapacitor de PIL AQ e PIL TEMPO em Tr-GO 950. ....	103
<b>Figura 5. 33.</b> Gráficos de autodescarga do (a) supercapacitor birredox preparado com PIL AQ e PIL TEMPO em Tr-GO 950 e (b) do SC de dupla camada elétrica preparado com PIL TFSI em Tr-GO 950. ....	110



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 5. 1.</b> Análise elementar do GO e Tr-GOs 450, 700 e 950. ....	69
<b>Tabela 5. 2.</b> Condutividades e resistividades elétricas dos Tr-GOs 450, 700 e 950. ....	70
<b>Tabela 5. 3.</b> Valores de $I_D/I_G$ , e comprimento de onda das bandas D e G para o GO e os Tr-GOs 450, 700 e 950. ....	72
<b>Tabela 5. 4.</b> Áreas superficiais específicas do GO e Tr-GOs 450, 700 e 950, calculadas pela equação de BET. ....	74
<b>Tabela 5. 5.</b> Capacitâncias em três eletrodos para as células de PIL AQ em Tr-GO 450, Tr-GO 700 e Tr-GO 950. ....	87
<b>Tabela 5. 6.</b> Capacitâncias em três eletrodos para as células de PIL AQ em Tr-GO 450, Tr-GO 700 e Tr-GO 950. ....	94
<b>Tabela 5. 7.</b> Parâmetros eletroquímicos calculados para o SC birredox de PIL AQ e PIL TEMPO em Tr-GO 950. ....	102
<b>Tabela 5. 8.</b> Parâmetros eletroquímicos calculados para o SC birredox de PIL AQ e PIL TEMPO em Tr-GO 950. ....	104

## LISTA DE ABREVIATURAS

SC: supercapacitor

IPCC: Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas

F: Farad

GE: General Electrics

NEC: Nippon Electric Corporation

SOHIO: Standart Oil Company of Ohio

DOE: Departamento de Energia dos Estados Unidos

ddp: diferença de potencial

PIH: plano interno de Helmholtz

PEH: plano externo de Helmholtz

EDLC: capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica

PVA: polivinil álcool

PVdF: poli(fluoreto de vinilideno)

PIL: poli(líquido iônico)

LI: líquido iônico

Poli(VEIM TFSI): poli(1-vinil-3-etilimidazólio) bis(trifluorometilsulfonil)imida

EMI TFSI: 1-etil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida

Poli(PIL TFSI): poli(dialildimetilamônio) bis(trifluorometilsulfonil)imida

PYRRO TFSI: N-butil-N-metilpirrolidínio bis(trifluorometilsulfonil)imida

BMPYRRO FSI: 1-butil-1-metilpirrolidínio bis(fluorosulfonil)imida

MBIM FSI: 1-metil-3-butilimidazólio bis(fluorosulfonil)imida

DPI TFSI: 1,2-dimetil-3-propilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida

Poli(VPI FSI): poli(1-vinil-3-propilimidazólio) bis(fluorosulfonil)imida

EMI FSI: 1-etil-3-metilimidazólio bis(fluorosulfonil)imida

TEMPO: 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oxil

AQ: antraquinona

FLG: *few layer graphene* (grafeno de poucas camadas)

CVD: *chemical vapor deposition* (deposição química a vapor)

GrO: óxido de grafite

GO: óxido de grafeno

r-GO: óxido de grafeno reduzido

Tr-GO: óxido de grafeno termicamente reduzido

BMPYRRO TFSI: 1-butil-1-metilpirrolidínio bis(trifluorometilsulfonil)imida

Na AQ: antraquinona-2-sulfonato de sódio

PIL Cl: cloreto de poli(dialildimetilamônio)

PIL AQ: poli(dialildimetilamônio) antraquinona

PIL TEMPO: poli(dialildimetilamônio) 2,2,6,6-tetrametilpiperidínil-1-oxil

DMF: dimetilformamida

DRX: difração de raios-x

MEV: microscopia eletrônica de varredura

MET: microscopia eletrônica de transmissão

AFM: microscopia de força atômica

OCP: potencial de circuito aberto

TGA: análise termogravimétrica

IV: infravermelho

EIE: espectroscopia de impedância eletroquímica

VC: voltametria cíclica

Va: volume adsorvido

Z': eixo real do diagrama de Nyquist

-Z'': eixo imaginário do diagrama de Nyquist

q: carga

AQSA-NA: antraquinona sulfonato de sódio

PVdF-HFP: poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno)

BMIM BF<sub>4</sub>: 1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato

TBA BF<sub>4</sub>: tetrabutilamônio tetrafluoroborato

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	23
2.1	DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA .....	23
2.2	SUPERCAPACITORES .....	25
2.2.1	HISTÓRICO .....	25
2.2.2	TIPOS DE SUPERCAPACITORES .....	26
2.2.2.1	Supercapacitores de primeira geração (EDLCs) .....	27
2.2.2.2	Pseudocapacitores.....	30
2.2.2.3	Supercapacitores assimétricos.....	33
2.2.2.4	Supercapacitores sólidos.....	34
2.3	MATERIAIS DE ELETRÓLITOS DE SUPERCAPACITORES .....	35
2.3.1	POLI(LÍQUIDOS IÔNICOS).....	38
2.3.1.1	Poli(líquidos iônicos) redox (PIL-redox).....	40
2.4	MATERIAIS DE ELETRODOS DE SUPERCAPACITORES .....	42
2.4.1	O GRAFENO.....	43
2.4.1.1	Principais métodos de síntese.....	45
2.4.1.2	Principais métodos de redução .....	48
3	OBJETIVOS.....	52
3.1	OBJETIVO GERAL.....	52
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	52
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	53
4.1	MATERIAIS.....	53
4.2	REDUÇÃO TÉRMICA DO ÓXIDO DE GRAFENO .....	54
4.3	SÍNTESE DO POLI(LÍQUIDO IÔNICO) DE ANTRAQUINONA (PIL AQ).....	55
4.4	SÍNTESE DO POLI(LÍQUIDO IÔNICO) DE TEMPO (PIL TEMPO) .....	56
4.5	PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS .....	57
4.6	PREPARO DOS ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS GÉIS .....	58
4.7	MONTAGEM DOS SUPERCAPACITORES E CÉLULAS EM TRÊS ELETRODOS.....	58
4.8	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	59
4.8.1	Análise termogravimétrica (TGA) .....	59
4.8.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) .....	60
4.8.3	Espectroscopia Raman.....	60
4.8.4	Medidas de resistividade e condutividade elétrica pelo método de 4 pontas .....	60
4.8.5	Análise elementar .....	61
4.8.6	Difração de raios-x (DRX).....	61
4.8.7	Caracterização por adsorção e dessorção de nitrogênio dos materiais de carbono .....	61
4.8.8	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	61

4.8.9 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	61
4.8.10 Microscopia de força atômica (AFM) .....	62
4.8.11 Condutividade iônica por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) .....	62
4.9 EXPERIMENTOS ELETROQUÍMICOS NOS SUPERCAPACITORES DESENVOLVIDOS	63
4.9.1 Medidas em 3 eletrodos .....	63
4.9.1.1 Voltametria cíclica (VC).....	63
4.9.1.2 Carga/descarga galvanostática (cronopotenciometria cíclica) .....	63
4.9.1.3 Ensaio de autodescarga .....	63
4.9.2 Medidas de supercapacitores (células completas).....	64
4.9.2.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) .....	64
4.9.2.2 Voltametria cíclica da célula completa.....	64
4.9.2.3 Carga/descarga galvanostática (cronopotenciometria cíclica) .....	64
4.9.2.4 Ensaio de autodescarga .....	65
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
5.1 ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDOS DE GRAFENO REDUZIDOS TERMICAMENTE.....	66
5.1.1 Análise termogravimétrica (TGA) .....	66
5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho .....	67
5.1.3 Análise elementar .....	69
5.1.4 Condutividade elétrica .....	69
5.1.5 Espectroscopia Raman.....	71
5.1.6 Adsorção/dessorção de nitrogênio.....	73
5.1.7 Difração de raios-X (DRX).....	75
5.1.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	76
5.1.9 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	77
5.1.10 Microscopia de força atômica (AFM) .....	77
5.2 POLI(LÍQUIDOS IÔNICOS REDOX) E SEUS ELETRÓLITOS .....	79
5.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) .....	79
5.2.2 Condutividade iônica.....	80
5.3 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS NA CONFIGURAÇÃO DE TRÊS ELETRODOS .....	81
5.3.1 Eletrólito composto de PIL AQ + LI BMPYRRO TFSI.....	81
5.3.2 Eletrólito de PIL TEMPO + LI BMPYRRO TFSI.....	89
5.4 SUPERCAPACITOR BIRREDOX DE PIL AQ E PIL TEMPO EM Tr-GO 950.....	95
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS .....	111
REFERÊNCIAS .....	113

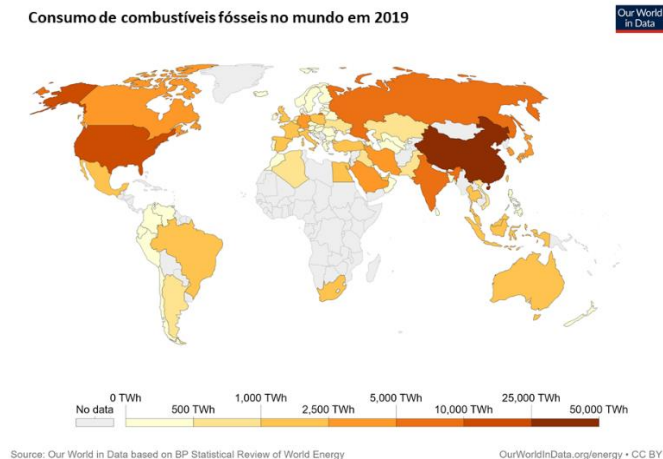
# 1 INTRODUÇÃO

O armazenamento de energia é fundamental para o desenvolvimento tecnológico da sociedade. Dispositivos de armazenamento de energia, tais como baterias, células a combustível e supercapacitores (SCs) tiveram papel central no desenvolvimento de notebooks, celulares, tablets, carros, aviões, dentre outras tecnologias diversas que há décadas se utilizam do funcionamento de tais dispositivos para sua operação<sup>1</sup>.

Tamanha importância é dada aos dispositivos de armazenamento de energia, que em 2019, o Prêmio Nobel de Química foi concedido a M. Stanley Whittingham, John B. Goodenough e Akira Yoshino pelo desenvolvimento de baterias de íons-lítio. De acordo com a Real Academia Sueca de Ciências, durante o anúncio do prêmio, “As baterias de íons-lítio revolucionaram nossas vidas desde sua primeira aparição no mercado em 1991. Elas lançaram as bases para uma sociedade *wireless* e livre de combustíveis fósseis, e são do maior benefício para a humanidade”<sup>2</sup>.

No texto do anúncio do Nobel de Química de 2019, destaca-se o papel fundamental dos dispositivos de armazenamento de energia como base para um futuro livre de combustíveis fósseis. Os dispositivos de armazenamento de energia serão essenciais no futuro para armazenar energia gerada por meio de outras fontes de energia (principalmente renováveis), considerando que a transição energética deverá ocorrer nas próximas décadas. A substituição dos combustíveis fósseis é de fato um grande desafio, considerando toda a infraestrutura que foi desenvolvida ao longo de décadas subsequentes à revolução industrial<sup>3</sup> para se usufruir e explorar tais recursos, bem como a alta densidade de energia proveniente da queima de tais combustíveis<sup>4</sup>.

Os combustíveis fósseis consistem de carvão, petróleo e gás natural, e seu consumo é bastante heterogêneo entre os países, conforme mostrado na figura 1.1. Apesar de o consumo de carvão estar diminuindo atualmente em algumas partes do mundo, os de petróleo e gás natural continuam aumentando consideravelmente<sup>3</sup>, de modo que se faz necessário o investimento em pesquisa e desenvolvimento de fontes não renováveis de energia e em infraestrutura para distribuição e armazenamento de energia.



**Figura 1.1.** Consumo de combustíveis fósseis pelo mundo, 2019. Adaptada de (<https://ourworldindata.org/fossil-fuels>)<sup>3</sup>.

Em 1956, Hubbert previu, em modelo aplicado aos Estados Unidos, que o consumo de combustíveis fósseis deveria ter atingido seu máximo na década de 2000. Porém, na atualidade, esse consumo ainda não atingiu seu máximo, dada a evolução nas tecnologias de exploração e descoberta de novas reservas. Dois fatores, portanto, preocupam com relação ao consumo das reservas de combustíveis fósseis. Primeiramente, prevê-se que as reservas de carvão durarão cerca de 114 anos, considerando a razão quantidade disponível/consumo atual. Pelo mesmo modelo, ainda haveria 52,8 anos de gás natural e 50,7 anos de petróleo disponíveis<sup>5</sup>.

Em segundo lugar, e talvez o fator mais preocupante, está na liberação de CO<sub>2</sub> e gases de efeito estufa na atmosfera: atualmente três quartos das emissões desses gases são provenientes da produção de energia<sup>3</sup>. Em 2015, a ONU e 195 países assinaram o acordo de Paris, que propôs evitar que o aumento da temperatura do planeta Terra não excedesse os 2°C até o fim do século. Para que essas metas sejam cumpridas em pelo menos 50%, o Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC) prevê que será necessário que 471 bilhões de toneladas das atuais reservas de combustíveis fósseis (das 746 bilhões atualmente disponíveis) sejam poupadas<sup>3</sup>.

Isso significa que apenas 37% das atuais reservas poderiam ser queimadas para que o acordo de Paris possa ser cumprido, o que acarretaria em prejuízos financeiros da ordem de 6,47 trilhões de dólares, conforme previsto em estudo da Carbon Tracker<sup>6</sup>. Portanto, levando em conta questões econômicas e ambientais, fica clara a necessidade urgente de se desenvolverem maneiras alternativas de geração de energia sustentável, buscando reduzir drasticamente a emissão de poluentes atmosféricos na natureza.

Até que se atinja a sustentabilidade energética por completo, são necessários investimentos em políticas públicas de redução de consumo energético individual por parte da população e de grandes indústrias, e em outros setores como o de transportes, telecomunicações, e energia<sup>7</sup>. Nesse sentido, os dispositivos de armazenamento de energia possuem papel central, atuando para suprir a intermitência de fontes não renováveis de energia, a partir da utilização de bancos de baterias para armazenar a energia gerada por meio de usinas solares ou eólicas<sup>1,8</sup>. Além disso, esses dispositivos podem contribuir para minimizar o uso de combustíveis fósseis através do desenvolvimento de veículos elétricos ou híbridos e permitir o avanço de dispositivos eletroeletrônicos que possuam custo acessível e sejam cada vez menores, flexíveis e ambientalmente seguros.<sup>9,10</sup>.

Nesse contexto, a independência do uso de combustíveis fósseis, na tentativa de se alcançar um futuro com energia totalmente limpa e sustentável, deve considerar a substituição de fontes de energia não renováveis por renováveis, acompanhada de melhorias no transporte, distribuição e armazenamento da energia.

No quesito de armazenamento de energia, os supercapacitores são dispositivos que se destacam principalmente em aplicações que envolvem eletrônicos miniaturizáveis, aparelhos bioelétricos para monitoramento de saúde e eletrônicos vestíveis, por entregarem energia a altas taxas (altas densidades de potência)<sup>11-13</sup>. Essas aplicações necessitam de dispositivos de armazenamento de energia que apresentem bom desempenho eletroquímico e sejam portáteis, miniaturizáveis e flexíveis. Dessa forma, há uma demanda pelo desenvolvimento de supercapacitores sólidos que consigam armazenar energia mantendo boas densidades de potência, porém com melhorias nas densidades de energia (distribuição da energia com o tempo). A utilização de materiais contendo atividade redox e construção de dispositivos híbridos têm se mostrado boas estratégias a fim de se cumprir esse objetivo<sup>14-16</sup>.

O presente trabalho visa contribuir, portanto, para o setor de armazenamento de energia por meio do desenvolvimento de supercapacitores sólidos compostos de eletrodos de óxido de grafeno reduzido e de eletrólitos poliméricos géis redox, cuja aplicação se dá majoritariamente em microeletrônica. Neste texto será apresentado, na revisão bibliográfica, o estado da arte dos materiais de eletrodo e eletrólito, bem como avanços na área de supercapacitores. Na sequência, serão apresentados a metodologia e resultados obtidos neste trabalho, suas discussões por fim as conclusões deste trabalho.

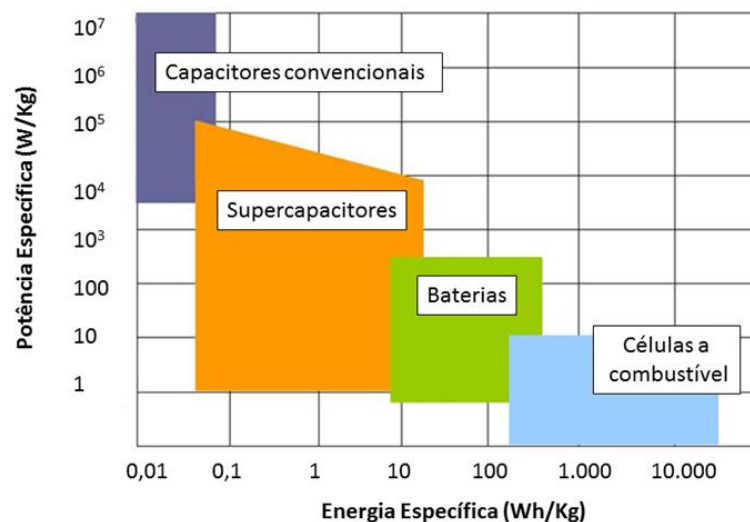


## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Os dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia conhecidos atualmente se dividem entre baterias, células a combustível e supercapacitores. Além de possuírem mecanismos de armazenamento distintos, uma diferença fundamental entre os três tipos de sistemas se refere às suas densidades de energia e potência. Os supercapacitores de primeira geração, inicialmente desenvolvidos, operam por mecanismo de dupla camada elétrica, sem transferência de elétrons, enquanto os outros dois operam por mecanismos faradaicos, onde a carga é armazenada por meio da transferência de elétrons<sup>1,4,17</sup>.

A Figura 2.1 mostra o diagrama de Ragone, que é um gráfico usado para comparar as densidades de energia e potência de vários dispositivos como baterias, células a combustível e diferentes tipos de capacitores.



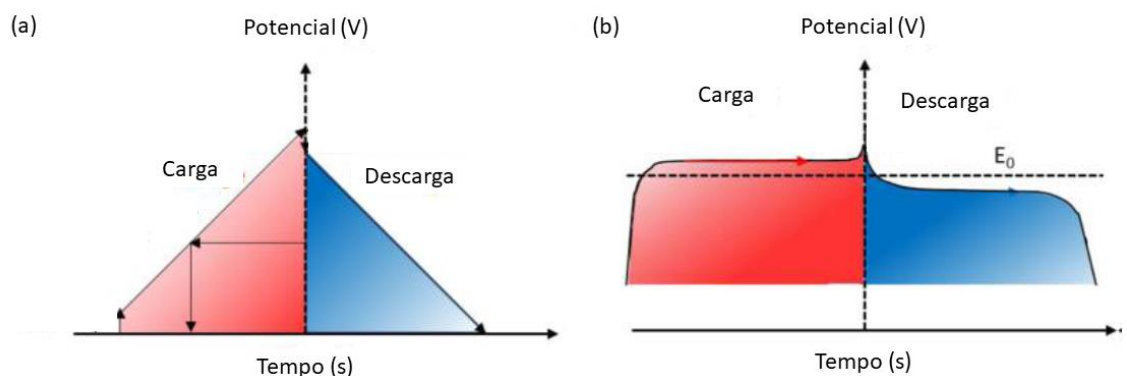
**Figura 2. 1.** Diagrama de Ragone. Adaptada de Sharma et al. 2010<sup>18</sup>.

Como observado, as baterias e células a combustível possuem altas densidades de energia, sendo capazes de fornecer grandes quantidades de energia por massa ou volume de material ativo, e sendo, portanto, cruciais em aplicações que demandam energia por longos períodos de tempo. Como exemplos de aplicações de baterias temos veículos elétricos, diversos equipamentos eletrônicos (manutenção do fornecimento de energia para seu funcionamento), e armazenamento de energia gerada em usinas eólicas ou painéis solares<sup>1,19,20</sup>.

Os supercapacitores possuem maiores valores de densidades de potência (taxa de velocidade na qual a energia é disponibilizada) quando comparados a baterias e células a combustível, apesar de ainda fornecerem menores valores de densidades de energia. Os

supercapacitores, portanto, são aplicados em conjunto às baterias quando é demandada energia em pulsos, como no sistema de frenagem de veículos elétricos, e para ligar dispositivos eletrônicos<sup>1</sup>. Além da sua alta densidade de potência, eles também se destacam por sua ciclabilidade muito alta (número de ciclos de carga/descarga que o dispositivo pode ser submetido), preenchendo a lacuna no diagrama de Ragone entre dispositivos com altas densidades de energia e os capacitores convencionais<sup>7,21,22</sup>. Células a combustível se destacam por possuírem mínima emissão de poluentes e alta eficiência<sup>23</sup>.

Além das maiores densidade de potência e ciclabilidade, os supercapacitores apresentam outras vantagens com relação às baterias, como maior segurança operacional, melhor performance a altas taxas de carga e descarga, e maior eficiência coulômbica. Um outro importante fator de diferenciação entre os dois tipos de dispositivos é que, para supercapacitores, há uma correspondência linear entre a corrente constante de carga, (e consequentemente, a carga armazenada nos eletrodos) e o aumento da voltagem. Enquanto isso, para baterias, a voltagem se mantém constante na carga a corrente constante, devido aos processos faradaicos que ocorrem com participação ativa e consumo de seus materiais de eletrodo, conforme mostrado na figura 2.2<sup>4</sup>.



**Figura 2. 2.** Curva de carga e descarga modelo à corrente constante para (a) supercapacitor de dupla camada elétrica e (b) bateria. Adaptada de Shao et al. 2018<sup>4</sup>.

Essa diferença fica evidente quando se faz uma varredura de potencial em supercapacitores (voltametria cíclica). Os supercapacitores mostram capacitâncias que são independentes do potencial, apresentando curvas retangulares (corrente constante com a variação do potencial); enquanto as baterias possuem grandes distorções de corrente com as variações de potencial, correspondendo às reações redox (faradaicas), que ocorrem em seus materiais de eletrodo e eletrólito. Por essas diferenças conceituais e de operação entre baterias e supercapacitores, surgiram também conceitos e unidades diferentes para se mensurar a capacidade de armazenamento de energia dos dispositivos, respectivamente capacidade e

capacitância<sup>4,24</sup>.

A capacitância é uma constante definida por  $C = \Delta Q / \Delta V$ , onde  $\Delta Q$  é a carga armazenada nos eletrodos de um supercapacitor quando se aplica uma voltagem  $\Delta V$  (diferença de potencial entre o catodo e o anodo) ao dispositivo<sup>25</sup>. A capacitância é expressa na unidade de Farad (F). A capacidade se refere à quantidade de carga armazenada nos eletrodos de uma bateria devida exclusivamente a reações faradaicas, é expressa em unidades de mAh ou Coulomb. No presente trabalho, por tratar de supercapacitores, será considerado o conceito de capacitância no que se refere ao armazenamento de energia.

## 2.2 SUPERCAPACITORES

Os supercapacitores, também chamados capacitores eletroquímicos, são dispositivos de armazenamento de energia formados por dois eletrodos de alta área superficial específica e alta condutividade eletrônica; um eletrólito com alta condutividade iônica e um separador, o qual é isolante eletrônico, mas que permite a passagem de íons, para manter a eletro neutralidade do sistema<sup>26</sup>.

Originalmente, os SCs armazenavam carga exclusivamente por meio da formação de dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito (supercapacitores de primeira geração), apresentando dependência linear da carga armazenada com a voltagem aplicada. Com o desenvolvimento de novos materiais, tais como o  $\text{RuO}_2$  e outros óxidos de metais de transição, e com a possibilidade da utilização desses materiais para a geração de energia por meio de reações faradaicas (pseudocapacitância), surgiram outros tipos de supercapacitores que mesclam diferentes formas de armazenamento de energia. Dessa forma, é importante descrever o histórico do desenvolvimento da tecnologia dos supercapacitores até os dias atuais para se compreender sua evolução, terminologias técnicas e suas classificações.

### 2.2.1 HISTÓRICO

O primeiro supercapacitor surgiu em 1954, em uma patente da General Electric (GE) por H. I. Becker, que descrevia um dispositivo composto por eletrodos de carbono porosos imersos em eletrólito aquoso<sup>27</sup>. A comercialização do primeiro supercapacitor, inclusive com essa nomenclatura, se deu somente em 1978 pela Nippon Electric Corporation (NEC), após o licenciamento da patente de Robert Rightmire de 1966<sup>28</sup>, então funcionário da Standart Oil Company of Ohio (SOHIO). A patente da SOHIO descreveu, pela primeira vez, um supercapacitor com eletrodos de carbono porosos funcionalizados, capaz de atingir maiores

densidades de energia comparado ao dispositivo da GE<sup>28</sup>.

Em 1971 surgiram novos dispositivos chamados pseudocapacitores, que apresentam processos de armazenamento de energia faradaicos acontecendo concomitantemente com os processos de armazenamento eletrostáticos, os quais ocorrem pela separação de cargas na dupla camada elétrica. Essa descoberta foi baseada a partir da preparação de supercapacitores com materiais de RuO<sub>2</sub><sup>29</sup>. Ela abriu caminho para novas pesquisas no campo de supercapacitores, objetivando aumentar a densidade de energia dos dispositivos<sup>4</sup>.

Por esse motivo, o Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) iniciou um projeto em 1989 de investimento a longo prazo para estudos em supercapacitores. O projeto fez parte do Programa de Veículos Elétricos e Híbridos e possibilitou o desenvolvimento pioneiro de um sistema de supercapacitores associado a baterias e células a combustível capaz de coletar a energia gerada durante a frenagem de carros elétricos<sup>4</sup>.

A partir daí, surgiram novos projetos e modelos de supercapacitores de dupla camada elétrica, pseudocapacitores e dispositivos que operam por meio dos dois mecanismos simultaneamente, chamados híbridos, para diversos tipos de aplicações em diferentes escalas.

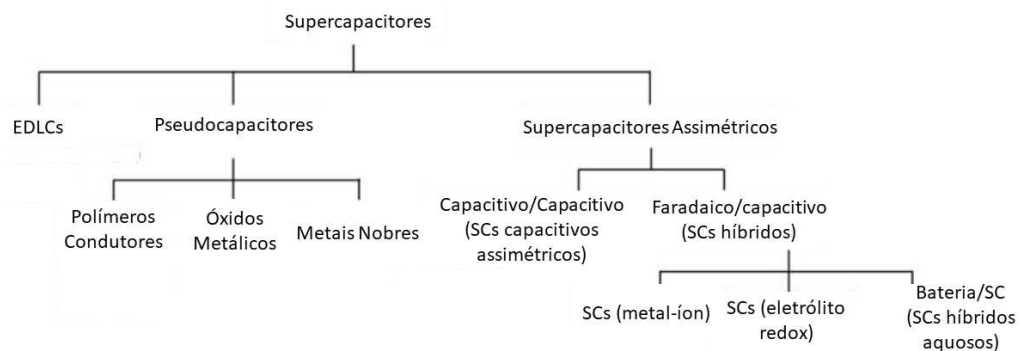
A partir dos anos 2000 e com o advento da nanotecnologia, as pesquisas em supercapacitores tiveram aumento considerável de investimentos, buscando-se cada vez mais dispositivos com melhores performances eletroquímicas, segurança, e capazes de suprir demandas de alta potência, alta ciclabilidade e segurança. Ainda hoje buscam-se dispositivos com altas densidades de energia, potência, ciclabilidade e capacitância. Tais dispositivos são complexos e apresentam diversos desafios a serem solucionados quanto ao entendimento dos diferentes mecanismos de armazenamento, e escolha e síntese dos materiais adequados para se avançar nas propriedades supracitadas.

## **2.2.2 TIPOS DE SUPERCAPACITORES**

O desenvolvimento da área de supercapacitores, conforme abordado no tópico anterior, possibilitou o emprego de diversos tipos de materiais de eletrodo e eletrólito, propiciando o surgimento de vários tipos de supercapacitores em diversas configurações de montagens, visando atender novas demandas da sociedade e do mercado. Por isso, para os estudos mais sistemáticos da área é fundamental abordar a classificação dos supercapacitores. Essa classificação se baseia em critérios tais como o mecanismo de armazenamento de energia, configurações de eletrodos e materiais de eletrodos empregados.

Considerando o critério de armazenamento de energia, segundo Shao et. al os SCs

podem ser divididos em dois tipos<sup>4</sup>: (i) capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica, que armazenam energia por processos eletrostáticos sem transferência de elétrons e sem consumo dos materiais do eletrodo; (ii) pseudocapacitores, em que o armazenamento de energia se dá por meio de reações de oxirredução pela presença de compostos ativos eletroquimicamente no eletrodo ou no eletrólito. Segundo o critério da configuração do dispositivo, os SCs podem ser classificados em: (iii) supercapacitores simétricos (mesmo material e mesma massa em cada um dos eletrodos); e (iv) supercapacitores assimétricos, subdivididos em capacitivos e híbridos. Nos assimétricos capacitivos ambos os eletrodos são puramente capacitivos (a carga armazenada varia linearmente com o potencial), porém são de materiais ou massas diferentes. Nos assimétricos híbridos, têm-se materiais nos quais correm processos de armazenamento capacitivo em um eletrodo e faradaico do tipo bateria no outro eletrodo<sup>4,17</sup>. A figura 2.3 mostra o esquema simplificado de classificação, com foco nos supercapacitores assimétricos.



**Figura 2. 3.** Classificação de supercapacitores, com foco para os supercapacitores assimétricos. Adaptada de Shao et al. 2018<sup>4</sup>.

### 2.2.2.1 Supercapacitores de primeira geração (EDLCs)

Os primeiros supercapacitores que foram desenvolvidos são chamados supercapacitores de primeira geração ou EDLCs, sigla em inglês para *electrical double layer capacitors*, ou capacitores de dupla camada elétrica<sup>8</sup>. Nesses dispositivos, o armazenamento da carga é feito exclusivamente devido à formação de dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito. Nela, os íons do eletrólito se adsorvem fisicamente ao eletrodo sem que haja transferência de elétrons entre eles. Por isso, a capacitância dos EDLCs depende intrinsecamente da área superficial e da porosidade do eletrodo, que irão determinar a acessibilidade dos íons do eletrólito ao material do eletrodo. A análise da equação 2.1 mostra que a capacitância em um supercapacitor é determinada pela permissividade elétrica do vácuo ( $\epsilon_0$ ), a permissividade

relativa do eletrólito ( $\epsilon_r$ ), a área superficial efetiva dos materiais de eletrodo que são acessíveis aos íons do eletrólito ( $A$ ) e a distância efetiva de separação de cargas entre as duplas camadas elétricas, também conhecida por comprimento de Debye ( $d$ )<sup>4</sup>.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (\text{equação 2.1})$$

Ao longo do tempo, diversos modelos foram propostos para explicar a formação da dupla camada elétrica. Antes, porém, é importante lembrar que o conceito da dupla camada elétrica não é exclusivo de supercapacitores, e que ela sempre é formada quando duas fases são colocadas em contato<sup>30</sup>. Quando um eletrodo está imerso em uma solução, é estabelecida uma diferença de potencial (ddp) entre o eletrodo e o *bulk* da solução, ocasionada pela adsorção de íons na interface eletrodo/solução. Nessa região de interface, a qual exibe espessura de alguns angströms e propriedades anisotrópicas, forma-se a dupla camada onde ocorrem fenômenos eletroquímicos de interesse<sup>30</sup>.

O primeiro modelo de dupla camada com interesse científico, chamado modelo de Helmholtz, foi proposto em 1853 e considera a dupla camada como sendo rígida, onde os íons do eletrólito se alinham em um plano a uma distância do eletrodo igual ao raio das espécies carregadas, solvatadas por apenas uma camada de solvatação<sup>4,30</sup>. Apesar de permitir prever qualitativamente o perfil das curvas eletrocapilares e da curva da carga acumulada sobre a superfície metálica, o modelo apresentou limitações significativas com relação à explicação dos mesmos fenômenos de maneira quantitativa. Isso ocorreu devido ao fato de se considerar a dupla camada como sendo rígida, e deste modo, foi necessário o desenvolvimento de um modelo mais completo.

Em 1910 e 1913, respectivamente, Guoy e Chapman propuseram então o modelo da dupla camada difusa também conhecido como modelo de Guoy-Chapman<sup>4,30</sup>. Este modelo considera que o potencial e a concentração do eletrólito influenciam na dupla camada elétrica, e esta não é tão compacta como descrita por Helmholtz; ela possui uma espessura variável, onde os íons são livres para se moverem. A esse sistema foi dado o nome de camada difusa. Esta camada inicia-se no eletrodo e se estende até uma distância  $x$  ao longo da solução, até que se atinjam as mesmas concentrações do *bulk* do eletrólito, a partir da qual as propriedades do eletrólito passam a ser constantes<sup>31</sup>.

O modelo considera os íons na camada difusa como cargas pontuais e assume que as interações dessas cargas com a superfície do eletrodo são puramente eletrostáticas, formando distribuição não uniforme de cargas e potenciais. O solvente é considerado contínuo em propriedades e somente sua constante dielétrica é envolvida nos cálculos inerentes à dupla

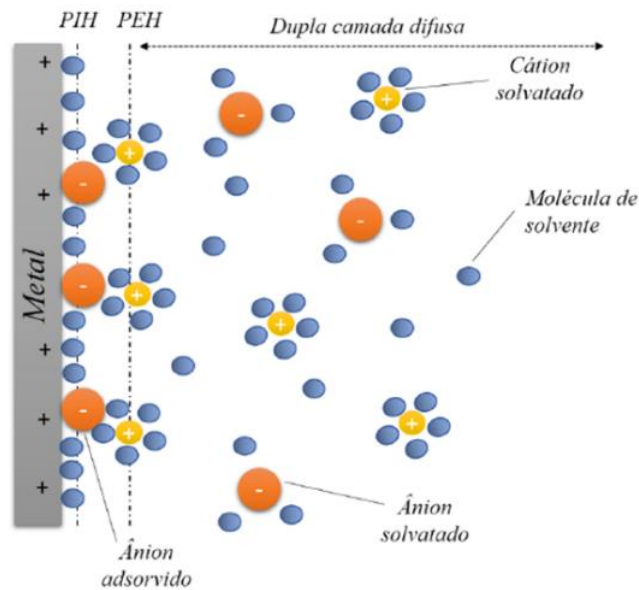
camada. Mesmo com a maior complexidade do modelo de Guoy-Chapman, na prática ele só é válido para o caso de soluções muito diluídas e em uma faixa muito estreita de potenciais<sup>30</sup>.

Desse modo, em 1924, Stern, após avaliar os modelos existentes, propôs que o problema do modelo de Guoy-Chapman residia no fato de que a camada difusa, na realidade, deveria se iniciar após uma distância tal do eletrodo que considerasse também a presença do solvente e camadas de solvatação dos íons<sup>31</sup>. Essa distância ficou conhecida como plano externo de Helmholtz. A confirmação experimental dessa teoria de Stern foi obtida apenas algum tempo depois, por Grahane, que conseguiu medir a capacitância de um eletrodo de mercúrio em função dos potenciais em um eletrólito de NaF, e praticamente sobrepor os resultados obtidos experimentalmente à curva teórica de capacitância da dupla camada elétrica em função do potencial<sup>4,30</sup>.

Apesar do relativo sucesso da interpretação de Stern dos modelos prévios de dupla camada, não foi possível explicar alguns fenômenos de adsorção iônica em todos os eletrólitos. Assim, o próprio Grahane propôs que os íons podem se aproximar do eletrodo de duas maneiras: (i) fraca, ou seja, sem deslocar moléculas de água de solvatação, e a distância íon-eletrodo corresponde ao raio iônico somado do raio de solvatação das moléculas de água; (ii) forte, que ocorre com o deslocamento das moléculas de água de hidratação; assim, o íon se adsorve especificamente ao eletrodo e fica a uma distância mínima deste, sendo essa igual ao raio iônico.

A partir dessas novas considerações, Bockris, Devanathan e Muller propuseram o modelo atualmente aceito para a dupla camada elétrica na década de 1960<sup>4,30</sup>. Nele considera-se que a partir da aproximação “forte” forma-se uma camada de íons especificamente adsorvidos denominada plano interno de Helmholtz (PIH) e a partir da aproximação “fraca”, forma-se o plano externo de Helmholtz (PEH), contendo os íons solvatados; e na sequência, existe a camada difusa, conforme proposto por Guoy e Champan<sup>30</sup>.

Devido ao campo elétrico elevado nas proximidades do eletrodo, há um alto grau de orientação dos dipolos da água, no caso de eletrólitos aquosos, o que altera sua constante dielétrica em cada região da dupla camada. As moléculas em contato com o PIH têm constante dielétrica de 5; no PEH, as moléculas da camada de solvatação têm constante dielétrica de 36. Já na camada difusa, esse valor vai diminuindo até que o eletrólito passa a apresentar suas propriedades de *bulk*, que são constantes, e a constante dielétrica da água vale 80<sup>30</sup>. A figura 2.4 mostra o modelo da dupla camada mais aceito atualmente.



**Figura 2. 4.** Esquema do modelo de dupla camada mais aceito atualmente. Adaptada de Ortega, 2017<sup>32</sup>.

Os supercapacitores do tipo EDLC são comumente construídos utilizando-se eletrodos de materiais de carbono de alta área superficial, tais como carvões ativados ( $1000$  a  $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), carbonos mesoporosos, e nanomateriais de carbono, como nanotubos de carbono ( $120$  a  $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), grafeno ( $400$  a  $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e seus derivados. Tais materiais, além de exibirem altas condutividades eletrônicas e boa estabilidade química, permitem que a dupla camada elétrica seja formada ao longo de toda a sua área superficial acessível<sup>8,33</sup>. A dupla camada se forma a distâncias da ordem de  $5$  a  $10$  angströms, a depender das características do eletrólito, como tamanho dos íons e concentração. Com o emprego dos materiais de carbono citados acima, os EDLCs podem atingir, na prática, capacitâncias entre  $100$  a  $370 \text{ F g}^{-1}$ .

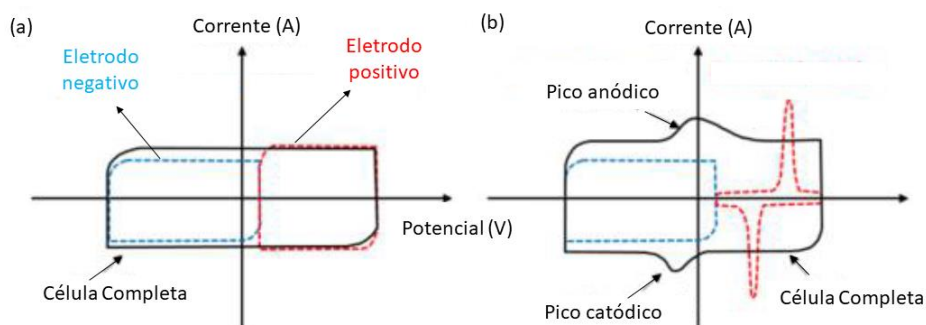
### 2.2.2.2 Pseudocapacitores

A segunda classe de supercapacitores, além dos EDLCs, que merece destaque é a dos pseudocapacitores. A pseudocapacitância é um fenômeno em que o armazenamento de energia ocorre por meio de reações faradaicas próximas à superfície dos materiais de eletrodos, tipicamente a uma distância menor do que  $(2Dt)^{1/2}$ , onde  $D$  é o coeficiente de difusão dos contra íons e  $t$  o intervalo de tempo de difusão<sup>4</sup>. Diferentemente do armazenamento por dupla camada elétrica, na pseudocapacitância ocorre transferência de elétrons entre os materiais do eletrodo e do eletrólito através de reações que são cineticamente rápidas e reversíveis<sup>31,34</sup>.

Embora o armazenamento de energia nos pseudocapacitores tenha origem em processos



redox superficiais, eles também possuem propriedades eletroquímicas capacitivas típicas, ou seja, a capacitância surge a partir da relação linear entre carga e potencial, como mostrado na equação que define a capacitância ( $C = \Delta Q/\Delta V$ )<sup>4</sup>. As reações redox reversíveis ocorrem através da dupla camada e o processo se reflete no formato das curvas de voltametria cíclicas, que passam a apresentar um perfil próximo ao retangular (típico de EDLCs), porém com algumas distorções em razão dos processos faradaicos<sup>35</sup>. A figura 2.5 compara voltamogramas de capacitor de dupla camada elétrica (em que é possível observar um perfil do gráfico semelhante a um retângulo) com o de um pseudocapacitor, que mostra uma curva retangular distorcida, em que é possível identificar os processos redox que acontecem na interface eletrodo/eletrólito.



**Figura 2. 5.** Esquema de voltamogramas de (a) supercapacitor de dupla camada elétrica e (b) pseudocapacitor. Adaptado de Shao et al. 2018<sup>4</sup>.

A pseudocapacitância pode ser melhor avaliada e discutida em um sistema de medida que utiliza três eletrodos (eletrodo de trabalho, contra eletrodo e eletrodo de referência), pois dessa maneira é possível distinguir tipicamente os dois fenômenos, identificar o eletrodo de ocorrência desses fenômenos e a faixa de potencial em que eles acontecem<sup>4</sup>. Existem três mecanismos distintos para a pseudocapacitância: deposição subpotencial, pseudocapacitância redox e pseudocapacitância por intercalação<sup>4</sup>.

A pseudocapacitância por deposição subpotencial corresponde à deposição de íons na interface do eletrólito com um eletrodo de metal nobre em potenciais inferiores ao potencial redox reversível do cátion a ser depositado. Esse processo ocorre, por exemplo, na deposição de  $H^+$  em eletrodos de platina, paládio ou ouro<sup>4</sup>. O processo geral pode ser esquematizado como descrito na equação 2.2:



Em que M corresponde à superfície do eletrodo metálico, n ao número de átomos depositados, C ao átomo a ser depositado; e z à valência desse átomo<sup>4</sup>.

Apesar de serem reversíveis, tais processos normalmente ocorrem em janelas de potencial pequenas, entre 0,3 e 0,6 V, limitando consideravelmente a densidade de energia do

processo, e sendo, portanto, de pouco interesse para o armazenamento de energia<sup>436</sup>.

A pseudocapacitância por processos redox de adsorção ocorre com a interconversão de espécies redox entre as formas oxidada e reduzida na interface eletrodo/eletrólito. Tipicamente, óxidos de metais de transição como RuO<sub>2</sub> e MnO<sub>2</sub> apresentam pseudocapacitância por processos redox<sup>4</sup>. O processo de redução da espécie oxidada, conforme exemplificado esquematicamente na equação 2.3, ocorre com a adsorção eletroquímica de cátions na superfície oxidada do eletrodo simultaneamente com a transferência de elétrons através da interface eletrodo/eletrólito<sup>4</sup>.



Em que Ox e Red correspondem, respectivamente, a espécie oxidada e reduzida no eletrodo; z ao número de elétrons envolvidos no processo eletroquímico; e C ao cátion do eletrólito adsorvido pelo eletrodo<sup>4</sup>.

A pseudocapacitância por processos redox possibilita aumentos significativos de capacitância em comparação com a de dupla camada elétrica, tendo sido reportados valores de até 901 F g<sup>-1</sup> de capacitância de eletrodo<sup>37</sup>.

A pseudocapacitância por intercalação se caracteriza pela intercalação do íon do eletrólito ao material do eletrodo, de maneira semelhante ao que ocorre com as baterias de íons-lítio, porém, num processo de carga e descarga de cinética mais rápida, ou seja, mantendo altos valores de densidade de potência<sup>24</sup>. Por esse motivo, o comportamento desses supercapacitores é intermediário entre o de baterias de íons-lítio e supercapacitores de dupla camada elétrica<sup>4</sup>. Esse processo é exibido, por exemplo, por eletrodos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, e pode ser visualizado conforme mostrado na equação 2.4.



Em que MA corresponde ao material cristalino do eletrodo, Li<sup>+</sup> ao cátion de lítio do eletrólito e x ao número de elétrons transferidos no processo.

Algumas características eletroquímicas marcantes dos pseudocapacitores por intercalação de lítio são a rápida cinética de transporte iônico, altas *rate capability* (definida como a retenção da capacitância medida em altas densidades de corrente quando comparada à medida em baixas densidades de corrente) e ciclagens, e curto tempo de carga. Além disso, diferente do que se observa para as baterias, há menos limitações de difusão. É interessante notar que um mesmo material de eletrodo cristalino empregado em baterias pode apresentar essas características eletroquímicas de pseudocapacitância dependendo de sua morfologia: quanto menores os tamanhos dos cristais, mais evidente é o comportamento pseudocapacitivo<sup>4</sup>.

Daí o interesse crescente na síntese de materiais de inserção de lítio nanométricos para aplicação em supercapacitores de alto desempenho<sup>24</sup>. Por meio de curvas de voltametria cíclica em três eletrodos é possível distinguir entre as contribuições capacitivas e de intercalação de íons-lítio.

### 2.2.2.3 Supercapacitores assimétricos

A classificação de supercapacitores engloba também os supercapacitores assimétricos e os híbridos. Por vezes os dois termos se confundem, por isso, é importante fazer uma clara diferenciação entre ambos. Eles se referem a células completas, ou seja, um par de eletrodos ativos, que contribuem efetivamente para o armazenamento de energia<sup>4</sup>.

Os supercapacitores híbridos correspondem a dispositivos nos quais um eletrodo é faradaico do tipo bateria e o outro é capacitivo. Normalmente se utiliza um eletrodo que trabalha por inserção de íons lítio com difusão no estado sólido ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , etc.) e um material de carbono (carvão ativado, grafeno, nanotubos de carbono, etc.)<sup>4,24</sup>. Assim, existem diferenças na forma de armazenamento de energia entre os dois eletrodos do dispositivo<sup>4,24</sup>.

Os supercapacitores assimétricos consistem de dispositivos nos quais há qualquer diferença de capacitância entre os dois eletrodos<sup>438</sup>. Sendo assim, podem ser (i) assimétricos capacitivos, em que dois materiais de eletrodo armazenam carga pelo mecanismo de dupla camada elétrica, mas apresentam diferenças de massa, área, condutividade, ou grupos funcionais, que acarretam a assimetria; (ii) assimétricos híbridos, ou seja, todo SC híbrido é, por consequência, assimétrico e (iii) os assimétricos por atividade redox no eletrólito.

Os supercapacitores que possuem atividade redox no eletrólito são dispositivos que surgiram no início da década de 2010<sup>37,39-41</sup> como uma forma de aumentar capacitância e a densidade de energia em sistemas aquosos. Nesses dispositivos, uma (ou mais) espécie redox é dissolvida no eletrólito, e participa ativamente do armazenamento de energia por meio de reações de oxidação e redução na interface com um dos eletrodos de alta área superficial, enquanto o outro armazena cargas apenas por dupla camada elétrica<sup>37</sup>. Normalmente são empregados materiais de carbono de alta condutividade. Deve-se ressaltar que alguns autores classificam esses dispositivos como: simétrico híbrido (se o material de carbono é o mesmo em cada eletrodo) ou assimétrico híbrido (se os materiais de carbono são diferentes), em função dos processos de oxidação/redução que acontecem no eletrodo no qual a espécie redox se adsorveu, enquanto que no outro o mecanismo continua puramente capacitivo<sup>17</sup>. Esses sistemas permitem a associação de altas densidades de potência, em razão da alta mobilidade iônica de eletrólitos aquosos, com altas densidades de energia fornecida pelos processos faradaicos

reversíveis promovidos pelas espécies redox<sup>42</sup>.

Diversas espécies já foram extensivamente testadas como aditivos redox em eletrólitos aquosos, como sais de metais como cobre, ferro, cobalto; sais de halogênios, como brometos e iodetos; e moléculas orgânicas redox, como azul de metileno e hidroquinona. O baixo custo desses eletrólitos em comparação com os eletrólitos de baterias é um forte atrativo para a sua utilização em sistemas assimétricos<sup>9,37,39,40,43-47</sup>.

A utilização de espécies redox no eletrólito tem se desenvolvido e, conseqüentemente, novas estratégias foram propostas. Como exemplos têm-se: a adsorção das espécies redox nos eletrodos, para evitar a migração de espécies oxidadas para o contra eletrodo, minimizando assim o fenômeno da autodescarga; a utilização de dois aditivos redox em um mesmo dispositivo, para aumentar ainda mais a capacitância e densidade de energia; e a utilização de aditivos redox em eletrólitos não aquosos, como por exemplo em líquidos iônicos, que possuem maiores janelas de estabilidade eletroquímica<sup>7,21,22,48-51</sup>.

Apesar do rápido desenvolvimento dos supercapacitores assimétricos utilizando eletrólitos redox, eles ainda não têm recebido o devido destaque frente a outros tipos de supercapacitores assimétricos<sup>4</sup>. Desse modo, essa é uma área promissora na obtenção de melhores supercapacitores e é previsto um crescimento nos próximos anos.

#### **2.2.2.4 Supercapacitores sólidos**

O advento de novas tecnologias na última década veio acompanhado da necessidade de sistemas de armazenamento de energia integráveis, para aplicações diversas como dispositivos vestíveis, papéis eletrônicos, ferramentas cirúrgicas modernas, monitoramento de saúde in vivo e eletrônicos dobráveis<sup>11,52,53</sup>. Para essas aplicações são demandados supercapacitores no estado sólido de alto desempenho eletroquímico, que não apresentam problemas de vazamentos, podem ser flexibilizados e miniaturizados e normalmente não precisam de um separador<sup>54,55</sup>.

Até o presente momento, os supercapacitores se destacaram nesse tipo de aplicação, pois apresentam alta durabilidade, alta estabilidade eletroquímica, simplicidade estrutural e são uma alternativa proeminente para o desenvolvimento de dispositivos flexíveis e sustentáveis frente às baterias<sup>53</sup>. A construção de SCs sólidos passa pela escolha de materiais de eletrodos e eletrólitos adequados para as demandas específicas dos dispositivos, e só foi conseguida com o rápido desenvolvimento da nanotecnologia e polímeros condutores, conforme será abordado em tópicos posteriores deste trabalho.

O desenvolvimento de supercapacitores no estado sólido também depende das suas

estratégias de montagem, para permitir a flexibilização e a miniaturização dos dispositivos. As principais configurações empregadas atualmente na construção de SCs sólidos e flexíveis são<sup>53</sup>: (i) a ondulada, na qual um substrato polimérico flexível é utilizado como suporte para os materiais de eletrodo e eletrólito; (ii), em fio, em que o supercapacitor é montado em uma estrutura coaxial, com eletrodos e eletrólitos depositados em camadas sobrepostas sobre um substrato elástico na forma de fios; (iii) a inspirada em origami, na qual as técnicas de dobradura são empregadas para se desenharem configurações de SCs que permitem a fabricação de dispositivos empilhados ou dobráveis sem aumento excessivo de tamanho, permitindo a integração dos SCs a outros sistemas; (iv) a têxtil, na qual são utilizados materiais condutores em fibras, dispostos em uma rede flexível, permitindo avanços na fabricação de eletrônicos em larga escala a partir da indústria têxtil; e (v) a serpentina em ponte e ilha, onde um material condutor serve de ponte para interconectar ilhas dos materiais ativos depositadas sobre um substrato condutor. A escolha adequada da melhor configuração depende da aplicação específica a ser dada ao supercapacitor, e das propriedades desejáveis.

Enfim, a construção de supercapacitores assimétricos no estado sólido é uma estratégia fundamental para proporcionar melhorias nas densidades de energia dos dispositivos. Por isso, atualmente buscam-se estratégias para aumentar a janela de operação dos SCs, diretamente relacionada à densidade de energia, e desenvolver novos materiais de eletrodos e eletrólitos que sejam capazes de fornecer altos valores de capacitância e densidade de energia (como por exemplo materiais faradaicos), sem perder em densidade de potência e em propriedades mecânicas<sup>4,53</sup>.

## 2.3 MATERIAIS DE ELETRÓLITOS DE SUPERCAPACITORES

Assim como os materiais ativos do eletrodo, os eletrólitos são componentes essenciais nos supercapacitores, afetando fatores como potencial de trabalho máximo da célula, densidade de energia e segurança do dispositivo. Um bom eletrólito para supercapacitor deve reunir algumas características importantes tais como: alta condutividade iônica, alta janela de estabilidade eletroquímica, boa molhabilidade com o material de eletrodo, além de baixas toxicidade, volatilidade e viscosidade. Eles também têm papel fundamental na formação da dupla camada elétrica e nas reações de oxirredução com o eletrodo<sup>4,26</sup>.

Os eletrólitos mais comuns reportados na literatura são os aquosos devido ao seu custo relativamente baixo, sua alta mobilidade iônica e menor tamanho dos íons, o que favorece a formação de uma efetiva dupla camada elétrica com os principais materiais de eletrodo<sup>56</sup>. Além

disso, os eletrólitos aquosos têm compatibilidade com várias moléculas com atividade redox (*redox shuttle*). Como já mencionado, essas moléculas são aditivos eletrolíticos capazes de sofrer reações de oxidação e redução reversíveis na interface eletrodo/eletrólito em um determinado potencial proporcionando um aumento na densidade de energia dos supercapacitores<sup>38,40</sup>. Entretanto, os eletrólitos aquosos tem a desvantagem de possuírem uma janela estabilidade eletroquímica limitada a estabilidade da água, geralmente de 1,23V, devido a processos de evolução de oxigênio e hidrogênio, o que consequentemente limita a densidade de energia dos supercapacitores a valores mais baixos<sup>56</sup>.

Os eletrólitos orgânicos são uma outra classe de eletrólitos amplamente empregada, sobretudo em supercapacitores comerciais, devido ao fato de possuírem maiores janelas de estabilidade eletroquímica (aproximadamente 2,8V) em comparação com os eletrólitos aquosos. Porém, a grande desvantagem desses eletrólitos reside no fato de apresentarem maiores toxicidade e volatilidade, o que gera riscos à operação e ao próprio meio ambiente<sup>54,57</sup>.

Assim, levando-se em conta as desvantagens tanto dos eletrólitos orgânicos quanto dos aquosos, uma intensa pesquisa foi desenvolvida na tentativa de se obter eletrólitos mais adequados e eficientes para uso em supercapacitores. Nesse contexto, os líquidos iônicos tiveram um papel importante.

Líquidos iônicos são sais volumosos com baixos pontos de fusão, alguns abaixo dos 25°C, devido ao fato de possuírem cátions e ânions volumosos, o que dificulta o empacotamento em células unitárias e, portanto, diminui sua energia de rede<sup>58</sup>. Esses líquidos podem também ser utilizados como eletrólitos por apresentarem altas janelas eletroquímicas, baixa volatilidade, baixa toxicidade e serem ambientalmente amigáveis<sup>54,57</sup>.

Normalmente, os líquidos iônicos se mantêm líquidos em uma ampla faixa de temperaturas abaixo dos 100°C. Eles, de maneira geral, apresentam altas condutividades iônicas, dada sua elevada concentração de íons, porém, normalmente possuem altas viscosidades, limitando um pouco sua mobilidade iônica<sup>58-60</sup>.

Algumas outras propriedades comuns aos líquidos iônicos que os colocam como bons eletrólitos para aplicação em supercapacitores são as altas janelas de estabilidade eletroquímica, devido à ausência de água; e baixas toxicidade, reatividade, inflamabilidade e pressão de vapor. Eles são empregados como alternativa mais segura em relação aos solventes orgânicos para comporem meios reacionais, reduzindo a produção de resíduos tóxicos e facilitando o escalonamento<sup>26,56,58,60</sup>. Os materiais usados para eletrodos de baterias têm sido sintetizados já considerando o uso de líquidos iônicos em substituição aos eletrólitos aquosos ou orgânicos<sup>61</sup>.

Os cátions de líquidos iônicos mais comuns correspondem às classes imidazólio, pirrolidínio, sulfônico, amônio, piridínio e fosfônio, que possuem em comum o fato de terem baixa simetria e ramificações alquílicas e heteroátomos de nitrogênio ou fósforo em suas estruturas. Já os cátions cobrem uma variedade maior de classes, podendo ser do tipo bis(fluorosulfonil)imida, bis(trifluorometilsulfonil)imida, tetrafluoroboratos, hexafluorofosfatos, haletos, nitratos, entre outros. Como característica comum eles possuem comportamento fracamente básico devido à deslocalização de cargas negativas<sup>62-64</sup>.

Algumas propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos são: altas densidades, em torno de 1,2 a 1,5 g mL<sup>-1</sup>; altas viscosidades, entre 10 e 30 cP; pontos de fusão normalmente abaixo dos 100°C; altas estabilidades térmicas, em torno de 400 a 430°C; altas janelas de estabilidade eletroquímica, chegando até os 6,0 V; e condutividades iônicas entre 10<sup>-2</sup> e 10<sup>-4</sup> S cm<sup>-1</sup>, na ausência de moléculas de solvente<sup>58,59,62-64</sup>.

Dentro do contexto de preparação de dispositivos eletroquímicos no estado sólido, um outro tipo de eletrólito bastante utilizado nesses sistemas são os eletrólitos poliméricos sólidos e géis. Dentre esses, os eletrólitos poliméricos géis são preparados a partir da mistura de polímeros com condutores iônicos, esses últimos presentes em maior quantidade na mistura<sup>54,57,65</sup>. Eles são importantes no campo dos supercapacitores, pois permitem a obtenção de dispositivos sólidos, flexíveis, com baixo risco de vazamento, com capacidade de miniaturização e com uma performance eletroquímica muitas vezes tão satisfatória quanto a de supercapacitores contendo eletrólitos líquidos<sup>54,57</sup>. O principal polímero utilizado na preparação de eletrólitos poliméricos géis aquosos é o polivinil álcool (PVA), que serve de matriz para diversos condutores iônicos, tais como cloreto de lítio<sup>66</sup>, sulfato de sódio<sup>34</sup>, ácido fosfórico<sup>49</sup>, ácido sulfúrico<sup>67</sup>, hidróxido de potássio<sup>68</sup>, entre outros. Outros dois exemplos de polímeros reportados na literatura como matriz polimérica para eletrólitos géis são o poli(fluoreto de vinilideno) (PVdF) e o copolímero PVdF-HFP<sup>69</sup> e a carboximetilcelulose<sup>70</sup>.

Uma estratégia interessante para a preparação de supercapacitores sólidos consiste na utilização dos eletrólitos do tipo poli(líquido iônico) / líquido iônico (PIL/LI). Esses sistemas foram recentemente descritos na literatura para aplicação em supercapacitores<sup>54,57</sup>. O nosso grupo iniciou as pesquisas com esses sistemas antes da publicação do primeiro artigo na literatura, tendo publicado os primeiros trabalhos em 2018 e 2019<sup>26,55</sup>.

No presente trabalho foram sintetizados dois eletrólitos poliméricos sólidos do tipo PIL/LI contendo moléculas com atividade redox na estrutura do polímero, permitindo, dessa forma, a obtenção de supercapacitor com alta janela de estabilidade eletroquímica, sem

vazamento de eletrólito e com boas propriedades eletroquímicas, sobretudo capacitância e densidade de energia. Portanto, nos tópicos a seguir serão abordados em mais detalhes os eletrólitos sólidos do tipo PIL/LI, incluindo aqueles com moléculas redox na estrutura.

### 2.3.1 POLI(LÍQUIDOS IÔNICOS)

Os poli(líquidos iônicos) (PILs) são polieletrólitos formados a partir da polimerização de um cátion ou de um ânion de líquido iônico. Sendo assim, esses materiais mantêm algumas propriedades do líquido iônico precursor que serve como unidade monomérica, como: estabilidade térmica e química. Aliado a isso eles ainda possuem propriedades características dos polímeros, tais como estabilidade mecânica e capacidade de formação de filmes<sup>71</sup>. A classificação dos poli(líquidos iônicos) ocorre de acordo com a espécie que está polimerizada: os policátions apresentam o cátion polimerizado na unidade monomérica e poliânions o ânion<sup>52,72</sup>.

Os métodos de síntese de poli(líquidos iônicos) consistem de duas etapas fundamentais: a polimerização de um monômero de líquido iônico, seguido de uma etapa de troca iônica. As etapas podem ocorrer em sequências diferentes, dependendo do PIL a ser sintetizado, e se ele será um policátion ou poliânion<sup>71</sup>.

A aplicação de poli(líquidos iônicos) para a preparação de supercapacitores é bastante versátil. Kim et al. em 2011 reportaram a modificação de eletrodos de nanomateriais de carbono para melhorar sua molhabilidade pelo eletrólito de líquido iônico, devido ao aumento de compatibilidade das espécies<sup>73</sup>. Conforme mostrado no trabalho, valores de capacitância de até 187F g<sup>-1</sup> para um supercapacitor contendo eletrodos de óxido de grafeno reduzido modificado pelo PIL poli(1-vinil-3-etilimidazólio) bis(trifluorometilsulfonil)imida poli(VEIM TFSI) e o eletrólito de LI 1-etil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida (EMI TFSI), operando a 3,0V de janela<sup>73</sup>.

Como já mencionado, os PILs têm a vantagem de apresentar alta compatibilidade com líquidos iônicos devido ao fato de possuírem estruturas químicas semelhantes. Além disso, devido às propriedades mecânicas dos polímeros, muitos eletrólitos a base de PIL são mecanicamente estáveis<sup>26,55</sup>.

Eletrólitos do tipo PIL/LI são sistemas preparados pela adição de um LI em uma solução polimérica de PIL, seguida de evaporação do solvente. Desse modo, nesses eletrólitos, é possível manter as boas propriedades mecânicas dos polímeros de PILs quanto as eletroquímicas dos LIs. Além disso, com a utilização desses eletrólitos, é possível obter



dispositivos com elevadas janelas eletroquímicas totalmente no estado sólido<sup>19,71,74,75</sup>.

A primeira publicação reportada na literatura de aplicação de eletrólitos do tipo PIL/LI em supercapacitores sólidos é de 2015, por Tiruye, et al.<sup>57</sup> Nela, os pesquisadores prepararam um supercapacitor capaz de operar a uma janela de 3,5V utilizando carvão ativado como eletrodo e eletrólito contendo o PIL poli(dialildimetilamônio) bis(trifluorometilsulfonyl)imida poli(PILTFSI) e o LI N-butil-N-metilpirrolidínio bis(trifluorometilsulfonyl)imida (PYRROTFSI). A boa compatibilidade dos íons do líquido iônico com o poli(líquido iônico) e a alta janela de estabilidade eletroquímica permitiram a obtenção de capacitâncias de 100F g<sup>-1</sup> e energia de 32W h kg<sup>-1</sup> no dispositivo preparado.<sup>57</sup>

Em 2016, Tiruye, et al. novamente reportaram a preparação de quatro supercapacitores contendo eletrodos de carvão ativado, e eletrólitos do tipo PIL/LI, contendo o poli(líquido iônico) em comum poli(PILTFSI) e quatro diferentes líquidos iônicos<sup>54</sup>. O melhor desempenho foi obtido pelo supercapacitor contendo o LI 1-butil-1-metilpirrolidínio bis(fluorosulfonyl)imida (BMPYRROFSI) no eletrólito, que atingiu capacitância de 150F g<sup>-1</sup>, densidade de energia de 36W h kg<sup>-1</sup> e densidade potência de 1170W kg<sup>-1</sup>, a uma janela de 3,5V.

Posteriormente, em 2018, de Oliveira et al. reportaram, pela primeira vez, uma investigação sobre a influência do tipo de LI empregado em eletrólitos de PIL/LI nas propriedades dos supercapacitores sólidos, mostrando as assimetrias na formação da dupla camada elétrica em SCs simétricos em razão do líquido iônico<sup>26</sup>. Para isso, foram utilizados eletrodos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, o poli(líquido iônico) (poli(PILTFSI)) e os líquidos iônicos 1-metil-3-butilimidazólio bis(fluorosulfonyl)imida (MBIMFSI) e 1,2-dimetil-3-propilimidazólio bis(trifluorometilsulfonyl)imida (DPITFSI). Foram obtidas capacitância de 14,6F g<sup>-1</sup> e densidade de energia de 23,2W h kg<sup>-1</sup> para o supercapacitor com MBIMFSI e capacitância de 13,6F g<sup>-1</sup> e energia de 22,1W h kg<sup>-1</sup> para o supercapacitor com DPITFSI, ambos a 3,5V de voltagem<sup>26</sup>.

Em 2019, Alexandre, et al. reportaram um novo eletrólito do tipo PIL/LI a partir do PIL poli(1-vinil-3-propilimidazólio) bis(fluorosulfonyl)imida (poli(VPI FSI)), líquido iônico 1-etil-3-metilimidazólio bis(fluorosulfonyl)imida (EMIFSI)<sup>55</sup>. O dispositivo apresentou capacitância de 10,3F g<sup>-1</sup> e densidade de energia de 8,1W h kg<sup>-1</sup>, a 2,5V de voltagem. O dispositivo foi submetido a medidas eletroquímicas sendo flexionado em ângulos de 60° e 30°, tendo mantido as boas propriedades eletroquímicas. Isso mostra a versatilidade dos eletrólitos do tipo PIL/IL na obtenção de dispositivos flexíveis<sup>55</sup>.

Nos eletrólitos do tipo PIL/LI, a condutividade iônica é baseada no mecanismo de

*hopping*, quando a matriz polimérica se encontra sob influência de um campo elétrico externo<sup>76</sup>. Nele, os íons provenientes do LI serão inicialmente dissociados e, em seguida, transportados de sua posição original na cadeia polimérica para um sítio vazio adjacente. A cadeia polimérica não influencia no movimento dos íons e na condutividade iônica do eletrólito, que é determinada genericamente pela equação 2.5.<sup>26,52,76,77</sup>.

$$\sigma(T) = \sum_i n_i q_i \mu_i \quad (\text{equação 2.5})$$

Em que  $n$  corresponde ao número de transportadores de carga,  $q$  à carga dos íons e  $\mu$  à mobilidade iônica quando um campo elétrico constante é aplicado sobre o eletrólito.

A unificação de boas propriedades eletroquímicas e mecânicas de supercapacitores preparados com eletrólitos do tipo PIL/LI foi um grande e importante marco no desenvolvimento de supercapacitores no estado sólido, flexíveis e miniaturizáveis, para possibilitar aplicações em dispositivos eletrônicos tecnológicos, como celulares, notebooks e tablets.

### 2.3.1.1 Poli(líquidos iônicos) redox (PIL-redox)

A utilização de moléculas redox dissolvidas tanto em eletrólitos aquosos quanto em líquidos iônicos visando aumento de energia em supercapacitores é uma estratégia que já vem sendo utilizada com sucesso na literatura<sup>37-39,42,49,78</sup>. Entretanto, tais pesquisas, em geral, limitam o desenvolvimento de supercapacitores com eletrólitos no estado líquido ou em géis aquosos.

Em um trabalho promissor reportado em 2017, Hernández et al. sintetizaram um poli(líquido iônico) contendo moléculas redox incorporadas na estrutura da cadeia polimérica. Esses PIL-redox foram utilizados como matriz polimérica suporte para um eletrólito (neste caso um líquido iônico) visando aplicação em baterias de fluxo redox, eletrodos de baterias de íon-lítio e eletrocatalisadores para a reação de redução do oxigênio.<sup>75</sup> Essa estratégia é bastante interessante, pois ela permite unir em um único material as propriedades eletroquímicas de um poli(líquido iônico) com a atividade redox proporcionada pelas moléculas eletroativas presentes na estrutura polimérica<sup>75</sup>.

O advento dos eletrólitos contendo moléculas redox dissolvidas para aumento de densidade de energia e capacitância, e o rápido sucesso alcançado pela estratégia no desenvolvimento de supercapacitores, motivou pesquisadores a tentar compreender melhor os mecanismos envolvidos nos processos de transferência eletrônica para o armazenamento de

energia.

Mourad, et al. reportaram pela primeira vez, em 2016, a síntese de líquidos iônicos contendo cátion e ânion modificados por espécies redox (LIs biredox). Essa estratégia se mostrou interessante, pois maximiza as concentrações de íons e moléculas redox no eletrólito, melhorando sua performance eletroquímica. Os primeiros LI biredox reportados por eles foram baseados em 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oxil (TEMPO) ligado ao cátion N-metilimidazólio e antraquinona (AQ) ligado ao ânion tetrafluoroetilsulfonato<sup>79</sup>.

Nesse trabalho, os pesquisadores constataram que apenas uma parte da molécula contribui para a transferência eletrônica, enquanto a outra parte é inerte. Ou seja, moléculas contendo atividade redox com centro redox assimétrico não têm a eficiência de transferência redox determinada pelo tamanho das espécies solvatadas. A transferência eletrônica é controlada pelos raios das subunidades redox ativas na molécula, que se orientam em direções preferenciais ao longo da superfície do eletrodo. Como consequência, as constantes cinéticas encontradas para o processo de transferência eletrônica são consideravelmente maiores do que as previstas classicamente, onde se leva em conta o raio das moléculas solvatadas. Esses resultados levaram a conclusões importantes, colocando eletrólitos e polieletrólitos baseados em líquidos iônicos como promissores para aplicações em armazenamento de energia. A partir disso, é possível sintetizar espécies de líquidos iônicos ativas, de cinética de transferência eletrônica rápida, e alta concentração iônica, apesar dos grandes raios de solvatação do líquido iônico quando comparados com a molécula livre<sup>79</sup>.

A primeira aplicação desses líquidos iônicos biredox em supercapacitores se deu ainda em 2017, pelo mesmo grupo de Mourad et al. Nesse trabalho, os autores sintetizaram o líquido iônico com o ânion perfluorosulfonato, aditivado com espécies AQ, e o cátion metilimidazólio, aditivado com espécies TEMPO, e o aplicaram como eletrólito<sup>21</sup>. A abordagem se mostrou promissora, uma vez que foi possível preparar dispositivos com eletrólitos líquidos, porém com a densidade de espécies redox próxima à encontrada no estado sólido. Isso permitiu otimizar simultaneamente a cinética das reações de troca eletrônica e o acúmulo de carga nos poros dos eletrodos carbonosos, minimizando fenômenos autodescarga e corrente de fuga por meio da retenção de espécies redox nos poros dos eletrodos. Foram obtidas capacitâncias de até 200F g<sup>-1</sup>, em medidas na configuração de três eletrodos com eletrodos de r-GO<sup>21</sup>.

Vioux e Coasne, em 2017, revisaram a evolução e os avanços no desenvolvimento de líquidos iônicos para dispositivos de armazenamento e conversão de energia, no qual os líquidos iônicos redox e biredox ocupam posição de destaque. Os autores salientaram que grandes

avanços no campo de armazenamento de energia, como a construção de células capazes de manter altas densidades de energia e potência podem ser alcançadas por meio de diversas modificações em eletrólitos de líquidos iônicos e uma escolha adequada de eletrodo, com base na aplicação desejada<sup>80</sup>.

Mais recentemente, em 2020, Yadav et al. reportaram outra aplicação de líquido iônico em eletrólito redox para supercapacitor. Os autores sintetizaram um eletrólito polimérico gel a partir dos polímeros PVA e PVP, aos quais foram adicionados o líquido iônico hidrofílico, EMISO<sub>4</sub>, e hidroquinona, molécula redox ativa, em meio aquoso. Com a evaporação da água, foi formado um filme polimérico condutor iônico. O supercapacitor construído atingiu janela de 1,2V, capacitância de 485F g<sup>-1</sup>, densidade de energia de 24,3W h kg<sup>-1</sup> e densidade de potência de 5,0kW kg<sup>-1</sup>, em uma célula simétrica com eletrodos de carvão ativado<sup>22</sup>.

Portanto, o uso de líquidos iônicos e poli(líquidos iônicos) contendo espécies redox é uma excelente e promissora estratégia na construção de dispositivos de armazenamento de energia de alto rendimento.

## 2.4 MATERIAIS DE ELETRODOS DE SUPERCAPACITORES

O avanço nas pesquisas em supercapacitores, sobretudo no que se refere a utilização de novas configurações de montagens de células foi acompanhado também pela utilização de uma grande variedade de materiais de eletrodo<sup>8,81-84</sup>. Atualmente, diversos materiais possuem propriedades adequadas para utilização como materiais de eletrodos, tais como altas condutividades elétricas, compatibilidade com variados tipos de eletrólito e alta área superficial específica<sup>53</sup>. Dentre os mais comuns estão os materiais carbonosos, como carvões ativados, nanotubos de carbono, grafeno, óxido de grafeno reduzido, fibras de carbono, nanofios de carbono além de compósitos desses materiais. Outras classes de materiais que também são utilizadas são os óxidos de metais de transição (como RuO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), polímeros condutores (como polianilina, politiofeno e polipirrol) e até mesmo eletrodos faradaicos de baterias como titanatos e fosfatos litiados, por exemplo Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> e LiFePO<sub>4</sub>, respectivamente.

Para o desenvolvimento de supercapacitores no estado sólido diversos tipos de eletrodos se destacam. Os nanomateriais 0D, que apresentam todas as suas dimensões inferiores a 100nm, são compostos por nanoesferas de carbono e óxidos de metais de transição. Eles oferecem alta área superficial e boa performance mecânica diante das deformações<sup>53</sup>. Os nanomateriais 1D possuem uma dimensão não nanométrica, e seus formatos mais comuns são nanofios e nanotubos, como por exemplo, os de carbono<sup>53</sup>. Já os nanomateriais 2D apresentam duas

dimensões fora da escala nanométrica e consistem principalmente de grafeno e seus derivados, sulfetos metálicos, nitretos e carbetos de metais de transição que possuem propriedades elétricas e mecânicas relevantes para aplicação em supercapacitores flexíveis no estado sólido<sup>53</sup>. Os materiais 3D são materiais que não estão na escala nanométrica em nenhuma dimensão, por exemplo, as esponjas de grafeno, feixes de nanofios e dispersões das nanopartículas<sup>53</sup>.

Atualmente, os eletrodos mais promissores para aplicações em supercapacitores têm sido preparados utilizando materiais compósitos de carbono com polímeros ou outras substâncias que promovam atividade pseudocapacitiva no dispositivo. Dessa forma, é possível unir as altas ciclabilidade e densidade de potência proporcionadas pelos materiais de carbono, com altas densidades de energia e capacitância promovidas pelos materiais pseudocapacitivos<sup>53</sup>.

A preparação de supercapacitores contendo eletrólitos redox ativos passa por uma boa escolha dos materiais de eletrodo. Alta condutividade elétrica é fundamental para possibilitar as reações redox com transferência de elétrons na interface eletrodo/eletrólito<sup>38</sup>. Além disso, alta área superficial específica é de suma importância para maximizar não somente o armazenamento por dupla camada elétrica, mas também a acessibilidade dos íons do eletrólito à superfície do eletrodo. Considerando essas características, a melhor escolha de eletrodo para sistemas redox está nos eletrodos de nanomateriais de carbono<sup>45,46,49,85</sup>.

Para o presente trabalho foi empregado o óxido de grafeno reduzido como material de eletrodo, um nanomaterial 2D que apresenta as propriedades supracitadas necessárias para a preparação de supercapacitores redox no estado sólido. A seguir, serão abordadas em detalhes as características, propriedades, métodos de síntese e redução do grafeno.

#### **2.4.1 O GRAFENO**

O grafeno é um dos alótropos do carbono, e consiste de uma monocamada planar de átomos de carbonos empacotados densamente, com hibridização  $sp^2$ , e ligados entre si formando uma estrutura hexagonal<sup>84,86</sup>. Ele foi isolado pela primeira vez em 2004 por K. Novoselov e A. Geim, então na universidade de Manchester, que ganharam o prêmio Nobel de física em 2010 por esse fato, e por realizarem experimentos inovadores com o material bidimensional<sup>86</sup>. Os filmes de grafeno foram preparados por exfoliação mecânica de grafite pirolítico altamente orientado e permitiram obter o material com excelentes propriedades elétricas e mecânicas. Daí faz-se a associação que o grafeno corresponde a uma única camada de grafite (material composto por estruturas de grafeno organizadas tridimensionalmente). O

método original, porém, não permitia a produção em larga escala e em custo baixo. Dessa forma, foram sendo desenvolvidas pesquisas de novos métodos de síntese que permitiam a obtenção de maiores quantidades do material visando aplicações como em sensores, eletrônica e energia<sup>84</sup>.

O grafeno é caracterizado como um semimetal, e sua resistividade é de  $10^{-6}\Omega\text{ cm}^{-1}$ , inferior à de metais altamente condutores, como a prata<sup>87,88</sup>. Sua estrutura hexagonal de átomos de carbono  $sp^2$  possui três fortes ligações sigma ( $\sigma$ ) no plano, que compõem a sustentação da estrutura; e seis orbitais pi ( $\pi$ ), perpendiculares ao plano, que controlam as interações entre as camadas e dão a alta condutividade ao material ao longo dos orbitais  $\pi$ . Além de sua baixa resistividade, o grafeno exibe alta condutividade térmica ( $5000\text{W mK}^{-1}$ ), alta resistência mecânica (modulo de Young de cerca de  $1\text{TPa}$ ), elevada área superficial específica ( $270$  a  $1550\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ )<sup>88</sup> e alta transparência à ondas eletromagnéticas no comprimento de onda entre o ultravioleta e o infravermelho. Isso faz do grafeno um material promissor para aplicações em dispositivos de conversão de energia solar em elétrica, por exemplo<sup>87</sup>.

As propriedades do grafeno dependem intrinsecamente de sua estrutura. O grafeno monocamada, conforme já descrito, consiste de apenas uma camada do material. Grafeno bicamada ou de poucas camadas envolve as estruturas de grafeno organizadas entre 2, 3 podendo alcançar até 10 camadas. Enfim, nessas estruturas com mais de 10 camadas de grafeno, considera-se a existência de folhas de grafeno espessas, que são de menor interesse científico<sup>84,88</sup>.

O grafeno monocamada ou bicamada pode apresentar seus átomos de carbono em três tipos de empacotamento: o hexagonal ou AA, o Bernal ou AB e o romboédrico ou ABC<sup>87</sup>. À medida em que se aumentam as camadas do grafeno, o band gap do material diminui e se aproxima de zero quando a estrutura atinge mais do que quatro camadas. O grafeno de poucas camadas (FLG – *few layer graphene*), apresenta também alta área superficial, assim como o grafeno monocamada, e alta capacidade de adsorver gases<sup>87</sup>.

O FLG é comumente empregado em compósitos na fabricação de eletrodos de baterias de íons lítio, sendo capaz de permitir troca eletrônica adequada e apresentar um bom desempenho eletroquímico<sup>84,87</sup>. Materiais de grafeno apresentam cinética semelhante ou até superior a outros sistemas eletroquímicos como o grafite ou carvões ativados comumente aplicados como eletrodos de supercapacitores. Desse modo, o grafeno é um excelente material para eletrodos para supercapacitores<sup>73,89,90</sup>.

O grafeno pode ainda ser funcionalizado, com a adição de grupos funcionais de maneira

covalente (que altera sua estrutura eletrônica), como por exemplo em reações com ácidos concentrados ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ ); ou com adição não covalente, que mantém sua estrutura eletrônica, como por exemplo, através de um envoltório com polietilenoglicol<sup>87</sup>.

#### 2.4.1.1 Principais métodos de síntese

Atualmente existem diversos métodos de síntese do grafeno, que permitem sua obtenção em maiores quantidades. As propriedades do grafeno obtido dependem intrinsecamente da metodologia de síntese adotada<sup>81,84,87,91</sup>. A seguir serão apresentadas as principais metodologias de síntese conhecidas atualmente, sendo elas: CVD (*chemical vapor deposition* – deposição química a vapor), método físico e o método químico (estes dois últimos empregados para a exfoliação do grafite<sup>83,87</sup>).

O método físico consiste na produção de grafeno a partir da exfoliação e clivagem mecânicas das folhas de grafite para a quebra das fracas interações intermoleculares do tipo van der Waals que as unem. A exfoliação consiste em escamar repetidamente as folhas de grafite<sup>87</sup>. O primeiro método que conseguiu sucesso na obtenção de grafeno de poucas camadas foi justamente o de Novoselov e Geim, em 2004. O procedimento foi realizado por meio de gravura a seco em plasma de oxigênio de grafite pirolítico de alta orientação com espessura de 1mm. Desse processo resultaram placas de 5 $\mu\text{m}$  que na sequência foram exfoliadas com fita adesiva. O processo se mostrou extremamente confiável, reprodutível, e capaz de produzir grafeno de alta qualidade, por isso foi um marco importante nas ciências dos materiais<sup>87</sup>.

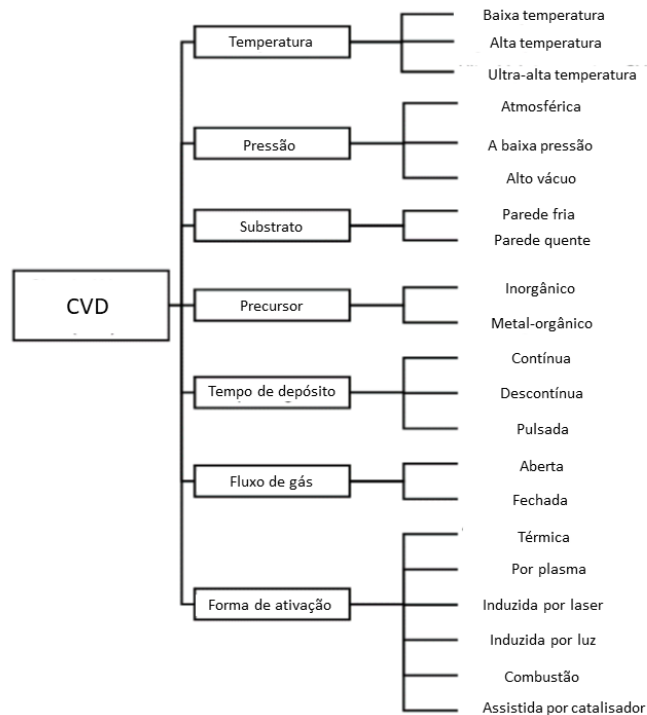
Um fator limitante, porém, é a dificuldade de produção do grafeno em larga escala por meio do método físico. Nesse sentido, foram desenvolvidos novos métodos, e dentre eles se destaca a exfoliação de grafite previamente ligado a vidro de borossilicato, produzindo grafenos de poucas camadas e de alta qualidade estrutural, da ordem de milímetros<sup>87</sup>.

O método por CVD consiste no crescimento de uma camada fina do material sobre um substrato a partir de espécies gasosas, por meio de reações químicas<sup>83</sup>. Tais reações químicas são governadas por diversos fatores complexos, como a configuração do reator, pressão e composição dos gases, catalisador, substrato, temperatura, entre outros<sup>83</sup>. O método foi reportado pela primeira vez em 1966 para o crescimento de filmes cristalinos de grafite. Porém, apenas em 2006, após o trabalho de Novoselov e Geim de isolamento do grafeno, foi reportada a primeira síntese de camadas de grafeno por meio de CVD, por Somani et al., crescidas sobre folhas de níquel<sup>92</sup>.

A partir daí, o método foi aperfeiçoado e se tornou mais popular entre os cientistas da

área<sup>83,87</sup>. Isso se deve principalmente à algumas vantagens proporcionadas pela CVD. Entre elas pode-se citar a boa reprodutibilidade, configuração experimental relativamente simples em laboratórios de pesquisa e o bom custo benefício e sustentabilidade proporcionados<sup>83</sup>.

Atualmente, há uma variedade enorme de métodos empregados para a síntese de grafeno por CVD, eles se dividem em sete categorias principais, que possuem suas subdivisões, de acordo com as características dos parâmetros empregados. São elas temperatura, pressão, substrato, precursor, tempo de depósito, estado do fluxo de gás e modo de ativação. Na figura 2.6, é possível observar as subdivisões de cada um dos parâmetros<sup>83</sup>.



**Figura 2. 6.** Subdivisões dos parâmetros do processo de CVD. Adaptada de Saeed et al. 2020<sup>83</sup>.

O método químico consiste da síntese do grafeno a partir do grafite em duas etapas: a oxidação do grafite, formando o óxido de grafite (GrO) e a subsequente exfoliação desse óxido em nanofolhas isoladas ou de poucas camadas (<10 camadas), formando o óxido de Grafeno (GO)<sup>87,93</sup>. Essa metodologia é considerada a mais efetiva para a produção de grafeno em grandes quantidades. Porém, um desafio para que se obtenha o óxido de grafeno com uma ou poucas camadas é superar as fortes interações de van der Waals entre as camadas do grafite. Desse modo, muitos agentes químicos oxidantes fortes são empregados na tentativa de se exfoliar e oxidar o grafite<sup>93</sup>.

A primeira tentativa foi reportada muito antes da descoberta do grafeno, em 1859 por



Brodie, que conduziu experimentos de oxidação do grafite com clorato de potássio em ácido nítrico fumegante. Em 1898, Staudenmaier tornou o processo original mais prático com adição de ácido sulfúrico concentrado à metodologia e acrescentando o clorato em alíquotas<sup>93</sup>.

Porém, o método mais conhecido e empregado da atualidade foi originalmente proposto em 1958 por Hummers<sup>94</sup>. Este método consiste da oxidação do grafite por meio de tratamento com permanganato de potássio e nitrato de sódio em ácido sulfúrico concentrado<sup>84,94</sup>. Novamente, após a descoberta e isolamento do grafeno, diversos grupos de pesquisa sugeriram aperfeiçoamento em relação ao método original. Em 2010, Marcano et al. publicaram um estudo propondo o chamado método de Hummers modificado<sup>93</sup>. Nele emprega-se permanganato de potássio com o dobro da concentração do método original e uma mistura de 9:1 de ácido sulfúrico e ácido fosfórico concentrados. A eliminação do nitrato de sódio evita a geração de gases tóxicos do tipo NO<sub>x</sub> (NO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, por exemplo).

A exfoliação ocorre por meio de banho de ultrassom subsequente ao processo de oxidação e lavagem do material. O método modificado apresenta ainda as vantagens de ser menos exotérmico que o original, e de produzir o óxido de grafeno com maior qualidade, isto é, com uma maior fração de material carbonoso hidrofílico e bem oxidado com estrutura mais regular, ou seja, com menor degradação das estruturas gráficas<sup>84,93</sup>.

O óxido de grafeno é semicristalino, ou seja, apresenta características amorfas e cristalinas<sup>95</sup>, o que o torna relativamente complexo dificultando a determinação de sua estrutura química exata. O modelo mais aceito atualmente é o proposto por Lerf e Klinowski em 1998, que considera o GO como uma estrutura não estequiométrica onde o plano de carbonos possui grupos hidroxila e epóxi inseridos<sup>96</sup>. O modelo considera ainda a presença de grupos carbonila principalmente nas extremidades das folhas e na forma de ácidos carboxílicos. Estudos posteriores mostraram ainda a presença de lactois de cinco ou seis membros também nas extremidades dos planos gráficas; e álcoois terciários e ésteres ao longo da superfície<sup>84</sup>.

Idealmente, uma folha de grafeno possui apenas carbonos de geometria trigonal plana e hibridização sp<sup>2</sup>. No GO, são originados carbonos tetraédricos com hibridização sp<sup>3</sup>, localizados nas extremidades, acima ou abaixo da folha de grafeno, que correspondem aos grupos funcionais supracitados, adicionados à estrutura do material<sup>84,87,97</sup>. Em 2008, Pandey et al. mostraram que, no GO, o plano contendo estruturas hexagonais de carbono sp<sup>2</sup>, típicas do grafeno, se mantém preservada, apesar da desordem decorrente dos grupos funcionais<sup>97</sup>. Assim, a inserção dos carbonos sp<sup>3</sup> no plano do grafeno provoca um pequeno deslocamento em sua estrutura, sem, contudo, alterar consideravelmente o tamanho da célula unitária do grafeno<sup>97</sup>.

Dessa forma, é possível inferir que o GO pode ser descrito como um material que apresenta regiões não oxidadas, onde a estrutura do grafeno é preservada e regiões oxidadas distribuídas aleatoriamente, com deslocamentos na estrutura do grafeno<sup>84</sup>.

A presença dos grupos funcionais torna o óxido de grafeno hidrofílico. Sendo assim, pode-se obter uma dispersão aquosa extremamente estável desse nanomaterial (o GO) devido à inserção de grupos funcionais ao plano de carbonos  $sp^2$ , extremamente condutor devido à rede  $\pi$  conjugada que se forma ao longo do plano, originando carbonos  $sp^3$ <sup>91</sup>. Os grupos funcionais inseridos causam defeitos ao plano grafitico, quebrando a estrutura conjugada. Isso reduz consideravelmente a condutividade do óxido de grafeno com relação ao grafeno. Mesmo ainda existindo áreas conjugadas, com a manutenção de carbonos  $sp^2$ , elas são de curto alcance, o que impede a formação de caminhos de percolação para o transporte de cargas. Apesar de darem origem a um material menos condutor, esses grupos servem como sítios ativos para reações de modificação superficial e reações de oxirredução eletroquímica<sup>84,93</sup>.

Assim, o GO é um material isolante, portanto, inadequado para aplicações eletroquímicas como eletrodo de supercapacitores. Dessa forma, para esse tipo aplicação, é necessário que se reestabeleça a estrutura (ao menos em parte) e, conseqüentemente, as propriedades do grafeno. Isso é possível a partir da redução do GO, que gera o chamado óxido de grafeno reduzido (r-GO)<sup>84</sup>. O processo de redução do GO diminui a presença dos grupos funcionais e defeitos no material, recuperando (em grande parte) a rede conjugada do grafeno e sua condutividade. No processo de redução não são eliminados todos os grupos funcionais, pois além da já mencionada possibilidade de participação em reações redox, esses grupos evitam o empilhamento das camadas de grafeno, promovendo a expansão de sua área superficial específica, capaz de armazenar energia por meio da dupla camada elétrica<sup>81</sup>.

Desse modo, no tópico a seguir serão abordados os processos de redução do grafeno, e as propriedades do r-GO que o transformam em um material adequado para a aplicação como eletrodo em supercapacitores.

#### **2.4.1.2 Principais métodos de redução**

Conforme abordado no tópico anterior, a obtenção do r-GO por meio da oxidação e exfoliação do grafite, seguida da redução do GO é um dos métodos mais utilizados atualmente devido à facilidade de produção em larga escala. Utilizando-se de metodologias de redução adequadas e dependendo do grafite que deu origem ao GO, é possível produzir r-GOs com quantidades de grupos oxigenados controlada, e, portanto, propriedades físicas diferentes, a

depende da aplicação a ser dada para o material<sup>81,84,98,99</sup>.

Existem diversos processos de redução de GO. Dentre eles, destacam-se a redução química, por meio de redutores fortes como a hidrazina e o borohidreto de sódio; a redução térmica, que pode ser tanto assistida por micro-ondas como realizada em atmosferas de nitrogênio, argônio, hidrogênio/argônio ou sob vácuo; a redução eletroquímica; ou a combinação de mais de um método, como por exemplo redução química seguida de térmica, de modo a tentar obter propriedades específicas<sup>81</sup>.

A escolha de um método de redução deve levar em conta diversos parâmetros, entre eles a possibilidade de escalonamento, custos, sustentabilidade, e as propriedades finais do material<sup>15,81,84</sup>. Dentre essas propriedades, que diferenciam o GO do r-GO estão, principalmente: (a) características visuais: o GO forma suspensões de cor amarronzada e é facilmente disperso em solventes polares, como a água, por ser altamente hidrofílico. O r-GO normalmente forma dispersões mais escuras e na cor preta, pela perda parcial de grupos funcionais<sup>84,91</sup>. (b) Condutividade elétrica: é fundamental para aplicações eletroquímicas que o r-GO apresente altos valores de condutividade elétrica, e o método de redução influencia consideravelmente nessa propriedade. O método de redução térmica tem proporcionado, atualmente, a obtenção dos maiores valores de condutividade<sup>81,84,100</sup>. Su et al., em 2009 reportaram condutividade para o r-GO de  $1314 \text{ S cm}^{-1}$ <sup>101</sup>, e Wang et al., em 2018 relataram condutividade de  $6300 \text{ S cm}^{-1}$  para filmes de r-GO<sup>100</sup>. (c) Razão atômica de carbono para oxigênio (razão C:O): é uma razão normalmente obtida por meio de análise elementar por combustão. Quanto mais alta a razão C:O, menor a quantidade de grupos funcionais, e conseqüentemente, maior a condutividade e mais próxima da estrutura do grafeno está o r-GO. Normalmente o GO apresenta razões C:O de 4:1 até 2:1; após a redução podem ser encontrados valores tão altos quanto 246:1<sup>84</sup>.

Quanto aos processos de redução, a redução química é baseada na reação de fortes redutores com o GO, sendo a hidrazina e seus derivados os mais comumente utilizados. A reação normalmente ocorre à temperatura ambiente ou com aquecimento brando a partir da adição do redutor líquido sobre uma dispersão aquosa de GO, resultando em r-GO aglomerado devido ao aumento da hidrofobicidade com a redução. Em alguns casos podem ser adicionados surfactantes ao sistema, de modo a evitar que o r-GO resultante se aglomere, aumentando sua área superficial<sup>84</sup>.

Outros reagentes como borohidreto de sódio e ácido iodídrico também apresentaram bons desempenhos como redutores de GO, porém assim como a hidrazina, tem a desvantagem

das altas toxicidades ou alta reatividade em meio aquoso, tornando a reação perigosa e gerando resíduos tóxicos ao meio ambiente. Uma alternativa a esses reagentes é o uso de ácido ascórbico, que não é tóxico e estável em meio aquoso<sup>84</sup>.

A redução térmica, por sua vez, consiste em um método de redução onde os grupos funcionais oxigenados do GO são removidos por meio de decomposição térmica. Esse processo apresenta a grande vantagem de, além de proporcionar a redução do GO, também exfoliar o material. A redução térmica promove a saída de gases como CO<sub>2</sub> e CO a temperaturas mais baixas que variam de 200 a 300°C, gerando entre as folhas de grafeno, altas pressões (de até 40MPa a 300°C), capazes de superar as forças de Van der Waals que as mantêm unidas e consequentemente aumentando a área superficial do material<sup>81,84</sup>.

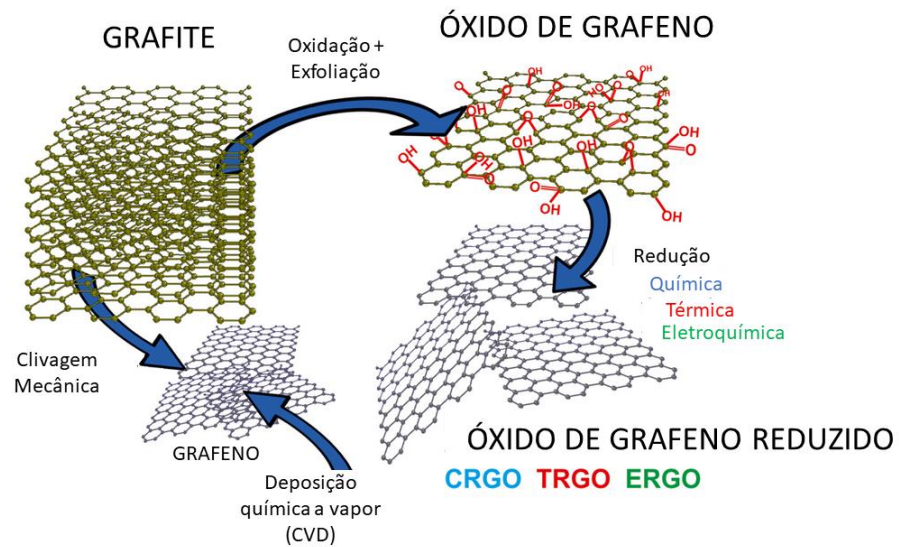
Algumas outras vantagens apresentadas pela redução térmica com relação à redução química são: a simplicidade, já que a redução térmica compreende duas etapas em um único processo (redução e exfoliação); a sustentabilidade, pois o processo não emprega reagentes químicos tóxicos ao meio ambiente; e a possibilidade maior de escalonamento, bastando apenas ter um sistema de fornos em tamanho adequado à quantidade de r-GO a ser produzida<sup>81</sup>.

Além disso, os grafenos produzidos por meio de redução térmica normalmente apresentam maiores valores de condutividade elétrica, isso se deve à restauração da estrutura de grafeno, composta por carbonos sp<sup>2</sup>. No processo de restauração, é essencial que os espaçamentos entre as camadas de grafeno sejam completamente eliminados, removendo inicialmente as moléculas de água presentes. Essa remoção, a baixas temperaturas, promove a “explosão do material”, aumentando consideravelmente sua área superficial<sup>81</sup>.

Conforme proposto em 2012 por Botas, et al., é importante, num processo de redução térmica, determinar a temperatura ótima para a preparação de r-GOs contendo o mínimo de grupos funcionais e defeitos estruturais, dependendo do grafite de origem<sup>81</sup>. Além disso, a temperatura é um fator importante para a obtenção de r-GOs com diferentes graus de funcionalização e diferentes graus de empilhamento de folhas de grafeno<sup>81,84</sup>.

A redução eletroquímica do GO se baseia na remoção de grupos funcionais oxigenados com auxílio de corrente elétrica. Normalmente a redução ocorre em meio aquoso tamponado, sem adição de outros reagentes tóxicos e à temperatura ambiente, a partir da troca de elétrons entre o GO e o eletrodo de uma célula eletroquímica<sup>84,102</sup>. Zhou et al., em 2009, mostraram que quanto menor o pH da solução tampão, mais favorável é a redução do GO. Os autores inferiram que o potencial é controlado pelo pH e os íons H<sup>+</sup> participam de alguma forma na reação de redução<sup>102</sup>.

Na figura 2.7 está ilustrado um esquema mostrando as estruturas de grafite, GO e r-GOs, mostrando os três principais métodos de redução: químico, térmico e eletroquímico.



**Figura 2. 7.** Estruturas de grafite, GO e r-GO. Adaptada de Hammod et al. 2016<sup>103</sup>.

É importante mencionar que é possível combinar diferentes metodologias de redução de GO de modo a obter os melhores resultados para aplicações específicas. Nenhum dos métodos isoladamente é capaz de remover todos os grupos funcionais<sup>84</sup>. Por exemplo, combinando a pré-redução química com hidrazina com a redução térmica, a uma temperatura mais baixa, como 200°C, é possível obter r-GO com condutividades superiores às de um r-GO reduzido somente termicamente a 550°C. Portanto, a redução combinada em várias etapas tende a ser, muitas vezes, mais efetiva em obtenção de r-GO com composição química semelhante à do grafeno, com altas razões C:O<sup>84</sup>.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GERAL**

O presente trabalho tem por objetivo geral a preparação e a caracterização de supercapacitores no estado sólido utilizando eletrólitos poliméricos géis redox baseados em poli(líquidos iônicos)/líquido iônico e eletrodos de óxido de grafeno termicamente reduzidos.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Os objetivos específicos do trabalho são:

- a) Sintetizar eletrólitos poliméricos géis do tipo PIL/LI redox contendo o cátion poli(dialildimetilamônio) com diferentes ânions (antraquinona e TEMPO) e um LI comum: 1-butil-1-metilpirrolidínio bis(trifluorometilsulfonil)imida (BMPYRRO TFSI);
- b) Reduzir termicamente, em diferentes condições, o óxido de grafeno comercial, para obtenção do óxido de grafeno reduzido (Tr-GO); para aplicação como eletrodos de supercapacitores;
- c) Caracterizar os Tr-GOs, os PILs e eletrólitos de PIL/LI redox por meio de diferentes técnicas;
- d) Preparar células na configuração de três eletrodos com cada um dos pares Tr-GO / eletrólito com o objetivo de investigar o Tr-GO mais adequado para cada eletrólito;
- e) Preparar um supercapacitor com o melhor Tr-GO como material de eletrodo e cada um dos diferentes eletrólitos de PIL/LI redox em uma das semi-células, e avaliar o desempenho eletroquímico do dispositivo construído.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS

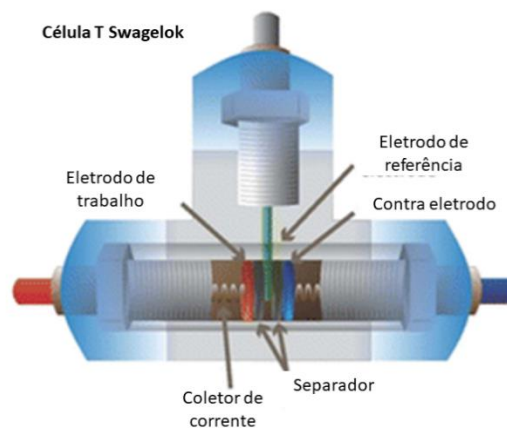
Os óxidos de grafeno reduzidos foram obtidos a partir de óxido de grafeno comercial de camada única, proveniente da empresa Cheap Tubes. Segundo informações do fabricante, o GO foi produzido pelo método de Hummers modificado, e contém cerca de 40 a 60% de grupos funcionais. O GO apresenta dimensões laterais de 300 a 800nm, espessura de 0,7 a 1,2nm, medida por microscopia de força atômica (AFM), e pureza de 99% em massa. A composição do material por análise elementar é de 35 a 42% de carbono, 45 a 55% de oxigênio e 3 a 5% de hidrogênio.

Para a síntese do poli(líquido iônico) PIL AQ foram utilizados os seguintes reagentes: antraquinona-2-sulfonato de sódio (Na AQ), de pureza superior a 98%, e o cloreto de poli(dialildimetilamônio) (PIL Cl), ambos adquiridos da Sigma-Aldrich. O PIL Cl apresenta massa molar média de 400000 a 500000 g mol<sup>-1</sup> e teor de água de 20% m m<sup>-1</sup>, segundo o fabricante.

Para a síntese do PIL TEMPO foram utilizados, o 4-hidroxi-TEMPO, de 97% de pureza, o ácido clorosulfônico (99% de pureza) e novamente o PIL Cl, todos adquiridos da Sigma-Aldrich. Além disso, foram empregados na síntese o diclorometano (PA ACS 100% de pureza); adquirido da Synth; hidróxido de sódio (PA), adquirido da Cinética Reagentes e Soluções; e acetona (99,5% de pureza), adquirida da Synth.

Para o preparo dos eletrólitos poliméricos do tipo PIL/LI foi empregado o líquido iônico 1-butil-1-metilpirrolidínio bis(trifluorometilsulfonil)imida, de pureza 99%, adquirido da Iolitec. Como solventes, foram utilizados dimetilformamida (PA), adquirida da Cromato Produtos Químicos LTDA, e acetona (99,5% de pureza), adquirida da Synth.

Para a montagem das células de medidas eletroquímicas foram utilizados discos de ouro (99,99%) de 12mm de diâmetro adquirido na empresa Platimex, membranas separadoras de microfibras de vidro, adquiridas da Whatman, e uma célula eletroquímica do tipo T Swagelok®, conforme mostrado na figura 4.1.



**Figura 4. 1.** Esquema da célula eletroquímica do tipo T Swagelok®.

## 4.2 REDUÇÃO TÉRMICA DO ÓXIDO DE GRAFENO

A redução térmica do óxido de grafeno foi realizada em duas etapas, utilizando uma metodologia adaptada de Botas et al. 2013<sup>81</sup>. Para isso, na primeira etapa foram pesados 150,0mg do óxido de grafeno e distribuídos igualmente em três cadinhos refratários. Os cadinhos foram inseridos em um tubo de aço inox e aquecidos em forno horizontal Sanchis, pertencente ao GRUTAM UFMG, até 300°C, a uma taxa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup>, sob um fluxo de nitrogênio de 25mL min<sup>-1</sup>. A temperatura foi mantida constante a 300°C durante 1h. Posteriormente, o forno foi desligado e o sistema foi resfriado sem nenhum controle até 150°C e os cadinhos foram retirados do tubo de aço inox (figura 4.2).



**Figura 4. 2.** Amostra de óxido de grafeno após a primeira etapa da redução.

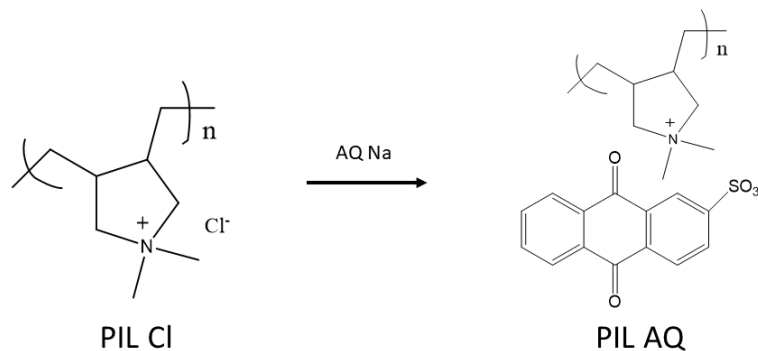
Na segunda etapa da redução, os três cadinhos foram inseridos em um tubo de quartzo, e novamente aquecidos no forno horizontal, a uma taxa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup>, sob um fluxo de nitrogênio de 25mL min<sup>-1</sup>. Três amostras distintas foram geradas, com aquecimento em três temperaturas distintas (450°C, 700°C e 950°C). Nesse processo, os precursores foram mantidos em cada temperatura específica por 1h. Foram gerados, respectivamente, os óxidos de grafeno reduzidos termicamente denominados Tr-GO 450, Tr-GO 700 e Tr-GO 950. Após essa etapa, o forno foi desligado e as amostras foram resfriadas naturalmente.



A etapa inicial foi importante para remover moléculas de água adsorvidas às folhas do GO e permitir sua expansão com sequente liberação intensa de gases, principalmente CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. O uso do tubo de aço inox vedado por rolhas de borracha é feito para evitar a explosão em caso de aumento exagerado e repentino de pressão interna por causa da liberação de gases provenientes da amostra. Em todas as sínteses realizadas não houve nenhuma ocorrência de aumento exagerado de pressão.

### 4.3 SÍNTESE DO POLI(LÍQUIDO IÔNICO) DE ANTRAQUINONA (PIL AQ)

O PIL AQ foi sintetizado com base na metodologia descrita na literatura por Hernández et al. 2017<sup>75</sup>, por meio de uma reação de troca iônica dos íons cloreto de um poli(líquido iônico) precursor (PIL Cl) pelos íons antraquinona-2-sulfonato, adicionados na forma de uma solução salina (figura 4.3).



**Figura 4. 3.** Esquema de síntese do PIL AQ.

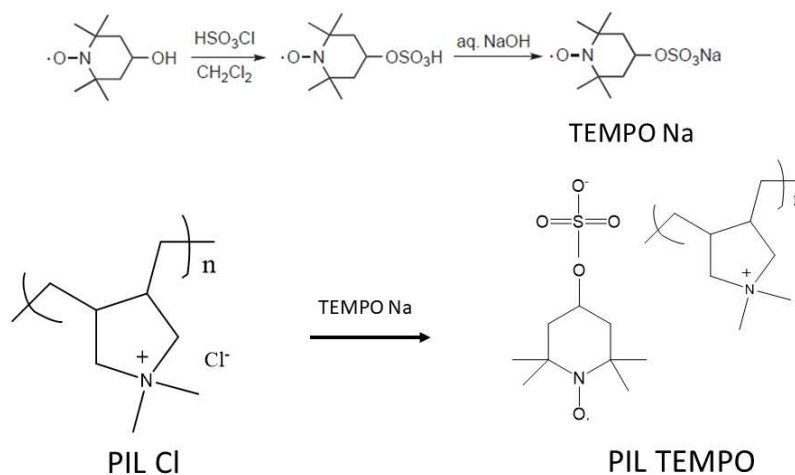
Inicialmente, foram solubilizados 5,0g de antraquinona-2-sulfonato de sódio (NaAQ) em 600,0mL de água. Posteriormente, uma solução aquosa de PIL Cl a 10% foi preparada pela dissolução de 3,125g do polímero comercial 80% puro em 22,0mL de água. A solução de PIL Cl foi então gotejada lentamente sobre a de NaAQ, promovendo a precipitação do PIL AQ, sob a forma de um sólido bege, conforme mostrado na figura 4.4. O sistema foi agitado por 3h para garantir a completude da reação. Enfim, o sólido obtido foi filtrado, lavado com água destilada em abundância e seco em estufa a vácuo por 12h a 60°C.



**Figura 4. 4.** Amostra de PIL AQ.

#### 4.4 SÍNTESE DO POLI(LÍQUIDO IÔNICO) DE TEMPO (PIL TEMPO)

O PIL TEMPO foi sintetizado em duas etapas utilizando como base as metodologias descritas por Hernández et al. 2017<sup>75</sup> e Zhu et al. 2012<sup>104</sup>. Inicialmente, conforme mostrado na figura 4.5, o sal 4-sulfoxi-TEMPO de sódio foi sintetizado, a partir do 4-hidroxi-TEMPO como precursor. Por fim, foi realizada a reação de troca iônica do íon cloreto do poli(líquido iônico) PIL Cl, pelo íon 4-sulfoxi-TEMPO (figura 4.5).



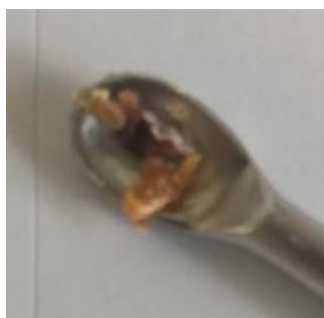
**Figura 4. 5.** Esquema de síntese do PIL TEMPO.

Na primeira etapa da reação, o reagente 4-hidroxi-TEMPO foi solubilizado em diclorometano (0,86g em 7,5mL) e resfriado em banho de gelo sob agitação até atingir temperaturas entre 0 e 5°C. Em seguida, foi adicionado lentamente (durante 30min), 0,37mL do ácido clorosulfônico. O sistema foi agitado por 2h e mantido resfriado entre 0 e 5°C e, posteriormente, por 3h à temperatura ambiente, formando dessa forma, o 4-sulfoxi-TEMPO em solução. A solução resultante da etapa anterior foi neutralizada por 5mL de solução de hidróxido de sódio 1,3 mol L<sup>-1</sup>, formando o sal 4-sulfoxi-TEMPO de sódio. Essa solução foi levada a um

rotaevaporador com banho maria aquecido a 60°C para a completa evaporação da água. Enfim, o produto obtido foi lavado com acetona em abundância e seco no rotaevaporador, gerando um sal na cor branca.

Para a realização da reação de troca iônica 0,70g do 4-sulfoxi-TEMPO de sódio obtido na etapa anterior foi solubilizado em 20mL de uma mistura de isopropanol/etanol 1:1 (v/v) a 60°C durante 5h, sob agitação em um balão de fundo redondo. Concomitantemente, 0,70g do PIL Cl foram solubilizados em 20mL da mistura 1:1 (v/v) de etanol/isopropanol sob condições idênticas. Em seguida, as duas soluções foram resfriadas e agitadas à temperatura ambiente por 1h. Na sequência, a solução de PIL Cl foi gotejada lentamente e sob agitação sobre a solução de 4-sulfoxi-TEMPO de sódio. A mistura foi agitada por 12h e colocada na geladeira para a precipitação de impurezas, insolúveis a frio. Foram realizadas sucessivas filtrações à medida que as impurezas precipitavam, sempre retornando com o líquido contendo o produto de interesse dissolvido para a geladeira, até que não se observasse mais nenhum precipitado.

O material resultante da última filtração foi levado a uma estufa à vácuo à temperatura ambiente para a evaporação da mistura de solventes, sendo obtido o poli(líquido iônico) PIL TEMPO, um polímero na cor marrom, mostrado na figura 4.6.



**Figura 4. 6.** Amostra de PIL TEMPO.

#### 4.5 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS

Todos os eletrodos preparados no presente trabalho foram compostos exclusivamente por óxido de grafeno reduzido (sem o emprego de outras cargas condutoras ou aglutinantes). Foram preparadas diferentes dispersões de cada óxido de grafeno reduzido (Tr-GO 450, Tr-GO 700 e Tr-GO 950) na seguinte proporção: 3,0mg de Tr-GO em 2,5mL de DMF com auxílio de ultrassom de banho de baixa potência por 2h.

Posteriormente, cada dispersão do respectivo nanomaterial de carbono foi depositada por gotejamento, seguido de evaporação do solvente a 80°C, em coletores de corrente de ouro, de 12mm de diâmetro, limpos previamente com acetona. A quantidade de material depositada

foi controlada em função do volume de dispersão gotejado sobre o coletor de corrente. Após o término do gotejamento, os eletrodos foram mantidos sobre aquecimento durante 2h para garantir a total evaporação do solvente.

As massas dos eletrodos foram determinadas por diferença entre as massas do coletor de corrente de ouro antes e depois da deposição. Os valores das massas variaram entre 1,00 e 1,50mg.

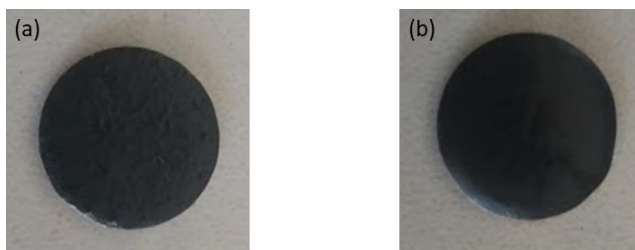
#### **4.6 PREPARO DOS ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS GÉIS**

Os eletrólitos poliméricos géis do tipo poli(líquido iônico)/líquido iônico (PIL/LI) foram todos preparados pelo método de *casting*, no qual uma solução é depositada sobre um suporte, no caso do presente trabalho, os eletrodos de Tr-GO, com posterior evaporação do solvente.

Inicialmente, cada um os polímeros do tipo poli(líquido iônico) PIL AQ e PIL TEMPO foram dissolvidos separadamente em dimetilformamida (DMF). Posteriormente, as soluções de poli(líquido)iônico foram levadas para uma câmara com atmosfera inerte (gás nitrogênio), onde foi adicionado o líquido iônico 1-butil-1-metilpirrolidínio bis(trifluorometilsulfonil)imida (BMPYRRO TFSI), em cada uma delas. A proporção de PIL para LI foi de 30% para 70% (em massa). Após a adição do LI, as soluções resultantes foram agitadas por 4h à temperatura ambiente para a homogeneização completa.

#### **4.7 MONTAGEM DOS SUPERCAPACITORES E CÉLULAS EM TRÊS ELETRODOS**

Os supercapacitores preparados na forma de célula completa e na forma de célula com configuração de três eletrodos foram montados utilizando uma célula do tipo T Swagelok®, conforme esquema na figura 4.1. Os eletrólitos preparados (seção 4.6) foram gotejados sobre os eletrodos de Tr-GO previamente depositados sobre coletores de corrente de ouro, controlando-se os volumes adicionados de eletrólito, e garantindo uma boa cobertura de toda a superfície metálica. A evaporação de DMF, usada como solvente nos eletrólitos de PIL AQ e PIL TEMPO, foi feita por meio de secagem em estufa a 70°C por 20 h. A figura 4.7 mostra os eletrodos de Tr-GO 950 gotejados com os eletrólitos de PIL TEMPO + BMPYRRO TFSI (a) e PIL AQ + BMPYRRO TFSI (b).



**Figura 4. 7.** Eletrodos de Tr-GO 950 gotejados com os eletrólitos de (a) PIL TEMPO + BMPYRRO TFSI e (b) PIL AQ + BMPYRRO TFSI.

As primeiras medidas, realizadas na configuração de célula de três eletrodos, foram utilizadas para estudar cada um dos três Tr-GOs (450, 700, 950) com os dois eletrólitos de PIL redox (PIL AQ e PIL TEMPO). Sendo assim, cada Tr-GO individualmente foi empregado como eletrodo de trabalho em duas diferentes células, uma contendo como eletrólito o PIL AQ e a outra o PIL TEMPO. Duas membranas de fibra de vidro embebidas no líquido iônico BMPYRRO TFSI, comum a todos os eletrólitos, foram utilizadas como separadores. Um disco de grafite foi utilizado como contra eletrodo, e um fio de prata foi utilizado como eletrodo de pseudorreferência, inserido entre os dois separadores.

Posteriormente, com os resultados obtidos nos testes na configuração de célula de três eletrodos descritos acima, foi preparado um supercapacitor birredox, contendo dois eletrodos de Tr-GO 950, uma vez que este material de carbono, apresentou a melhor performance na configuração de célula de três eletrodos, em relação a todos os outros materiais testados (Tr-GO 450 e 700). Na semi-célula anódica (negativa), foi utilizado o eletrólito de PIL AQ, ativo em potenciais negativos. Já na semi-célula catódica (positiva), foi utilizando o eletrólito de PIL TEMPO, ativo em potenciais positivos. Novamente, duas membranas de fibra de vidro embebidas no LI BMPYRRO TFSI foram utilizadas como separador, diminuindo a resistência de contato entre as duas semi-células. Um fio de prata foi também empregado como eletrodo de pseudorreferência, inserido entre os dois separadores.

## 4.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.8.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As medidas de análise termogravimétrica de TG e DTG foram executadas em uma termobalança TGA Q5000 da TA Instruments, pertencente à infraestrutura comum do Departamento de Química da UFMG (DQ/UFMG). As amostras foram pesadas em cadinho de platina e aquecidas a partir da temperatura ambiente até 800°C, a uma taxa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup>.

As amostras de GO e os três Tr-GOs (450, 700 e 950) foram analisadas em atmosfera dinâmica de ar sintético, em um fluxo de 25mL min<sup>-1</sup>.

#### **4.8.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)**

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR Frontier da Perkin Elmer pertencente ao CTNano/UFMG, no modo de análise de reflectância total atenuada. As análises foram realizadas à temperatura de 20°C aplicando-se 115N de pressão sobre a amostra. Os espectros foram obtidos na região de 4000-750 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, resultantes das médias de 32 varreduras por amostra. Foram analisadas as amostras de GO e Tr-GOs 450, 700 e 950, e todos os poli(líquidos)iônicos (PIL Cl, PIL AQ e PIL TEMPO).

#### **4.8.3 Espectroscopia Raman**

Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento WiTech Alpha 300, pertencente ao CTNano/UFMG. As análises foram realizadas à temperatura ambiente, na linha de laser 457nm, potências de 1 a 3mW, grade de 600 linhas mm<sup>-1</sup>, tempo de integração de 5s e 6 acumulações e 5 pontos por amostra. Os espectros foram obtidos para as amostras de GO e Tr-GOs 450, 700 e 950.

#### **4.8.4 Medidas de resistividade e condutividade elétrica pelo método de 4 pontas**

As medidas de resistividade elétrica pelo método de 4 pontas foram realizadas utilizando um equipamento Keithley (EUA), modelo 238 High Current Source Measure Unit, pertencente ao Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes (GMPM) do DQ/UFMG.

As amostras foram preparadas na forma de filmes obtidos por meio da filtração em membranas de PTFE de 0,45µm de dispersões dos nanomateriais na concentração de 4mg mL<sup>-1</sup> em dimetilformamida. As espessuras dos filmes foram medidas por meio do medidor de espessura Mitutoyo Absolute, pertencente ao GMPM do DQ/UFMG.

Foram então medidos e registrados os potenciais obtidos a partir da aplicação de correntes adequadas a cada um dos materiais. Na sequência, foi feita a linearização dos valores de corrente em função do potencial, e a resistividade foi calculada a partir do valor do coeficiente angular multiplicado pelo fator de correção 4,5325<sup>105</sup>. A partir do cálculo do inverso

dos valores da resistividade, as condutividades foram calculadas para as amostras de GO e Tr-GOs 450, 700 e 950.

#### **4.8.5 Análise elementar**

A composição elementar do GO e dos Tr-GOs 450, 700 e 950 foi determinada a partir da combustão a 1050°C de 0,5 a 1,5mg de amostra em um equipamento Elemental Analyzer EA 3000, pertencente ao CTNano/UFGM. Os elementos determinados foram carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio.

#### **4.8.6 Difração de raios-x (DRX)**

As medidas de difração de raios-x (DRX) de pó foram realizadas para a caracterização dos materiais de carbono GO e Tr-GOs 450, 700 e 950. As medidas foram feitas em um difratômetro Panalytical X'Pert PRO, pertencente à RHI Magnesita, utilizando um tubo de cobre (radiação  $\text{CuK}\alpha = 1,54051 \text{ \AA}$ ), em uma faixa de 4 a 70° (2 $\theta$ ), a uma velocidade de varredura de 0,1693° s<sup>-1</sup> e com resolução de 0,04°.

#### **4.8.7 Caracterização por adsorção e dessorção de nitrogênio dos materiais de carbono**

As características texturais dos materiais de carbono GO e Tr-GOs 450, 700 e 950 foram obtidas a partir de suas isotermas de N<sub>2</sub> a 77K, realizadas em um analisador de área superficial Microtrac Belsorp-max, pertencente ao CTNano/UFGM. A área superficial específica total foi determinada utilizando a equação de B.E.T.

#### **4.8.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A morfologia dos materiais de carbono GO e Tr-GOs 450, 700 e 950 foi investigada por microscopia eletrônica de varredura utilizando o microscópio eletrônico Quanta FEG 3D FEI, pertencente ao Centro de Microscopia da UFGM. Todos os materiais foram dispersados em DMF e depositados sobre substratos de silício para serem analisados, sem nenhum procedimento de recobrimento com material condutor.

#### **4.8.9 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

A morfologia dos materiais de carbono GO e Tr-GOs 450, 700 e 950 foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão utilizando microscópio eletrônico TECNAI G2-12 – Spirit Biotwin FEI, com canhão termiônico a 120kV, pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG. As amostras foram dispersadas em DMF e depositadas sobre grades de cobre do tipo Holey Carbon.

#### **4.8.10 Microscopia de força atômica (AFM)**

A técnica de microscopia de força atômica foi utilizada também para avaliar a morfologia dos nanomateriais de carbono GO e Tr-GOs 450, 700 e 950. As micrografias foram obtidas no modo semi-contato utilizando o microscópio Cypher ES Asylum Research, pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG. As amostras foram dispersadas em DMF e depositados sobre substratos de silício para serem analisadas.

#### **4.8.11 Condutividade iônica por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)**

As medidas de condutividade iônica por espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em uma célula de três eletrodos utilizando o potenciostato VMP3 BIOLOGIC, pertencente ao GMPM do DQ/UFMG. Os eletrólitos do tipo PIL/LI (PIL AQ e PIL TEMPO) foram gotejados entre dois eletrodos de aço inox de área 0,27 cm<sup>2</sup>, com o auxílio de um anel de teflon com espessura e área determinadas com o auxílio de um paquímetro, para controlar a quantidade de amostra depositada. Foi utilizada uma faixa de frequência entre 1MHz e 0,01Hz, sob o potencial de circuito aberto e amplitude de perturbação de 10mV. As medidas foram realizadas em triplicata, à temperatura ambiente, após a completa evaporação dos respectivos solventes de cada eletrólito.

O cálculo das condutividades ( $\sigma$ ) foi feito utilizando a equação 4.1, a partir dos valores de resistência obtidos dos diagramas de Nyquist, plotados a partir das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, e dos valores de área e espessura da amostra. O diagrama de Nyquist é plotado com o eixo imaginário ( $-Z''$ ) em função do eixo real ( $Z'$ ) e o valor de resistência é obtido a partir da primeira intercessão da curva com o eixo real.

$$\sigma = \frac{\epsilon}{AR} \quad (\text{equação 4.1})$$

Em que  $\epsilon$  corresponde à espessura, A à área e R à resistência da amostra.



## **4.9 EXPERIMENTOS ELETROQUÍMICOS NOS SUPERCAPACITORES DESENVOLVIDOS**

Os experimentos eletroquímicos foram todos realizados no potenciostato VMP3 BIOLOGIC multicanal, pertencente ao GMPM do DQ/UFG. As medidas foram feitas nas configurações de célula de 3 eletrodos, e 2 eletrodos ou 2,3 eletrodos (célula completa).

### **4.9.1 Medidas em 3 eletrodos**

As medidas eletroquímicas iniciais foram realizadas utilizando sistema de três eletrodos. Para isso, um conjunto de 3 células foram preparadas para cada eletrólito PIL AQ e PIL TEMPO. As três células de cada eletrólito foram preparadas usando cada um dos três Tr-GOs (450, 700 e 950) separadamente como eletrodo de trabalho. Cada célula foi caracterizada por voltametria cíclica, carga/descarga galvanostática (cronopotenciometria cíclica) e ensaios de autodescarga.

#### **4.9.1.1 Voltametria cíclica (VC)**

As medidas de voltametria cíclica em três eletrodos foram realizadas nas velocidades de varredura de 5, 10, 25, 50 e 75mV s<sup>-1</sup>. As células contendo o eletrólito baseado em PIL AQ foram estudadas na faixa de janela de potencial de -2,2V a +1,1 V, na qual a molécula de antraquinona é eletroquimicamente ativa<sup>75</sup>. As células contendo eletrólito baseado em PIL TEMPO foram caracterizadas na janela de 0V a +1,2V, onde a molécula de TEMPO é eletroquimicamente ativa<sup>75</sup>.

#### **4.9.1.2 Carga/descarga galvanostática (cronopotenciometria cíclica)**

As medidas de cronopotenciometria cíclica em três eletrodos foram realizadas nas densidades de corrente de 0,25; 0,50; 1,00; 2,00; 5,00 e 10,00A g<sup>-1</sup>, em relação à massa total do eletrodo de trabalho. As janelas de potencial foram as mesmas utilizadas para as voltametrias cíclicas: -2,2V a +1,1V e 0V a +1,2V para as células baseadas em PIL AQ e PIL TEMPO, respectivamente.

#### **4.9.1.3 Ensaios de autodescarga**

Para as medidas de autodescarga, as células foram carregadas na densidade de corrente

de  $1,00\text{A g}^{-1}$ , em relação à massa total do eletrodo de trabalho. Novamente, a carga foi feita nas janelas de potencial características de cada eletrólito. Na sequência, o sistema foi deixado em circuito aberto e foi registrado o potencial do eletrodo de trabalho, a cada 10s, por 12h.

#### **4.9.2 Medidas de supercapacitores (células completas)**

Após os ensaios eletroquímicos em três eletrodos foi constatado que o Tr-GO 950 apresentou as melhores propriedades como material de eletrodo para ambos os eletrólitos, dentre todas as amostras de óxidos de grafeno reduzidos avaliados (Tr-GO 450, Tr-GO 700 e Tr-GO 950). Dessa forma, foi construído um supercapacitor sólido birredox e bieletrodo contendo Tr-GO 950 em ambos os eletrodos positivo e negativo. O dispositivo bieletrodo teve o eletrólito baseado em PIL AQ depositado sobre o anodo (eletrodo negativo), portanto um anólito; e o eletrólito baseado em PIL TEMPO depositado sobre o catodo (eletrodo positivo), portanto um católito. Para diminuir a resistência de contato entre os dois eletrólitos foram inseridos entre eles dois separadores de fibra de vidro embebidos no líquido iônico BMPYRRO TFSI, comum aos dois eletrólitos. Uma pseudoreferência de fio de prata foi inserida entre os dois separadores para as medidas de célula completa, em sistema de 2,3 eletrodos.

Foram feitas, nos supercapacitores, caracterizações por espectroscopia de impedância eletroquímica, voltametria cíclica, carga/descarga galvanostática (cronopotenciometria cíclica) e ensaios de autodescarga.

##### **4.9.2.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)**

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para a célula completa foram realizadas na faixa de frequências entre 200kHz e 0,01Hz, a 0V de voltagem e amplitude de perturbação de 10mV.

##### **4.9.2.2 Voltametria cíclica da célula completa**

As medidas de voltametria cíclica para a célula completa foram realizadas na janela de 0V a 2,4V, nas velocidades de varredura de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50 e  $75\text{mV s}^{-1}$ .

##### **4.9.2.3 Carga/descarga galvanostática (cronopotenciometria cíclica)**

As medidas de carga e descarga galvanostática foram realizadas na janela de 0V a 2,4V, nas densidades de corrente de 0,25; 0,50; 1,00 e 2,00A g<sup>-1</sup>, em relação à massa total dos dois eletrodos. Foram registrados os potenciais elétricos dos dois eletrodos simultaneamente ao registro dos potenciais de célula (voltagem).

#### **4.9.2.4 Ensaio de autodescarga**

Para as medidas de autodescarga, o supercapacitor foi carregado na janela de 0V a 2,4V, na densidade de corrente de 1,00A g<sup>-1</sup> (em relação à massa total dos dois eletrodos). Na sequência, o sistema foi deixado em circuito aberto e foram registrados os potenciais de eletrodo para os eletrodos positivo e negativo, e os potenciais da célula, a cada 10s, por 12h.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

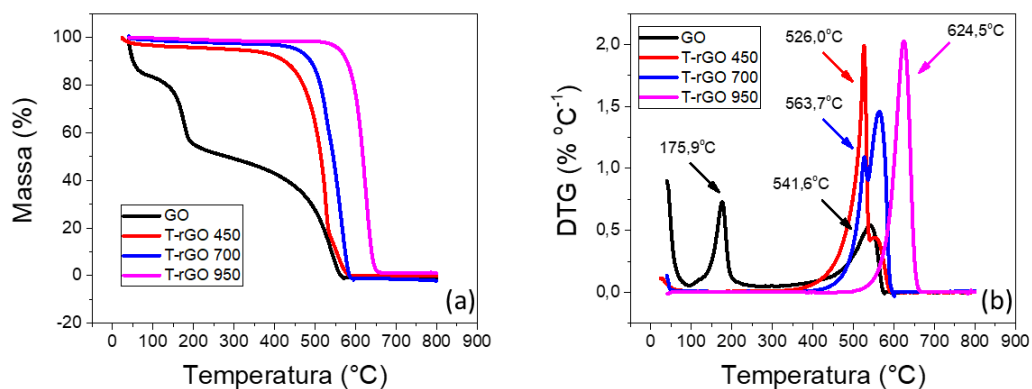
### 5.1 ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDOS DE GRAFENO REDUZIDOS TERMICAMENTE

Os óxidos de grafeno reduzidos termicamente (Tr-GOs) produzidos a partir do óxido de grafeno (GO) e utilizados no preparo dos eletrodos foram inicialmente caracterizados por termogravimetria, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise elementar, condutividade elétrica, espectroscopia Raman, adsorção/dessorção de nitrogênio, difração de raios-x, além das microscopias eletrônica de varredura, eletrônica de transmissão e de força atômica.

Essas caracterizações iniciais foram realizadas com o objetivo de obter um conhecimento geral acerca dos materiais utilizados no trabalho, estabelecendo principalmente correlações entre estrutura e propriedade.

#### 5.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Os ensaios termogravimétricos são muito importantes para se determinar a estabilidade térmica dos materiais e estimar o grau de funcionalização presente no material de partida (GO) e nas amostras originadas do processo de redução (Tr-GOs). A figura 5.1 mostra as curvas de TG (a) e DTG (b) para as amostras de GO, Tr-GO 450, Tr-GO 700 e Tr-GO 950.



**Figura 5. 1.** Curvas de (a) TG e (b) DTG para as amostras de GO, Tr-GO 450, Tr-GO 700 e Tr-GO 950.

Analisando a figura 5.1(a), observa-se que os eventos de perda de massa da amostra de GO podem ser divididos em três regiões<sup>106</sup>: (i) da temperatura ambiente até 110°C, as perdas de massa são devidas à saída de moléculas de água adsorvidas nos materiais ou presentes entre as camadas de grafeno, (ii) entre 110 e 300°C, as perdas estão relacionadas à saída de grupos

funcionais oxigenados lábeis, e (iii) em temperaturas superiores a 300°C, ocorrem as perdas dos demais grupos funcionais oxigenados, bem como a degradação das nanofolhas dos materiais grafênicos<sup>81,106-108</sup>.

Para os Tr-GOs não é possível observar, na figura 5.1 (a), os três eventos de perda em sequência como no GO, o que é um bom indicativo de que o processo de redução aconteceu de forma satisfatória, com uma redução substancial de grupos funcionais.

Na primeira região, até os 110°C, o GO apresentou perda de massa de 17,43%, muito superior às perdas observadas para Tr-GO 450 (3,54%), Tr-GO 700 (1,30%) e Tr-GO 950 (0,47%). Tal resultado mostra que o processo de redução térmica foi eficiente na remoção de moléculas de água presentes adsorvidas às folhas do GO, que ao saírem promovem a expansão do material<sup>81</sup>.

No segundo intervalo de avaliação das perdas de massas, novamente o GO apresentou a maior perda, de 33,52%, mostrando mais uma vez que o processo de redução foi eficiente. No mesmo intervalo, os Tr-GOs 450, 700 e 950 apresentaram, respectivamente, perdas de 1,60, 1,28 e 1,03%. Esses valores de perda de massa mostram que as amostras apresentavam um baixo teor de grupos oxigenados.

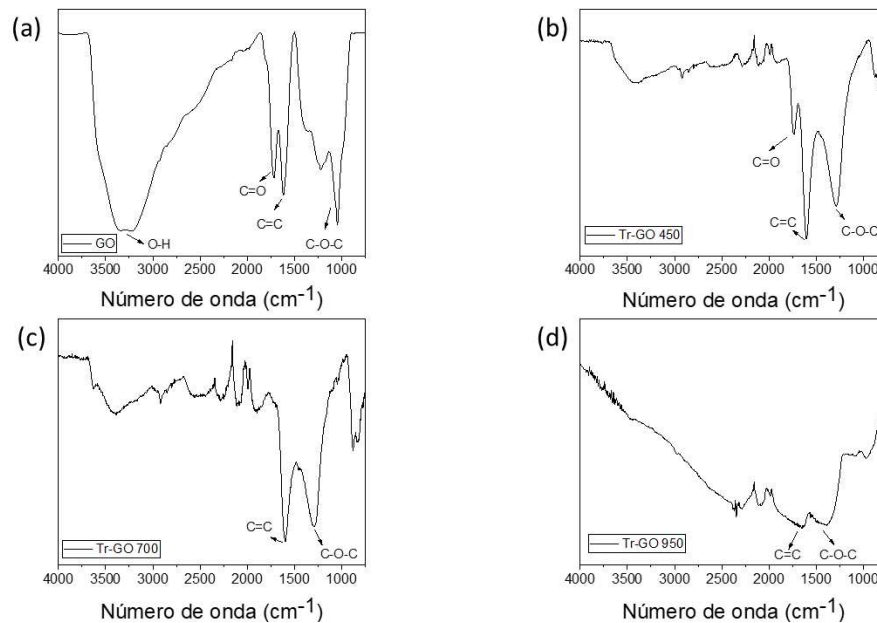
No terceiro intervalo ocorre a degradação térmica dos carbonos nanoestruturados e, todas as quatro amostras analisadas se degradam por completo até 800°C. Analisando a curva TG das três amostras de Tr-GO, nota-se que à medida em que se aumenta a temperatura máxima de redução, aumenta-se também a estabilidade térmica das amostras. O Tr-GO 950 apresentou um início de degradação em 527,2°C, seguido do Tr-GO 700 em 421,3°C e do Tr-GO 450 em 388,4°C. Independente dessa diferença, todas essas amostras, que foram empregadas como materiais de eletrodos, apresentam altas estabilidades térmicas e são adequados inclusive para utilização em supercapacitores que precisam operar a altas faixas de temperatura.

A redução térmica é uma etapa muito importante para a síntese de materiais de eletrodo, pois quanto mais alto o grau de redução dos Tr-GOs, maior é a condutividade elétrica deles devido à restauração das ligações  $\pi$  conjugadas nos planos de grafite<sup>81,84</sup>, condição ideal para a utilização desses materiais para o preparo de supercapacitores.

### 5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os grupos funcionais oxigenados presentes nas nanofolhas de grafeno são ativos na região do infravermelho. Dessa forma, essa técnica é amplamente utilizada para a caracterização desses nanomateriais de carbono de maneira qualitativa, ou seja, ela pode ser

utilizada para indicar a presença de diferentes tipos desses grupos funcionais<sup>109,110</sup>. A figura 5.2 (a-d) mostra os espectros de absorção no IV para o GO e os três diferentes Tr-GOs.



**Figura 5. 2.** Espectros de absorção no IV para (a) GO, (b) Tr-GO 450, (c) Tr-GO 700 e (d) Tr-GO 950.

Analisando o espectro do GO, nota-se a presença de bandas intensas e bem definidas. A banda centrada em  $3295\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento O-H de grupos funcionais como álcool, carboxila e fenol, mas principalmente de moléculas de água adsorvida no material e presente entre as nanofolhas de grafeno, dado que a banda aparece em intensidade baixa nos Tr-GOs 450 e 700 e desaparece no Tr-GO 950<sup>81,109,110</sup>.

A banda centrada em  $1718\text{ cm}^{-1}$  no GO e em  $1736\text{ cm}^{-1}$  no Tr-GO 450 se refere ao estiramento C=O típico de grupos carbonila de cetonas e ácidos carboxílicos<sup>81,109,110</sup>. Como esses grupos são mais lábeis, isto é, são removidas da estrutura em temperaturas mais baixas, não foi visualizada a presença dessa banda nos espectros das amostras de Tr-GOs 700 e 950, indicando novamente que o processo de redução foi eficiente na eliminação de uma grande quantidade de grupos funcionais.

Na região entre  $1300\text{ e }1000\text{ cm}^{-1}$  para os quatro materiais, foram identificadas bandas características de estiramento C-O-C de grupos éster e éter (normalmente presentes nos planos basais do grafeno, e por isso são mais estáveis termicamente). Entre  $1660\text{ e }1600\text{ cm}^{-1}$  foram também observadas para os quatro materiais, a presença do estiramento C=C, que corresponde às duplas ligações entre átomos de carbono que compõem majoritariamente os planos basais dos materiais de grafeno<sup>81,110</sup>.

### 5.1.3 Análise elementar

A análise elementar é capaz de fornecer resultados quantitativos sobre a composição química dos materiais de grafeno. Na tabela 5.1 são apresentadas as composições percentuais de carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio para o GO e os três Tr-GOs.

**Tabela 5. 1.** Análise elementar do GO e Tr-GOs 450, 700 e 950.

Material	Carbono (%)	Oxigênio (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
GO	44,5	34,2	2,6	0,4
Tr-GO 450	79,6	13,0	0,7	0,6
Tr-GO 700	86,9	3,7	0,9	0,9
Tr-GO 950	95,6	0,3	0,6	0,9

Analisando-se a tabela acima, observa-se uma tendência de diminuição do teor de oxigênio quanto maior a temperatura máxima de redução. A diferença no teor de oxigênio observada (21,2%) entre o GO e o Tr-GO 450, corrobora com o que foi verificado nas curvas de TG, onde há uma grande perda de grupos funcionais abaixo dos 200°C por parte do GO. Essa maior perda corresponde principalmente à saída de grupos hidroxila e epóxi, localizados no centro dos planos basais do grafeno, e grupos carboxílicos localizados nas bordas das folhas de grafeno, pois esses correspondem aos grupos menos estáveis termicamente<sup>81,110,111</sup>.

Comparando as amostras Tr-GO 450 e o Tr-GO 700 observa-se que a diminuição de aproximadamente 10% no teor de oxigênio é devida principalmente ao restante dos grupos funcionais, tipicamente hidroxila e epóxi, que só foram eliminados quando se utilizou uma temperatura de redução mais elevada (700°C)<sup>81,110,111</sup>. O Tr-GO 950 apresentou um teor de oxigênio muito próximo a zero, o que corrobora com o observado nas medidas de TG, com a ausência quase total de grupos funcionais. O aumento do teor de carbono com o aumento da temperatura de redução corresponde à reestruturação dos planos de carbonos sp<sup>2</sup>, intrinsecamente ligados à condutividade elétrica dos materiais, como será discutido posteriormente<sup>81</sup>. Tais resultados mais uma vez apontam para o sucesso do método de redução térmica do GO comercial.

### 5.1.4 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica foi determinada para os três Tr-GOs empregando-se o método da sonda de quatro pontas<sup>105</sup>. A amostra de GO apresentou um valor de condutividade abaixo

do limite de detecção do equipamento, devido à natureza isolante do material, ocasionada pelo alto número de grupos funcionais em sua estrutura, o que prejudica a rede condutora formada pelo sistema  $\pi$  conjugado devido aos carbonos  $sp^2$  do plano de grafeno<sup>111,112</sup>. A condutividade elétrica é uma propriedade importante para a utilização de materiais como eletrodos de supercapacitores, uma vez que ela está intrinsecamente ligada à capacidade de formação de dupla camada elétrica no dispositivo. Além disso, quanto maior a condutividade elétrica dos eletrodos de supercapacitores preparados com eletrólitos redox, mais as reações de transferência eletrônica faradaicas na interface com o eletrólito são favorecidas<sup>37,38</sup>.

Os valores das resistividades e condutividades elétricas dos três Tr-GOs são exibidos na tabela 5.2.

**Tabela 5. 2.** Condutividades e resistividades elétricas dos Tr-GOs 450, 700 e 950.

Material	Resistividade ( $\Omega$ cm)	Condutividade ( $mS$ $cm^{-1}$ )
Tr-GO 450	176,80	5,66
Tr-GO 700	58,82	17,17
Tr-GO 950	17,25	58,44

Os resultados mostram que com a elevação da temperatura máxima de redução a condutividade também aumenta. Foi observado um aumento de aproximadamente dez vezes entre os Tr-GOs 450 ( $5,66mS$   $cm^{-1}$ ) e 950 ( $58,44mS$   $cm^{-1}$ ), indicando que o processo de redução foi efetivo, levando à recuperação (mesmo que não completamente) do sistema  $\pi$  conjugado com conseqüente remoção de grupos funcionais. Além do processo de redução, a condutividade dos nanomateriais de carbono reduzidos (Tr-GOs) depende das características do material de partida utilizado (GO)<sup>81</sup>. Assim, foi possível partir de um material cuja condutividade era abaixo do limite de detecção do equipamento, para valores da ordem de  $10^{-3}$  a  $10^{-2}S$   $cm^{-1}$  no caso dos Tr-GOs.

A literatura reporta valores de condutividade elétrica entre  $1,3 \times 10^{-3}$  e  $88,7$   $S$   $cm^{-1}$  para nanomateriais de carbono empregados como eletrodos de supercapacitores<sup>113,114</sup>. Os valores de condutividade encontrados para os nanomateriais de carbono utilizados neste trabalho ficaram no limite inferior (da ordem de  $10^{-3}cm^{-1}$ ) daqueles relatados na literatura. Isso pode ser devido a alguns fatores: segundo Stankovich et al., a determinação experimental de condutividade elétrica pelo método das quatro pontas depende de parâmetros tais como espessura e área da pastilha ou filme, bem como da pressão das pontas aplicada na amostra<sup>112</sup>. Especialmente a



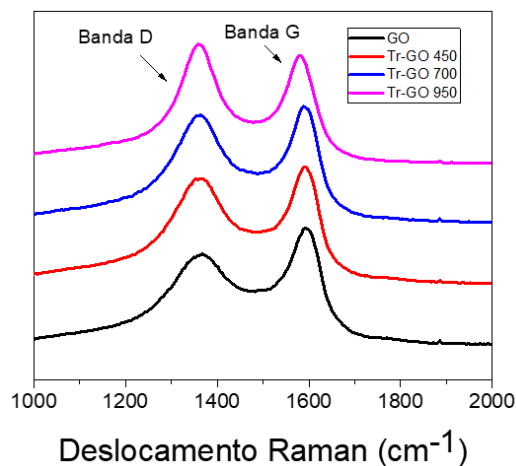
umidade e temperatura ambientes no momento da medida influenciam consideravelmente na medida, quanto maior for o caráter hidrofílico da amostra<sup>112</sup>.

A condutividade intrínseca de óxidos de grafeno reduzidos é influenciada principalmente pela condutividade de percolação, que depende do contato partícula/partícula no eletrodo e pela densa rede de condutividade ocasionada por *cross-linking* das partículas do grafeno, permitindo o fluxo de elétrons pela estrutura<sup>112</sup>. Portanto, a compactação do material na construção do eletrodo é um parâmetro a ser considerado na comparação. No presente trabalho, foram preparadas camadas finas a partir de dispersões e não pastilhas prensadas (melhor para a compactação).

Os Tr-GOs produzidos no presente trabalho, conforme será abordado posteriormente, foram capazes de participar das reações de trocas de elétrons com os eletrólitos contendo aditivos redox. Esse é um excelente indicativo de que a condutividade dos materiais é adequada para a construção dos dispositivos pretendidos.<sup>32,115</sup>.

### 5.1.5 Espectroscopia Raman

Os ensaios de espectroscopia Raman são importantes pois refletem as alterações estruturais que ocorrem quando o GO é reduzido produzindo os diferentes Tr-GOs<sup>81,110</sup>. A figura 5.3 exibe os espectros Raman para o GO e os três Tr-GOs.



**Figura 5. 3.** Espectros Raman para GO, Tr-GO 450, Tr-GO 700 e Tr-GO 950.

A evolução da desordem estrutural pode ser obtida por meio da razão entre a banda D e a banda G. A banda D (localizada aproximadamente em  $1350\text{ cm}^{-1}$ ), aparece devido a imperfeições dos planos de grafeno, ligadas aos defeitos na estrutura ocasionados com as perdas dos grupos funcionais, ou carbonos ligados às bordas dos planos, representando a desordem na

estrutura. Ao contrário, a banda G (localizada aproximadamente em  $1585\text{ cm}^{-1}$ ), é devida à vibração dos átomos de carbono  $sp^2$  ligados em um plano hexagonal bidimensional, sendo relacionada ao ordenamento da estrutura<sup>81,84,110</sup>. A tabela 5.3 mostra os valores de  $I_D/I_G$  para todos os materiais analisados, bem como a localização dos máximos de cada uma das bandas.

**Tabela 5. 3.** Valores de  $I_D/I_G$ , e comprimento de onda das bandas D e G para o GO e os Tr-GOs 450, 700 e 950.

<b>Material</b>	<b>Razão <math>I_D/I_G</math></b>	<b>Comprimento de onda da banda D (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Comprimento de onda da banda G (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>
GO	0,787	1367,8	1593,3
Tr-GO 450	0,903	1363,0	1593,3
Tr-GO 700	0,927	1363,0	1588,5
Tr-GO 950	1,103	1358,2	1578,9

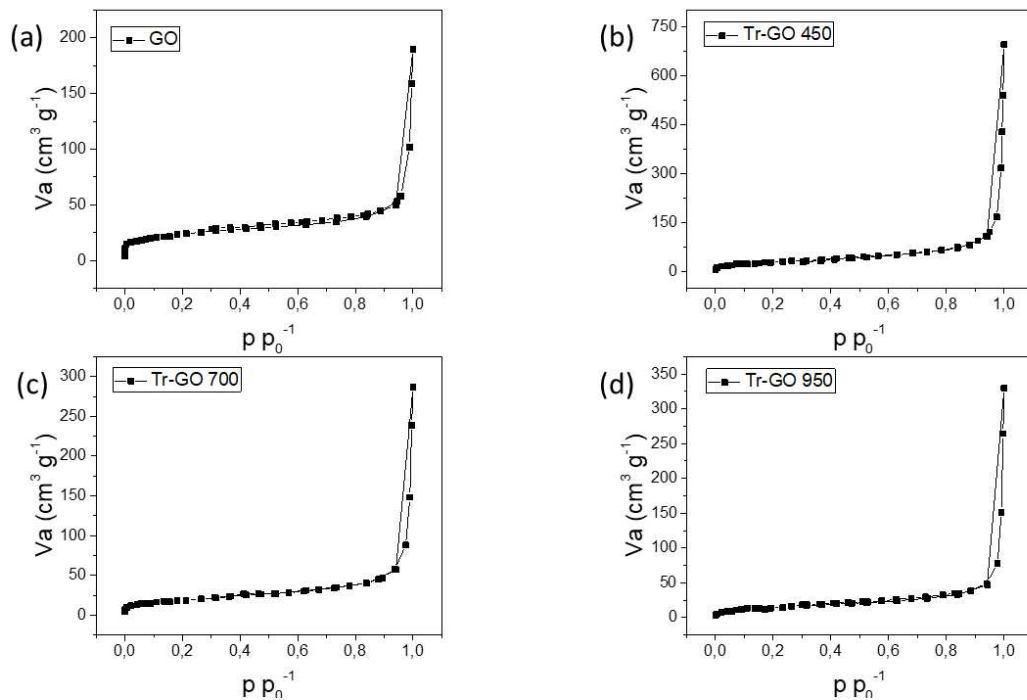
A razão  $I_D/I_G$  é inversamente proporcional ao tamanho dos clusters cristalinos formados por carbonos  $sp^2$ . De acordo com os resultados obtidos, o aumento da temperatura de redução causa um aumento na razão  $I_D/I_G$ . Tal tendência foi também observada por outros autores, e que segundo eles, está associada à uma diminuição no tamanho dos cristalitos formados por carbonos  $sp^2$ , devido ao processo de redução térmica<sup>81,110,116</sup>.

Durante a redução, a matriz carbonácea é consumida pela saída dos grupos funcionais, que requerem fonte de carbono adicional para sua decomposição por meio da queima em atmosfera inerte, gerando defeitos na estrutura.

Esse processo é acompanhado por um aumento no número de cristalitos formados por carbonos  $sp^2$ , e diminuição na distância entre eles, ou seja, os domínios grafênicos diminuem seu tamanho médio, porém se tornam mais numerosos na estrutura dos nanomateriais de carbono com o processo de redução. A restauração do plano de grafeno nas folhas ocorre apenas em temperaturas muito elevadas (acima dos  $2000^\circ\text{C}$ ), em que se obtém um material com distância entre as placas de grafeno inferiores às de r-GOs, e menor área superficial<sup>81,116</sup>. Em suma, nas temperaturas de redução empregadas no presente trabalho (máximo de  $950^\circ\text{C}$ ), há um aumento no número de domínios  $sp^2$  com tamanho médio menor do que o normalmente obtido para o grafite.

### 5.1.6 Adsorção/dessorção de nitrogênio

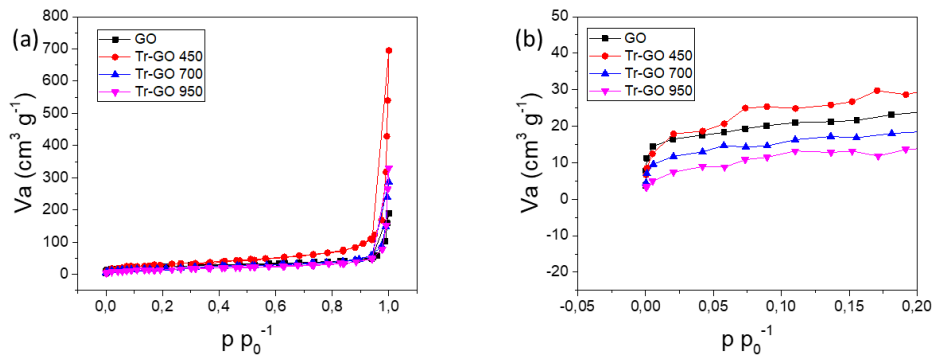
Os ensaios de adsorção/dessorção de nitrogênio são fundamentais para o conhecimento de parâmetros como área superficial específica e volume total dos materiais ativos de eletrodo, propriedades que influenciam diretamente no armazenamento de energia de supercapacitores<sup>117,118</sup>. A figura 5.4 mostra as isotermas de adsorção para o GO e os Tr-GOs preparados. O formato obtido é resultante da adsorção do nitrogênio gasoso em monocamadas, seguido por um aumento na quantidade adsorvida em multicamadas, até o aparecimento da condensação de nitrogênio líquido nos poros entre partículas em altos valores de  $p/p^0$ <sup>117, 118</sup>.



**Figura 5. 4.** Isotermas de adsorção para (a) GO, (b) Tr-GO 450, (c) Tr-GO 700 e (d) Tr-GO 950.

O aumento pouco abrupto do volume adsorvido ( $V_a$ ) a baixas pressões parciais nas isotermas indica que a área superficial específica dos materiais é relativamente baixa<sup>118</sup>. Numa comparação interna entre os materiais, observa-se, devido ao aumento de  $V_a$  na região de pressões parciais menores, mostrada em evidência na figura 5.5, que o Tr-GO 450 apresenta a maior área superficial específica, seguido do GO, Tr-GO 700 e Tr-GO 950. Essa tendência se justifica, pois com a saída da água adsorvida no GO às temperaturas mais baixas (abaixo dos 200°C) ocorre a exfoliação das folhas de grafeno, e, portanto, aumento da área superficial disponível para adsorção gasosa<sup>81</sup>. Com o aumento da temperatura de redução e a maior saída dos grupos funcionais oxigenados, porém, as camadas se empilham novamente, diminuindo a área superficial disponível do adsorvato de maneira inversamente proporcional ao aumento de

temperatura<sup>118</sup>.



**Figura 5. 5.** (a) Isotermas de adsorção sobrepostas para GO e Tr-GOs 450, 700 e 950 e (b) sua ampliação.

O cálculo quantitativo da área superficial específica dos materiais foi realizado utilizando a equação de BET<sup>117,119</sup>, e os resultados estão exibidos na tabela 5.4.

**Tabela 5. 4.** Áreas superficiais específicas do GO e Tr-GOs 450, 700 e 950, calculadas pela equação de BET.

Material	Área Superficial Específica BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
GO	84,59
Tr-GO 450	110,20
Tr-GO 700	66,69
Tr-GO 950	53,33

Apesar de a área superficial específica do GO de partida (e conseqüentemente dos Tr-GOs) não ser tão alta, elas são comparáveis com a de alguns r-GOs reportados na literatura. Foram reportados valores que variam de 7 a 500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> <sup>32,113,115,118,120,121</sup>. Como mostrado nos trabalhos de Sheng et al., de 2015, e Purkait et al., de 2018, há a possibilidade de desenvolver supercapacitores com altos valores de capacitância com r-GOs com áreas superficiais de, respectivamente, 7 e 51 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> <sup>89,90</sup>. No presente trabalho, como será discutido nas seções posteriores, supercapacitores de alta performance eletroquímica (quando comparado a sistemas sólidos com armazenamento via dupla camada elétrica) também foram obtidos, mostrando que as contribuições redox dos sistemas desenvolvidos foram essenciais para o desempenho dos dispositivos.

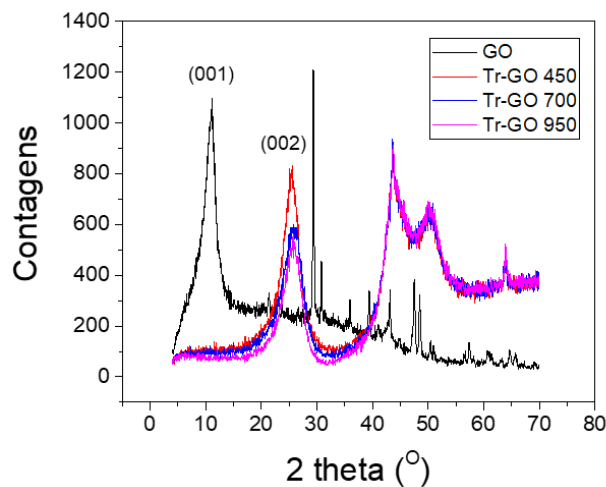
Os Tr-GOs apresentam tipicamente uma superfície aberta, com pouca ou nenhuma porosidade<sup>118</sup>. A adsorção dos íons em células eletroquímicas (e de gases na obtenção das

isotermas) baseadas nesses materiais ocorre principalmente em cavidades de diâmetros mesoporosos, formados devido à sobreposição e aglomeração das folhas em uma estrutura complexa<sup>118</sup>. A natureza dos óxidos de grafeno reduzidos indica que a área superficial é devida ao empilhamento desemparelhado de folhas de grafeno, ou pequenos aglomerados de poucas folhas que geram cavidades no formato de fendas e poros inter-partícula<sup>118</sup>.

O volume total dos quatro materiais foi idêntico e igual a  $0,84\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ , que é maior comparado a outros valores encontrados na literatura<sup>32,118</sup>, e devido ao grafite utilizado como material de partida para a síntese do GO e da metodologia de síntese. O processo de redução não alterou o volume total dos Tr-GOs.

### 5.1.7 Difração de raios-X (DRX)

A análise de difração de raios x de pó foi realizada nas quatro amostras de nanomateriais de carbono para se determinar a distância interplanar entre as folhas de grafeno no GO e nos Tr-GOs<sup>81,122</sup>. A figura 5.6 mostra os difratogramas do GO e dos Tr-GOs sobrepostos.



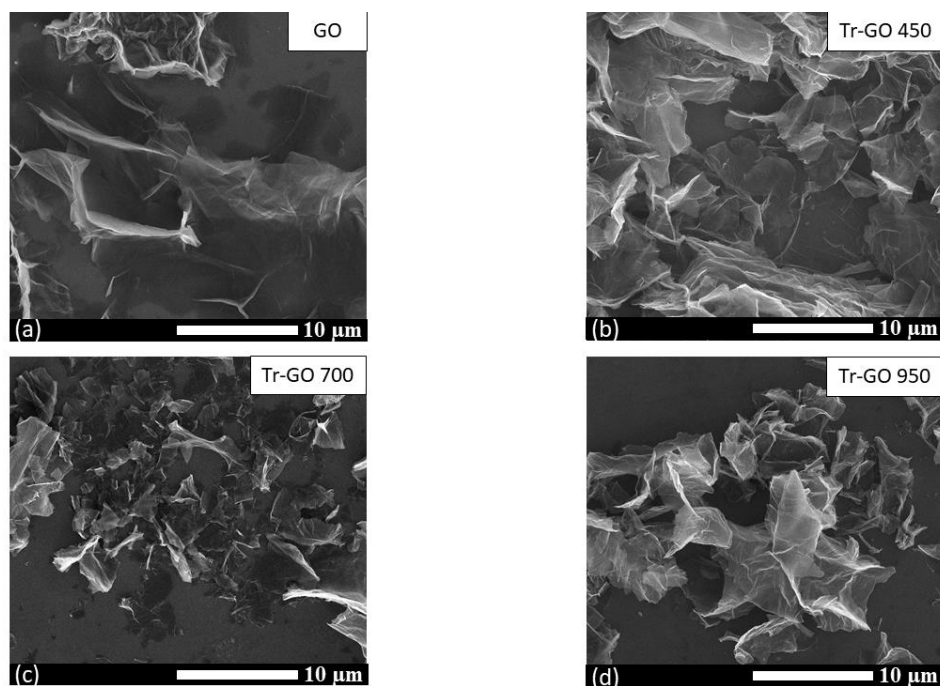
**Figura 5. 6.** Difratogramas do GO e dos Tr-GOs 450, 700 e 950.

O difratograma do GO mostra um pico evidente em  $2\theta = 11,0^\circ$ , que corresponde ao plano (001). Utilizando-se a equação de Bragg ( $n\lambda = 2d\text{sen}\theta$ ) foi possível calcular a distância interplanar das folhas de GO, igual a  $0,800\text{nm}$ , valor que está de acordo com dados reportados na literatura para esse material<sup>81,89,90,114,122</sup> e também com as especificações fornecidos pelo fabricante ( $0,7$  a  $1,2\text{nm}$  de distância interplanar). Essa distância interplanar corresponde a quase o dobro daquela geralmente encontrada para o grafite ( $0,336\text{nm}$ )<sup>81</sup>, demonstrando dessa forma que, segundo Botas et al. 2013, houve a incorporação de água e grupos funcionais durante o processo de síntese do GO a partir do grafite<sup>81</sup>.

Após os processos de redução que deram origem aos três Tr-GOs o pico referente ao plano (001) no GO desapareceu e foi observado o surgimento, nas três amostras, de um pico centralizado em  $26^\circ$ . Tal pico se refere ao plano (002), característico de grafite, o que é um forte indicativo do sucesso do processo de redução do GO<sup>81,89,114</sup>. A partir do plano (002) foi calculada a distância interplanar para os Tr-GOs, sendo encontrados os valores de 0,349, 0,346 e 0,346nm para o Tr-GO 450, Tr-GO 700 e Tr-GO 950, respectivamente. Tais valores, menores do que aquele obtido para o GO, mostram dessa maneira que a redução ocorreu, bem como a remoção de água e grupos funcionais da região interplanar.

### 5.1.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A figura 5.7 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para o GO e os Tr-GOs 450, 700 e 950.



**Figura 5. 7.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para (a) GO, (b) Tr-GO 450, (c) Tr-GO 700 e (d) Tr-GO 950.

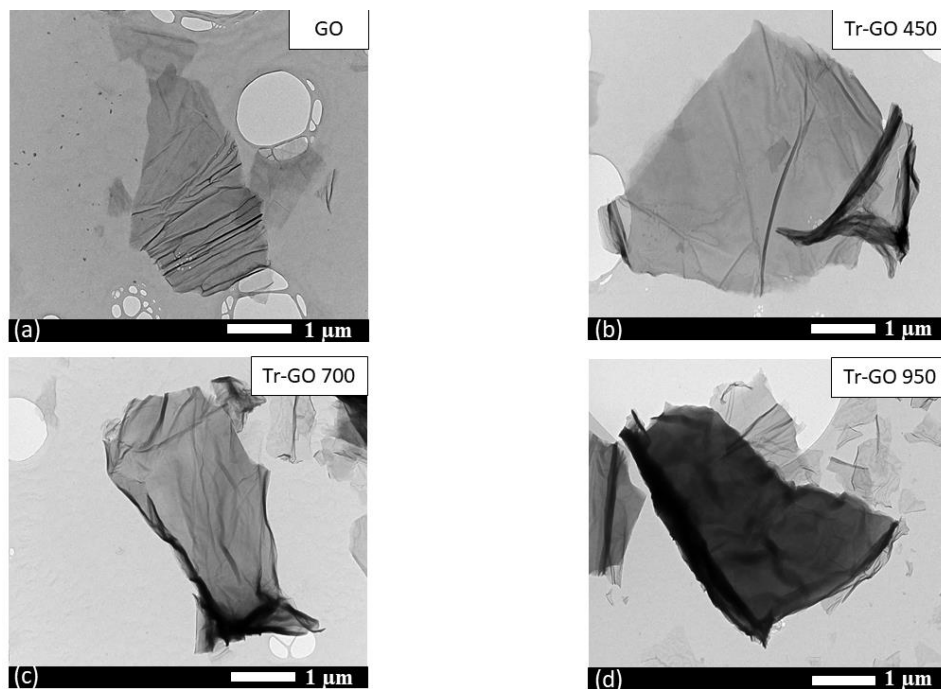
As imagens mostram que todas as amostras apresentam uma morfologia em formato de folhas, com aspecto enrugado e empilhamento desordenado. Através das imagens não foi possível observar diferenças significativas nas morfologias das três amostras de Tr-GOs analisadas.

A partir das medidas dos comprimentos das nanofolhas, calculada como a média de 50 medições, foram obtidos os valores de 10,2nm para o GO e 5,5, 3,8 e 5,7nm, para os Tr-GOs

450, 700 e 950, respectivamente. Isso mostra que o processo de redução ocasionou uma diminuição no tamanho das nanofolhas, provavelmente devido aos defeitos causados na estrutura carbônica desse material com a saída dos grupos funcionais.

### 5.1.9 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Os nanomateriais de carbono usados na preparação dos supercapacitores também foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão após dispersão. A figura 5.8 mostra as micrografias obtidas para as amostras de GO e Tr-GOs 450, 700 e 950.



**Figura 5. 8.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para (a) GO, (b) Tr-GO 450, (c) Tr-GO 700 e (d) Tr-GO 950.

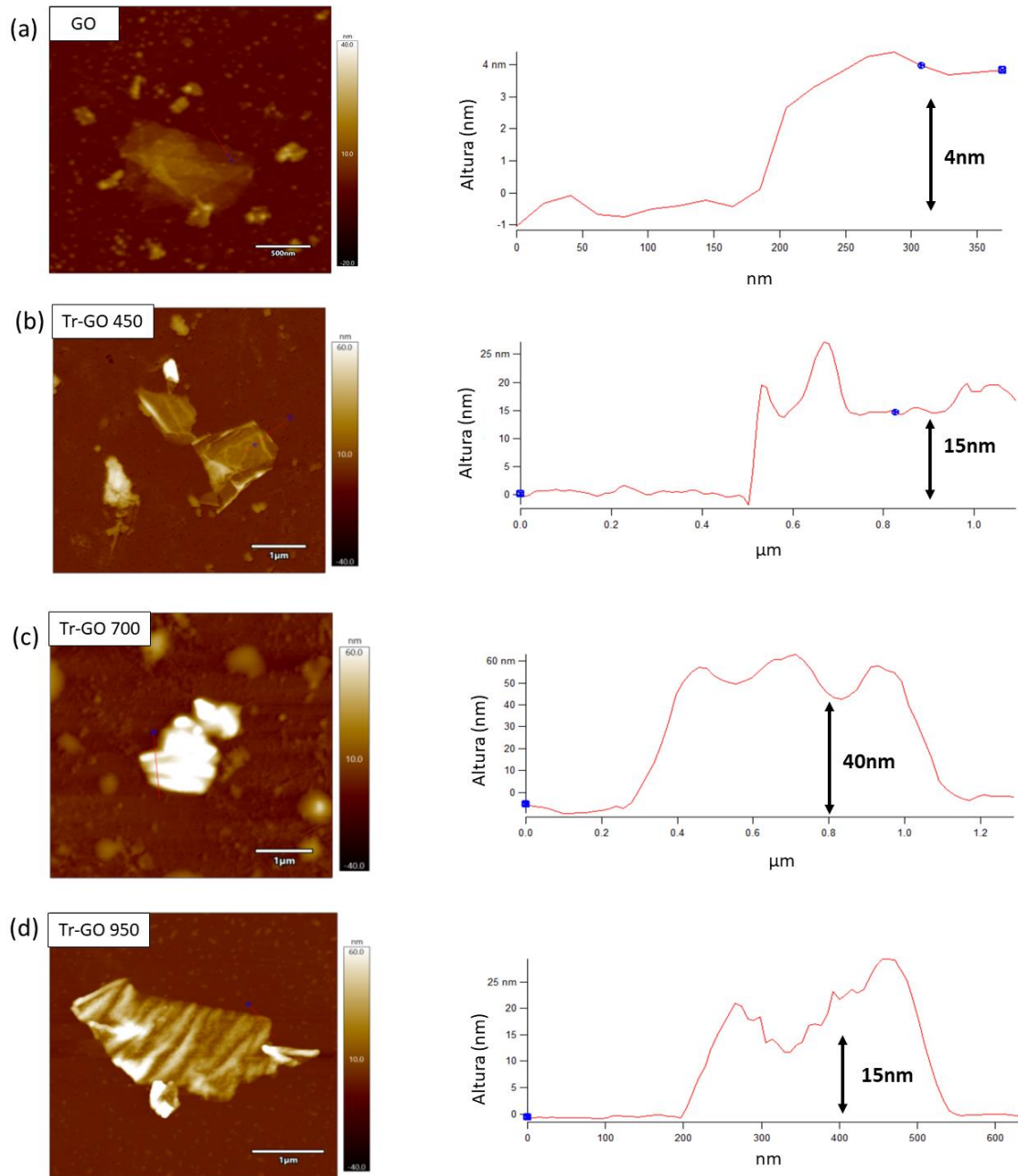
Pode-se perceber a morfologia das amostras com aspecto de folhas, corroborando com os resultados obtidos na análise por MEV (seção 5.1.8), quanto ao formato e características morfológicas das amostras, e sua adequação à aplicação como eletrodos de supercapacitores.

Nota-se ainda que as folhas são enrugadas, e que com o aumento da temperatura de redução, o enrugamento tende a diminuir. E segundo a literatura é devido à saída dos grupos funcionais e empilhamento das folhas<sup>73,81</sup>.

### 5.1.10 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica também foi empregada para a avaliação dos materiais sintetizados. A figura 5.9 mostra algumas imagens de microscopia de força atômica para as

amostras de GO e dos Tr-GOs 450, 700 e 950, bem como seus respectivos perfis de altura.



**Figura 5. 9.** Imagens de microscopia de força atômica para as amostras de (a) GO, (b) Tr-GO 450, (c) Tr-GO 700 e (d) Tr-GO 950 e seus respectivos perfis de altura.

As espessuras das folhas das quatro amostras foram calculadas com base nos perfis de altura obtidos diretamente no software de aquisição de imagens do microscópio. A imagem de AFM do GO revela a presença de nanofolhas com espessura de aproximadamente 4nm. Embora haja uma distribuição de tamanhos e espessuras, essa imagem mostra que o processo de exfoliação que gerou esse GO que permitiu a obtenção de materiais com poucas camadas. Como pode ser observado por essa imagem, verifica-se a presença de aproximadamente 3 folhas



empilhadas. Parece ser algo representativo, visto que de acordo com dados do fabricante a espessura média das folhas é de aproximadamente 1,2nm. Além disso, esse resultado está condizente com os dados obtidos em outros trabalhos da literatura<sup>81,122-124</sup>.

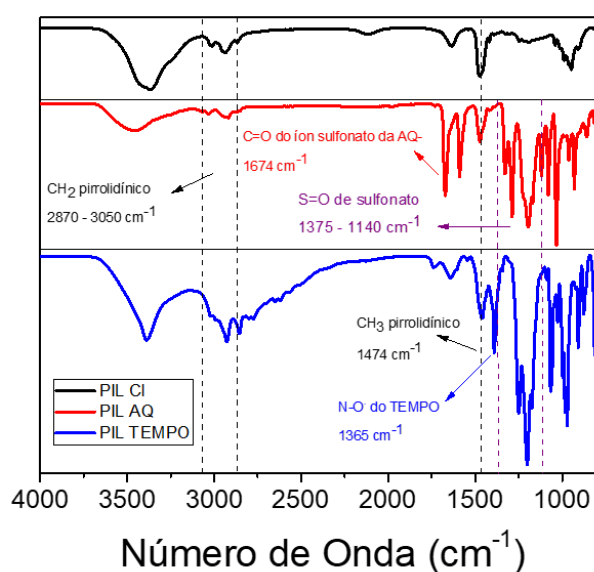
Para os Tr-GOs, tem-se imagens que mostram empilhamento de cerca de 12 a 13 folhas de grafeno para os Tr-GOs obtidos a 450 e 950°C e de cerca de 33 folhas de grafeno para o Tr-GO 700. Não foram coletadas imagens suficientes para um tratamento estatístico que indicasse alguma tendência conclusiva da influência das temperaturas de redução. No entanto, isso mostra que na redução houve a formação de aglomerados de nanofolhas de grafeno, o que é esperado devido à perda dos grupos funcionais e a restauração parcial das ligações  $\pi$  conjugadas<sup>122</sup>.

## 5.2 POLI(LÍQUIDOS IÔNICOS REDOX) E SEUS ELETRÓLITOS

Os poli(líquidos iônicos) utilizados neste trabalho foram sintetizados e aplicados no preparo dos eletrólitos. Os PILs foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, para a confirmação do processo de síntese. Os eletrólitos também foram caracterizados por espectroscopia de impedância eletroquímica para a determinação da condutividade iônica à temperatura ambiente.

### 5.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos para o PIL Cl, PIL AQ e PIL TEMPO, e são mostrados na figura 5.10.



**Figura 5. 10.** Espectros de absorção na região do infravermelho para o PIL Cl, PIL AQ e PIL TEMPO.

As bandas características da cadeia polimérica do polycation poli(dialildimetilamônio) puderam ser observadas no espectro dos três PILs, conforme indicado com as linhas tracejadas em preto na figura 5.10. Essas bandas são especificadas a seguir: deformação C-H de unidades metílicas (CH<sub>3</sub>), em 1474cm<sup>-1</sup> e o estiramento C-H de grupos CH<sub>2</sub>, entre 2870 e 3050cm<sup>-1</sup> <sup>26,75</sup>.

Nos espectros de absorção no infravermelho do PIL AQ e PIL TEMPO são observadas as bandas, entre 1375 e 1140cm<sup>-1</sup>, destacadas com linhas tracejadas roxas na figura 5.10, referentes à deformação S=O do grupo sulfonato, presente nos ânions dos dois PILs. Esse ânion é o responsável pela carga negativa, necessária para a coordenação com o polycation <sup>125</sup>.

As bandas específicas referentes aos grupos redox antraquinona e TEMPO foram destacadas na figura 5.10, respectivamente, com setas vermelha e azul. A banda de 1674cm<sup>-1</sup>, da AQ, é referente ao estiramento C=O do ânion antraquinona sulfonato, e a banda 1365cm<sup>-1</sup>, do TEMPO, se refere ao estiramento N-O do nitróxido <sup>75</sup>.

Os espectros de infravermelho indicam que a reação de troca aniônica ocorreu de forma satisfatória e eficiente para a formação do PIL AQ e do PIL TEMPO.

### 5.2.2 Condutividade iônica

Os valores de condutividade iônica foram determinados para os eletrólitos baseados em PIL AQ e PIL TEMPO, isto é, na mistura de 30% em massa dos respectivos PILs com 70% em massa do líquido iônico BMPYR TFSI. A condutividade iônica depende de parâmetros como a viscosidade, número de íons e a mobilidade desses íons <sup>58,126</sup>. Para eletrólitos do tipo PIL/LI ela costuma ser reduzida, pois os cátions e ânions do LI e do PIL são mais volumosos e interagem entre si sem a presença de moléculas de solvente, por meio de ligação iônica entre cátions e ânions <sup>54,58</sup>. Nas ramificações de cadeia podem ainda acontecer interações intermoleculares do tipo dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio. A diminuição da condutividade nesses eletrólitos também acontece, pois os íons do líquido iônico (que são os portadores de carga) estão inseridos na matriz polimérica sólida de poli(líquido iônico), o que diminui a mobilidade das espécies <sup>58</sup>.

Normalmente, os líquidos iônicos, devido a todos esses fatores, possuem valores de condutividade que variam entre 10<sup>-2</sup> e 10<sup>-4</sup> S cm<sup>-1</sup>, bem inferiores ao que se encontra para eletrólitos aquosos, por exemplo, que apresentam condutividades muito maiores <sup>58,62</sup>. Segundo dados do fabricante, o líquido iônico BMPYRRO TFSI apresenta condutividade de 2,12mS cm<sup>-1</sup>. Tal valor se encontra dentro do esperado para líquidos iônicos.

As condutividades iônicas dos eletrólitos foram determinadas por meio da

espectroscopia de impedância eletroquímica (seção 4.8.11) e foram obtidos os valores de  $0,57\text{mS cm}^{-1}$  para o eletrólito de PIL AQ e  $1,16\text{mS cm}^{-1}$  para o eletrólito de PIL TEMPO, a partir de valores de resistência médios obtidos a partir dos diagrama de Nyquist de  $2708,7\Omega$  e  $2201,33\Omega$ , respectivamente. Tais resultados mostram que mesmo após a adição dos polímeros PILs redox, esses eletrólitos possuem condutividades adequadas para a preparação de supercapacitores.

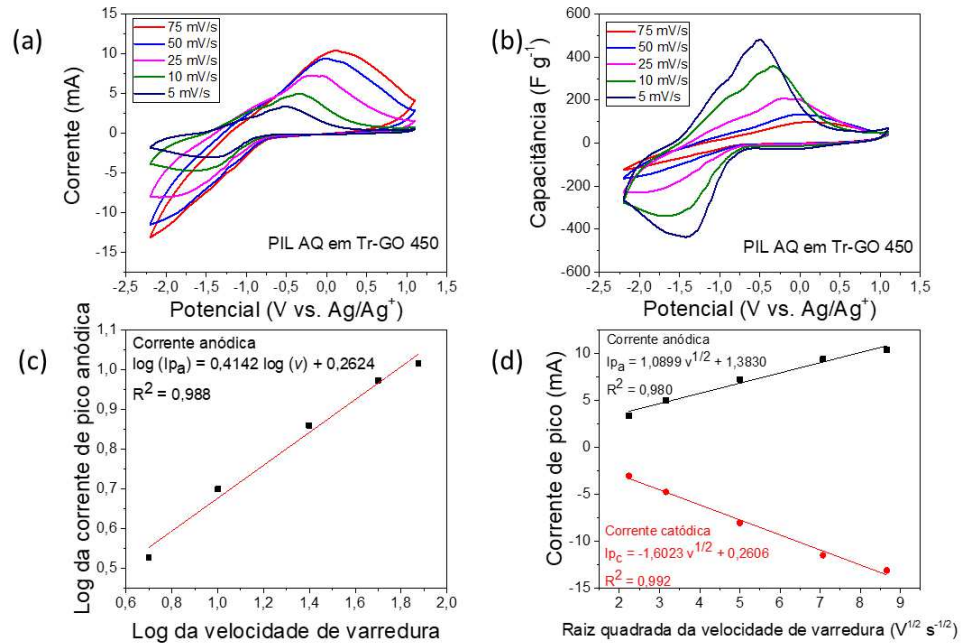
### **5.3 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS NA CONFIGURAÇÃO DE TRÊS ELETRODOS**

As caracterizações morfológicas dos Tr-GOs por diferentes técnicas são importantes para um conhecimento mais completo dos materiais permitindo embasar as discussões dos resultados obtidos por meios das técnicas de caracterização eletroquímicas, que fornecem informações sobre o desempenho dos materiais na preparação de supercapacitores.

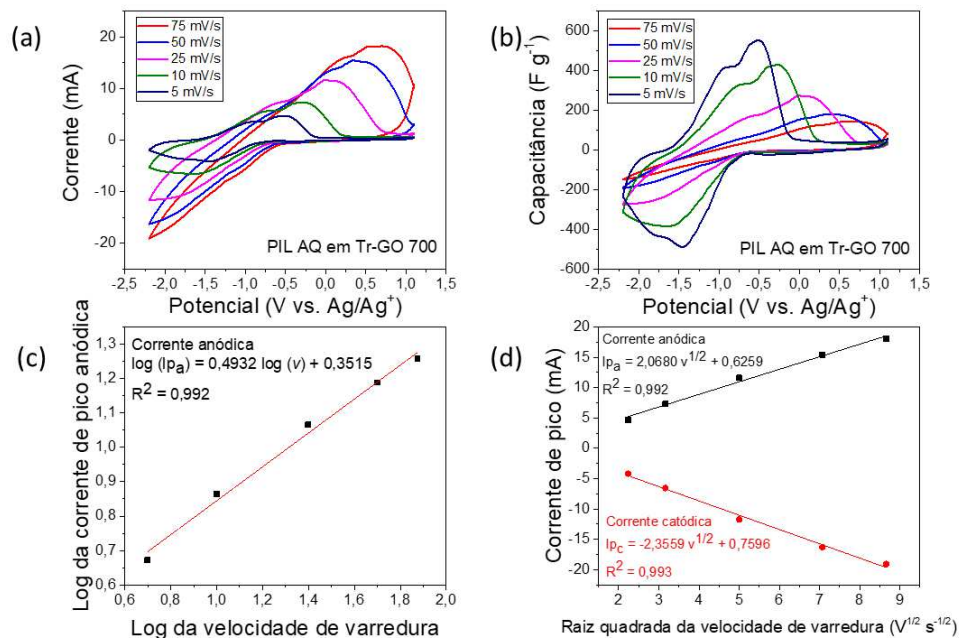
Os dois eletrólitos redox, PIL AQ e PIL TEMPO, foram caracterizados separadamente por voltametria cíclica, cronopotenciometria cíclica e ensaios de autodescarga, na configuração de três eletrodos, utilizando cada um dos três Tr-GOs (450, 700 e 950) como eletrodo de trabalho. Essas caracterizações eletroquímicas foram realizadas com o objetivo de se estudar cada um dos dois eletrólitos, para se conhecer suas propriedades eletroquímicas, para posteriormente aplicá-los na preparação de um supercapacitor birredox, utilizando-se para isso o Tr-GO que mostrar melhor desempenho. O termo supercapacitor birredox se refere ao supercapacitor construído com os dois eletrólitos PIL AQ + LI e PIL TEMPO + LI operando simultaneamente (e dois eletrodos simétricos do Tr-GO de melhor desempenho).

#### **5.3.1 Eletrólito composto de PIL AQ + LI BMPYRRO TFSI**

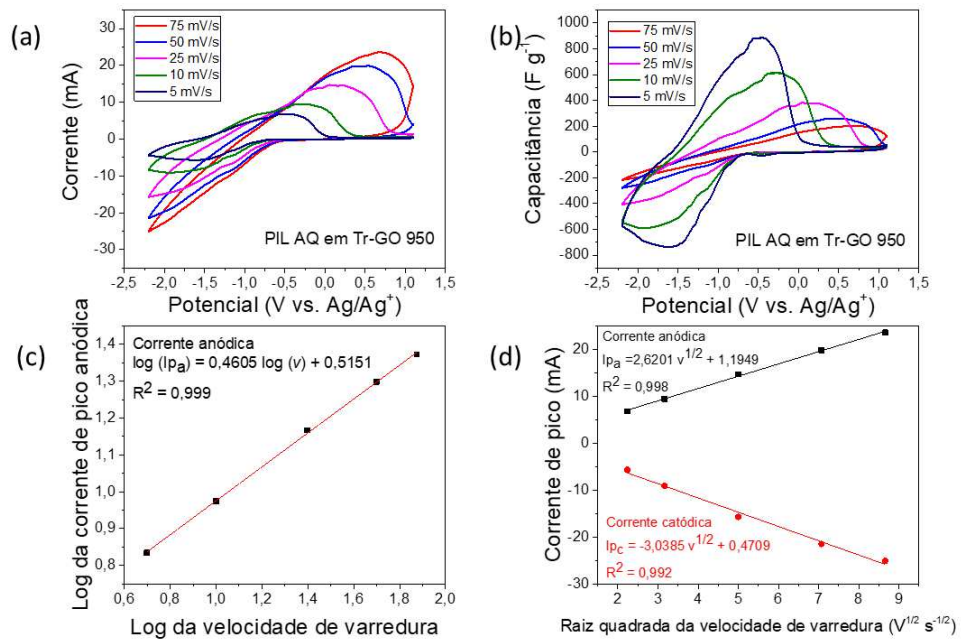
A técnica de voltametria cíclica envolve a aplicação de um potencial elétrico sobre o eletrodo de trabalho com a respectiva medida da corrente elétrica nele originada. É uma das mais importantes técnicas para o estudo de sistemas de armazenamento de energia, pois permite observar com clareza a ocorrência de processos redox nos materiais utilizados nesses sistemas, a partir dos desvios de linearidade das curvas. Sendo assim, é o primeiro ensaio usualmente empregado para verificar se os eletrólitos redox desenvolvidos apresentam o comportamento esperado. As figuras 5.11 (a), 5.12 (a) e 5.13 (a) mostram, respectivamente, as curvas de voltametria cíclica para os sistemas de PIL AQ com os eletrodos de Tr-GO 450, Tr-GO 700 e Tr-GO 950.



**Figura 5. 11.** Estudo do sistema de PIL AQ em Tr-GO 450: (a) curvas de voltametria cíclica, (b) curvas de voltametria cíclica normalizadas pelas massas, plotadas com relação à capacitância, (c) linearização do logaritmo das correntes de pico anódicas com relação ao logaritmo das velocidades de varredura dos voltamogramas e (d) linearização das correntes de pico anódicas e catódicas em relação à raiz quadrada das velocidades de varredura.



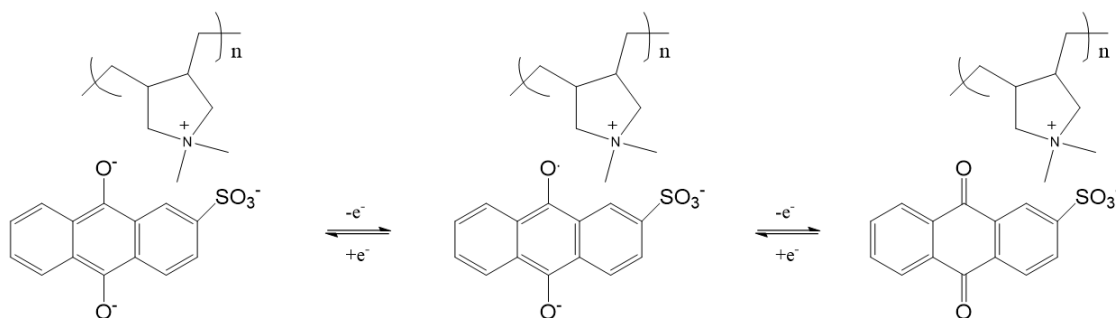
**Figura 5. 12.** Estudo do sistema de PIL AQ em Tr-GO 700: (a) curvas de voltametria cíclica, (b) curvas de voltametria cíclica normalizadas pelas massas, plotadas com relação à capacitância, (c) linearização do logaritmo das correntes de pico anódicas com relação ao logaritmo das velocidades de varredura dos voltamogramas e (d) linearização das correntes de pico anódicas e catódicas em relação à raiz quadrada das velocidades de varredura.



**Figura 5. 13.** Estudo do sistema de PIL AQ em Tr-GO 450: (a) curvas de voltametria cíclica, (b) curvas de voltametria cíclica normalizadas pelas massas, plotadas com relação à capacitância, (c) linearização do logaritmo das correntes de pico anódicas com relação ao logaritmo das velocidades de varredura dos voltamogramas e (d) linearização das correntes de pico anódicas e catódicas em relação à raiz quadrada das velocidades de varredura.

Os voltamogramas em três eletrodos mostram, para os três sistemas, um comportamento redox, caracterizado pelos picos de oxidação e redução, simultâneo à formação de dupla camada elétrica, caracterizada pelo formato retangular da curva, mais bem observado a baixas velocidades de varredura. A reversibilidade dos processos redox, associada à resistência do sistema e à efetividade da transferência dos elétrons pode ser avaliada por meio das intensidades das correntes de picos e pela separação entre os picos anódicos e catódicos<sup>127</sup>. Pode-se observar para os três sistemas que apesar das intensidades das correntes de picos anódicos e catódicos serem bastante semelhantes, a separação entre esses picos é alta, o que é um indicativo de reversibilidade limitada do sistema, principalmente pelas altas resistências, características do estado sólido. Sistemas altamente reversíveis normalmente apresentam a separação entre os picos anódico e catódico inferior a 28,5mV, para processos que envolvem a transferência de dois elétrons<sup>126,128</sup>. A separação observada para o eletrólito PIL AQ + LI BMPYRRO TFSI nos Tr-GOs 450, 700 e 950, na menor velocidade de varredura ( $5\text{mV s}^{-1}$ ) foi de 925mV, 940mV e 1178mV, respectivamente.

O processo redox da antraquinona ocorre por meio de uma reação de transferência de dois elétrons, conforme mostrado na figura 5.14 abaixo.



**Figura 5. 14.** Esquema do processo de transferência de elétrons da PIL AQ.

Essas transferências eletrônicas na AQ ocorrem, tipicamente, nos potenciais  $-0,89\text{V}$  e  $-1,25\text{V}$  versus  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , para um sistema eletroquímico de PIL AQ dissolvido no líquido iônico BMPYRRO TFSI, conforme relatado por Hernández, et al. 2017<sup>21,75,129</sup>. Devido às resistências mais altas dos sistemas sólidos, não foi possível definir com clareza cada um dos dois picos nos voltamogramas. Porém, o potencial formal, definido como o potencial médio entre os picos anódicos e catódicos, para cada um dos sistemas de PIL AQ foi  $-0,99\text{V}$  (eletrodo de Tr-GO 450),  $-0,96\text{V}$  (eletrodo de Tr-GO 700) e  $-1,04\text{V}$  (eletrodo de Tr-GO 950), na velocidade de varredura de  $10\text{mV s}^{-1}$ . Esses potenciais correspondem ao potencial médio onde ocorrem as trocas de elétrons na antraquinona e estão todos bastante próximos ao valor ideal para o sistema da antraquinona, que é  $-1,07\text{V}$  (intermediário entre os potenciais de transferências eletrônicas da AQ)<sup>75</sup>. Isso indica que a molécula de antraquinona que faz parte da estrutura do PIL AQ está ativa no eletrólito desenvolvido, corroborando mais uma vez que o processo que síntese deste polieletrólito ocorreu com sucesso.

As figuras 5.11 (b), 5.12 (b) e 5.13 (b) mostram os voltamogramas dos sistemas de PIL AQ normalizados pelas massas, isto é, expressos com a capacitância no eixo das ordenadas. Para os três diferentes Tr-GOs observa-se uma tendência, de que quanto menor a velocidade de varredura, maior a capacitância, conforme mostrado nas figuras em questão. Isso ocorre, pois no estado sólido, o processo de difusão dos íons pelo *bulk* do eletrólito e o processo de transferência de elétrons na interface eletrodo/eletrólito é cineticamente mais lento do que no estado líquido<sup>13,14,21</sup>. Desse modo, em menores velocidades de varredura as trocas de elétrons são favorecidas e as capacitâncias obtidas são maiores.

A partir da linearização do logaritmo das correntes de pico (nesse caso optou-se pelas anódicas, pois estavam mais bem definidas) com relação ao logaritmo das velocidades de varredura dos voltamogramas (figuras 5.11 (c), 5.12 (c) e 5.13 (c)) é possível determinar o mecanismo redox pelo qual o sistema opera<sup>127</sup>. Um mecanismo controlado puramente por

difusão possui coeficiente angular igual a 0,5, enquanto um sistema controlado puramente por adsorção tem coeficiente angular de 1,0<sup>127</sup>. Valores intermediários significam que os dois mecanismos se sobrepõem<sup>127</sup>. Os coeficientes angulares encontrados para os Tr-GOs 450, 700 e 950 foram, respectivamente, 0,41, 0,49 e 0,46, mostrando que todos os processos são controlados por difusão, já que todos os coeficientes angulares são mais próximos de 0,5.

Processos de difusão apresentam dependência linear entre as correntes de pico anódicas e catódicas em relação à raiz quadrada das velocidades de varredura. Este fato pode ser constatado para os sistemas preparados pelos três Tr-GOs e mostrados nas figuras 5.11 (d), 5.12 (d) e 5.13 (d). Observação semelhante também foi obtida por outros autores em trabalhos utilizando a antraquinona como aditivo redox de supercapacitores preparados com eletrólitos aquosos ou hidrogéis baseados em PVA<sup>127,129-132</sup>. Essa dependência linear da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura para processos eletroquímicos reversíveis de transferência de elétrons envolvendo espécies redox que difundem (mecanismo de difusão), vem da chamada equação de Randles-Sevcik (equação 5.1)<sup>128</sup>.

$$i_p = 0,446nFAC^0 \left( \frac{nFvD_0}{RT} \right)^{1/2} \quad (\text{equação 5.1})$$

Na qual  $i_p$  corresponde à corrente de pico,  $v$  à velocidade de varredura,  $n$  ao número de elétrons envolvidos no processo,  $F$  à constante de Faraday,  $A$  à área superficial do eletrodo,  $D_0$  ao coeficiente de difusão da espécie oxidada,  $C^0$  à concentração das espécies redox no bulk do eletrólito,  $R$  à constante universal dos gases e  $T$  à temperatura<sup>128</sup>.

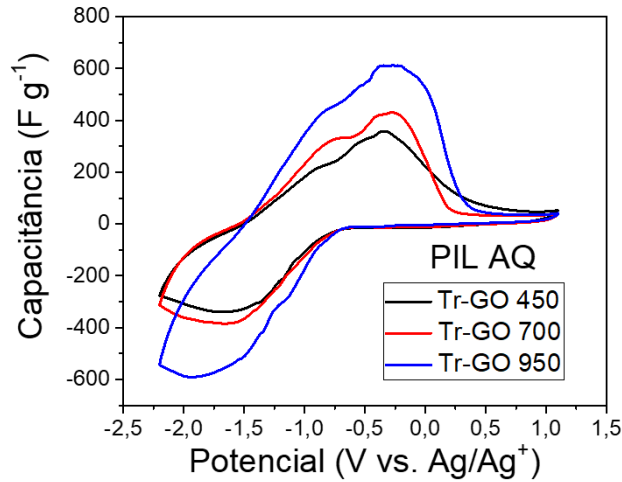
No caso de processos controlados por adsorção, a corrente de pico é determinada pela equação 5.2, que mostra que a corrente de pico varia linearmente com a velocidade de varredura<sup>128</sup>.

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} v A \Gamma^* \quad (\text{equação 5.2})$$

Na qual  $i_p$  corresponde à corrente de pico,  $v$  à velocidade de varredura,  $\Gamma^*$  à cobertura da superfície pelas espécies adsorvidas,  $n$  ao número de elétrons envolvidos no processo,  $F$  à constante de Faraday,  $A$  à área superficial do eletrodo,  $R$  à constante universal dos gases e  $T$  à temperatura<sup>128</sup>.

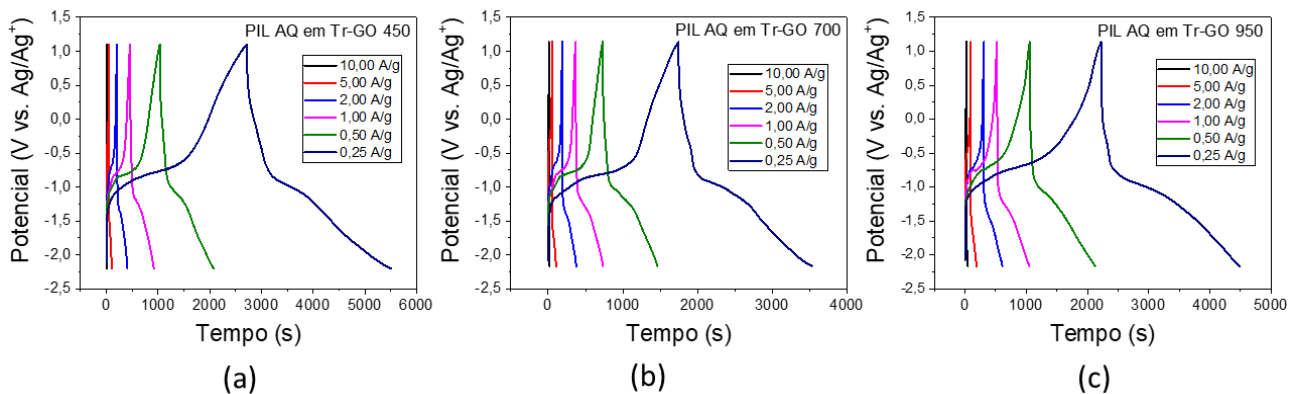
A figura 5.15 mostra a sobreposição dos voltamogramas plotados em função da capacitância dos sistemas de PIL AQ, para os três eletrodos de Tr-GO, na velocidade de varredura de 10mV s<sup>-1</sup>. Pela análise da figura é possível se fazer uma comparação direta da capacidade de transferência de elétrons das superfícies dos Tr-GOs. A amostra de Tr-GO 950

apresenta a maior capacidade de transferência de elétrons uma vez que ela é mais condutora e possui a maior área sob o gráfico de voltametria cíclica dentre os três Tr-GOs e, portanto, é a mais adequada para aplicação em supercapacitores redox.



**Figura 5. 15.** Sobreposição dos voltamogramas plotados em função da capacitância dos sistemas de PIL AQ, para os três eletrodos de Tr-GO, na velocidade de varredura de  $10\text{mV s}^{-1}$ .

Outra importante técnica eletroquímica empregada na caracterização do eletrólito de PIL AQ com relação aos três Tr-GOs foi a carga e descarga galvanostática. Na figura 5.16 observam-se as curvas de carga e descarga em diferentes densidades de corrente para os sistemas de PIL AQ nos eletrodos de Tr-GO 450, Tr-GO 700 e Tr-GO 950.



**Figura 5. 16.** Curvas de carga e descarga em densidades de corrente variando entre  $0,25$  e  $10,00\text{ A g}^{-1}$ , para os sistemas de PIL AQ, nos eletrodos de (a) Tr-GO 450, (b) Tr-GO 700 e (c) Tr-GO 950.

Todos os três sistemas apresentam o formato de curva semelhante a um triângulo, que nessa técnica representa a formação da dupla camada elétrica, com patamares em potenciais constantes, correspondentes aos potenciais formais característicos da antraquinona, observados também na voltametria cíclica, nos quais ocorrem os processos de oxidação e redução



faradaicos para acúmulo de carga<sup>21,75,129</sup>.

A carga e descarga galvanostática é uma técnica muito importante, pois permite o cálculo da capacitância para um sistema de três eletrodos, um parâmetro importante para se mensurar o acúmulo de cargas por um determinado par de eletrodo/eletrólito. Neste tipo de sistema o material a ser estudado está disposto em apenas um eletrodo, chamado de eletrodo de trabalho. Propriedades como densidade de energia e potência só são calculadas em células completas (em que os dois eletrodos são compostos pelo material estudado), pois são parâmetros que só fazem sentido de serem expressos para um dispositivo real, ou seja, para uma célula completa. A configuração em três eletrodos é importante para se conhecer de forma mais aprofundada o comportamento eletroquímico dos materiais antes de sua aplicação num dispositivo real, sendo, dessa forma, uma importante ferramenta investigativa.

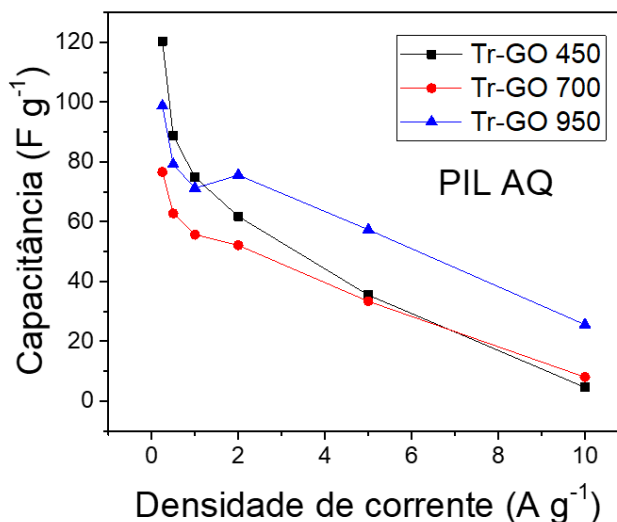
As curvas de carga e descarga exibidas na figura 5.16 (a), (b) e (c) permitem também inferir, a partir dos tempos de descarga, a quantidade de carga armazenada pelos sistemas construídos com o eletrólito de PIL AQ + LI. Quanto maior o tempo de descarga dos dispositivos, e conseqüentemente a área sob as curvas de descarga, maior é a capacitância. Além disso, nota-se que os tempos de carga e descarga aumentam com a diminuição da densidade de corrente para os três sistemas.

A partir das curvas de carga e descarga de cada um dos sistemas de PIL AQ foram calculados os valores de capacitância em três eletrodos para os sistemas preparados com os três Tr-GOs nas várias densidades de corrente analisadas. Esses valores são mostrados na tabela 5.5.

**Tabela 5. 5.** Capacitâncias em três eletrodos para as células de PIL AQ em Tr-GO 450, Tr-GO 700 e Tr-GO 950.

<b>PIL AQ</b>	<b>Tr-GO 450</b>	<b>Tr-GO 700</b>	<b>Tr-GO 950</b>
<b>Densidade de corrente (A g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Capacitância (F g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Capacitância (F g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Capacitância (F g<sup>-1</sup>)</b>
0,25	120,4	76,6	98,8
0,50	88,8	62,8	79,2
1,00	74,9	55,7	71,2
2,00	61,8	52,1	75,6
5,00	35,5	33,4	57,3
10,00	4,6	8,0	25,6

A partir dos dados da tabela acima foi plotado o gráfico de *rate capability* (figura 5.17) dos três dispositivos, que mostra a variação da capacitância com relação às densidades de corrente analisadas.



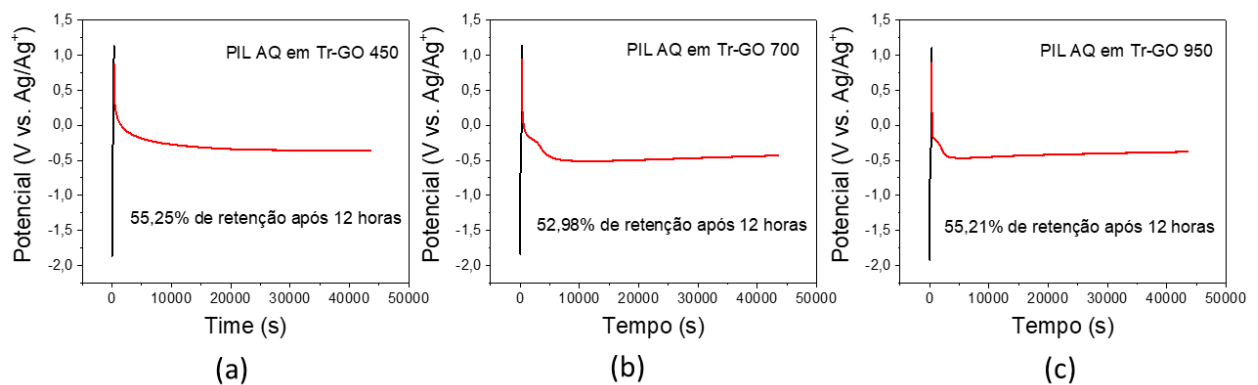
**Figura 5. 17.** Gráfico de *rate capability* dos dispositivos preparados com o eletrólito de PIL AQ e eletrodos de Tr-GO 450, 700 e 950.

A partir do gráfico pode-se observar que o Tr-GO 450 apresentou maiores valores de capacitância do que os outros dois materiais em baixas densidades de corrente, provavelmente por seu maior teor de grupos funcionais, que podem contribuir para processos de pseudocapacitância e interagir de forma mais significativa com as moléculas redox, principalmente a baixas densidades de corrente<sup>133</sup>. Entretanto, o dispositivo preparado com esse material tem a maior perda de capacitância a altas densidades de corrente, provavelmente devido à sua menor condutividade.

O Tr-GO 950 foi o material de eletrodo que mostrou a melhor *rate capability*, mantendo 25,9% da capacitância obtida a 0,25 A g<sup>-1</sup> quando caracterizado a 10,00 A g<sup>-1</sup>. Na mesma faixa de densidade de corrente, o Tr-GO 700 manteve 10,5% de sua capacitância e o Tr-GO 450 apenas 3,8%. De fato, o intervalo 0,25 a 10,00 A g<sup>-1</sup> é bastante extenso. Densidades de corrente da ordem de 5,00 A g<sup>-1</sup> já são altas para sistemas sólidos, especialmente com comportamento redox. Na faixa de 0,25 a 2,00 A g<sup>-1</sup>, há manutenção de 51,3, 68,0 e 76,5% da capacitância para as células preparadas com os Tr-GO 450, Tr-GO 700 e Tr-GO 950, respectivamente. Isso confirma mais uma vez a escolha do Tr-GO 950 como melhor material de eletrodo para a construção do supercapacitor.

Outra técnica também utilizada para a caracterização dos sistemas preparados foi a

autodescarga. Esta técnica permite avaliar o desempenho do dispositivo em circuito aberto durante um período de tempo determinado, de modo a simular sua performance em aplicações práticas. Nelas, ele deve se manter carregado pelo máximo de tempo possível em circuito aberto para fornecer a carga armazenada, quando demandada. Conforme mostrado na figura 5.18, as curvas de autodescarga para os dispositivos preparados com os Tr-GOs 450, 700 e 950 não tiveram diferenças apreciáveis entre si quanto à manutenção da carga em circuito aberto após 12 horas, mostrando dessa forma, que o eletrodo não teve muita influência sobre essa propriedade<sup>21</sup>. A manutenção de aproximadamente 55% da carga para o Tr-GO 950, confirma novamente, esse material como adequado para a preparação de supercapacitores.

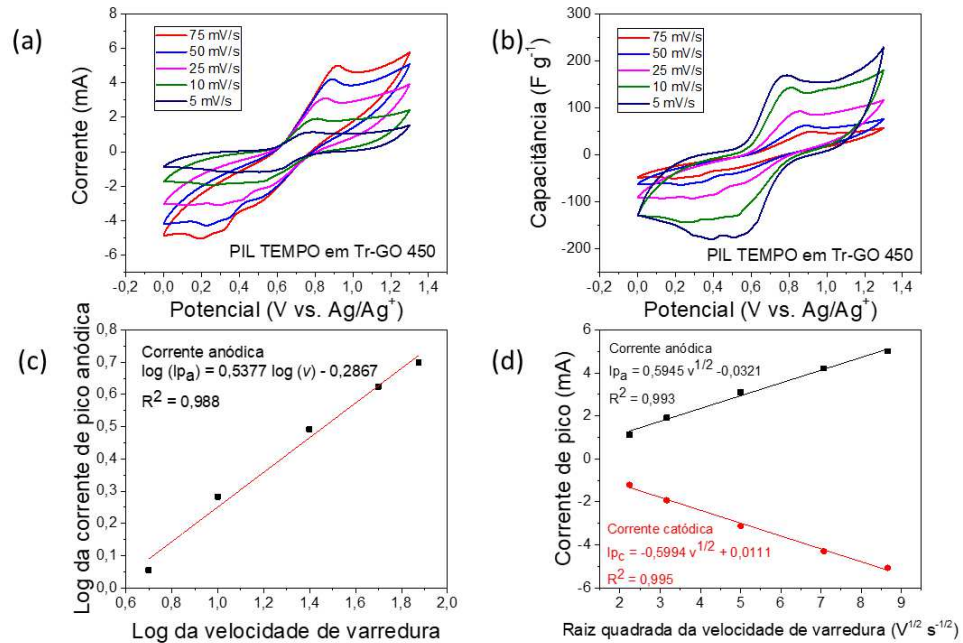


**Figura 5. 18.** Curvas de carga a  $1,00 \text{ A g}^{-1}$  (em preto) e de autodescarga (em vermelho) para os dispositivos preparados com o eletrólito de PIL AQ e os eletrodos de (a) Tr-GO 450, (b) Tr-GO 700 e (c) Tr-GO 950.

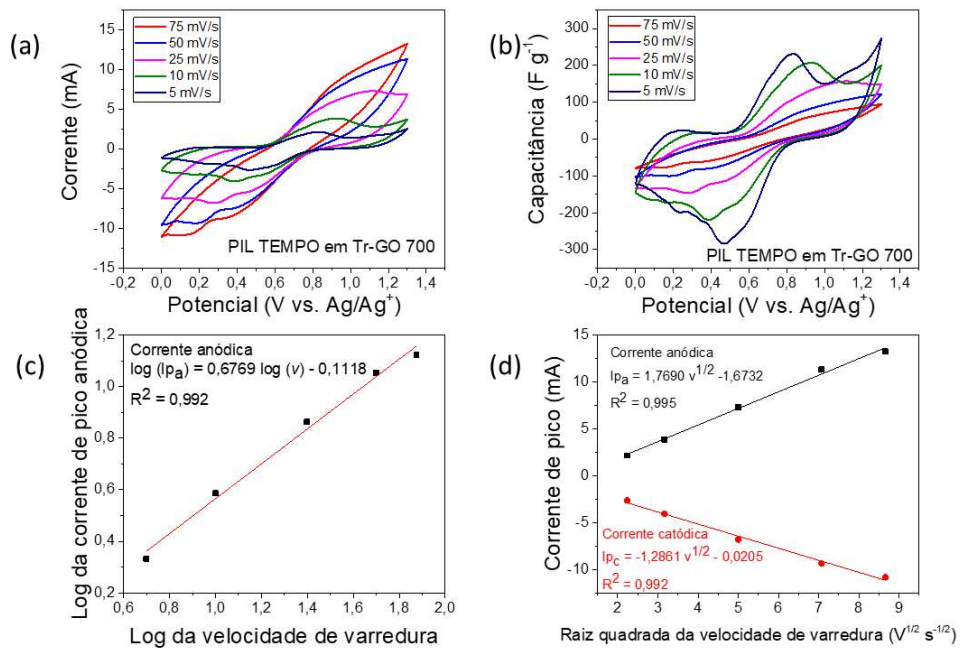
### 5.3.2 Eletrólito de PIL TEMPO + LI BMPYRRO TFSI

Os ensaios realizados para os sistemas de PIL AQ foram igualmente executados para os sistemas de PIL TEMPO. Tal procedimento foi realizado para se conhecer as propriedades do eletrólito de PIL TEMPO frente aos mesmos materiais de carbono (Tr-GO 450, Tr-GO 700 e Tr-GO 950) analisados com o eletrólito de PIL AQ.

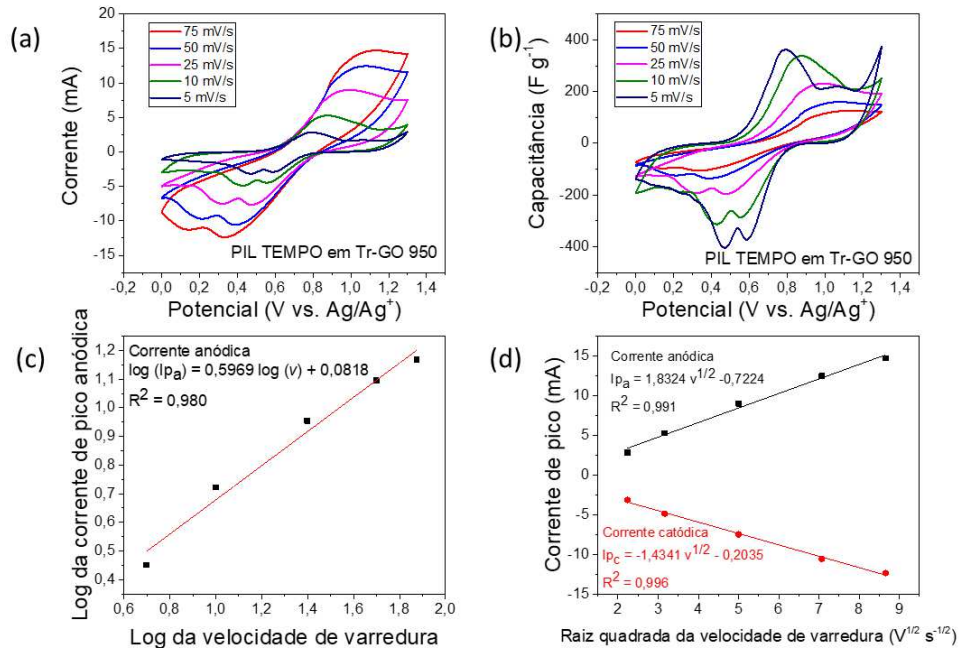
Os primeiros ensaios realizados foram as voltametrias cíclicas. As figuras 5.19 (a), 5.20 (a) e 5.21 (a) mostram os voltamogramas para os Tr-GO 450, Tr-GO 700 e Tr-GO 950, respectivamente.



**Figura 5. 19.** Estudo do sistema de PIL TEMPO em Tr-GO 450: (a) curvas de voltametria cíclica, (b) curvas de voltametria cíclica normalizadas pelas massas, plotadas com relação à capacitância, (c) linearização do logaritmo das correntes de pico anódicas com relação ao logaritmo das velocidades de varredura dos voltamogramas e (d) linearização das correntes de pico anódicas e catódicas em relação à raiz quadrada das velocidades de varredura.



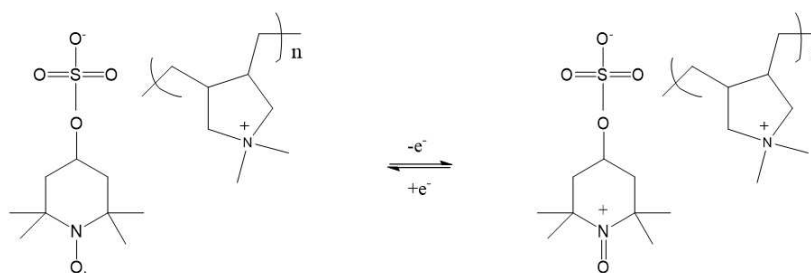
**Figura 5. 20.** Estudo do sistema de PIL TEMPO em Tr-GO 700: (a) curvas de voltametria cíclica, (b) curvas de voltametria cíclica normalizadas pelas massas, plotadas com relação à capacitância, (c) linearização do logaritmo das correntes de pico anódicas com relação ao logaritmo das velocidades de varredura dos voltamogramas e (d) linearização das correntes de pico anódicas e catódicas em relação à raiz quadrada das velocidades de varredura.



**Figura 5. 21.** Estudo do sistema de PIL TEMPO em Tr-GO 950: (a) curvas de voltametria cíclica, (b) curvas de voltametria cíclica normalizadas pelas massas, plotadas com relação à capacitância, (c) linearização do logaritmo das correntes de pico anódicas com relação ao logaritmo das velocidades de varredura dos voltamogramas e (d) linearização das correntes de pico anódicas e catódicas em relação à raiz quadrada das velocidades de varredura.

Pela análise das figuras, pode-se observar para os sistemas de PIL TEMPO um perfil híbrido de armazenamento de energia, em que são observados picos redox (armazenamento por processos faradaicos) e um perfil de caixa a baixas correntes (armazenamento por dupla camada elétrica). As intensidades das correntes de pico anódicas e catódicas para os três sistemas foram bastante próximas, mas novamente, por se tratar de um dispositivo no estado sólido, as separações entre os picos foram todas maiores do que 57mV, ideal para sistemas de alta reversibilidade cujo processo de transferência de elétrons envolve apenas um elétron<sup>126–128</sup>. O sistema com eletrodo de Tr-GO 450 teve separação de 400mV, o de Tr-GO 700 de 366mV e o de Tr-GO 950 de 323mV, todos os valores para as curvas de 5mVs<sup>-1</sup>. As separações de correntes de picos foram menores para os sistemas de PIL TEMPO quando comparados ao PIL AQ, dado sua maior condutividade e mobilidade iônica.

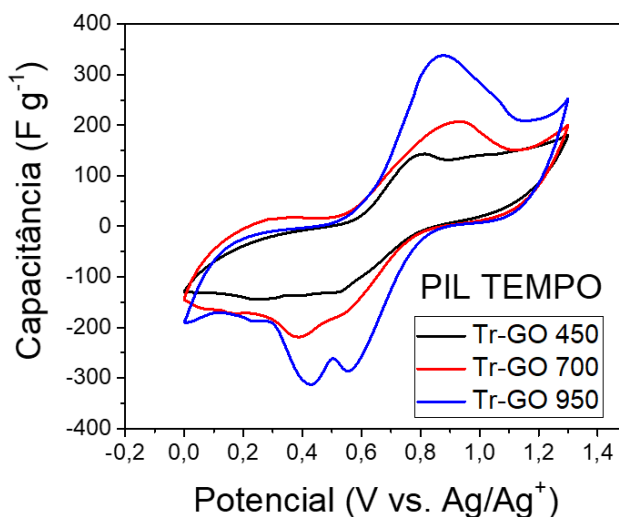
O processo redox do PIL TEMPO ocorre por meio da troca de um elétron, no potencial de +0,70V versus Ag/Ag<sup>+</sup><sup>21,75</sup>, conforme mostrado na figura 5.22.



**Figura 5. 22.** Esquema do processo de transferência de elétron do PIL TEMPO.

Os potenciais formais dos sistemas com eletrodos de Tr-GO 450, Tr-GO 700 e Tr-GO 950 foram, respectivamente, +0,59V, +0,65V e +0,63V. Esses valores, bastante próximos do ideal para o PIL TEMPO, mostram que a molécula de TEMPO foi efetivamente incorporada na estrutura do PIL e é eletroquimicamente ativa no eletrólito desenvolvido, corroborando mais uma vez que o processo de síntese desse polieletrólito ocorreu com sucesso.

As figuras 5.19 (b), 5.20 (b) e 5.21 (b) mostram os voltamogramas normalizados pelas massas dos eletrodos e plotados em função da capacitância para os Tr-GOs 450, 700 e 950, respectivamente. As curvas a baixas velocidades de varredura, que favorecem cineticamente a difusão lenta dos íons e troca de elétrons na interface eletrodo/eletrólito, tiveram as maiores capacitâncias. Na figura 5.23, nota-se que o Tr-GO 950 novamente apresentou a maior capacitância comparado aos outros Tr-GOs, exibindo a maior capacidade de troca de elétrons também para o eletrólito de PIL TEMPO.

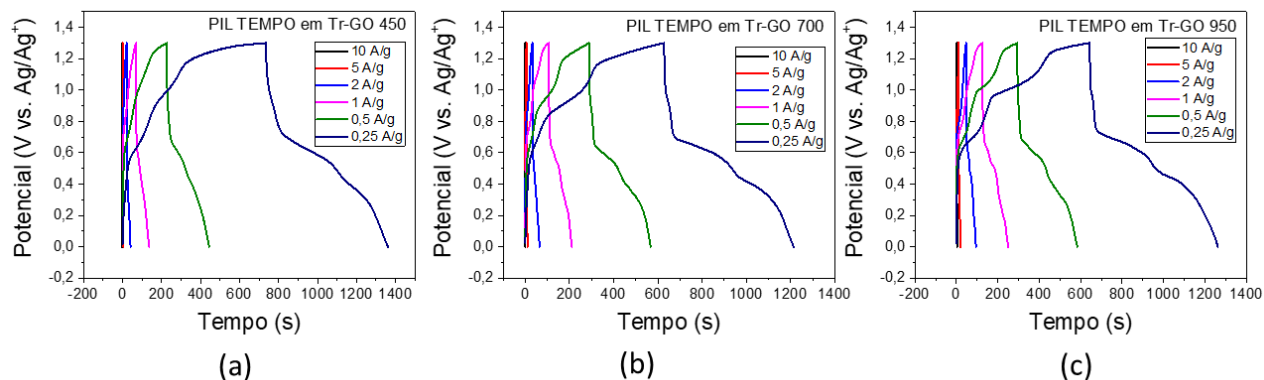


**Figura 5. 23.** Sobreposição dos voltamogramas plotados em função da capacitância dos sistemas de PIL AQ, para os três eletrodos de Tr-GO, na velocidade de varredura de 10mV s<sup>-1</sup>.

As linearizações dos logaritmos das correntes de pico anódicas com relação aos logaritmos das velocidades de varreduras nas voltametrias (figuras 5.19 (c), 5.20 (c) e 5.21 (c))

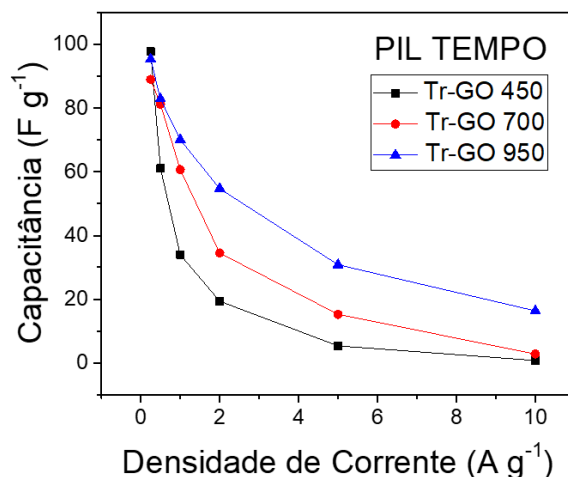
mostraram coeficientes angulares de 0,54, 0,68 e 0,60 para os eletrodos de Tr-GO 450, Tr-GO 700 e Tr-GO 950, respectivamente. Esses valores são intermediários entre 0,5 e 1,0, que são considerados valores para a classificação dos processos como de difusão perfeito e adsorção perfeito, respectivamente. O resultado encontrado também mostra que, no caso do PIL TEMPO, há uma pequena contribuição de processo de adsorção. Porém, o principal mecanismo de armazenamento de energia ainda é a difusão para o PIL TEMPO, conforme reportado por outros autores<sup>79,80,134</sup>. Tal resultado também foi confirmado com os dados obtidos nas figuras 5.19 (d), 5.20 (d) e 5.21 (d), que mostram a correspondência linear entre as correntes de pico anódicas e catódicas com relação à raiz quadrada das velocidades de varredura nas voltametrias cíclicas para os Tr-GOs 450, 700 e 950, respectivamente.

A figura 5.24 mostra as curvas de carga e descarga galvanostática para os sistemas de PIL TEMPO, que novamente mostra o perfil de armazenamento por dupla camada elétrica (forma triangular) em concomitância com os patamares na carga e na descarga correspondentes ao potencial formal no qual ocorre a reação redox da molécula de TEMPO (+0,59V, +0,65V e +0,63V para os sistemas com eletrodos de Tr-GO 450, Tr-GO 700 e Tr-GO 950, respectivamente), capaz de armazenar energia por mecanismo faradaico<sup>21,129</sup>.



**Figura 5. 24.** Curvas de carga e descarga em densidades de corrente variando entre 0,25 e 10,00 A g<sup>-1</sup>, para os sistemas de PIL TEMPO, nos eletrodos de (a) Tr-GO 450, (b) Tr-GO 700 e (c) Tr-GO 950.

A partir das curvas da figura 5.24 foram também calculadas as capacitâncias para os três sistemas de PIL TEMPO, e plotado o gráfico de *rate capability*, mostrado na figura 5.25.



**Figura 5. 25.** Gráfico de rate capability dos dispositivos preparados com o eletrólito de PIL TEMPO e eletrodos de Tr-GO 450, 700 e 950.

Para o PIL TEMPO, o Tr-GO 450 apresentou valor ligeiramente maior de capacitância do que os outros Tr-GOs apenas na menor densidade de corrente, possivelmente pelos grupos funcionais mais numerosos, conforme já discutido para o sistema PIL AQ. Assim como nos sistemas de PIL AQ, o PIL TEMPO em Tr-GO 950 também apresentou a maior retenção de capacitância com a variação das densidades de corrente entre 0,25 A g<sup>-1</sup> e 10,00 A g<sup>-1</sup>. O Tr-GO 950 reteve 17,1% da capacitância, enquanto o Tr-GO 700 e o Tr-GO 450 mantiveram, respectivamente, 3,1% e 0,7% de suas capacitâncias. Como discutido anteriormente, na faixa de 0,25 A g<sup>-1</sup> a 2,00 A g<sup>-1</sup>, foram observadas retenções de capacitância de 19,7, 38,8 e 57,3% para as células preparadas com o Tr-GO 450, Tr-GO 700 e Tr-GO 950, respectivamente. Portanto, o Tr-GO 950 foi também o material escolhido para ser eletrodo de supercapacitor com o eletrólito de PIL TEMPO, em concordância com os resultados obtidos das outras técnicas de caracterização. Os valores exatos de capacitância em três eletrodos para os sistemas de PIL TEMPO estão exibidos na tabela 5.6.

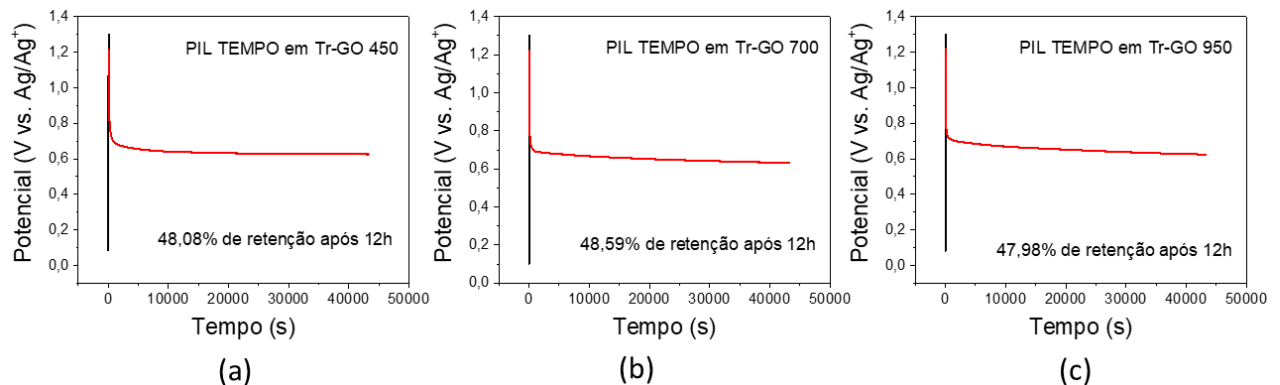
**Tabela 5. 6.** Capacitâncias em três eletrodos para as células de PIL AQ em Tr-GO 450, Tr-GO 700 e Tr-GO 950.

PIL TEMPO	Tr-GO 450	Tr-GO 700	Tr-GO 950
Densidade de corrente (A g <sup>-1</sup> )	Capacitância (F g <sup>-1</sup> )	Capacitância (F g <sup>-1</sup> )	Capacitância (F g <sup>-1</sup> )
0,25	97,9	89,0	95,4
0,50	61,1	81,2	82,9



1,00	34,0	60,7	70,1
2,00	19,3	34,5	54,7
5,00	5,3	15,2	30,8
10,00	0,7	2,8	16,3

A figura 5.26 mostra as curvas de autodescarga para os sistemas de PIL TEMPO. Entre os três Tr-GOs não houve diferença apreciável na manutenção da capacitância após os sistemas ficarem 12 horas sob condição de circuito aberto. Um valor de aproximadamente 48% foi obtido para o sistema preparado com Tr-GO 950, que é um valor bastante satisfatório<sup>40</sup> mostrando novamente que este material é adequado para a preparação dos supercapacitores.



**Figura 5. 26.** Curvas de carga a  $1,00 \text{ A g}^{-1}$  (em preto) e de autodescarga (em vermelho) para os dispositivos preparados com o eletrólito de PIL TEMPO e os eletrodos de (a) Tr-GO 450, (b) Tr-GO 700 e (c) Tr-GO 950.

#### 5.4 SUPERCAPACITOR BIRREDOX DE PIL AQ E PIL TEMPO EM Tr-GO 950

Os eletrólitos poliméricos géis de PIL AQ e PIL TEMPO foram utilizados como anólito (no eletrodo negativo) e católito (no eletrodo positivo), respectivamente, para a preparação de supercapacitores birredox, empregando-se o Tr-GO 950 como material de eletrodo, dadas suas melhores propriedades texturais, morfológicas e principalmente eletroquímicas. Para a reparação de células assimétricas, otimizadas e com bom desempenho eletroquímico é importante conhecer as propriedades de cada interface eletrodo/eletrólito, como discutido no item 5.3.

Nos últimos anos, diversas estratégias foram propostas na tentativa de melhorar a densidade de energia de supercapacitores, sem comprometimento de suas outras propriedades. Dentre essas estratégias, nosso grupo propôs a utilização de dois eletrólitos líquidos distintos (um aquoso e outro líquido iônico) em um mesmo dispositivo, de modo a se obter o melhor

desempenho de cada par eletrodo/eletrólito<sup>39</sup>. Nesse trabalho, publicado em 2017, Ortega et al. propuseram a preparação de supercapacitores bilíquidos, onde na semi-célula anódica foi utilizado um eletrólito aquoso como aditivo baseado no par redox  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ , com o objetivo de aumentar a densidade de energia e capacitância através de transferências de elétrons por meio de reações redox, e na semi-célula catódica o líquido iônico nitrato de etil amônio, para manter uma alta janela de estabilidade eletroquímica, proporcionando também aumento na densidade de energia ( $E = CV^2/2$ )<sup>39</sup>. O sistema preparado por Ortega et al. apresentou densidade de energia de  $15\text{W h kg}^{-1}$  e lançou as bases para a evolução de supercapacitores em diferentes configurações que trouxessem melhorias ainda maiores das propriedades eletroquímicas dos sistemas.

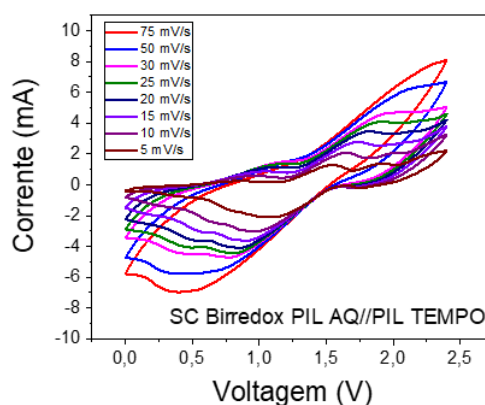
A preparação de supercapacitores e outros dispositivos de armazenamento de energia como baterias de fluxo redox com a utilização de eletrólitos contendo duas moléculas redox (eletrólito birredox, termo cunhado na literatura), também despontou como uma forma de melhoria da densidade de energia e capacitância de supercapacitores<sup>21,79,135</sup>. Para se utilizar esse tipo de estratégia no aumento da densidade de energia, é importante que os potenciais redox das moléculas ativas usadas em conjunto na célula (também chamada de tensão nominal) sejam o mais distantes possível<sup>21,79</sup>. Quanto maior for essa separação nos valores dos potenciais, maior será a voltagem atingida pela célula. Por isso, neste trabalho, as moléculas de antraquinona e TEMPO foram convenientemente escolhidas, uma vez que elas apresentam uma diferença dos potenciais redox formais de quase 2,0V, permitindo, assim, aumentar o potencial de trabalho das células preparadas e por consequência obter maiores valores de densidades de energia<sup>21,79</sup>. Aliado ao potencial formal das duas moléculas, a possibilidade de obtenção de eletrólitos sólidos do tipo poli(líquido iônico)/líquido iônico também foi um fator determinante para a escolha dessa moléculas.

Uma das principais dificuldades para desenvolvimento de dispositivos contendo eletrólitos birredox, conforme abordado por Tian et al., em 2016, é a de se encontrar duas espécies que sejam compatíveis em um único eletrólito, com separação de potenciais redox adequada<sup>131</sup>. Além disso, as interfaces de sistemas bielectrólitos contendo anólito e católito com espécies ativas diferentes em cada um deles são especialmente importantes<sup>39</sup>. Além das interfaces entre eletrodo e eletrólito, comuns a todos os supercapacitores, a interface entre os eletrólitos influencia diretamente na resistência do dispositivo e consequentemente, nas suas demais propriedades eletroquímicas<sup>39</sup>. Assim, é comum o uso de membranas íon-seletivas, como por exemplo o Nafion, em sistemas bielectrólitos, para impedir o fenômeno de difusão

cruzada das espécies redox entre as semi-células. Uma desvantagem associada ao uso dessas membranas é o seu alto custo<sup>136</sup>. Desse modo, a utilização de eletrólitos sólidos contendo moléculas redox é extremamente vantajoso, visto que isso pode proporcionar uma diminuição da difusão cruzada no dispositivo e conseqüentemente a autodescarga, sem a necessidade de utilização das membranas separadoras.

Neste trabalho, os eletrólitos poliméricos géis tiveram sua composição otimizada empiricamente, sendo composta de 70% de líquido iônico (BMPYRRO TFSI) e 30% dos poli(líquidos iônicos) (PIL AQ e PIL TEMPO). Um separador de fibra de vidro embebido de líquido iônico foi utilizado entre as duas camadas de eletrólitos para evitar a permeabilidade de um eletrólito no outro, visto que ambos tinham uma consistência parecida com um gel, devido ao alto teor de líquido iônico nestes eletrólitos. Essa membrana não produziu aumento significativo de resistência no dispositivo, sendo assim, um componente bastante útil na montagem dos supercapacitores.

O primeiro ensaio realizado nos supercapacitores foi a voltametria cíclica, mostrada na figura 5.27.



**Figura 5. 27** Voltametria cíclica do supercapacitor de PIL AQ e PIL TEMPO em Tr-GO 950.

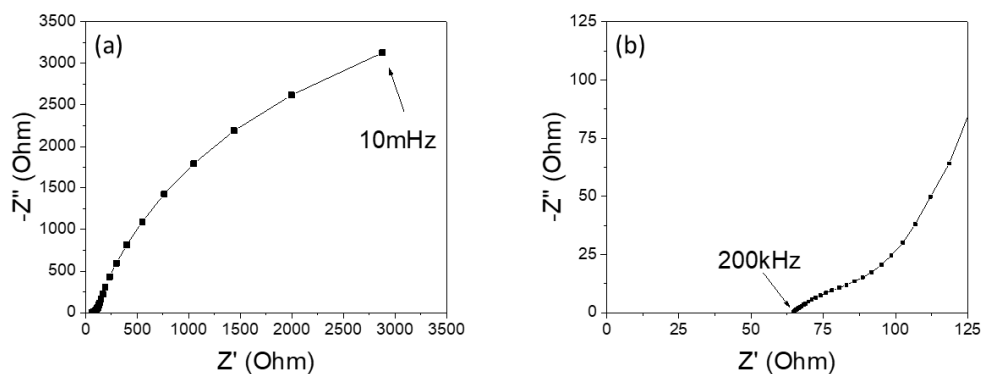
Os voltamogramas obtidos entre 5 e 75mV s<sup>-1</sup> mostraram o comportamento híbrido notado nas medidas em três eletrodos, caracterizado pelo formato retangular, típico de dupla camada elétrica, e pelas correntes de pico anódicas e catódicas, características dos processos de oxidação e redução das moléculas redox, respectivamente. Com o aumento das velocidades de varreduras há uma maior separação dos picos, bem como inclinação dos voltamogramas, que representam um sistema quase-reversível e aumento de resistência no dispositivo. Isso está associado ao processo de difusão cineticamente lento que ocorre no sistema, favorecido a baixas

velocidades de varredura<sup>21,79</sup>.

O eletrodo utilizado na preparação do supercapacitor apresenta morfologia aberta que possibilita um fácil acesso às espécies do eletrólito<sup>21</sup>. Além disso, a presença de solventes nos eletrólitos líquidos limita a densidade de espécies redox. Por isso, o estado sólido apresenta a vantagem de fornecer alta densidade de espécies redox, que gera, conseqüentemente, altos valores de densidade de energia<sup>79</sup>.

Nos voltamogramas de supercapacitores, as voltagens nas quais aparecem as correntes de pico, características dos processos redox, correspondem à combinação dos processos redox que ocorrem em cada uma das semi-células (anódica e catódica). Ou seja, na medida de voltametria cíclica de supercapacitores não é possível a obtenção direta dos potenciais redox característicos das moléculas redox, como foi feito na medida de três eletrodos.

A figura 5.28 mostra o diagrama de Nyquist para o supercapacitor birredox.



**Figura 5. 28.** (a) Diagrama de Nyquist para o supercapacitor birredox de PIL AQ e PIL TEMPO em Tr-GO 950 e (b) ampliação do diagrama para altas frequências.

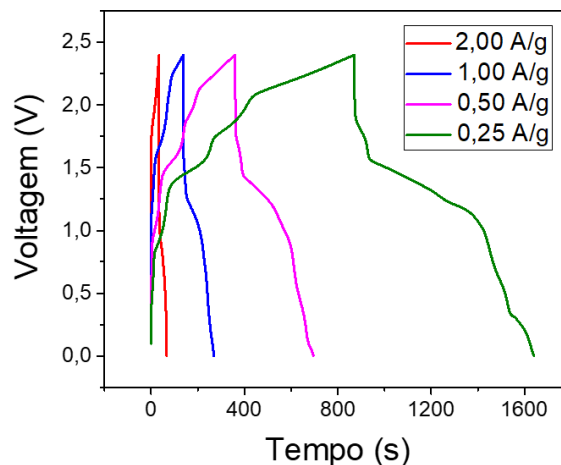
A partir do espectro de impedância eletroquímica foi extraído o valor de resistência de contato da célula, de  $64,83\Omega$ , que é um valor esperado para um supercapacitor no estado sólido<sup>26,34,55</sup>. Isso mostra que mesmo com a adição das moléculas redox, a resistência do supercapacitor não foi afetada consideravelmente em relação a outros dispositivos sólidos relatados na literatura baseados no mecanismo de armazenamento via dupla camada elétrica.

Outro ponto importante é o formato observado do diagrama de Nyquist, que é característico de supercapacitores, com alguns desvios da idealidade causados pela heterogeneidade da superfície dos eletrodos e pelo fato de os eletrólitos apresentarem atividade redox, o que gera novos fenômenos capacitivos e resistivos diferentes dos associados à formação da dupla camada elétrica<sup>32</sup>. Na primeira região, de altas frequências, há o início da formação de um semicírculo, que corresponde à região dominada por elementos resistivos do SC.

Em regiões de frequências intermediárias do diagrama, observa-se uma reta com inclinação próxima de  $45^\circ$  em relação ao eixo real denominada de impedância de Warburg, relacionada a fenômenos de transporte de massa (difusão) de espécies eletroativas. Nessa região há o carregamento não sincronizado no dispositivo, pois há uma distribuição entre eventos resistivos e capacitivos e muitos dos eventos moleculares que ocorrem nos poros dos eletrodos passam a ter o tempo de relaxação compatível com a dada frequência, mas estes eventos ainda não são ressonantes para a maior fração de poros<sup>32</sup>.

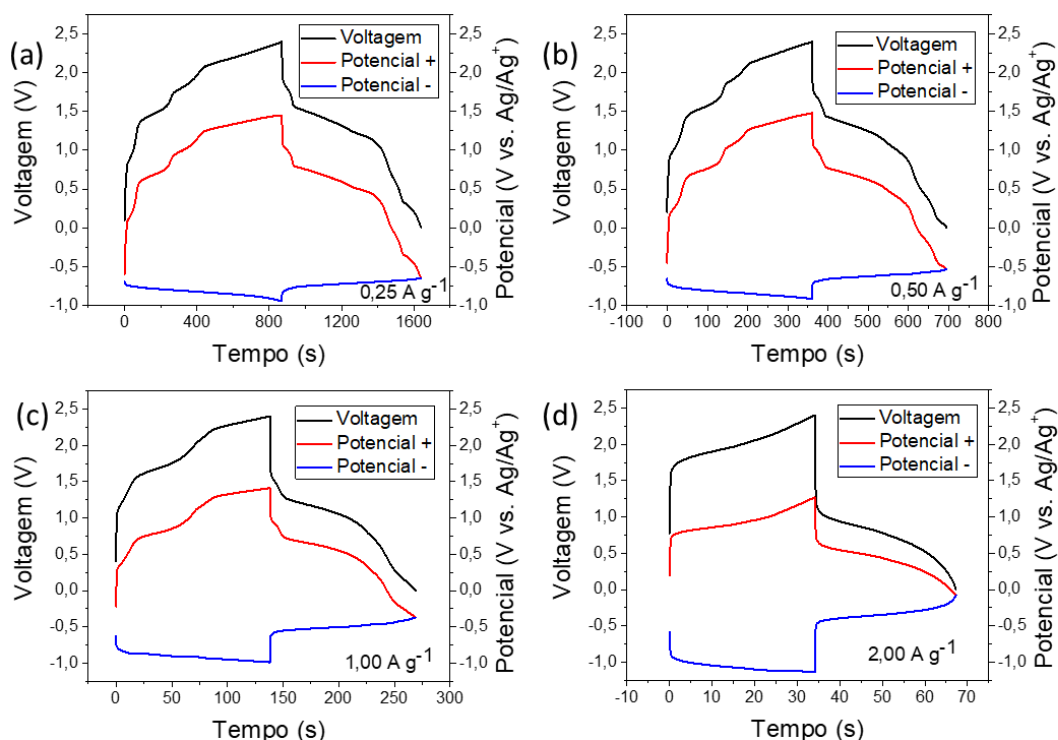
Nas regiões de baixa frequência, também denominada região capacitiva, o SC manifesta sua capacidade de acúmulo de carga. O ângulo entre a linha vertical do diagrama e o eixo real é menor do que  $90^\circ$ , devido aos fenômenos explicitados anteriormente, principalmente aqueles relacionados aos processos redox do eletrólito e a heterogeneidade dos eletrodos<sup>32</sup>.

A figura 5.29 mostra as curvas de carga e descarga galvanostática em 2 eletrodos para o supercapacitor birredox, nas densidades de corrente de 2,00, 1,00 0,50 e 0,25A $g^{-1}$ .



**Figura 5. 29.** Curvas de carga e descarga galvanostática em 2 eletrodos para o supercapacitor de PIL AQ e PIL TEMPO em Tr-GO 950 nas densidades de corrente variando entre 0,25A  $g^{-1}$  e 2,00A  $g^{-1}$ .

As curvas mostram patamares, relacionados aos processos redox ocorrendo em ambos os eletrodos, nas mesmas voltagens em que aparecem os picos redox nas voltametrias da célula completa (supercapacitor). Os potenciais dos eletrodos positivo e negativo foram medidos simultaneamente à voltagem da célula, nas quatro densidades de corrente, como pode ser observado na figura 5.30 (a-d). Na medida em que se aumenta a densidade de corrente, observa-se um aumento do potencial de circuito aberto (OCP), a diferença de potencial entre os eletrodos positivo e negativo quando a célula é montada, sem aplicação de nenhuma perturbação, e dos potenciais de eletrodo quando a célula está a 0V. Simultaneamente, a janela do eletrodo negativo aumenta enquanto a do positivo diminui, com o aumento das densidades de corrente.



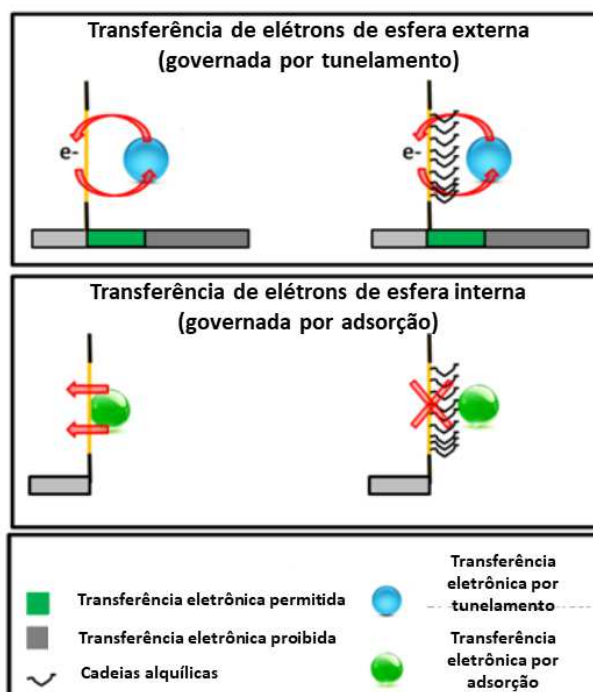
**Figura 5. 30.** Curvas de carga e descarga galvanostática em 2,3 eletrodos para o supercapacitor de PIL AQ e PIL TEMPO em Tr-GO 950 nas densidades de corrente de (a)  $0,25 \text{ A g}^{-1}$ , (b)  $0,50 \text{ A g}^{-1}$ , (c)  $1,00 \text{ A g}^{-1}$  e (d)  $2,00 \text{ A g}^{-1}$ .

O OCP depende da combinação das semi-células, compostas por eletrodo e eletrólito, de modo que as capacitâncias de cada eletrodo irão influenciar em seu valor. Quando o supercapacitor está carregado, é mantida a eletroneutralidade e a equivalência de cargas entre os dois eletrodos. Nessa condição, vale a expressão  $q_+ = q_-$ , ou seja, as cargas ( $q$ ) acumulada nas semi-células negativa e positiva devem ser idênticas. A carga  $q$  pode ser reescrita como  $q_i = m_i \Delta E_i C_i$ , em que  $m$  é a massa,  $\Delta E$  o potencial do eletrodo e  $C$  a capacitância. O índice  $i$  representa cada semi-célula, podendo ser  $+$ , para a positiva, ou  $-$ , para a negativa<sup>17</sup>.

Para o SC birredox construído no presente trabalho, as massas dos eletrodos positivo e negativo são iguais. Na figura 5.30, pode-se observar que, com o aumento da densidade de corrente, ocorre o aumento da janela de potencial da semi-célula negativa (PIL AQ + BMPYRRO TFSI). Nessas mesmas condições, a semi-célula de PIL TEMPO + BMPYRRO TFSI apresenta uma diminuição da janela de potencial com o aumento da densidade de corrente. A diferença entre as capacitâncias dos eletrodos positivo e negativo diminui com o aumento da densidade de corrente, na medida em que ambas as capacitâncias diminuem, seguindo a equação  $q_i = m_i \Delta E_i C_i$ . Até a densidade de  $2,00 \text{ A g}^{-1}$  em que a capacitância do positivo passa a ser maior do que a do negativo.

Isso mostra que a AQ tem sua transferência eletrônica favorecida a baixas densidades de corrente, e sua semi-célula se comporta quase como uma bateria nessa situação de baixa densidade de corrente. O TEMPO, por sua vez, nessa mesma condição (baixa densidade de corrente), não é capaz de “suportar” potenciais maiores (próximos a 1,5V) sem sofrer degradações e, portanto, a eficiência coulômbica da célula é baixa. A 2,00 A g<sup>-1</sup>, ambos os eletrodos trabalham em potenciais “seguros” e a eficiência coulômbica da célula é da ordem da observada para supercapacitores de dupla camada, 96,8%.

A semi-célula contendo o PIL TEMPO exibe sua maior capacidade de transferência eletrônica em diferentes densidades de corrente apresentando maior *rate capability*. Esse comportamento é devido ao processo de transferência eletrônica de cada uma dessas moléculas. Conforme mostrado por Mourad, et al., a molécula de AQ participa do processo de transferência de elétrons por meio de uma esfera interna, necessitando de uma etapa de adsorção da molécula redox à superfície do eletrodo prévia à transferência<sup>79</sup>. Em contraste, a molécula de TEMPO é capaz de transferir elétrons por meio de uma esfera externa, sem uma etapa de adsorção, por meio de tunelamento<sup>79</sup>. Os dois processos estão ilustrados esquematicamente na figura 5.31, adaptada de Mourad et al., 2016<sup>79</sup>.



**Figura 5. 31.** Esquema dos mecanismos de e transferência de elétrons das moléculas de AQ e TEMPO. Adaptada de Mourad et al. 2016<sup>79</sup>.

No mesmo trabalho de Mourad et al., os autores explicam que para o fenômeno de transferência de elétrons, o volume total de uma molécula solvatada controla a sua mobilidade,

enquanto apenas uma pequena parte desse volume controla a transferência de elétrons, e a outra parte se torna inerte<sup>79</sup>. Assim, ficou provada a importância de orientações preferenciais dos sítios redox em moléculas volumosas como líquidos iônicos. Para eletrólitos de PIL/LI, no estado sólido, apesar de a mobilidade iônica não ser tão grande quanto no estado líquido, a transferência de elétrons ocorre de maneira satisfatória devido a esse fenômeno e à boa compatibilidade com os materiais de eletrodo.

A partir das curvas de carga e descarga na configuração de 2,3 eletrodos foram então calculados os parâmetros eletroquímicos para o SC birredox de PIL AQ e PIL TEMPO, e para cada um dos eletrodos. A tabela 5.7 exhibe esses parâmetros, calculados a partir das equações 5.3 a 5.10.

**Tabela 5. 7.** Parâmetros eletroquímicos calculados para o SC birredox de PIL AQ e PIL TEMPO em Tr-GO 950.

<b>Dens. Corrente (A g<sup>-1</sup>)</b>	<b>C<sub>sp, cel.</sub> (F g<sup>-1</sup>)</b>	<b>C<sub>sp, +</sub> (F g<sup>-1</sup>)</b>	<b>C<sub>sp, -</sub> (F g<sup>-1</sup>)</b>	<b>RSE (Ω)</b>	<b>Dens. E. (W h kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Dens. P. (W kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>ε (%)</b>	<b>EE (%)</b>
0,25	81,4	184,5	565,8	132,1	59,9	281	88,4	52,5
0,50	70,1	155,4	358,2	132,5	47,4	509	92,8	50,4
1,00	57,4	127,4	167,2	130,7	32,4	893	94,4	43,4
2,00	34,6	67,6	60,2	127,2	13,1	1426	96,8	34,2

$$C_{sp, cel.} = \frac{2 \cdot I \cdot \int V dt}{(m_+ + m_-)(V_{descarga}^i)^2} \quad (\text{equação 5.3})$$

$$C_{sp, +} = \frac{2 \cdot I \cdot \int V + dt}{(m_+)(V_{descarga}^i)^2} \quad (\text{equação 5.4})$$

$$C_{sp, -} = \frac{2 \cdot I \cdot \int V - dt}{(m_-)(V_{descarga}^i)^2} \quad (\text{equação 5.5})$$

$$RSE = \frac{v_{carga}^{max} - v_{descarga}^{max}}{I} \quad (\text{equação 5.6})$$

$$E = I \cdot \int V dt \quad (\text{equação 5.7})$$

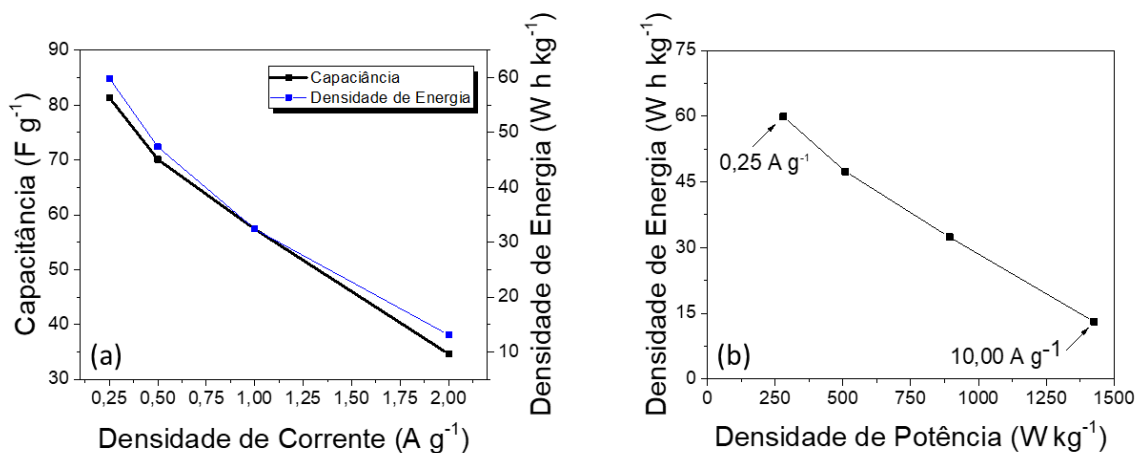


$$P = E/\Delta t_{descarga} \quad (\text{equação 5.8})$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta t_{descarga}}{\Delta t_{carga}} \times 100 \quad (\text{equação 5.9})$$

$$EE = \frac{\int V dt_{descarga}}{\int V dt_{carga}} \times 100 \quad (\text{equação 5.10})$$

O dispositivo exibiu valores de capacitância variando de 81,4 F g<sup>-1</sup>, a 0,25 A g<sup>-1</sup>, até 34,6 F g<sup>-1</sup>, a 2,0 A g<sup>-1</sup>, o que representa uma *rate capability* de 42,53% (figura 5.32(a)), da mesma ordem de outros sistemas redox reportados<sup>24,50</sup>. Comparando com supercapacitores que não operam por meio de mecanismos redox, essa *rate capability* é consideravelmente menor devido às limitações cinéticas de mobilidade iônica observadas nesses dispositivos.



**Figura 5. 32.** Gráficos de (a) rate capability e densidade de energia e (b) diagrama de Ragone para o supercapacitor de PIL AQ e PIL TEMPO em Tr-GO 950.

Da mesma maneira, as capacitâncias do eletrodo positivo, em contato com o eletrólito de PIL TEMPO, nas mesmas densidades de corrente de célula, variaram de 184,5 até 67,6 F g<sup>-1</sup>. O eletrodo negativo, em contato com eletrólito de PIL AQ, teve capacitâncias que variaram de 565,8 F g<sup>-1</sup> até 60,2 F g<sup>-1</sup>, corroborando com a teoria de que a troca de elétrons da AQ ocorre por um mecanismo de esfera interna, com etapa de adsorção, a taxas mais lentas do que a do TEMPO, o qual troca elétrons por um mecanismo de esfera externa via tunelamento. Além disso, o fato de o processo da AQ envolver dois elétrons, em comparação ao do TEMPO, que é de um elétron, isso permite com que a semi-célula anódica armazene mais energia em taxas de corrente mais baixas<sup>21,79</sup>.

A resistência em série equivalente do sistema medida por meio da queda ôhmica (a

queda súbita no potencial no início da descarga) variou de 127,2 a 132,5 $\Omega$ . A resistência para sistemas sólidos é normalmente superior à de sistemas líquidos, devido às menores mobilidades das espécies iônicas. A matriz polimérica, que nesse caso ainda apresenta as moléculas redox, limita o movimento dos portadores de cargas a menores velocidades do que em sistemas líquidos<sup>26</sup>. Apesar disso, os eletrólitos sólidos possuem vantagens frente aos líquidos, como ausência vazamentos, possibilidade de miniaturização, possibilidade de construção de células totalmente no estado sólido mantendo, mesmo assim, as boas propriedades eletroquímicas devidas às reações redox das moléculas de AQ e TEMPO<sup>26,55</sup>.

A densidade de energia máxima do supercapacitor birredox atingiu o valor de 59,9 W h kg<sup>-1</sup>, a 0,25 A g<sup>-1</sup>, que figura entre os mais altos encontrados atualmente na literatura<sup>137</sup>. A tabela 5.8 mostra as comparações entre os valores das propriedades eletroquímicas de outros SCs reportados na literatura e o desenvolvido do presente trabalho.

**Tabela 5. 8.** Parâmetros eletroquímicos calculados para o SC birredox de PIL AQ e PIL TEMPO em Tr-GO 950.

<b>Eletrodo</b>	<b>Eletrólito</b>	<b>Tipo de Eletrólito</b>	<b>Capacitância (F g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Dens. Energia (W h kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Dens. Potência (kW kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>REF.</b>
CM	VOSO <sub>4</sub> / KI	Líquido aquoso	500	20	2	<sup>1</sup>
PCMS	CuCl <sub>2</sub> / HNO <sub>3</sub>	Líquido aquoso	294	73	7,5	<sup>138</sup>
CM	Dibrometo de etil-viológeno / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Líquido aquoso	408	23	-	<sup>139</sup>
CM / Ni-Co-O-rGO	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> / KOH	Líquido aquoso	126	39	0,75	<sup>140</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / MWNTCs -MnO <sub>2</sub>	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> / Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Líquido aquoso	226	54,4	0,67	<sup>141</sup>
PANI / CB	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Líquido aquoso	912	20,3	0,55	<sup>142</sup>

CM	KI	Líquido aquoso	126	33	-	143
CM	KI	Líquido aquoso	493	33	12,3	144
rGO / CB	KI / KOH	Líquido aquoso	500	44	1,62	145
CM	HQ / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Líquido aquoso	901	31,32	-	37
CM	HQ / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Líquido aquoso	220	30,6	-	146
PANI / SnO <sub>2</sub>	HQ / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Líquido aquoso	857	116,6	7,3	147
CM	AQDS / KNO <sub>3</sub>	Líquido aquoso	225	21,2	0,41	148
CM / CB	HQs bromadas / KOH	Líquido aquoso	314	13	-	149
CM	Rutina / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Líquido aquoso	86	11,9	5	150
CM	Pirocatecol	Líquido aquoso	136	18,9	5	150
CM / GP	PPD / KOH	Líquido aquoso	605	19,86	17	151
CM	HQ LI / TEA TFSI	Líquido iônico	70	31,22	-	50
CM	EMIm Br LI / EMIm BF <sub>4</sub>	Líquido iônico	59	-	-	51
CM	LI Birredox / BMIm TFSI	Líquido iônico	200	70	5	21
CM / CB / GP	EMIm FeNTf <sub>2</sub> em	Líquido iônico	-	32,5	-	152

	AN					
CM / GP	PPD / LiClO <sub>4</sub> em AN	Líquido orgânico	69	54,5	13,11	153
Fibras de NTCs	PYR <sub>14</sub> TFSI- (PVdF- HFP)	Sólido	28	11,4	46	154
NTCs	EMIm TFSI-(PS- PEO-PS)	Sólido	57	17,5	1,7	155
Hidrogel de grafeno	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / PVA	Sólido	186	6,5	5	156
RGO / PEDOT:P SS	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / PVA	Sólido	52,7	2,83	3,59	157
Nanofibra de celulose / aerogel de rGO	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / PVA	Sólido	207	6	4,65	158
NTC / papel	EMIm TFSI / sílica	Sólido	134,6	41	40	159
Fibra de carbono ativada	LiTFSI / EMIm TFSI / PEGDGE	Sólido	0,052	1,4 x 10 <sup>-3</sup>	2,7 x 10 <sup>-3</sup>	160
Filmes de rGO	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / poli(imida)	Sólido	53,2	7,35	30	161
NTCs altamente alinhados	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / PVA	Sólido	29,2	2,4	0,9	162
Tr-GO 950	PIL AQ + BMPYRRO	Sólido	81,4	59,9	0,28	Este trabalho

	TFSI / PIL TEMPO + BMPYRRO TFSI					
--	--	--	--	--	--	--

A figura 5.32(a) mostra a *rate capability* do SC birredox e da variação da densidade de energia em cada uma das densidades de corrente analisadas. As densidades de energia variaram de 59,9 a 13,1W h kg<sup>-1</sup>, com densidades de corrente variando entre 0,25A g<sup>-1</sup> e 2,0A g<sup>-1</sup>, respectivamente, mostrando que os valores de densidade de energia do SC preparado se destacam frente às de sistemas sólidos sem atividade redox, ou alguns sistemas líquidos redox<sup>1,40,149,163–166</sup>.

A figura 5.32 (b) mostra o diagrama de Ragone para o SC birredox. Pela análise do gráfico é possível notar que mesmo com o aumento significativo na densidade de energia comparado a outros dispositivos, o SC birredox foi capaz de manter suas densidades de potência da mesma ordem de outros supercapacitores sólidos, e alguns sistemas líquidos redox<sup>40,140–142,167–169</sup>. Os valores de densidade de potência variaram de 1426 a 281 W kg<sup>-1</sup> nas densidades de corrente de 2,00 A g<sup>-1</sup> e 0,25 A g<sup>-1</sup>, respectivamente. Desse modo, ficam evidentes as vantagens de se preparar eletrólitos no estado sólido contendo moléculas redox, associando dessa forma as propriedades eletroquímicas vantajosas das reações faradaicas (ganhos de capacitância e energia sem perda da potência), com as vantagens de se utilizar o estado sólido.

Dados da literatura mostram que existe um grande número de publicações envolvendo eletrólitos contendo pares redox de diversos tipos, como metais e moléculas orgânicas, dissolvidos nos eletrólitos individualmente. Ao contrário, existe um número bem menor de trabalhos contendo eletrólitos birredox<sup>131,170</sup>. Dentre esses, destaca-se o trabalho de Zhong et al., de 2015, que desenvolveu um bieletrolito no estado sólido a partir da síntese de hidrogéis baseados em PVA aditivados com azul de metileno no catodo e hidroquinona no anodo. O dispositivo apresentou bom desempenho, com densidade de energia de 18,47W h kg<sup>-1</sup>, com uma janela eletroquímica de 1,0V<sup>170</sup>. E o trabalho de Tian et al., 2016, que introduziu as moléculas de 2,7-dissulfonato de antraquinona e hexacianoferrato de potássio no eletrólito suporte de nitrato de potássio aquoso, e construiu um supercapacitor birredox com eletrodos de carvão ativado. O dispositivo obteve capacitância de 240F g<sup>-1</sup> e densidade de energia de 26,3W h kg<sup>-1</sup>.

Deve-se destacar que, até onde sabemos, o presente trabalho é o primeiro que descreve o desenvolvimento de um supercapacitor birredox do tipo PIL/LI. E, como já mencionado, o

desempenho desse dispositivo pode ser comparado com outros dispositivos de estado sólido, e mesmo alguns que empregam eletrólito líquido aditivado com compostos redox, como será mostrado a seguir.

Gao et al., em 2017, desenvolveram um supercapacitor sólido com a excelente densidade de energia de  $52,24 \text{ W h kg}^{-1}$ , a partir de eletrodos 3D nanoestruturados de aerogel sintetizado a partir de r-GO e sal dissódico do ácido antraquinona 1,5-dissulfônico, e eletrólito de ácido sulfúrico em PVA<sup>132</sup>. O fato de a molécula redox estar encapsulada aos materiais de eletrodo reduz o efeito de difusão cruzada, principal responsável pela autodescarga de sistemas redox. Isso justifica a excelente ciclagem do dispositivo, que perdeu apenas 18% de sua capacitância após 10 mil ciclos de carga e descarga.

Apenas em 2019 foi reportado pela primeira vez, por Yadav et al., um eletrólito polimérico gel redox não aquoso, baseado em líquidos iônicos<sup>171</sup>. Os autores obtiveram um eletrólito gel com condutividade de  $3,81 \text{ mS cm}^{-1}$  à temperatura ambiente fabricado com o líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida aditivado com o sal redox iodeto de sódio, e imobilizado em poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVdF-HFP). O dispositivo foi caracterizado em uma janela eletroquímica de até 1,5V, obtendo a densidade de energia de  $26,1 \text{ W h kg}^{-1}$ . Este trabalho pioneiro abriu caminho para o desenvolvimento de eletrólitos redox não aquosos.

Desse modo, em 2020, Yang et al. prepararam um supercapacitor no estado sólido com eletrólito gel composto de PVA e dois líquidos iônicos: 1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato (BMIM BF<sub>4</sub>) e tetrabutilamônio tetrafluoroborato (TBA BF<sub>4</sub>). O supercapacitor apresentou pseudocapacitância pelo fato de seu eletrodo positivo ser MnO<sub>2</sub>, um material faradaico, depositado sobre tecido de carbono. O dispositivo foi caracterizado na voltagem de 3,0V e forneceu alto valor de densidade de energia ( $61,2 \text{ W h kg}^{-1}$ )<sup>10</sup>.

Recentemente, em 2021, Yadav et al. desenvolveram um supercapacitor sólido com eletrólito gel composto pelo líquido iônico 1-butil-1-metilpirrolidínio bis(trifluorometilsulfonil)imida, o aditivo redox hidroquinona, succinonitrila e PVdF-HFP como imobilizante. O dispositivo atingiu densidade de energia de  $40 \text{ W h kg}^{-1}$  trabalhando em uma janela de 2,0V<sup>172</sup>.

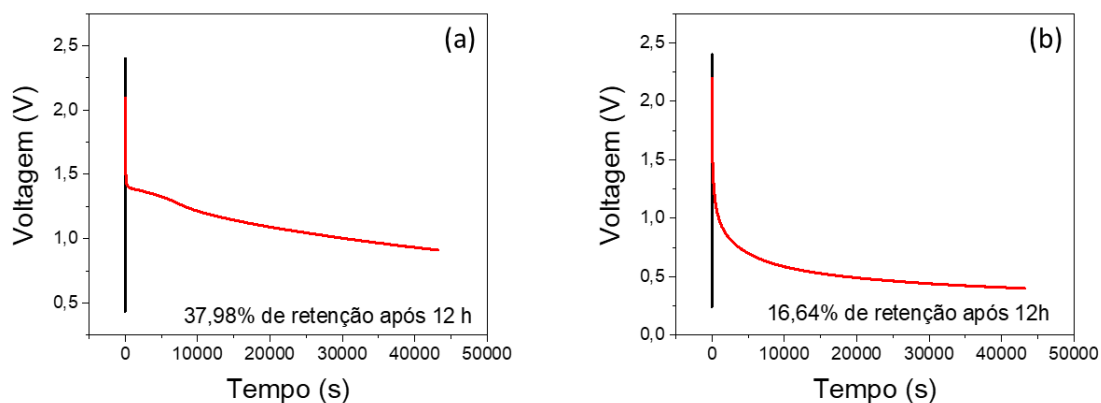
Outras propriedades também foram calculadas a partir dos dados de carga e descarga em 2,3 eletrodos. As eficiências energéticas do SC birredox variaram entre 52,51% e 34,16%, da menor para a maior densidade de corrente, conforme mostrado na tabela 5.7. Esse parâmetro é fundamental para a caracterização de supercapacitores, pois se refere à energia fornecida pelo

dispositivo na descarga comparada com aquela gasta para seu carregamento<sup>173</sup>. As perdas na densidade de energia estão relacionadas principalmente à resistência interna durante a etapa de carga (maior para supercapacitores sólidos, devido à menor mobilidade iônica). Além disso, a adição de moléculas redox a um eletrólito sólido contribui para valores menores de eficiência energética quando comparado a sistemas sem molécula redox, devido à difusão cruzada das espécies ativas e irreversibilidade dos processos de oxidação e redução. Porém, na comparação com alguns dispositivos preparados com líquidos iônicos e com outros sistemas que operam por mecanismos faradaicos as eficiências energéticas são compatíveis e estão dentro do esperado<sup>39,173</sup>.

Da mesma maneira, as eficiências coulômbicas para o SC birredox são afetadas pelas reações faradaicas das moléculas que exibem atividade redox. Uma eficiência coulômbica menor do que 100% representa que uma parte dos elétrons utilizada para carregar o dispositivo são perdidos para processos redox não reversíveis, gerando correntes de fuga. Analisando-se a tabela 5.7 observa-se que os valores variam de 88,35% a 0,25A g<sup>-1</sup> até 96,82% a 2,00A g<sup>-1</sup>, como já discutido. Esses valores estão dentro do esperado para sistemas redox, mostrando que o estado sólido do eletrólito não prejudica a eficiência coulômbica do dispositivo<sup>19,24,39,99,174</sup>.

O último ensaio realizado com o SC birredox foi o de autodescarga, que é um dos testes mais importantes para o estudo de supercapacitores, dado que em aplicações práticas é fundamental que o dispositivo permaneça carregado pelo máximo de tempo possível para que ele possa entregar a carga armazenada em seus eletrodos. O uso de moléculas redox no estado sólido tem se mostrado como uma estratégia interessante nesse campo. As principais razões para isso são limitações na mobilidade iônica proporcionada pelo estado sólido e o uso de poli(líquidos iônicos), onde os polímeros dos dois eletrólitos consistem da cadeia polimérica e os ânions redox se ligam a eles por meio de atrações eletrostáticas.

Sendo assim, para investigar possíveis melhoras na autodescarga foi realizada uma medida de autodescarga com um SC montado com eletrodos de Tr-GO 950 utilizando-se o eletrólito de PIL/LI, contendo o poli(líquido iônico) poli(dialildimetilamônio) bis(trifluorometilsulfonil)imida (PIL TFSI) e o líquido iônico BMPYRRO TFSI. Esse dispositivo apresentou o mesmo polímero do PIL AQ e da PIL TEMPO, e o ânion TFSI não redox, comum ao LI BMPYRRO TFSI, sendo, portanto, uma célula que armazena energia apenas por dupla camada elétrica. Na figura 5.33, observa-se que o sistema birredox reteve 37,98% de sua carga em autodescarga após 12h, enquanto o sistema de dupla camada reteve apenas 16,64%.



**Figura 5. 33.** Gráficos de autodescarga do (a) supercapacitor birredox preparado com PIL AQ e PIL TEMPO em Tr-GO 950 e (b) do SC de dupla camada elétrica preparado com PIL TFSI em Tr-GO 950.

Os dados acima mostram que o sistema bieletrolito birredox sólido apresentou mais uma de suas vantagens, dado que as espécies redox tendem a difundir menos para o *bulk* do eletrólito pela menor mobilidade iônica no estado sólido, quando comparado a sistemas redox líquidos<sup>21,79</sup>. Além disso, comparando-se os gráficos da figura 5.33(a) e 5.33(b), nota-se que o sistema birredox sólido apresenta uma maior retenção de carga do que o sistema sólido sem atividade redox após 12 horas em autodescarga. Isso ocorre, pois as reações redox dos eletrólitos de PIL AQ/LI e PIL TEMPO/LI contribuem para a diminuição do efeito de difusão cruzada em relação ao eletrólito de PIL TFSI/LI. Isso fica em evidência, pois a partir da voltagem um pouco inferior a 1,5V, na figura 5.33(a), o patamar correspondente aos processos redox característicos do sistema birredox (observado na figura 5.30) aparece e é mantido por um longo período de tempo. O mesmo fenômeno não ocorre para o sistema de PIL TFSI/LI, onde os íons do eletrólito que formam a dupla camada se difundem para o bulk mais rapidamente. Para melhorias ainda mais significativas nessa propriedade sugere-se utilizar membranas de troca iônica entre as duas semi-células, que poderiam impedir ainda mais a difusão dos ânions entre as semi-células, retardando assim a autodescarga do SC.



## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

O presente trabalho consistiu no desenvolvimento de um supercapacitor bieletrolito (dois eletrólitos diferentes operando simultaneamente) birredox (duas espécies redox ativas nos eletrólitos) contendo dois eletrólitos géis de poli(líquido iônico)/líquido iônico e eletrodos de óxido de grafeno termicamente reduzido. Foi explorado o processo de redução térmica de óxido de grafeno em três diferentes temperaturas (450°C, 700°C e 950°C), bem como o processo de síntese dos poli(líquidos iônicos) contendo atividade redox, (PIL AQ e PIL TEMPO), visando à aplicação direta desses materiais na construção de dispositivos no estado sólido.

O óxido de grafeno termicamente reduzido a 950°C (Tr-GO 950) foi o material mais adequado para a construção do supercapacitor por possuir características químicas, morfológicas, texturais e elétricas mais adequadas para esta aplicação, como demonstrado pelas técnicas empregadas. Essas propriedades são fundamentais para que eletrodos de supercapacitores exibam um bom desempenho funcional.

A síntese dos PILs foi realizada com sucesso, conforme comprovado pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho. O desempenho eletroquímico exibido pelos materiais também confirmou que os PILs foram sintetizados conforme esperado. As boas características eletroquímicas dos eletrólitos baseados em PIL AQ e PIL TEMPO foram atestadas pelas técnicas de voltametria cíclica e carga e descarga galvanostática em três eletrodos.

Os materiais de eletrodo e eletrólito foram empregados para o preparo de um supercapacitor sólido bieletrolito birredox inédito, contendo anólito de PIL AQ/LI e católito de PIL TEMPO/LI com eletrodos de óxido de grafeno termicamente reduzido a 950°C. A montagem do dispositivo final permitiu a discussão de aspectos eletroquímicos fundamentais de transferência de elétrons nas moléculas de AQ e TEMPO.

O supercapacitor bieletrolito birredox construído apresentou aumento considerável na capacitância quando comparado a supercapacitores de PIL/LI no estado sólido sem atividade redox, e exibiu valores de densidades de energia dentre os maiores encontrados na literatura para dispositivos baseados em eletrólitos redox não aquosos, principalmente a baixas densidades de corrente. Os valores de densidade de potência e resistência em série equivalente do dispositivo permaneceram da mesma ordem de grandeza dos supercapacitores de dupla camada elétrica no estado sólido. Esses dados mostram uma sinergia dos materiais empregados na construção do supercapacitor, sobretudo dos polieletrólitos redox, os quais foram usados pela primeira vez para a preparação de um supercapacitor.

A proposta de construção de um supercapacitor bieletrólito birredox totalmente sólido a partir dos materiais estudados, se mostrou interessante e pode contribuir para a área de armazenamento de energia, principalmente considerando dispositivos no estado sólido miniaturizáveis para aplicações de alta tecnologia em microeletrônica ou eletrônicos vestíveis. O SC pode ser empregado em demandas de alta densidade de energia no estado sólido a baixas densidades de corrente.

Como perspectivas futuras para o trabalho teríamos: (i) avaliar sistematicamente o efeito da composição (numa faixa de composição de 70-90% do líquido iônico) nas propriedades eletroquímicas dos eletrólitos e dispositivos; (ii) realizar teste de ciclagem de carga e descarga galvanostática do SC, investigando a evolução das propriedades eletroquímicas do dispositivo ao longo de vários ciclos de carga e descarga, propondo maneiras de melhorar seu desempenho; melhorar ainda mais o processo de autodescarga do supercapacitor, numa tentativa de permitir sua aplicação em situações práticas. Nesse sentido, a construção de dispositivos em série e em paralelo é uma estratégia interessante a ser desenvolvida, sobretudo para aumentar, respectivamente, a janela de estabilidade eletroquímica e a carga fornecida pelo dispositivo. Por fim, pretende-se (iv) construir esse supercapacitor em uma plataforma flexível, buscando-se avaliar o efeito da dobra em diferentes ângulos nas propriedades eletroquímicas do dispositivo.

## REFERÊNCIAS

1. Frackowiak, E., Fic, K., Meller, M. & Lota, G. Electrochemistry serving people and nature: High-energy ecocapacitors based on redox-active electrolytes. *ChemSusChem* **5**, 1181–1185 (2012).
2. NobelPrize.org. The Nobel Prize in Chemistry 2019. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/summary/> (2019).
3. Ritchie, H. & Roser, M. Energy: Fossil Fuels. <https://ourworldindata.org/fossil-fuels> (2020).
4. Shao, Y. *et al.* Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors. *Chemical Reviews* vol. 118 9233–9280 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00252> (2018).
5. Hubbert, M. K. Nuclear Energy and the Fossil Fuels. *Drilling and Production Practice* **95**, (1956).
6. Carbon Tracker. Unburnable Carbon 2013: wasted capital and stranded assets. <http://carbontracker.org/wp-content/uploads/2014/09/Unburnable-Carbon-2-Web-Version.pdf> (2013).
7. Geng, C. L. *et al.* High energy density and high working voltage of a quasi-solid-state supercapacitor with a redox-active ionic liquid added gel polymer electrolyte. *New Journal of Chemistry* **43**, 18935–18942 (2019).
8. Simon, P. & Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials* **7**, 845–854 (2008).
9. Sandhiya, M., Suresh Balaji, S. & Sathish, M. Boosting the Energy Density of Flexible Supercapacitors by Redox-Additive Hydrogels. *Energy and Fuels* **34**, 11536–11546 (2020).
10. Yang, Y. *et al.* All-Solid-State Asymmetric Supercapacitors with Novel Ionic Liquid Gel Electrolytes. *ACS Applied Electronic Materials* **2**, 3906–3914 (2020).
11. Lund, A. *et al.* Conducting materials as building blocks for electronic textiles. *MRS Bulletin* vol. 46 491–501 Preprint at <https://doi.org/10.1557/s43577-021-00117-0> (2021).
12. Jia, D. *et al.* High-performance wearable supercapacitors fabricated with surface activated continuous filament graphite fibers. *Journal of Power Sources* **358**, 13–21 (2017).
13. Li, X. *et al.* Wearable Solid-State Supercapacitors Operating at High Working Voltage with a Flexible Nanocomposite Electrode. *ACS Applied Materials and Interfaces* **8**, 25905–25914 (2016).
14. Liu, J., Wang, Q. & Liu, P. Redox electroactive group-modified carbon cloth as flexible electrode for high performance solid-state supercapacitors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **588**, (2020).
15. Veerasubramani, G. K., Krishnamoorthy, K., Pazhamalai, P. & Kim, S. J. Enhanced electrochemical performances of graphene based solid-state flexible cable type supercapacitor using redox mediated polymer gel electrolyte. *Carbon N Y* **105**, 638–648 (2016).
16. Fan, L. Q., Zhong, J., Zhang, C. Y., Wu, J. H. & Wei, Y. L. Improving the energy density of quasi-solid-state supercapacitors by assembling two redox-active gel electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy* **41**, 5725–5732 (2016).

17. Roldán, S. *et al.* An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology. *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 1084–1092 (2015).
18. Sharma, P. & Bhatti, T. S. A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Conversion and Management* **51**, 2901–2912 (2010).
19. Patil, N. *et al.* Integration of Redox-Active Catechol Pendants into Poly(ionic liquid) for the Design of High-Performance Lithium-Ion Battery Cathodes. *Chemistry of Materials* **30**, 5831–5835 (2018).
20. Bruce, P. G., Freunberger, S. A., Hardwick, L. J. & Tarascon, J. M. LiO<sub>2</sub> and LiS batteries with high energy storage. *Nature Materials* vol. 11 19–29 Preprint at <https://doi.org/10.1038/nmat3191> (2012).
21. Mourad, E. *et al.* Biredox ionic liquids with solid-like redox density in the liquid state for high-energy supercapacitors. *Nature Materials* **16**, 446–454 (2017).
22. Yadav, N., Yadav, N. & Hashmi, S. A. Ionic liquid incorporated, redox-active blend polymer electrolyte for high energy density quasi-solid-state carbon supercapacitor. *Journal of Power Sources* **451**, (2020).
23. Martins, R. F. *et al.* Copper hexacyanoferrate as cathode material for hydrogen peroxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* **45**, 25708–25718 (2020).
24. Ortega, P. F. R. *et al.* LiFePO<sub>4</sub>/Mesoporous Carbon Hybrid Supercapacitor Based on LiTFSI/Imidazolium Ionic Liquid Electrolyte. *Journal of Physical Chemistry C* **122**, 1456–1465 (2018).
25. Chen, T. & Dai, L. Flexible supercapacitors based on carbon nanomaterials. *Journal of Materials Chemistry A* vol. 2 10756–10775 Preprint at <https://doi.org/10.1039/c4ta00567h> (2014).
26. de Oliveira, P. S. C., Alexandre, S. A., Silva, G. G., Trigueiro, J. P. C. & Lavall, R. L. PIL/IL gel polymer electrolytes: The influence of the IL ions on the properties of solid-state supercapacitors. *European Polymer Journal* **108**, 452–460 (2018).
27. Becker, H. J. Low Voltage Electrolytic Capacitor. (1954).
28. Rightmire, R. A. Electrical Energy Storage Apparatus. (1966).
29. Trasatti, S. & Buzzanca, G. Ruthenium dioxide: a new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **29**, (1971).
30. Ticianelli, E. & Gonzalez, E. *Eletroquímica*. vol. 1 (Edusp - Editora da Universidade de São Paulo, 2013).
31. Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. (1999).
32. Ortega, P. F. R. Desenvolvimento de novos supercapacitores e dispositivos híbridos baseados em líquidos iônicos para armazenamento de energia. (2017).
33. Frackowiak, E. & Beguin, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* vol. 39 (2001).

34. Gu, T. & Wei, B. All-Solid-State Stretchable Pseudocapacitors Enabled by Carbon Nanotube Film-Capped Sandwich-like Electrodes. *ACS Applied Materials and Interfaces* **8**, 25243–25250 (2016).
35. Brousse, T., Bélanger, D. & Long, J. W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *Journal of The Electrochemical Society* **162**, A5185–A5189 (2015).
36. Sudha, V. & Sangaranarayanan, M. v. Underpotential deposition of metals: Structural and thermodynamic considerations. *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 2699–2707 (2002).
37. Roldán, S., Blanco, C., Granda, M., Menéndez, R. & Santamaría, R. Towards a Further Generation of High-Energy Carbon-Based Capacitors by Using Redox-Active Electrolytes. *Angewandte Chemie* **123**, 1737–1739 (2011).
38. Roldán, S., Granda, M., Menéndez, R., Santamaría, R. & Blanco, C. Supercapacitor modified with methylene blue as redox active electrolyte. *Electrochimica Acta* **83**, 241–246 (2012).
39. Ortega, P. F. R. *et al.* Biliquid Supercapacitors: a Simple and New Strategy to Enhance Energy Density in Asymmetric/Hybrid Devices. *Electrochimica Acta* **254**, 384–392 (2017).
40. Chun, S. E. *et al.* Design of aqueous redox-enhanced electrochemical capacitors with high specific energies and slow self-discharge. *Nature Communications* **6**, (2015).
41. Akinwolemiwa, B., Peng, C. & Chen, G. Z. Redox Electrolytes in Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society* **162**, A5054–A5059 (2015).
42. Díaz, P. *et al.* Optimization of a carbon-based hybrid energy storage device with cerium (III) sulfate as redox electrolyte. *Journal of Power Sources* **309**, 50–55 (2016).
43. Wang, B. *et al.* A Hybrid Redox-Supercapacitor System with Anionic Catholyte and Cationic Anolyte. *Journal of The Electrochemical Society* **161**, A1090–A1093 (2014).
44. Sandhiya, M., Suresh Balaji, S. & Sathish, M. *Supporting Information Boosting the Energy Density of Flexible Supercapacitor by Redox-Additive Hydrogel.*
45. Frackowiak, E., Meller, M., Menzel, J., Gastol, D. & Fic, K. Redox-active electrolyte for supercapacitor application. *Faraday Discussions* **172**, 179–198 (2014).
46. Feng, E. *et al.* Toughened redox-active hydrogel as flexible electrolyte and separator applying supercapacitors with superior performance. *RSC Advances* **6**, 75896–75904 (2016).
47. Díaz, P. *et al.* Optimization of a carbon-based hybrid energy storage device with cerium (III) sulfate as redox electrolyte. *Journal of Power Sources* **309**, 50–55 (2016).
48. Fan, L. Q. *et al.* Improved redox-active ionic liquid-based ionogel electrolyte by introducing carbon nanotubes for application in all-solid-state supercapacitors. *International Journal of Hydrogen Energy* **45**, 17131–17139 (2020).
49. Seok Jang, H., Justin Raj, C., Lee, W. G., Chul Kim, B. & Hyun Yu, K. Enhanced supercapacitive performances of functionalized activated carbon in novel gel polymer electrolytes with ionic liquid redox-mediated poly(vinyl alcohol)/phosphoric acid. *RSC Advances* **6**, 75376–75383 (2016).
50. Sathyamoorthi, S., Suryanarayanan, V. & Velayutham, D. Organo-redox shuttle promoted protic ionic liquid electrolyte for supercapacitor. *Journal of Power Sources* **274**, 1135–1139

- (2015).
51. Yamazaki, S., Ito, T., Yamagata, M. & Ishikawa, M. Non-aqueous electrochemical capacitor utilizing electrolytic redox reactions of bromide species in ionic liquid. in *Electrochimica Acta* vol. 86 294–297 (2012).
  52. Zhao, D., Würger, A. & Crispin, X. Ionic thermoelectric materials and devices. *Journal of Energy Chemistry* vol. 61 88–103 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.02.022> (2021).
  53. Cao, C., Chu, Y., Zhou, Y., Zhang, C. & Qu, S. Recent Advances in Stretchable Supercapacitors Enabled by Low-Dimensional Nanomaterials. *Small* vol. 14 Preprint at <https://doi.org/10.1002/sml.201803976> (2018).
  54. Tiruye, G. A., Muñoz-Torrero, D., Palma, J., Anderson, M. & Marcilla, R. Performance of solid state supercapacitors based on polymer electrolytes containing different ionic liquids. *Journal of Power Sources* **326**, 560–568 (2016).
  55. Alexandre, S. A., Silva, G. G., Santamaría, R., Trigueiro, J. P. C. & Lavall, R. L. A highly adhesive PIL/IL gel polymer electrolyte for use in flexible solid state supercapacitors. *Electrochimica Acta* **299**, 789–799 (2019).
  56. Zhong, C. *et al.* A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews* vol. 44 7484–7539 Preprint at <https://doi.org/10.1039/c5cs00303b> (2015).
  57. Ayalneh Tiruye, G., Muñoz-Torrero, D., Palma, J., Anderson, M. & Marcilla, R. All-solid state supercapacitors operating at 3.5 v by using ionic liquid based polymer electrolytes. *Journal of Power Sources* **279**, 472–480 (2015).
  58. Galiński, M., Lewandowski, A. & Stepniak, I. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta* vol. 51 5567–5580 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.016> (2006).
  59. Lewandowski, A. & Świdarska-Mocek, A. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries-An overview of electrochemical studies. *Journal of Power Sources* vol. 194 601–609 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.089> (2009).
  60. Mcfarlane, D. R., Sun, J., Golding, J., Meakin, P. & Forsyth, M. *High conductivity molten salts based on the imide ion.* *Electrochimica Acta* vol. 45 [www.elsevier.nl/locate/electacta](http://www.elsevier.nl/locate/electacta) (2000).
  61. Husmann, S. *et al.* Ionic liquid-based synthesis of MXene. *Chemical Communications* **56**, 11082–11085 (2020).
  62. Koel, M. *Ionic Liquids in Chemical Analysis.* (2009).
  63. Pandey, S. Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts. *Analytica Chimica Acta* vol. 556 38–45 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.06.038> (2006).
  64. Pandey, G. P. & Hashmi, S. A. Solid-state supercapacitors with ionic liquid based gel polymer electrolyte: Effect of lithium salt addition. *Journal of Power Sources* **243**, 211–218 (2013).
  65. Alexandre, S. A., Silva, G. G., Santamaría, R., Trigueiro, J. P. C. & Lavall, R. L. A highly adhesive PIL/IL gel polymer electrolyte for use in flexible solid state supercapacitors. *Electrochimica Acta* **299**, 789–799 (2019).

66. Javed, M. S. *et al.* A high-performance flexible solid-state supercapacitor based on Li-ion intercalation into tunnel-structure iron sulfide. *Electrochimica Acta* **219**, 742–750 (2016).
67. Hu, M. *et al.* All-Solid-State Flexible Fiber-Based MXene Supercapacitors. *Advanced Materials Technologies* **2**, (2017).
68. Liu, S. *et al.* Phosphorus dual-site driven CoS<sub>2</sub>@S, N co-doped porous carbon nanosheets for flexible quasi-solid-state supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A* **7**, 26618–26630 (2019).
69. Muchakayala, R. *et al.* Development and supercapacitor application of ionic liquid-incorporated gel polymer electrolyte films. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **59**, 79–89 (2018).
70. Hou, X. *et al.* Tunable preparation of chrysanthemum-like titanium nitride as flexible electrode materials for ultrafast-charging/discharging and excellent stable supercapacitors. *Journal of Power Sources* **396**, 319–326 (2018).
71. Yuan, J. & Antonietti, M. Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles. *Polymer* vol. 52 1469–1482 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.01.043> (2011).
72. Mecerreyes, D. Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes. *Progress in Polymer Science (Oxford)* vol. 36 1629–1648 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.007> (2011).
73. Kim, T. Y. *et al.* High-performance supercapacitors based on poly(ionic liquid)-modified graphene electrodes. *ACS Nano* **5**, 436–442 (2011).
74. Feng, X., Yi, J., Zhang, W., Niu, Y. & Xu, L. A redox poly(ionic liquid) hydrogel: Facile method of synthesis and electrochemical sensing. *Journal of Applied Polymer Science* **136**, (2019).
75. Hernández, G. *et al.* Redox-active poly(ionic liquid)s as active materials for energy storage applications. *Journal of Materials Chemistry A* **5**, 16231–16240 (2017).
76. Kam, W., Liew, C. W., Lim, J. Y. & Ramesh, S. Electrical, structural, and thermal studies of antimony trioxide-doped poly(acrylic acid)-based composite polymer electrolytes. *Ionics (Kiel)* **20**, 665–674 (2014).
77. Shukla, N., Thakur, A. K., Shukla, A. & Marx, D. T. *Ion Conduction Mechanism in Solid Polymer Electrolyte: An Applicability of Almond-West Formalism*. *Int. J. Electrochem. Sci* vol. 9 [www.electrochemsci.org](http://www.electrochemsci.org) (2014).
78. Alipoori, S., Mazinani, S., Aboutalebi, S. H. & Sharif, F. Review of PVA-based gel polymer electrolytes in flexible solid-state supercapacitors: Opportunities and challenges. *Journal of Energy Storage* vol. 27 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101072> (2020).
79. Mourad, E. *et al.* Biredox ionic liquids: Electrochemical investigation and impact of ion size on electron transfer. *Electrochimica Acta* **206**, 513–523 (2016).
80. Vioux, A. & Coasne, B. From Ionogels to Biredox Ionic Liquids: Some Emerging Opportunities for Electrochemical Energy Storage and Conversion Devices. *Advanced Energy Materials* vol. 7 Preprint at <https://doi.org/10.1002/aenm.201700883> (2017).
81. Botas, C. *et al.* Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal

- exfoliation-reduction of graphite oxide. *Carbon N Y* **52**, 476–485 (2013).
82. Gao, L. *et al.* Self-assembling graphene-anthraquinone-2-sulphonate supramolecular nanostructures with enhanced energy density for supercapacitors. *Nanotechnology* **28**, (2017).
  83. Saeed, M., Alshammari, Y., Majeed, S. A. & Al-Nasrallah, E. Chemical Vapour Deposition of Graphene—Synthesis, Characterisation, and Applications: A Review. *Molecules* vol. 25 Preprint at <https://doi.org/10.3390/molecules25173856> (2020).
  84. Pei, S. & Cheng, H. M. The reduction of graphene oxide. *Carbon N Y* **50**, 3210–3228 (2012).
  85. Tang, X., Lui, Y. H., Chen, B. & Hu, S. Functionalized carbon nanotube based hybrid electrochemical capacitors using neutral bromide redox-active electrolyte for enhancing energy density. *Journal of Power Sources* **352**, 118–126 (2017).
  86. Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science (1979)* **306**, 666–669 (2004).
  87. Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R. & Kang, Y. S. Synthesis of graphene and its applications: A review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **35**, 52–71 (2010).
  88. Sur, U. K. Graphene: A Rising Star on the Horizon of Materials Science. *International Journal of Electrochemistry* **2012**, 1–12 (2012).
  89. Jiang, L., Sheng, L., Long, C., Wei, T. & Fan, Z. Functional Pillared Graphene Frameworks for Ultrahigh Volumetric Performance Supercapacitors. *Advanced Energy Materials* **5**, (2015).
  90. Purkait, T., Singh, G., Kumar, D., Singh, M. & Dey, R. S. High-performance flexible supercapacitors based on electrochemically tailored three-dimensional reduced graphene oxide networks. *Scientific Reports* **8**, (2018).
  91. Konios, D., Stylianakis, M. M., Stratakis, E. & Kymakis, E. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* **430**, 108–112 (2014).
  92. Somani, P. R., Somani, S. P. & Umeno, M. Planer nano-graphenes from camphor by CVD. *Chemical Physics Letters* **430**, 56–59 (2006).
  93. Marcano, D. C. *et al.* Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* **4**, 4806–4814 (2010).
  94. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. *Preparation of Graphitic Oxide*. (1958).
  95. Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K. & Kim, S. J. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon N Y* **53**, 38–49 (2013).
  96. Lorf, A., He, H., Forster, M. & Klinowski, J. Structure of Graphite Oxide Revisited |. *Journal of Physical Chemistry B* **102**, (1998).
  97. Pandey, D., Reifenger, R. & Piner, R. Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets. *Surface Science* **602**, 1607–1613 (2008).
  98. Wang, M. *et al.* All-solid-state reduced graphene oxide supercapacitor with large volumetric capacitance and ultralong stability prepared by electrophoretic deposition method. *ACS Applied Materials and Interfaces* **7**, 1348–1354 (2015).



99. Liu, Z. *et al.* A two-step thermal treatment method to produce reduced graphene oxide with selectively increasing electrochemically active carbonyl group content for high-performance supercapacitor electrode. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **620**, (2021).
100. Wang, Y. *et al.* Reduced graphene oxide film with record-high conductivity and mobility. *Materials Today* **21**, 186–192 (2018).
101. Su, Q. *et al.* Composites of craphene with large aromatic molecules. *Advanced Materials* **21**, 3191–3195 (2009).
102. Zhou, M. *et al.* Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films. *Chemistry - A European Journal* **15**, 6116–6120 (2009).
103. Hammond, J. L., Formisano, N., Estrela, P., Carrara, S. & Tkac, J. Electrochemical biosensors and nanobiosensors. *Essays in Biochemistry* **60**, 69–80 (2016).
104. Zhu, C., Yoshimura, A., Wei, Y., Nemykin, V. N. & Zhdankin, V. v. Facile preparation and reactivity of bifunctional ionic liquid-supported hypervalent iodine reagent: A convenient recyclable reagent for catalytic oxidation. *Tetrahedron Letters* **53**, 1438–1444 (2012).
105. Giroto, E. M. & Santos, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova* **25**, 639–647 (2002).
106. Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Solís-Fernández, P., Martínez-Alonso, A. & Tascón, J. M. D. Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide. *Langmuir* **25**, 5957–5968 (2009).
107. Park, S. *et al.* Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon NY* **49**, 3019–3023 (2011).
108. Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A. & Tascón, J. M. D. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir* **24**, 10560–10564 (2008).
109. Cote, L. J., Cruz-Silva, R. & Huang, J. Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite. *J Am Chem Soc* **131**, 11027–11032 (2009).
110. Jovanovic, Z. *et al.* The role of surface chemistry in the charge storage properties of graphene oxide. *Electrochimica Acta* **258**, 1228–1243 (2017).
111. Gao, X., Jang, J. & Nagase, S. Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: Reaction mechanisms, product structures, and reaction design. *Journal of Physical Chemistry C* **114**, 832–842 (2010).
112. Stankovich, S. *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon NY* **45**, 1558–1565 (2007).
113. Lu, X. *et al.* A flexible graphene/multiwalled carbon nanotube film as a high performance electrode material for supercapacitors. *Electrochimica Acta* **56**, 5115–5121 (2011).
114. Sun, M., Wang, G., Li, X. & Li, C. Irradiation preparation of reduced graphene oxide/carbon nanotube composites for high-performance supercapacitors. *Journal of Power Sources* **245**, 436–444 (2014).
115. Santos, M. C. G. Preparação e Caracterização de Supercapacitores Utilizando Carbonos

- Nanoestruturados, Eletrólitos Aquosos, Orgânicos e Líquidos Iônicos. (2020).
116. Lucchese, M. M. *et al.* Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon N Y* **48**, 1592–1597 (2010).
  117. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **87**, 1051–1069 (2015).
  118. Ortega, P. F. R. *et al.* Insights on the Behavior of Imidazolium Ionic Liquids as Electrolytes in Carbon-Based Supercapacitors: An Applied Electrochemical Approach. *Journal of Physical Chemistry C* **124**, 15818–15830 (2020).
  119. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> (1938).
  120. Lv, W. *et al.* Low-temperature exfoliated graphenes: Vacuum-promoted exfoliation and electrochemical energy storage. *ACS Nano* **3**, 3730–3736 (2009).
  121. Gao, H., Xiao, F., Ching, C. B. & Duan, H. High-performance asymmetric supercapacitor based on graphene hydrogel and nanostructured MnO<sub>2</sub>. *ACS Applied Materials and Interfaces* **4**, 2801–2810 (2012).
  122. Trigueiro, J. P. C. Desenvolvimento de supercapacitores de alto desempenho baseados em eletrodos nanoestruturados e eletrólitos de líquidos iônicos. (2014).
  123. Liu, W., Yan, X., Lang, J., Chen, J. & Xue, Q. Influences of the thickness of self-assembled graphene multilayer films on the supercapacitive performance. *Electrochimica Acta* **60**, 41–49 (2012).
  124. Jia, B. & Zou, L. Graphene nanosheets reduced by a multi-step process as high-performance electrode material for capacitive deionisation. *Carbon N Y* **50**, 2315–2321 (2012).
  125. Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S. & Vyvyan, J. R. *Introduction to spectroscopy*. (Brooks/Cole, Cengage Learning, 2009).
  126. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical methods : fundamentals and applications*.
  127. Pamuk, D., Taşdemir, I. H., Ece, A., Canel, E. & Kiliç, E. Redox pathways of aliskiren based on experimental and computational approach and its voltammetric determination. *J Braz Chem Soc* **24**, 1276–1286 (2013).
  128. Elgrishi, N. *et al.* A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education* **95**, 197–206 (2018).
  129. Miao, X. *et al.* Dual-redox enhanced supercapacitors with sodium anthraquinone-2-sulfonate and potassium bromide. *Electrochimica Acta* **374**, (2021).
  130. Feng, E., Peng, H., Zhang, Z., Li, J. & Lei, Z. Polyaniline-based carbon nanospheres and redox mediator doped robust gel films lead to high performance foldable solid-state supercapacitors. *New Journal of Chemistry* **41**, 9024–9032 (2017).
  131. Tian, Y., Liu, M., Che, R., Xue, R. & Huang, L. Cooperative redox-active additives of anthraquinone-2,7-disulphonate and K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> for enhanced performance of active carbon-based capacitors. *Journal of Power Sources* **324**, 334–341 (2016).

132. Gao, L. *et al.* Self-assembling graphene-anthraquinone-2-sulphonate supramolecular nanostructures with enhanced energy density for supercapacitors. *Nanotechnology* **28**, (2017).
133. Amaral, T. K. M. *et al.* The effect of debris on the adsorption and electron-transfer capacity at the interface of oxidized carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal* **388**, (2020).
134. Janoschka, T. *et al.* Synthesis and characterization of TEMPO- and viologen-polymers for water-based redox-flow batteries. in *Polymer Chemistry*, 2015,6, 7801-7811 vols. 2019-November (American Institute of Chemical Engineers, 2015).
135. Fan, L. Q., Zhong, J., Wu, J. H., Lin, J. M. & Huang, Y. F. Improving the energy density of quasi-solid-state electric double-layer capacitors by introducing redox additives into gel polymer electrolytes. *Journal of Materials Chemistry A* **2**, 9011–9014 (2014).
136. Sathyamoorthi, S. & Sawangphruk, M. A simple and practical hybrid ionic liquid/aqueous dual electrolyte configuration for safe and ion-exchange membrane-free high cell potential supercapacitor. *Electrochimica Acta* **305**, 443–451 (2019).
137. Lee, J. *et al.* Redox-electrolytes for non-flow electrochemical energy storage: A critical review and best practice. *Progress in Materials Science* vol. 101 46–89 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.10.005> (2019).
138. Mai, L. Q. *et al.* Synergistic interaction between redox-active electrolyte and binder-free functionalized carbon for ultrahigh supercapacitor performance. *Nature Communications* **4**, (2013).
139. Sathyamoorthi, S., Kanagaraj, M., Kathiresan, M., Suryanarayanan, V. & Velayutham, D. Ethyl viologen dibromide as a novel dual redox shuttle for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A* **4**, 4562–4569 (2016).
140. Lamiel, C., Lee, Y. R., Cho, M. H., Tuma, D. & Shim, J. J. Enhanced electrochemical performance of nickel-cobalt-oxide@reduced graphene oxide/activated carbon asymmetric supercapacitors by the addition of a redox-active electrolyte. *Journal of Colloid and Interface Science* **507**, 300–309 (2017).
141. Chodankar, N. R. *et al.* An innovative concept of use of redox-active electrolyte in asymmetric capacitor based on MWCNTs/MnO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films. *Scientific Reports* **6**, (2016).
142. Shanmugavani, A., Kaviselvi, S., Sankar, K. V. & Selvan, R. K. Enhanced electrochemical performances of PANI using redox additive of K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] in aqueous electrolyte for symmetric supercapacitors. *Materials Research Bulletin* **62**, 161–167 (2015).
143. Laheäär, A., Przygocki, P., Abbas, Q. & Béguin, F. Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors. *Electrochemistry Communications* **60**, 21–25 (2015).
144. Krüner, B., Lee, J., Jäckel, N., Tolosa, A. & Presser, V. Sub-micrometer Novolac-Derived Carbon Beads for High Performance Supercapacitors and Redox Electrolyte Energy Storage. *ACS Applied Materials and Interfaces* **8**, 9104–9115 (2016).
145. Sankar, K. V. & Kalai Selvan, R. Improved electrochemical performances of reduced graphene oxide based supercapacitor using redox additive electrolyte. *Carbon NY* **90**, 260–273 (2015).
146. Roldán, S., Granda, M., Menéndez, R., Santamaría, R. & Blanco, C. Mechanisms of energy storage in carbon-based supercapacitors modified with a quinoid redox-active electrolyte.

- Journal of Physical Chemistry C* **115**, 17606–17611 (2011).
147. Zhu, Y. *et al.* A hydroquinone redox electrolyte for polyaniline/SnO<sub>2</sub> supercapacitors. *Electrochimica Acta* **118**, 106–111 (2014).
  148. Tian, Y., Xue, R., Zhou, X., Liu, Z. & Huang, L. Double layer capacitor based on active carbon and its improved capacitive properties using redox additive electrolyte of anthraquinonedisulphonate. *Electrochimica Acta* **152**, 135–139 (2015).
  149. Gastol, D., Walkowiak, J., Fic, K. & Frackowiak, E. Enhancement of the carbon electrode capacitance by brominated hydroquinones. *Journal of Power Sources* **326**, 587–594 (2016).
  150. Nie, Y. F., Wang, Q., Chen, X. Y. & Zhang, Z. J. Nitrogen and oxygen functionalized hollow carbon materials: The capacitive enhancement by simply incorporating novel redox additives into H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte. *Journal of Power Sources* **320**, 140–152 (2016).
  151. Wu, J. *et al.* A simple and high-effective electrolyte mediated with p-phenylenediamine for supercapacitor. *Journal of Materials Chemistry* **22**, 19025–19030 (2012).
  152. Xie, H. J., Gélinas, B. & Rochefort, D. Redox-active electrolyte supercapacitors using electroactive ionic liquids. *Electrochemistry Communications* **66**, 42–45 (2016).
  153. Yu, H. *et al.* An efficient redox-mediated organic electrolyte for high-energy supercapacitor. *Journal of Power Sources* **248**, 1123–1126 (2014).
  154. Senokos, E. *et al.* Large-Area, All-Solid, and Flexible Electric Double Layer Capacitors Based on CNT Fiber Electrodes and Polymer Electrolytes. *Advanced Materials Technologies* **2**, (2017).
  155. Kang, Y. J., Yoo, Y. & Kim, W. 3-V Solid-State Flexible Supercapacitors with Ionic-Liquid-Based Polymer Gel Electrolyte for AC Line Filtering. *ACS Applied Materials and Interfaces* **8**, 13909–13917 (2016).
  156. Xu, Y. *et al.* Flexible solid-state supercapacitors based on three-dimensional graphene hydrogel films. *ACS Nano* **7**, 4042–4049 (2013).
  157. Liu, Y. *et al.* High-Performance Flexible All-Solid-State Supercapacitor from Large Free-Standing Graphene-PEDOT/PSS Films. *Scientific Reports* **5**, (2015).
  158. Gao, K. *et al.* Cellulose nanofiber-graphene all solid-state flexible supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 63–67 (2013).
  159. Kang, Y. J., Chung, H., Han, C. H. & Kim, W. Erratum: All-solid-state flexible supercapacitors based on papers coated with carbon nanotubes and ionic-liquid-based gel electrolytes (Nanotechnology (2012) 23 (065401)). *Nanotechnology* vol. 23 Preprint at <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/28/289501> (2012).
  160. Shirshova, N. *et al.* Structural composite supercapacitors. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **46**, 96–107 (2013).
  161. Xiong, Z., Liao, C., Han, W. & Wang, X. Mechanically Tough Large-Area Hierarchical Porous Graphene Films for High-Performance Flexible Supercapacitor Applications. *Advanced Materials* **27**, 4469–4475 (2015).
  162. Chen, T., Peng, H., Durstock, M. & Dai, L. High-performance transparent and stretchable all-

- solid supercapacitors based on highly aligned carbon nanotube sheets. *Scientific Reports* **4**, (2014).
163. Yu, H. *et al.* Redox-active alkaline electrolyte for carbon-based supercapacitor with pseudocapacitive performance and excellent cyclability. *RSC Advances* **2**, 6736–6740 (2012).
  164. Yu, H. J. *et al.* Application of a novel redox-active electrolyte in MnO<sub>2</sub>-based supercapacitors. *Science China Chemistry* **55**, 1319–1324 (2012).
  165. Díaz, P. *et al.* Enhanced energy density of carbon-based supercapacitors using Cerium (III) sulphate as inorganic redox electrolyte. *Electrochimica Acta* **168**, 277–284 (2015).
  166. Roldán, S. *et al.* Redox-active electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors. *Electrochimica Acta* **56**, 3401–3405 (2011).
  167. Yoo, S. J. *et al.* Fundamentally Addressing Bromine Storage through Reversible Solid-State Confinement in Porous Carbon Electrodes: Design of a High-Performance Dual-Redox Electrochemical Capacitor. *J Am Chem Soc* **139**, 9985–9993 (2017).
  168. Evanko, B. *et al.* Efficient Charge Storage in Dual-Redox Electrochemical Capacitors through Reversible Counterion-Induced Solid Complexation. *J Am Chem Soc* **138**, 9373–9376 (2016).
  169. Zhang, Y. *et al.* An ultrahigh performance supercapacitors based on simultaneous redox in both electrode and electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds* **694**, 136–144 (2017).
  170. Zhong, J. *et al.* Improved energy density of quasi-solid-state supercapacitors using sandwich-type redox-active gel polymer electrolytes. *Electrochimica Acta* **166**, 150–156 (2015).
  171. Yadav, N., Yadav, N., Singh, M. K. & Hashmi, S. A. Nonaqueous, Redox-Active Gel Polymer Electrolyte for High-Performance Supercapacitor. *Energy Technology* **7**, (2019).
  172. Yadav, N., Yadav, N. & Hashmi, S. A. High-Energy-Density Carbon Supercapacitors Incorporating a Plastic-Crystal-Based Nonaqueous Redox-Active Gel Polymer Electrolyte. *ACS Applied Energy Materials* **4**, 6635–6649 (2021).
  173. Santos, M. C. G., Silva, G. G., Santamariá, R., Ortega, P. F. R. & Lavall, R. L. Discussion on operational voltage and efficiencies of ionic-liquid-based electrochemical capacitors. *Journal of Physical Chemistry C* **123**, 8541–8549 (2019).
  174. Wang, Y. *et al.* Enhanced specific capacitance by a new dual redox-active electrolyte in activated carbon-based supercapacitors. *Carbon N Y* **143**, 300–308 (2019).