

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

Garbas Anacleto dos Santos Junior

**DESENVOLVIMENTO DE SUPERCAPACITORES HÍBRIDOS EMPREGANDO
MATERIAIS NANOESTRUTURADOS E LÍQUIDO IÔNICO**

Belo Horizonte
2020

UFMG/ICEX/DQ. 1406
T. 639

Garbas Anacleto dos Santos Junior

**DESENVOLVIMENTO DE SUPERCAPACITORES HÍBRIDOS EMPREGANDO
MATERIAIS NANOESTRUTURADOS E LÍQUIDO IÔNICO**

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

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Lassarote Lavall

Belo Horizonte
2020

Ficha Catalográfica

S237d Santos Junior, Garbas Anacleto dos
2020 Desenvolvimento de supercapacitores híbridos
T empregando materiais nanoestruturados e líquido iônico
[manuscrito] / Garbas Anacleto dos Santos Junior.
2020.
267 f. : il.

Orientador: Rodrigo Lassarote Lavall.

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

1. Química inorgânica - Teses. 2. Capacitores -
Teses. 3. Eletrodos - Teses. 4. Eletroquímica - Teses.
5. Baterias de lítio - Teses. 6. Energia - Densidade -
Teses. 7. Eletrólitos - Teses. 8. Nanotecnologia -
Teses. I. Lavall, Rodrigo Lassarote, Orientador. II.
Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Desenvolvimento de Supercapacitores Híbridos Empregando Materiais Nanoestruturados e Líquido Iônico"

Garbas Anacleto dos Santos Junior

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Rodrigo Lassarote Lavall - Orientador
UFMG

Eng. Marcio Albuquerque de Souza
Petrobras

Prof. Luciano Tavares da Costa
UFF

Profa. Maria Helena de Araújo
UFMG

Profa. Heveline Silva
UFMG

Belo Horizonte, 20 de agosto de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Lassarote Lavall, Professor do Magistério Superior**, em 20/08/2020, às 18:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcio Albuquerque de Souza, Usuário Externo**, em 20/08/2020, às 18:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Heveline Silva, Professora do Magistério Superior**, em 21/08/2020, às 16:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **LUCIANO TAVARES DA COSTA, Usuário Externo**, em 21/08/2020, às 16:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Helena de Araujo, Professora do Magistério Superior**, em 21/08/2020, às 17:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0218724** e o código CRC **A15DC27A**.

AGRADECIMENTOS

(...)Não somos o centro. Nada é só sobre nós. Sem segredos (...). Nós, pequenos. Esquecidos. Querendo significar. Nós, eventos. Desconexos. Fugindo de insignificar. Pra aliviar a queda (...)
(Nada ao redor – Cícero Lins)

Aqui, vão meus singelos agradecimentos àqueles que participaram deste período da minha caminhada e trouxeram “significado” ao que busquei “significar” todos estes anos.

Primeiramente, agradeço à minha família, minha mãe (Ana), meu pai (Garbas), minhas irmãs (Aline e Emanuele). Esse agradecimento vai pelo apoio incondicional durante toda minha caminhada até aqui. Por estarem do meu lado em todos os momentos de dificuldade, mesmo quando distantes fisicamente.

Ao Leandro Ferreira, pelo companheirismo por todos os anos do doutorado e ao período que o antecedeu. Ao incentivo e por acreditar em mim, muitas vezes mais do que eu mesmo.

Ao meu orientador Rodrigo L. Lavall. Agradeço por ter me aceitado no grupo de Supercapacitores (laboratório 133). Também agradeço à liberdade de pensamento e atuação dentro do grupo que me foi dada e a confiança nas minhas escolhas durante todo processo de formação como Doutor.

Agradeço aos membros do 133, mesmo alguns que só permaneceram por um curto período. Em especial ao Victor (conhecido como Pedro), aluno de Iniciação Científica que me acompanhou durante boa parte do doutorado, sem ele o trabalho teria somente metade da parte prática. Ao Pedro (conhecido como Pedrão ou Victor), amigo, pela ajuda em momentos muito difíceis durante minha formação. À Grazi! (conhecida como Debs ou “Milera”) pela amizade e ajuda constante no laboratório. À Debs (conhecida como Grazi), por tornar o laboratório um lugar melhor com sua alegria e pela ajuda prática no trabalho aqui desenvolvido.

Ainda aos membros do 133 mas ao nosso Grupo “Deful Forever, Agora, “Drs. Deful Forever”. Todos estes anos, Maii, Glenda e Princess Lulu tornaram minha estadia no laboratório 133 prazerosa. Mas do que amigos, uma família para mim em Belo Horizonte. Gostaria também de agradecer ao João pela compra dos reagentes, ao Alan pelas discussões super produtivas e ao Paulo, pelos ensinamentos durante o doutorado.

Agradeço ao Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira pelas medidas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio. Ao Centro de Tecnologia de Nanomateriais e Grafeno da UFMG (CTNANO) pela realização das caracterizações de Espectroscopia no Infravermelho e Raman. E ao Centro de Microscopia da UFMG (CM-UFMG).

Por fim, agradeço ao CNPq pela bolsa concedida e à UFMG e seus professores que fizeram parte desta jornada.

*“Passando novamente por antigamente
Agora, aonde for
Paisagem da memória
O que ficou, é de ficar
É ganhar do tempo(...)*

*(...) Desse lugar
A mente salta
Homem ao mar
Hoje eu vou ser
Meu próprio barco à vela (...)*”

(O que ficou – Cícero Lins)

RESUMO

Supercapacitores híbridos de íons-Li (SCH-Li) são dispositivos constituídos por um eletrodo tipo bateria de íons-Li e outro do tipo capacitivo (ou pseudocapacitivo). Esses sistemas, por combinarem diferentes processos de armazenamento apresentam propriedades eletroquímicas (densidade de energia e de potência) intermediárias entre as baterias e os supercapacitores. Baseado nisso, o presente trabalho teve como objetivo a preparação de supercapacitores híbridos do tipo bateria contendo diferentes eletrodos de inserção de Li^+ , como materiais catódicos, LiMn_2O_4 , LiFePO_4 e LiMnPO_4 . Também foram estudados os comportamentos das células completas a partir do preparo de misturas físicas com carbono mesoporoso, da dopagem desses materiais, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ e $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0,01, 0,03, 0,05, 0,08$ e $0,10$), além do preparo de solução sólida $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$. Todos esses dispositivos foram construídos com o uso da mistura de EMITFSI/LiTFSI(1M) como eletrólito e eletrodo negativo de carbono mesoporoso (MESO). A célula de $\text{LiMn}_2\text{O}_4+20\%\text{MESO//MESO}$ (2,0V) foi capaz de fornecer uma densidade de energia na faixa de 28-12,3 W h kg^{-1} e densidade de potência 12,2-366,5 W h kg^{-1} . Sua ciclagem na maior densidade de corrente estudada (400 mA g^{-1}) foi prejudicada, chegando a 43% após 2500 ciclos, devido à distorção irreversível do tipo Jahn Teller. Esse efeito foi minimizado com a dopagem do material, apresentando um resultado superior para o $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$, que além de proporcionar sua estabilidade de ciclagem a uma retenção de 71% após 2500 ciclos, também permitiu uma melhora na condutividade eletrônica do óxido e consequentemente, dos demais parâmetros de célula, 40,9-21,7W h kg^{-1} e 29-440,1W kg^{-1} . A limitação em densidade de energia do sistema é justificada pela capacidade específica do LiMn_2O_4 (148 mA h g^{-1}). Dessa maneira, o LiFePO_4 nanoestruturado, com superior capacidade específica (170 mA g^{-1}) foi testado. O sistema confeccionado $\text{LiFePO}_4/\text{MESO}$ (2,1V) teve seu desempenho limitado, atingindo 35,9-15,4 W h kg^{-1} e 23,2-356,6 W kg^{-1} devido à sua baixa condutividade intrínseca e caminho de difusão de Li^+ unidimensional. Essa limitação foi superada a partir do uso de materiais dopados, $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$, sendo o $\text{LiMn}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4$ o material de maior destaque com 43,1-18,9W h kg^{-1} e 25-9-358,8W kg^{-1} . Por fim, a limitação em energia do dispositivo híbrido foi superada mais uma vez, a partir do uso da solução sólida de $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$, isso foi possível através da aplicação de um potencial de 2,3 V, que levou o sistema a um desempenho de 51,2-22,9W h kg^{-1} e 42-613,5W kg^{-1} . Pode-se verificar que a dopagem e preparo de soluções sólidas mostraram ser estratégias eficientes no aperfeiçoamento dos materiais catódicos e na melhoria de desempenho dos dispositivos completos, raramente divulgados na literatura. O estudo desenvolvido mostrou que apesar da viscosidade, o eletrólito utilizado associado aos materiais sintetizados permitiu a construção de supercapacitores híbridos com propriedades eletroquímicas similares (e em alguns casos superiores) aos sistemas em eletrólitos aquosos e orgânicos descritos na literatura.

Palavras-chave: Supercapacitor híbrido. Materiais de inserção de Li. Nanomateriais. Líquido iônico. Alta densidade de energia.

ABSTRACT

Lithium-ion hybrid supercapacitors (HSC-Li) are devices based on a Li-ion battery electrode and other of a capacitive (or pseudocapacitive) material. Once these systems combine different storage mechanisms, they can present intermediate electrochemical properties (energy and power densities) of both batteries and supercapacitors. Considering this aspects, new devices were developed, called hybrid supercapacitors. In these devices, different types of energy storage mechanisms are implemented in the different electrodes. Hybrid battery-type SCs are those consisting of two different electrodes: a battery-type and a capacitive (or pseudocapacitive) one, and can meet the need for the energy density of the SCs and supplant the low power density of the batteries. Based on this, the present study aimed to prepare hybrid battery- supercapacitors containing different Li⁺ insertion electrodes, such as the cathodic materials, LiMn₂O₄, LiFePO₄ and LiMnPO₄. In addition, the behavior of complete cells was studied facing the preparation of physical mixtures with mesoporous carbon; doping of the materials: LiNi_xMn_{2-x}O₄ and LiMn_xFe_{1-x}PO₄ (x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.08 and 0.10), and the preparation of a LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄ solid solution. All devices were built using the EMITFSI/LiTFSI (1 mol L⁻¹) mixture as electrolyte and mesoporous carbon (MESO) as negative electrode. The LiMn₂O₄ + 20% MESO // MESO (2.0V) cell was able to provide energy density in the range of 28-12.3 W h kg⁻¹ and power density 12.2-366.5 W h kg⁻¹. Its cycling at the highest studied current density (400 mA g⁻¹) was impaired, reaching 43% after 2500 cycles, due to the irreversible distortion of the Jahn Teller type. This effect was minimized with the doping of the material, presenting a superior result for LiNi_{0.01}Mn_{1.99}O₄, which besides the improvement in the cycling stability with a retention of 71% after 2500 cycles, also allowed an improvement in the electronic conductivity of the oxide and consequently, on the other cell parameters such energy and power: 40.9-21.7W h kg⁻¹ and 29-440.1W kg⁻¹, respectively. The limitation in energy density of the system is justified by the specific capacity of LiMn₂O₄ (148 mA h g⁻¹). In this way, the nanostructured LiFePO₄, with superior specific capacity (170 mA g⁻¹) was tested. The LiFePO₄ // MESO (2.1V) system had limited performance, reaching 35.9-15.4 W h kg⁻¹ and 23.2-356.6 W kg⁻¹ due to its low intrinsic conductivity, and of one-dimensional path for Li⁺ diffusion. This limitation was overcome due to the use of doped materials, LiMn_xFe_{1-x}PO₄, with LiMn_{0.05}Fe_{0.95}PO₄ being the most prominent material with 43.1-18.9W h kg⁻¹ and 25-9-358.8W kg⁻¹. Finally, the energy limitation of the hybrid device was overcome once again, using the LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄ solid solution. This was possible through the application of a 2.3 V potential, which led the system to delivery 51.2-22.9W h kg⁻¹ and 42-613.5W kg⁻¹. It can be seen that the doping and preparation of solid solutions showed to be efficient strategies in the improvement of cathodic materials and in the improvement of the performance of complete devices, rarely reported in the literature. The developed study showed that despite the viscosity, the electrolyte, associated with the synthesized materials allowed the construction of hybrid supercapacitors with similar electrochemical properties (and in some cases superior) to the systems prepared with aqueous and organic electrolytes described in the literature.

Keyword: Hybrid Supercapacitor. Li-insertion materials. Nanomaterials. Ionic liquid High energy density.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1-** (a) Comparação das densidades de energia das baterias secundárias e (b) esquema de configuração e funcionamento de uma bateria de íons lítio comercial.....47
- Figura 1.2** -Estrutura cristalina lamelar do LiCoO_2 , romboédrica e arranjo das camadas (ABCABC).....49
- Figura 1.3-** (a) Estrutura cúbica do espinélio de LMO, (b) quebra de degenerescência dos orbitais d provocada pelo efeito J-T e (c) estrutura tetragonal do $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$51
- Figura 1.4** - Representação da estrutura do LiFePO_453
- Figura 1.5-** (a) Ilustração da mistura contendo material ativo, carbon black e aglutinante em um eletrodo para bateria. (b) Representação do processo de transferência de carga e difusão de lítio que ocorrem no interior de materiais de inserção durante o processo de descarga, (c) representação do transporte eletrônico com comprimento (L_c) em nanomateriais aglomerados demais desenhos. (d) Esquema ilustrativo do transporte eletrônico para nanopartículas revestidas com carbono.....55
- Figura 1.6-** síntese de grafeno por processos baseados em metodologias sintéticas (a) *top-down* e (b) *bottom-up*.....58
- Figura 1.7** - Diagrama de Ragone das várias baterias e supercapacitor eletroquímico, e a comparação com os supercapacitores híbridos tipo bateria.....62
- Figura 1.8** - Esquema de (a) capacitor de dupla camada elétrica e (b) pseudocapacitor.....63
- Figura 1.9-** Classificação das categorias de supercapacitores e classes, destaque para os híbridos tipo bateria.....65

Figura 4.1- Estrutura química de (a) furfuril álcool, (b) ácido p-toluenossulfônico e (c) poli(furfuril álcool).....	80
Figura 4.2- EDS para a amostra de MESO.....	80
Figura 4.3 - Curva termogravimétrica e sua derivada para a amostra de MESO.....	81
Figura 4.4 - Difratoograma de raios X da amostra de carbono mesoporoso.....	82
Figura 4.5 - Imagens de (a) microscopia de varredura e (b, c) microscopia de transmissão para a amostra de carbono mesoporoso.....	82
Figura 4.6- (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para o carbono mesoporoso sintetizado e (b) Curvas de distribuição de poros obtidas por DFT.....	83
Figura 4.7 - (a) Estrutura química do líquido iônico EMITFSI (1-etil-3-metil-imidazólio de bis(trifluorometilsulfonil)imida. (b) Janela eletroquímica de LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI obtida por voltametria de varredura linear (1.0 mV s ⁻¹).....	86
Figura 4.8 - Curvas de carga e descarga para MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO nos potenciais de célula de (a) 1,5 V, (b) 1,8 V, (c) 2,1 V, (d) 2,3 V e (e) 2,5 V. Variação de (f) capacitância de célula, (g) capacitância dos eletrodos e (h) resistência em série equivalente para os dispositivos a 25 mA g ⁻¹	87
Figura 4.9 - Ragone dos dispositivos para MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO em diferentes potenciais de célula.....	91
Figura 4.10 - (a) Ilustração das principais reações envolvidas na formação do polímero precursor na metodologia de síntese Pechini e (b) esquema da estrutura do polímero precursor.....	93

Figura 4.11 - Curva termogravimétrica (curva TG) do gel precursor de LMO em atmosfera de ar sintético, sua derivada e a curva DTA. Existe correspondência entre as cores das curvas e seus respectivos eixos.....	94
Figura 4.12 - Difratoograma de raios X para a síntese de LiMn_2O_4	95
Figura 4.13 - Imagens de microscopias para o LMO sintetizado a 750°C : (a, b) Micrografias obtidas por MEV, (c-d) imagens de MET e (e-f) MET alta resolução para o LMO.....	96
Figura 4.14- (a) Voltametria do LMO a $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ e (b) ciclo galvanostático LMO (C/5).....	97
Figura 4.15 - Curvas de carga e descarga para LMO em diferentes taxas C ($1\text{C}=148 \text{ mAh g}^{-1}$).....	99
Figura 4.16 - Curvas de C/D galvanostática com a aplicação de 25 mA g^{-1} para os sistemas: (a) $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \text{LiTFSI} (1 \text{ mol L}^{-1}), \text{EMITFSI} \text{MESO}$ e (b) $\text{MESO} \text{LiTFSI} (1 \text{ mol L}^{-1}), \text{EMITFSI} \text{MESO}$	100
Figura 4.17 - Curvas de C/D galvanostática com a aplicação de 25 mA g^{-1} para os sistemas contendo como material ativo no eletrodo positivo: (a) LMO, (b) LMO + 20% MESO, (c) LMO + 40% MESO, (d) LMO + 60% MESO, (e) LMO + 80% MESO e (f) MESO.....	103
Figura 4.18 - Parâmetros de (a) densidades de energia e potência, (b) capacitância de célula, (c) capacitância de eletrodo positivo e (d) eficiência coulômbica para as células contendo composto de LMO/MESO em diferentes concentrações.....	104
Figura 4.19- Curvas de carga e descarga galvanostática a 10 mA g^{-1} para célula com eletrodo positivo de: (a) composto LMO+20%MESO, (b) MESO. Curvas de C/D para: (c) célula (d,e) para os eletrodos da célula LMO+20%MESO $\text{LiTFSI} (1 \text{ mol L}^{-1}), \text{EMITFSI} \text{MESO}$ em diferentes densidades de corrente (f) Capacidade diferencial do eletrodo positivo.....	106

Figura 4.20- (a) Ciclos de carga e descarga para LMO+20% |LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO a 25 e 400 mA g⁻¹. Microscopia do eletrodo negativo (b) antes da ciclagem (c) depois da ciclagem. Microscopia do eletrodo positivo (d) antes e (e) depois da ciclagem.....109

Figura 4.21 - (a) difratograma para XRD, LiNi_xMn_{2-x}O₄ (x= 0,00, 0,01, 0,03, 0,05, 0,08, 0,10) (b) amplificação do pico (4 0 0).....111

Figura 4.22 - (a) Espectro Raman e (b) espectros no infravermelho e (c) espectro EDS para LiNi_xMn_{2-x}O₄ (x= 0,00, 0,01, 0,03, 0,05, 0,08,0,10)112

Figure 4.23- Imagens de MEV para LiNi_xMn_{2-x}O₄, (a) x=0,00, (b) x=0,01, (c) x=0,03, (d) x=0,05, (e) x=0,08, (f) x=0,10; (g,h) MEV com imagem amplificada para LiNi_{0,01}Mn_{1,99}O₄; (i) mapeamento EDS para LiNi_{0,01}Mn_{1,99}O₄. Imagens de TEM para (j, k) LiNi_{0,03}Mn_{1,97}O₄ e (l-o) LiNi_{0,01}Mn_{1,99}O₄.....114

Figura 4.24- Curvas voltamétricas a 0.10 mV s⁻¹ para LiNi_xMn_{2-x}O₄ (a) 0,00, (b) 0,01, (c) 0,03, (d) 0,05, (e) 0,08 e (f) 0,10.....115

Figure 4.25- Curvas galvanostáticas de descarga em diferentes taxas C para LiNi_xMn_{2-x}O₄ (a) x=0,00, (b) x=0,01, (c) x=0,03, (d) x=0,05, (e) x=0,08 e (f) x=0,10.....116

Figura 4.26- Diagrama de Nyquist para os eletrodos baseado nos óxidos dopados, LiNi_xMn_{2-x}O₄ (x=0,00, 0,01, 0,03, 0,05, 0,08 and 0,10) para célula de três eletrodos em estado descarregado *inset* da figura mostra a amplificação para a região de altas e médias frequências.....118

Figura 4.27- (a) curvas galvanostáticas de carga/descarga para as células LiNi_xMn_{2-x}O₄| LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI |MESO a 100 mA g⁻¹; (b) variação de potencial dos eletrodos para LiNi_{0,01}Mn_{1,99}O₄|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO em diferentes densidades de corrente; (c) curvas galvanostáticas de carga/descarga para LiNi_{0,01}Mn_{1,99}O₄|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO em diferentes densidades de corrente e (c) Capacidade diferencial vs

potencial (dQ/dV) para as células completas $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4 | \text{LiTFSI}$ (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente.....120

Figura 4.28- Diagrama de Nyquist para células híbridas contendo diferentes materiais de espinélio LNMO como eletrodo positivo. As regiões de baixa e alta frequência são ressaltadas em (a) e (b), respectivamente.....123

Figura 4.29- Diagramas de Ragone para (a) células contendo $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (x=0,00-0,10) e para a célula simétrica MESO//MESO (b) células contendo LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ e $\text{LiNi}_{0,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$ e sua comparação com sistemas encontrados na literatura.....115

Figura 4. 30 - (a) Estabilidade em função da ciclagem de supercapacitores híbridos baseados em LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ e $\text{LiNi}_{0,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$ durante 2500 ciclos a 400 mA g⁻¹. Curvas de carga e descarga para os diferentes materiais em função da ciclagem para (b) LiMn_2O_4 , (c) $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ e (d) $\text{LiNi}_{0,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$127

Figura 5.1- Difratoograma de raios X para nano-LFP.....134

Figura 5.2 - (a-c) Imagens de MEV para a nano-LFP, e (d, e, f) imagem de MET e (g) alta resolução de MET para a nano-LFP.....135

Figura 5.3 - (a) Voltamograma cíclico para nano-LFP a uma velocidade de varredura de 0,1 mV s⁻¹ e (b) curva de carga e descarga galvanostática para nano-LFP (C/2).....136

Figura5.4 - Curvas de carga e descarga galvanostáticas para o nano-LFP em diferentes taxas-C, C/2, 1C, 2C, 4C e 8C em meia célula de Li metálico.....138

Figura 5.5 - Curvas de carga e descarga galvanostáticas para o dispositivo nano-LFP | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO, para duas janelas eletroquímicas (a)1,8 e (b) 2,1 V. Ragone para os sistemas (c) nano-LFP | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO e MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO para duas janelas eletroquímicas, 1,8 e 2,1 V a 25 mA g⁻¹ e (d) comparação dos melhores sistema com referência da literatura. para duas janelas eletroquímicas, 1,8 e 2,1 V.....140

Figura 5.6- (a) Ciclos de carga e descarga para nano-LFP LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO a 400 mA g ⁻¹ . Microscopia do eletrodo positivo (b,c) antes da ciclagem (c,d) depois da ciclagem.....	143
Figura 5.7 - Difratomogramas de raios X para LiMn _x Fe _{1-x} PO ₄ (x= 0,00, 0,01, 0,03, 0,05, 0,08, 0,10).....	145
Figura 5.8 - (a) Espectros de EDS e (b) espectros no infravermelho para LiMn _x Fe _{1-x} PO ₄ (x= 0,00, 0,01, 0,03, 0,05, 0,08, 0,10)	146
Figura 5.9- Curvas voltamétricas a 0,10 mV s ⁻¹ para (a) LFP000, (b) LFP001, (c) LFP003, (d) LFP005, (e) LFP008 e (f) LFP010.....	149
Figura 5.10- Curvas galvanostáticas de carga e descarga em diferentes taxas C para (a)LFP000, (b) LFP001, (c) LFP003, (d) LFP005, (e) LFP008 e (f) LFP010.....	150
Figura 5.11- Diagrama de Nyquist (para os eletrodos baseado nas olivinas LFP000, LFP001, LFP003, LFP005, LFP008 e LFP010) para célula de três eletrodos obtidos na condição descarregada, mantendo-se potencial constante de 3,0 V e perturbação de 5 mV na faixa de frequência de 100 kHz-0,01 Hz.	152
Figura 5.12- Imagens de MEV para (a) LFP000, (b) LFP001, (c) LFP003, (d) LFP005, (e) LFP008, (f) LFP010; (g) imagem de MEV do LFP005 e mapeamento de (h) ferro, (i) manganês, (j) fosforo, (k)oxigênio. Imagens de MET para (l) LFP000 (m, n) LFP005.....	153
Figura 5.13 - Curvas de C/D galvanostáticas com a aplicação de 25 mA g ⁻¹ para os sistemas contendo como material ativo no eletrodo positivo (a) LFP000, (b) LFP001, (c) LFP003, (d) LFP005, (e) LFP008 e (f) LFP010.....	155

Figura 5.14. Diagrama de Nyquist para células híbridas contendo diferentes materiais de olivina como eletrodo positivo **(a)**. As regiões de alta frequência são ressaltadas em **(b)**157

Figura 5.15 - Curvas de carga/descarga galvanostáticas obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP005 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹158

Figura 5.16 - Estabilidade em função da ciclagem de supercapacitores híbridos baseados em LFP005 e LFP000 durante 1000 ciclos a 400 mA g⁻¹160

Figura 5.17- Diagramas de Ragone para **(a)** células contendo LiMn_xFe_{1-x}O₄ (x = 0,00-0,10), **(b)** células contendo LFP000, LFP005, célula simétrica e comparação com referência da literatura e **(c)** comparação dos sistemas baseadas em LFP000 e LFP005 com alguns supercapacitores híbridos apresentados na literatura em diferentes meios (aquoso e orgânico).....161

Figura 6.1 - **(a)** Difratomogramas de raios X e **(b)** espectros de EDS para LiMnPO₄, LiFe_{0,5}Mn_{0,5}PO₄ e LiFePO₄.....169

Figura 6.2- Imagens de MEV para **(a)** LMP000 e **(b,c)** LMFP050. Imagens de MET para **(d-f)** LMP000 e **(g-k)** LMFP050..... 170

Figura 6.3- Voltamogramas cíclicos para **(a)** LiMnPO₄ (LMP), **(b)** LiMn_{0,5}Fe_{0,5}PO₄ (LMFP050) e **(c)** comparação de LMP000, LMFP050 e LFP000 (LiFePO₄) a uma taxa de varredura de 0,1 mV s⁻¹172

Figura 6.4 - Curvas de descarga galvanostáticas para **(a)**LMP000 e **(b)**LMFP050 em diferentes taxas-C.....173

Figura 6.5 - Diagrama de Nyquist para LMP000 e LMFP050 em meia célula de Li metálico para o sistema descarregado, em 3,0 V.....177

Figura 6.6 – Curvas de carga/descarga galvanostáticas obtidas para LMP000|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO com aplicação de **(a)** 2,1 V, **(b)** 2,3 V e **(c)** 2,5 V e para a célula LMFP050|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO com aplicação de **(d)** 2,1 V, **(e)** 2,3 V e **(f)** 2,5 V. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito). Todas as curvas são para a densidade de corrente de 25 mA g⁻¹178

Figura 6.7- Diagrama de Nyquist para células híbridas contendo diferentes materiais de olivina como eletrodo positivo. As regiões de baixa e alta frequência são ressaltadas em **(a)** e **(b)**, respectivamente.....182

Figura 6.8 – Curvas de carga/descarga galvanostáticas obtidas para LMFP050|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|LMFP050 com aplicação de **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹ e **(e)** 400 mA g⁻¹. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito)183

Figura 6.9 – Diagrama de Ragone para as células completas baseadas no eletrodo positivo de LiMn_{0,5}Fe_{0,5}PO₄ e sua comparação com LiFePO₄, LiMn_{0,05}Fe_{0,95}PO₄, LiMn₂O₄ e LiNi_{0,01}Mn_{1,99}O₄.....184

Figura 6.10 - Retenção de energia em função de 1000 ciclos para o sistema LMFP050//MESO na janela de 2,3 V e aplicação de 400 mA g⁻¹.....185

Figura A.1 - **(a)** Esquema da densidade de estados de óxidos metálicos e poliânions de metais de transição deduzida pela interação local de orbitais atômicos do metal e dos ligantes e **(b)** efeito do campo ligante e sua consequência no campo de Madelung no metal de transição.....195

Figura B.1 - Representação esquemática dos principais tipos de mecanismos de armazenamento de energia em SC: **(A)** dupla camada elétrica, **(B)** redox de superfície, **(C)** intercalação e sua comparação com **(D)** as baterias.....198

Figura D.1 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 1,5 V para MESO|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito): **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹ and **(f)** 600 mA g⁻¹.....204

Figura D.2 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 1,8 V para MESO|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹ and **(f)** 600 mA g⁻¹.....205

Figura D.3 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para MESO|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹ and **(f)** 600 mA g⁻¹.....205

Figura D.4 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,3 V para MESO|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹ and **(f)** 600 mA g⁻¹.....206

Figura D.5 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,5 V para MESO|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹ and **(f)** 600 mA g⁻¹.....206

Figura E.1 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,0 V para LiMn₂O₄|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....210

Figura E.2 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,0 V para LiMn₂O₄+20%MESO |LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y

esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....211

Figura E.3 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,0 V para LiMn₂O₄+20%MESO|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....211

Figura E.4 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,0 V para LiMn₂O₄+60%MESO|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....212

Figura E.5 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,0 V para LiMn₂O₄+80%MESO|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....212

Figura E.6 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,0 V para MESO|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....213

Figura F.1 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,0 V para LiMn₂O₄|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 10 mA g⁻¹, **(b)** 25 mA g⁻¹, **(c)** 50 mA g⁻¹, **(d)** 100 mA g⁻¹, **(e)** 200 mA g⁻¹.....217

Figura F.2 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LiMn₂O₄|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 10 mA g⁻¹, **(b)** 25 mA g⁻¹, **(c)** 50 mA g⁻¹, **(d)** 100 mA g⁻¹, **(e)** 200 mA g⁻¹.....218

Figura F.3 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,3 V para $\text{LiMn}_2\text{O}_4 | \text{LiTFSI} (1 \text{ mol L}^{-1}), \text{EMITFSI} | \text{MESO}$. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 10 mA g^{-1} , **(b)** 25 mA g^{-1} , **(c)** 50 mA g^{-1} , **(d)** 100 mA g^{-1} , **(e)** 200 mA g^{-1}218

Figura G.1- Imagens de mapeamento por EDS para $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, **(a)** $x=0,00$, **(b)** $x=0,01$, **(c)** $x=0,03$, **(d)** $x=0,05$, **(e)** $x=0,08$ e **(f)** $x=0,10$221

Figura I.1 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,0 V para $\text{MESO} | \text{LiTFSI} (1 \text{ mol L}^{-1}), \text{EMITFSI} | \text{MESO}$. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g^{-1} , **(b)** 50 mA g^{-1} , **(c)** 100 mA g^{-1} , **(d)** 200 mA g^{-1} , **(e)** 400 mA g^{-1} and **(f)** 450 mA g^{-1}224

Figura I.2 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,0 V para $\text{LiMn}_2\text{O}_4 | \text{LiTFSI} (1 \text{ mol L}^{-1}), \text{EMITFSI} | \text{MESO}$. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g^{-1} , **(b)** 50 mA g^{-1} , **(c)** 100 mA g^{-1} , **(d)** 200 mA g^{-1} , **(e)** 400 mA g^{-1} and **(f)** 450 mA g^{-1}225

Figura I.3 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,0 V para $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4 | \text{LiTFSI} (1 \text{ mol L}^{-1}), \text{EMITFSI} | \text{MESO}$. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g^{-1} , **(b)** 50 mA g^{-1} , **(c)** 100 mA g^{-1} , **(d)** 200 mA g^{-1} , **(e)** 400 mA g^{-1} and **(f)** 450 mA g^{-1}225

Figura I.4 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para $\text{LiNi}_{0,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4 | \text{LiTFSI} (1 \text{ mol L}^{-1}), \text{EMITFSI} | \text{MESO}$. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g^{-1} , **(b)** 50 mA g^{-1} , **(c)** 100 mA g^{-1} , **(d)** 200 mA g^{-1} , **(e)** 400 mA g^{-1} and **(f)** 450 mA g^{-1}226

Figura I.5 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,3 V para $\text{LiNi}_{0,05}\text{Mn}_{1,95}\text{O}_4 | \text{LiTFSI} (1 \text{ mol L}^{-1}), \text{EMITFSI} | \text{MESO}$. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g^{-1} , **(b)** 50 mA g^{-1} , **(c)** 100 mA g^{-1} , **(d)** 200 mA g^{-1} , **(e)** 400 mA g^{-1} and **(f)** 450 mA g^{-1}226

Figura I.6 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,5 V para $\text{LiNi}_{0,08}\text{Mn}_{1,92}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹ and **(f)** 450 mA g⁻¹.....227

Figura I.7 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,5 V para $\text{LiNi}_{0,10}\text{Mn}_{1,90}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO, Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹ and **(f)** 450 mA g⁻¹.....227

Figura J.1 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 1,8 V para nano-LFP | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....231

Figura J.2 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para nano-LFP | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO. Potencial Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....232

Figura J.3 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 1,8 V para MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....232

Figura J.4 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....233

Figura K.1 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial Potencial de célula (eixo y esquerdo) e

curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....236

Figura K.2 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP + 20% MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....237

Figura K.3 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP + 40% MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....237

Figura K.4 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP + 60% MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....238

Figura K.5 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP + 80% MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....238

Figura K.6 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....239

Figura K.7 - Curvas de C/D galvanostáticas com a aplicação de 25 mA g⁻¹ para os sistemas contendo como material ativo no eletrodo positivo: **(a)** LFP, **(b)** LFP + 20% MESO, **(c)** LFP + 40% MESO, **(d)** LFP + 60% MESO, **(e)** LFP + 80% MESO e **(f)** MESO.....243

Figura K.8 - Parâmetros de **(a)** densidades de energia e potência, **(b)** capacitância de célula e **(c)** capacitância de eletrodo positivo para as células contendo composto de LFP//MESO em diferentes concentrações.....244

Figura L.1- **(a)** Espectros Raman para todas as olivinas $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$. Espectro Raman da região das bandas D e G do carbono de recobrimento das olivinas e suas deconvoluções para $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ com $x =$ **(b)** 0,00, **(c)** 0,01, **(d)** 0,03, **(e)** 0,05, **(f)** 0,08 e **(g)** 0,10.....247

Figura L.2 - Curvas **(a)** termogravimétrica e **(b)** primeira derivada da termogravimetria (curva DTG) para as amostras de $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$. Curvas de TG para $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ com $x =$ **(c)** 0,00, **(d)** 0,01, **(e)** 0,03, **(f)** 0,05, **(g)** 0,08 e **(h)** 0,10).....249

Figura M.1 - Imagens de mapeamento de P, O, Fe e Mn para **(a)** LFP000, **(b)** LFP001, **(c)** LFP003, **(d)** LFP005, **(e)** LFP008 e **(f)** LFP010.....252

Figura N.1 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP000 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....253

Figura N.2 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP001 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO.Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....254

Figura N.3 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP003 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....254

Figura N.4 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP005 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas

para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....255

Figura N.5 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP008 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....255

Figura N.6 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP010 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....256

Figura O.1 - Imagens de para o LMP000 **(a)** e mapeamento de **(b)**Mn,**(c)** P e **(d)** O. Imagens de para o LMFP050 **(e)** e mapeamento de **(b)**Mn,**(c)** Fe,**(d)** P e **(e)**O.....260

Figura P.1 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LMP000 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....261

Figura P.2 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,3 V para LMP000 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....262

Figura P.3 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,5 V para LMP000 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹.....262

Figura P.4 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LMFP050 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e

curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹263

Figura P.5 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,3 V para LMFP050|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹263

Figura P.6 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,5 V para LMFP050|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : **(a)** 25 mA g⁻¹, **(b)** 50 mA g⁻¹, **(c)** 100 mA g⁻¹, **(d)** 200 mA g⁻¹, **(e)** 400 mA g⁻¹264

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1- Parâmetros texturais do carbono mesoporoso.....84

Tabela 4.2 - Parâmetro de célula calculados a partir dos dados galvanostáticos para MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO.....88

Tabela 4.3 - Parâmetros de célula calculados a partir dos dados galvanostáticos para LiMn₂O₄ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO e MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO.....101

Tabela 4.4 - Dados dos parâmetros das células calculados a partir das curvas de C/D galvanostáticas para LMO+20% | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente e para MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO (somente a 10 mA g⁻¹)107

Tabela 4.5 - Dados dos parâmetros das células calculados a partir das curvas de C/D galvanostáticas para LNMO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO a 100 mA g⁻¹120

Tabela 4.6- Dados dos parâmetros das células calculados a partir das curvas de C/D galvanostáticas para LiNi_{0,01}Mn_{1,99}O₄ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente.....122

Tabela 4.7 - Valores de R_{ct} e α obtidos por EIE para as células contendo diferentes materiais LNMO.....124

Tabela 5.1- Comparação dos valores de capacidade específica da olivina obtida pelo método solvotermal com demais materiais apresentados na literatura.....139

Tabela 5.2 - Parâmetros de célula calculados a partir dos dados galvanostáticos para MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO e nano-LFP LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO para duas janelas eletroquímicas, 1,8 e 2,1 V.....	140
Tabela 5.3 - Valores de capacidade específica das olivinas LFP000, LFP001, LFP003, LFP005, LFP008 e LFP010.....	150
Tabela 5.4 - Comparação dos valores de capacidade específica do LFP005 com outros materiais publicados.....	151
Tabela 5.5 - Dados dos parâmetros das células calculados a partir das curvas de C/D galvanostáticas para LiMn _x Fe _{1-x} PO ₄ LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO a 25 mA g ⁻¹	156
Tabela 5.6 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP005 LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V.....	158
Tabela 6.1 - Capacidade específica em meia célula de lítio para LMP000, LMFP050, LFP005 e LFP000.....	174
Tabela 6.2- Comparação das capacidades específicas para LiMnPO ₄ e LiMn _{0,5} Fe _{0,5} PO ₄ com dados obtidos na literatura.....	175
Tabela 6.3 - Dados dos parâmetros das células calculados a partir das curvas de C/D galvanostáticas para LMP000 LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO e LMFP050 LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente nos potenciais de célula de 2,3 e 2,5 V.....	180
Tabela 6.4 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostáticas para LMFP050 LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,3 V.....	183

Tabela C.1- Panorama atual dos dispositivos híbridos em eletrólito aquoso, orgânico, polimérico e líquido iônico ou sua combinação.....	201
Tabela D.1 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 1,5 V.....	207
Tabela D.2 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 1,8 V.....	207
Tabela D.3 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V.....	208
Tabela D.4 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,3 V.....	208
Tabela D.5 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,5 V.....	209
Tabela E.1 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LiMn ₂ O ₄ LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V.....	213
Tabela E.2 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LiMn ₂ O ₄ +20%MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V.....	214

Tabela E.3 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para $\text{LiMn}_2\text{O}_4+40\%\text{MESO}$ LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V.....	214
Tabela E.4 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para $\text{LiMn}_2\text{O}_4+60\%\text{MESO}$ LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V.....	215
Tabela E.5 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para $\text{LiMn}_2\text{O}_4+80\%\text{MESO}$ LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V.....	215
Tabela E.6 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para MESO LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V.....	216
Tabela F.1 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LiMn_2O_4 LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V.....	216
Tabela F.2 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LiMn_2O_4 LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V.....	219
Tabela F.3 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LiMn_2O_4 LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,3 V.....	220
Tabela H.1 - Comparação do desempenho eletroquímico dos óxidos LNMO sintetizados com outros $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ apresentados na literatura. M indica o dopante utilizado.....	222

Tabela I.1 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V.....	228
Tabela I.2 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LiMn ₂ O ₄ LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V.....	228
Tabela I.3 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LiNi _{0,03} Mn _{1,97} O ₄ LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V.....	229
Tabela I.4 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LiNi _{0,05} Mn _{1,95} O ₄ LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V.....	229
Tabela I.5 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LiNi _{0,08} Mn _{1,92} O ₄ LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V.....	230
Tabela I.6 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LiNi _{0,10} Mn _{1,90} O ₄ LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V.....	230
Tabela J.1 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para nano-LFP LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 1,8 V.....	233
Tabela J.2 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para nano-LFP LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO. Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V.....	234

Tabela J.3 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 1,8 V.....	234
Tabela J.4 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V.....	235
Tabela K.1 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V.....	239
Tabela K.2 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP + 20% MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V.....	240
Tabela K.3 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP + 40% MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V.....	240
Tabela K.4 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP + 60% MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V.....	241
Tabela K.5 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP + 80% MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V.....	241
Tabela K.6 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V.....	242

Tabela L.1 - Comprimentos de ondas das bandas obtidas para as olivinas pela técnica de espectroscopia no infravermelho.....	246
Tabela L.2 - Parâmetros obtidos através da deconvolução dos picos oriundos dos espectros de Raman para as amostras de $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$	248
Tabela N.1 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP000 LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V.....	256
Tabela N.2 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP001 LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V.....	257
Tabela N.3 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP003 LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V.....	257
Tabela N.4 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP005 LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V.....	258
Tabela N.5 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP008 LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V.....	258
Tabela N.6 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP010 LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V.....	259
Tabela P.1 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LMP000 LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V.....	264

Tabela P.2 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LMP000 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,3 V.....265

Tabela P.3 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LMP000 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,5 V.....265

Tabela P.4 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LMFP050 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V.....266

Tabela P.5 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LMFP050 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,3 V.....266

Tabela P.6 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LMFP050 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,5 V.....267

LISTA DE ABREVIATURAS

Δt_{carga} - tempo de carga

$\Delta t_{descarga}$ – tempo de descarga

BET- Brunauer-Emmett-Teller

BSH – *battery-supercapacitor hybrid*

C₋ - Capacitância do eletrodo negativo

C/D – carga e descarga galvonostática

C₊ - Capacitância do eletrodo positivo

CA – carvão ativado

C_{célula} – Capacitância de célula

C_{esp} – capacidade específica

C_{esp}^{teórica} – capacidade específica teórica

CVD – deposição de vapor químico

DFT – *density function theory*

DMC – carbonato de dimeteno

D_{médio} – diâmetro médio de poros

DRX – difratometria de raios X

DTA- Análise térmica diferencial

E – Densidade de energia

EC -carbonato de etileno

EDLC – *electrochemical double-layer capacitor*

EE – Eficiência energética

EMITFSI – 1-etil-3-metil-imidazólio de bis(trifluorometilssulfonil)

F – constante de Faraday

I – corrente

J-T- Jahn Teller

LCO – LiCoO₂

LCP – LiCoPO₄

LFP – LiFePO₄

LiTFSI – bis(trifluorometilsulfonil)imida de lítio

LMO- LiMn₂O₄

LMP – LiMnPO_4

LNP – LiNiPO_4

m. - massa do eletrodo negativo

m₊ - massa do eletrodo positivo

MA – material ativo

MESO – carbono mesoporoso

MET – microscopia eletrônica de transmissão

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MILi – material de inserção de Li

MM – massa molar

MOCVD – deposição de vapor químico metalo-orgânico

n – número de mol

NMP – N-metil-2-pirrolidona

NTC – nanotubo de carbono

P – Densidade de potência

PTFE- politetra fluoretileno

PVDF – fluoreto de polivinilideno

Rate capability - manutenção de propriedades como capacidade, densidade de energia, etc, com a taxa de varredura empregada na ciclagem

RSE – Resistência em série-equivalente

S_{BET} – área superficial BET

SCHBs – supercapacitores híbridos tipo bateria

SCHs – supercapacitores híbridos

SCHs-Li- supercapacitores híbridos de íons-Li

TEABF₄ – tetrafluorborato de tetraetilamônio

U_{descarga} - voltagem máxima alcançada pelo capacitor

V_μ - volume de microporos

VC – voltametria cíclica

V_{descarga} - máximo do potencial de descarga, descontando a queda ôhmica.

V_m – Volume de mesoporos

V_{TOTAL}- volume total de poros

ε – Eficiência coulômbica

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO.....	42
1.1. Revisão Bibliográfica.....	44
1.1.1. As baterias como fonte de armazenamento de energia.....	44
1.1.1.1. As baterias de íons-lítio.....	46
1.1.1.1.1. Características de materiais convencionais de eletrodos de bateria de íons-Li.....	49
1.2. Síntese de materiais de inserção e influência do tamanho de partícula no seu desempenho eletroquímico.....	54
1.3. Metodologias de síntese aplicadas a obtenção de sólidos inorgânicos.....	57
1.3.1. Síntese de estado sólido - método de combinação direta.....	57
1.3.2. Síntese para obtenção de nanopartículas de sólidos inorgânicos.....	58
1.3.2.1. Síntese pela metodologia <i>bottom-up</i>	58
1.3.2.1.1. Métodos de via úmida.....	59
1.4. As limitações das baterias de íons-Li em sistemas de alta potência e os sistemas híbridos como solução.....	61
1.5. Os supercapacitores como fonte de armazenamento de energia.....	62
1.5.1. Classificação dos supercapacitores: simétrico, assimétrico e híbrido.....	65
1.5.2. Supercapacitores Híbridos tipo bateria (SCHBs).....	66
Referências Bibliográficas.....	68

CAPÍTULO 2- OBJETIVOS.....	72
2.1. Objetivo Geral.....	72
2.2. Objetivos específicos.....	72

CAPÍTULO 3- METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	73
3.1. Síntese dos materiais.....	73
3.1.1. Síntese do carbono mesoporoso (MESO)	73
3.1.2. Síntese de espinélios do tipo LiMn_2O_4 e dopagem $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,01, 0,03, 0,05, 0,08$ e $0,10$).....	73
3.1.3. Síntese das olivinas de LiFePO_4 , LiMnPO_4 , dopagem $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0,01, 0,03, 0,05, 0,08$ e $0,10$) e solução sólida $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$	74
3.2. Caracterização dos materiais.....	74
3.3. Preparação dos eletrodos e medidas de meia célula de Li.....	76
3.4. Montagem de célula completa para supercapacitor híbrido.....	76
3.5. Caracterização Eletroquímica.....	77
Referências Bibliográficas.....	78

CAPÍTULO 4 - Supercapacitores híbridos: LiMn_2O_4 e $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$	79
4.1. Carbono Mesoporoso: Síntese e aplicação em supercapacitores simétricos.....	79
4.1.1. Síntese e caracterização do Carbono Mesoporoso (MESO)	79
4.1.2. Montagem e caracterização dos supercapacitores simétricos.....	85
4.2. Óxido de manganês litiado - LiMn_2O_4 : Síntese e aplicação em supercapacitores híbridos.....	92
4.2.1. Síntese de LiMn_2O_4 pelo processo <i>Pechini</i>	92
4.2.2. Caracterização eletroquímica em célula padrão de lítio.....	97
4.2.3. Montagem e caracterização dos supercapacitores híbridos LiMn_2O_4 //MESO..	100
4.2.3.1. Montagem e caracterização do supercapacitor híbrido LiMn_2O_4 + 20 %MESO.....	105
4.3. Óxido de manganês litiado dopado com níquel, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$: Síntese e aplicação em supercapacitores híbridos.....	110
4.3.1. Síntese de $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$	110
4.3.2. Caracterização eletroquímica em célula padrão de lítio.....	119
4.3.3. Montagem e caracterização dos supercapacitores híbridos $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$	119

Referências Bibliográficas.....	128
---------------------------------	-----

CAPÍTULO 5- Supercapacitores híbridos: LiFePO_4 e $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$133

5.1.Fosfato de ferro litiado - LiFePO_4 : Síntese e aplicação em supercapacitores híbridos.....	134
5.1.1.Síntese de LiFePO_4 pelo processo solvotermal.....	134
5.1.2. Caracterização eletroquímica em célula padrão de lítio.....	136
5.1.3.Montagem e caracterização dos supercapacitores híbridos LiFePO_4 //MESO....	139
5.2.Fosfato de ferro e lítio dopado com manganês, $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$:Síntese e aplicação e supercapacitores híbridos.....	145
5.2.1.Síntese de $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$	145
5.2.2.Caracterização eletroquímica em célula padrão de lítio.....	148
5.2.3.Montagem e caracterização dos supercapacitores híbridos $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$	154

Referências Bibliográficas.....	164
---------------------------------	-----

CAPÍTULO 6- Supercapacitores híbridos: híbridos: LiMnPO_4 e $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$167

6.1.Fosfato de manganês litiado e solução sólida de fosfato de manganês/ferro: LiMnPO_4 e $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ Síntese e aplicação em supercapacitores híbridos.....	169
6.1.1.Síntese de LiMnPO_4 e $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ pelo método solvotermal.....	169
6.1.2. Caracterização eletroquímica em célula padrão de lítio.....	171
6.1.3.Montagem e caracterização dos supercapacitores híbridos LiMnPO_4 //MESO e $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ //MESO.....	178

Referências Bibliográficas.....	186
---------------------------------	-----

CAPÍTULO 7 - Conclusões e perspectivas futuras.....	188
---	-----

CAPÍTULO 8 - Produção científica.....	191
---------------------------------------	-----

APÊNDICES.....	193
----------------	-----

APÊNDICE A: Introdução - Materiais de inserção de íons lítio e fatores que influenciam seu potencial redox.....	194
---	-----

APÊNDICE B: Introdução - Uma visão dos mecanismos de armazenamento em supercapacitores e sua distinção dos processos de bateria	197
---	-----

APÊNDICE C: Introdução - Desempenho eletroquímico de alguns supercapacitores.....	201
---	-----

APÊNDICE D: Supercapacitores híbridos: LiMn_2O_4 e $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ - Curvas galvanostáticas e parâmetros de célula para o sistema MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO nas janelas de 1,5, 1,8, 2,1, 2,3 e 2,5 V e densidades de corrente de 25, 50, 100, 200, 400 e 600 mA g ⁻¹	204
--	-----

APÊNDICE E: Supercapacitores híbridos: LiMn_2O_4 e $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ - Curvas galvanostáticas e parâmetros de célula para os sistemas	
--	--

MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

LiMn_2O_4 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

LiMn_2O_4 +20%MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

LiMn_2O_4 +40%MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

LiMn_2O_4 +60%MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

LiMn_2O_4 +80%MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

na janela de 2,0 V e densidades de corrente de 25, 50, 100, 200 e 400 mA g⁻¹.....

APÊNDICE F: Supercapacitores híbridos: LiMn_2O_4 e $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ - Curvas galvanostáticas e parâmetros de célula para os sistemas	
--	--

LiMn_2O_4 +20%MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

na janela de 2,00, 2,1 e 2,3 V e densidades de corrente de 10, 25, 50, 100 e 200 mA g⁻¹.....

APÊNDICE G: Supercapacitores híbridos: LiMn_2O_4 e $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ - Imagens de mapeamento por EDS para $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$	221
---	-----

APÊNDICE H: Supercapacitores híbridos: LiMn_2O_4 e $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ - Tabela de comparação de óxidos tipo espinélio dopados	222
APÊNDICE I: Supercapacitores híbridos: LiMn_2O_4 e $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ - Curvas galvanostáticas e parâmetros de célula para os sistemas	
MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO	
LiMn_2O_4 LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO	
$\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO	
$\text{LiNi}_{0,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$ LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO	
$\text{LiNi}_{0,05}\text{Mn}_{1,95}\text{O}_4$ LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO	
$\text{LiNi}_{0,08}\text{Mn}_{1,92}\text{O}_4$ LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO	
$\text{LiNi}_{0,10}\text{Mn}_{1,90}\text{O}_4$ LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO	
na janela de 2,0 V e densidades de corrente de 25, 50, 100, 200 e 400 e 450 mA g ⁻¹	
*todos os eletrodos positivos foram preparadas com 20% de MESO (m/m)	226
APÊNDICE J: Supercapacitores híbridos: LiFePO_4 e $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ - Curvas galvanostáticas e parâmetros de célula para o sistema nano-LFP LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO e MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO nas janelas de 1,8 e 2,1 V e densidades de corrente de 25, 50, 100, 200 e 400 mA g ⁻¹	231
APÊNDICE K: Supercapacitores híbridos: LiFePO_4 e $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ - Curvas galvanostáticas e parâmetros de célula para os sistemas	
MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO	
LiFePO_4 LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO	
LiFePO_4 +20%MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO	
LiFePO_4 +40%MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO	
LiFePO_4 +60%MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO	
LiFePO_4 +80%MESO LiTFSI (1 mol L ⁻¹), EMITFSI MESO	
na janela de 2,1 V e densidades de corrente de 25, 50, 100, 200 e 400 mA g ⁻¹	236
APÊNDICE L: Supercapacitores híbridos: LiFePO_4 e $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ - Tabela de valores de comprimento de onda obtido por espectroscopia de infravermelho para LFP000, LFP001, LFP003, LFP005, LFP008 e LFP010.	
Discussão da análise de espectroscopia Raman e de termogravimetria para LFP000, LFP001, LFP003, LFP005, LFP008 e LFP010.....	246
APÊNDICE M: Supercapacitores híbridos: LiFePO_4 e $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ - Mapeamento EDS para as amostras de $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$	252

APÊNDICE N: Supercapacitores híbridos: LiFePO_4 e $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ - Curvas galvanostáticas e parâmetros de célula para os sistemas

MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

LiFePO_4 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

$\text{LiMn}_{0,01}\text{Fe}_{0,99}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

$\text{LiMn}_{0,03}\text{Fe}_{0,97}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

$\text{LiMn}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

$\text{LiMn}_{0,08}\text{Fe}_{0,92}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

$\text{LiMn}_{0,10}\text{Fe}_{0,90}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

na janela de 2,1 V e densidades de corrente de 25, 50, 100, 200 e 400 mA g⁻¹253

APÊNDICE O: Supercapacitores híbridos: LiMnPO_4 e $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ - Mapeamento EDS para as amostras de $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$260

APÊNDICE P: Supercapacitores híbridos: LiMnPO_4 e $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ - LiMnPO_4 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

$\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

na janela de 2,1, 2,3 e 2,5 V e densidades de corrente de 25, 50, 100, 200 e 400 mA g⁻¹261

Capítulo 1

Introdução

Mesmo antes do surgimento das grandes civilizações, o homem já utilizava os recursos naturais a fim de garantir sua sobrevivência. Esses recursos, inicialmente, permitiram-lhe cozinhar a carne que caçava e se aquecer. Com o avanço das comunidades, o homem passou a utilizar diferentes tipos de fontes de energia – gás e óleo, principalmente – para iluminação, transporte e mais tarde na industrialização de processos manufaturados. O tempo passou e o carvão mineral e outros combustíveis fósseis se tornaram indispensáveis nos mais diferentes segmentos da sociedade. Foi então, com o surgimento da energia elétrica, associada às formas consistentes e baratas de sua produção e distribuição que o mundo passou por um significativo avanço tecnológico. Desde então, essa é a forma de energia mais importante e hoje é utilizada em inúmeras atividades do nosso dia-a-dia, nos fornecendo segurança, conforto, ferramentas essenciais para nosso trabalho e meios de entretenimento. A energia elétrica pode ser obtida das mais variadas formas, entre elas estão: queima de combustíveis fósseis e biomassa, energia nuclear, além das obtidas em usinas hidrelétricas.¹

A utilização desenfreada dos mais diferentes recursos naturais, assim como tecnologias que acompanham a liberação de substâncias danosas ao meio ambiente, levaram ao questionamento do futuro do nosso planeta. No caso dos processos de conversão de energia não foi diferente e desde então, novas tecnologias para obtenção e distribuição de energia surgiram, pensando em um desenvolvimento sustentável a partir da utilização de fontes renováveis. As energias “limpas” ou “verdes” são caracterizadas por causarem pouco ou nenhum impacto ambiental, diferente das energias oriundas de fontes não renováveis, como o petróleo, o carvão mineral e o gás natural. Essas últimas, além de causarem danos visíveis ao meio ambiente, também ocasionam problemas sociais, tanto pela sua exploração e suscetibilidade de países exploradores, quanto pelos danos à saúde causados durante a sua queima. Dentre as energias limpas, a eólica e a fotovoltaica se destacam ² e nas últimas décadas, o notável progresso no desenvolvimento de tecnologias de energias renováveis vem tornando esse tipo de sistema mais

acessível, o que permitirá no futuro, a migração do uso de combustíveis fósseis, como principais fontes de energia, para fontes renováveis.³

As fontes de energia, citadas anteriormente, como radiação solar e vento, produzem energia elétrica que é variável no tempo e difusa no espaço e precisam estar associadas à sistemas de armazenamento. O meio mais eficiente se baseia em “sistemas de energia portáteis”, como as baterias e os supercapacitores, que apresentam a habilidade de fornecer energia elétrica com alta eficiência de conversão e sem liberação de gases. Além disso, atualmente, a substituição de motores automotivos de queima por elétricos também vem ocorrendo, de modo que, mais uma vez, os dispositivos eletroquímicos podem fornecer a energia “portátil” necessária para seu funcionamento. Tudo isso vem aumentando o interesse no desenvolvimento de baterias de alto potencial de trabalho e conseqüentemente alta densidade de energia³ e de capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (*EDLC- eletrochemical double layer capacitor*), também chamados de supercapacitores, de alta ciclabilidade, baixo custo e alta potência.⁴

O processo de armazenamento de carga em baterias recarregáveis é dependente de processos difusionais, já que, se baseiam na inserção/extração de cátions dentro da estrutura cristalina dos materiais de eletrodo. Esse processo acaba limitando a densidade de potência do sistema. Pensando nisso, foram desenvolvidos os Supercapacitores Híbridos (SCHs), nos quais são utilizados diferentes mecanismos de armazenamento de energia a partir da combinação de materiais capacitivos ou pseudocapacitivos em um eletrodo e faradâicos no outro eletrodo.⁵ Com isso, os SCHs se tornaram uma fonte de energia promissora para aplicação em veículos elétricos/híbridos e no armazenamento de energia obtida por sistemas eólicos e fotovoltaicos.⁶ Atualmente, existem diversas configurações de eletrodos para esse tipo de dispositivo, dentre as quais, os SCs híbridos tipo bateria (SCHBs), constituídos por um eletrodo tipo bateria e outro do tipo capacitivo ou pseudocapacitivo.⁷ Por sua vez, ainda nessa categoria, os supercapacitores híbridos de íons-Li (SCHs-Li) são dispositivos que vêm despendendo grandes esforços de pesquisadores, já que apresentam valores de densidade de potência e de energia intermediários entre os encontrados para as baterias de íons-Li e para os SCs convencionais.⁶

Para um melhor entendimento do trabalho desenvolvido, será apresentada um pouco do histórico e o estado da arte de baterias e supercapacitores, buscando demonstrar as características dos materiais constituintes e como esses podem ser combinados para a construção de dispositivos híbridos bateria/supercapacitor.

1.1. Revisão Bibliográfica

1.1.1. As baterias como fonte de armazenamento de energia

As pilhas foram os primeiros sistemas de armazenamento de energia eletroquímica criados. Isso aconteceu em 1800, quando Alessandro Volta apresentou um sistema constituído de discos de Zn e Cu alternados e separados por papelão e eletrólito de cloreto de sódio. Mais tarde, surgiram as células de Daniell – John Frederic Daniell – (1836) compostas de dois eletrólitos e então, a de Leclanché – Georges Leclanché – (1866) que usava um cilindro de zinco como ânodo e um cátodo de grafite recoberto por óxido de manganês.^{8,9}

As pilhas são baterias primárias, dispositivos não recarregáveis, dentre as quais se sobressaem: zinco/dióxido de manganês (Leclanché - seca), zinco/dióxido de manganês (alcalina), lítio/dióxido de manganês e célula de prata. Nesses dispositivos, as reações não são reversíveis e seu funcionamento se limita ao consumo dos reagentes. Por outro lado, as baterias secundárias são dispositivos que podem ser recarregados, devido a reversibilidade de suas reações, permitindo assim, sua reutilização por várias vezes.¹⁰ Em todos os casos, a carga e a descarga do sistema ocorrem por processos faradâicos reversíveis associados a certo(s) par(es) redox, envolvendo tipicamente, pelo menos uma espécie sólida. Esses processos ocorrem no *bulk* do material, que é responsável pelo seu alto valor da densidade de energia.¹¹

A primeira bateria recarregável desenvolvida foi a de chumbo ácido, anunciada pelo físico Gaston Planté em 1859.⁷ No estado carregado o ânodo é constituído de chumbo elementar, o cátodo de óxido de chumbo (PbO_2) e o eletrólito de uma solução de H_2SO_4 (33,5%). Todavia, sua potência é limitada pela espessura fina do cátodo, devido sua alta densidade. A bateria de Ni-Cd foi a segunda bateria a ser inventada, em 1899, pelo engenheiro sueco Waldemar Jungner, sendo constituída por um ânodo de Cd, um cátodo de óxi-hidróxido de Ni(III) e eletrólito de hidróxido de potássio. Devido aos problemas ambientais, relativos ao Cd e a dificuldade de reciclagem, foram desenvolvidas as baterias de níquel- hidreto metálico, Ni-MH, em 1989.⁸

Nos anos 80, surgiram dispositivos eletrônicos portáteis, como câmeras fotográficas, computadores e celulares, que necessitavam de baterias secundárias de maior eficiência e capazes de um maior armazenamento, com a exigência de serem leves e de volume reduzido. As baterias conhecidas na época, de chumbo-ácido e de níquel-cádmio, além das recém

desenvolvidas, Ni-MH, tinham a limitação de tamanho e peso, o que provocou uma intensificação no estudo de novas baterias .¹²

O elemento químico lítio apresenta propriedades que merecem destaque. O lítio metálico é o metal mais leve ($6,94 \text{ g mol}^{-1}$) e o elemento sólido de menor densidade ($0,53 \text{ g cm}^{-3}$). Essas propriedades fazem com que ele apresente a maior capacidade específica, dentre os metais monovalentes, de 3860 mAh g^{-1} . Outras propriedades importantes são: sua eletropositividade de $-3,04 \text{ V vs}$ eletrodo de hidrogênio e alta densidade de energia, $11,7 \text{ kWh kg}^{-1}$,¹³ o que o levou a ser aplicado em baterias secundárias.¹² A primeira bateria secundária de lítio foi desenvolvida em 1976 por Stanley Whittingham e era composta de ânodo de lítio metálico e cátodo de TiS_2 lamelar .^{a, 14} Com a utilização dessas baterias, muitos problemas foram encontrados, como a formação de dendritos, decorrentes da deposição de lítio durante a recarga do dispositivo.¹⁵ Esse processo levava à falha da bateria devido ao curto-circuito e riscos de segurança para o usuário (com o aumento de temperatura no local). Outro fator negativo é a reatividade do lítio, fazendo com que o metal seja corroído por quase todos os eletrólitos, formando uma camada resistiva que influencia seu desempenho e provoca a liberação de produtos de corrosão que podem aumentar a pressão e causar explosões .¹⁴

Em 1981, John B. Goodenough abriu as portas para os primeiros estudos de óxidos capazes de intercalar íons Li^+ de maneira reversível. Suas pesquisas pioneiras foram com o óxido de cobalto litiado, LiCoO_2 .^b E apenas dois anos depois, Goodenough publicou seu trabalho com o óxido de manganês litiado, LiMn_2O_4 .¹⁴ Logo em seguida, os primeiros protótipos de uma nova bateria secundária, que usava óxidos de metais de transição, contendo íon-Li - LiCoO_2 - como cátodo e materiais carbonáceos no ânodo foram criadas, e vieram a ser chamadas de baterias de íons-Li. Em 1985, as patentes dessa bateria foram solicitadas por Akira Yoshino., sendo um marco para o desenvolvimento tecnológico atual. As baterias de íons-Li passaram a ser comercializadas em 1991 pela SONY, e em 1992 pela Asahi Kasei e Toshiba.

^a Whittingham, M. S. *Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry*. Science, 1976. 192:1126-1127.

^b Mizushima, K.; Jones, p. c.; Wiseman, P.J.; Goodenough, J. B. *Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density*, Solid State Ionics, 1981. 3-4: 171-174.

¹² No ano de 2019 Michael Stanley Whittingham ^c, John Bannister Goodenough ^d e Akira Yoshino ^e receberam o Prêmio Nobel pelo desenvolvimento das baterias de íons-Li.

Por fim, a grande demanda por dispositivos eletroquímicos contendo lítio em sua composição gerou uma preocupação dos pesquisadores em relação às reservas de lítio no planeta. Isso fez com que novos dispositivos eletroquímicos baseados em outros metais, principalmente Na, Zn, Mg e Al fossem desenvolvidos.¹⁶ Apesar desses metais apresentarem uma capacidade específica inferior à do lítio (1166 (Na), 2205 (Mg), 2981 (Al) e 3860 mAh g⁻¹ (Li)) a exploração de sua aplicação em dispositivos vêm sendo testada com diferentes materiais de cátodo e ânodo. O sódio ganha destaque devido sua maior similaridade com o Li. Entretanto, seu uso na forma metálica como ânodo torna o sistema ainda menos seguro (do que com o uso de lítio) e a incompatibilidade do sódio com grafite também prejudica o desenvolvimento das baterias de íons-Na. Todos os sistemas citados ainda estão em estudo e melhorias significativas ainda devem ser realizadas a fim de atingir ciclabilidades e capacidades de células pelo menos semelhantes às de lítio.¹⁶ Sendo assim, apesar dos esforços, os sistemas contendo lítio ainda são as melhores alternativas, em termos de capacidade, energia e ciclabilidade para as baterias desenvolvidas até o momento.

1.1.1.1. As baterias de íons-lítio

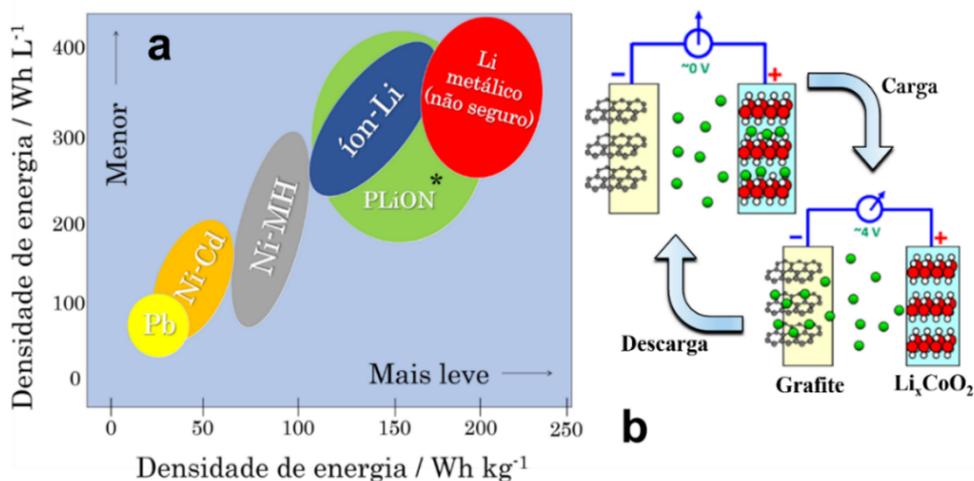
A bateria de íons-Li foi capaz de superar as desvantagens de sua precursora, a bateria de lítio metálico, além de fornecer uma força eletromotriz de 4,0 V e uma alta densidade de energia.¹² Considerando a miniaturização, os parâmetros mais importantes em baterias comerciais são seu volume e massa. O armazenamento pode ser expresso em watt-hora por volume (Wh L⁻¹) ou por massa (Wh kg⁻¹). Altos valores de Wh L⁻¹ e Wh kg⁻¹ traduzem uma bateria menor e mais leve, respectivamente. As baterias de íons-Li apresentam os maiores valores de densidade de energia entre as baterias recarregáveis, como representado na **Figura 1.1(a)**.¹⁴

^c Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/whittingham/facts/>>. Último acesso: 27/08/2020.

^d Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/goodenough/facts/>>. Último acesso: 27/08/2020.

^e Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/yoshino/facts/>>. Último acesso: 27/08/2020.

Figura 1.1- (a) Comparação das densidades de energia das baterias secundárias ¹⁴ e (b) esquema de configuração e funcionamento de uma bateria de íons lítio comercial ¹⁷

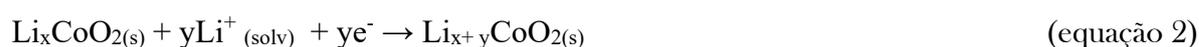


*PLiON=bateria de lítio polimérica (“plastic” lithium-ion cell)

A viabilidade/facilidade de miniaturização fez com que as baterias de íons-Li ganhassem o mercado nas últimas décadas, tornando-se as fontes de energia mais utilizadas em dispositivos portáteis, como celulares, *notebooks* e câmeras,¹⁴ contribuindo diretamente para o avanço tecnológico atual, permitindo a confecção de equipamentos cada vez menores.¹⁸

Uma bateria de íons-Li comercial é formada, tipicamente, por um ânodo de grafite (Li_yC₆) e cátodo de óxido de estrutura lamelar (LiCoO₂, LiNiO₂), espinélio (LiMn₂O₄),¹⁹ ou estrutura tipo olivina (LiFePO₄), além de um eletrólito condutor de íons lítio, geralmente carbonato.¹⁴ A **Figura 1.1(b)** apresenta a configuração e um esquema de funcionamento da bateria de íons-Li comercial.

Durante a descarga do dispositivo ocorre a oxidação do carbono (material anódico), acarretando na liberação de íons lítio- **equação 1**- que se movem pelo eletrólito até o cátodo, no qual ocorre a redução do óxido (Li_xCoO₂), permitindo a entrada de íons Li⁺ em sua estrutura – **equação 2**. A reação global de descarga apresentada na **equação 3**.¹⁹



Durante a carga, os polos são conectados a uma fonte externa de energia. Assim, os elétrons do cátodo são forçados a sair e migrar pelo circuito externo, para o ânodo.

Simultaneamente, os íons de Li^+ se movem na mesma direção pelo circuito interno, o eletrólito. Esse mecanismo é chamado de “cadeira de balanço”.¹⁴

Como dito anteriormente, os materiais anódicos geralmente são materiais carbonáceos (grafíticos) ou nanotubos de carbono (NTC) e grafeno (Gr).¹⁴ Além disso, na classe de ânodos não-carbonáceos se sobressaem o $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)¹⁹ e, mais atualmente, aos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), principalmente o MoS_2 .²¹ O ânodo apresenta uma capacidade de intercalar mais lítio do que o cátodo, fazendo com que o último seja o limitante da reação e assim, na maioria das vezes, ganhando maior destaque nas pesquisas.²²

Os materiais catódicos podem ser categorizados a partir de seu potencial vs Li/Li^+ : 2V são materiais 2D lamelares do tipo: TiS_2 e MoS_2 ; 3V são MnO_2 e V_2O_5 e a olivina de ferro, LiFePO_4 ; 4V materiais lamelares, como LiCoO_2 e LiNiO_2 , espinélio LiMn_2O_4 e 5V são as olivinas de LiNiPO_4 , LiCoPO_4 e espinélio dopado $\text{Li}_2\text{M}_x\text{Mn}_{4-x}\text{O}_8$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$).¹⁴

O potencial eletroquímico de oxidação e redução do material de eletrodo, assim como a consequente extração/inserção de lítio em sua estrutura cristalina pode ser explicada a partir da variação dos níveis dos orbitais moleculares, formados a partir de ânions com diferentes eletronegatividades (vide **APÊNDICE A**). Adicionalmente, de uma maneira mais simplificada, o potencial eletroquímico desses materiais podem ser explicados pelo estado de valência e raio iônico do metal central, que leva a um aumento do potencial eletroquímico dos compostos com o aumento de elétrons d . Por sua vez, a diminuição do raio do metal faz com que maior energia seja necessária para que esse sofra oxidação. Ao descermos em um grupo, o potencial diminui devido ao aumento do raio. Quando se trata da troca aniônica, a substituição de óxido por poliânions (mais eletronegativos) introduz um caráter mais iônico para a ligação, consequentemente, aumentando o *gap* de energia entre os orbitais ψ e ψ^* , e diminui o LUMO do $\text{M-}3d$. Isso faz com que o potencial eletroquímico aumente, podemos tomar como exemplo a variação no potencial eletroquímico entre LiCoO_2 (4V) e LiCoPO_4 (4,8V). A troca do átomo X, em $(\text{XO}_4)^{n-}$ também provoca variações, com o aumento do potencial eletroquímico e da eletronegatividade do ligante, $(\text{SiO}_4)^{4-} < (\text{PO}_4)^{3-} < (\text{SO}_4)^{2-}$.²² Isso justifica o crescente interesse acadêmico e comercial em poliânions de metais de transição para uso como eletrodo em baterias de íons-Li.

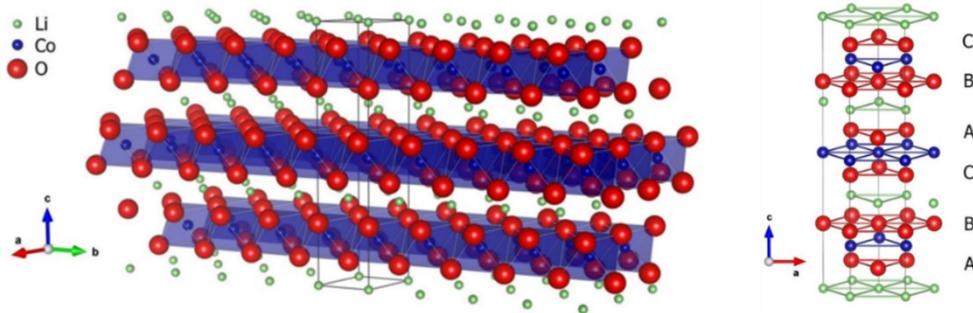
Dentre os materiais mais estudados como cátodos em baterias de íons-Li estão: o LiCoO_2 , LiMn_2O_4 e LiFePO_4 . Os próximos tópicos abordarão as principais características desses materiais e como isso influencia sua aplicação nos dispositivos de armazenamento de energia.

1.1.1.1.1. Características de materiais convencionais de eletrodos de baterias de íons-Li

a) Óxidos lamelares do tipo LiMO_2 (M=Co e Ni)

Os óxidos do tipo LiMO_2 (com M=Co e Ni) de estrutura lamelar – **Figura 1.2** – apresentam organização romboédrica e pertencem ao grupo espacial $R\bar{3}m$. Nessa estrutura, o metal é organizado em octaedros, MO_6 , e os íons de lítio são intercalados entre os planos de MO_2 . Os sítios octaédricos são ocupados por Li e M, de maneira alternada, de forma a adquirir um empacotamento com as camadas de oxigênio do tipo ABCABC...²³

Figura 1.2 –Estrutura cristalina lamelar do LiCoO_2 , romboédrica e arranjo das camadas (ABCABC)²³



O LiCoO_2 (LCO) é o material catódico mais extensivamente aplicado em baterias de íons-Li comerciais devido a sua boa ciclabilidade, alto potencial vs. Li/Li^+ (4V) e capacidade específica teórica de 274 mAh g^{-1} . Porém, o LCO passou a ser substituído por outros materiais devido à toxicidade do cobalto e alto custo de produção. Além disso, a capacidade teórica não é atingida experimentalmente, já que leva a problemas estruturais.²²

b) O espinélio LiMn_2O_4

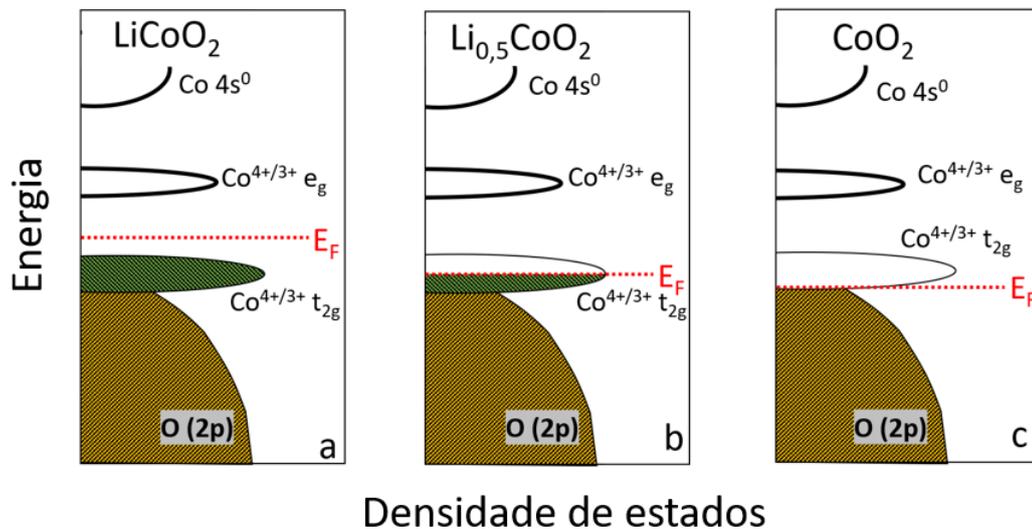
O espinélio de LiMn_2O_4 (LMO) é um material bem atrativo devido seu alto potencial de redução ($\sim 4,2$ vs Li/Li^+), baixo custo e baixo impacto ambiental,²⁴ além de uma alta *rate capability*,²⁵ abundância do manganês, atoxicidade,²⁶ segurança²⁷ e por apresentar de 1/5 a 1/10 do custo de produção comparado com o LCO.²⁸ O LMO tem sua capacidade comparável ao LCO, além de apresentar estabilidade térmica superior. Isso é possível já que, enquanto LCO

apresenta uma capacidade específica teórica de 274 mAh g^{-1} e o LMO de 148 mAh g^{-1} , a extração de lítio da estrutura de LCO é limitada a 0,55 por fórmula unitária, sem que ocorra mudança estrutural significativa, tornando assim, a capacidade experimental de ambos similares.^{29, f}

O LMO, tem estrutura tipo atacamita, na qual o lítio ocupa os interstícios dos tetraedros $8a$ e os átomos de manganês, em uma mistura de $1:1 \text{ Mn}^{3+}$ e Mn^{4+} ,³⁰ os interstícios octaedros $16d$ de uma estrutura cúbica de face centrada, com os átomos de oxigênio nas posições $32e$ do grupo espacial $Fd\bar{3}m$.³¹ Cada cela unitária de espinélio consiste de 8 moléculas de AB_2O_4 , na qual 32 átomos de oxigênio formam uma estrutura de empacotamento cúbico com 32 octaedros e 64 tetraedros. Nos espinélios comuns, os cátions B ocupam metade dos sítios octaédricos e os cátions A ocupam $1/8$ dos sítios tetraédricos,²² **Figura 1.3(a)**.

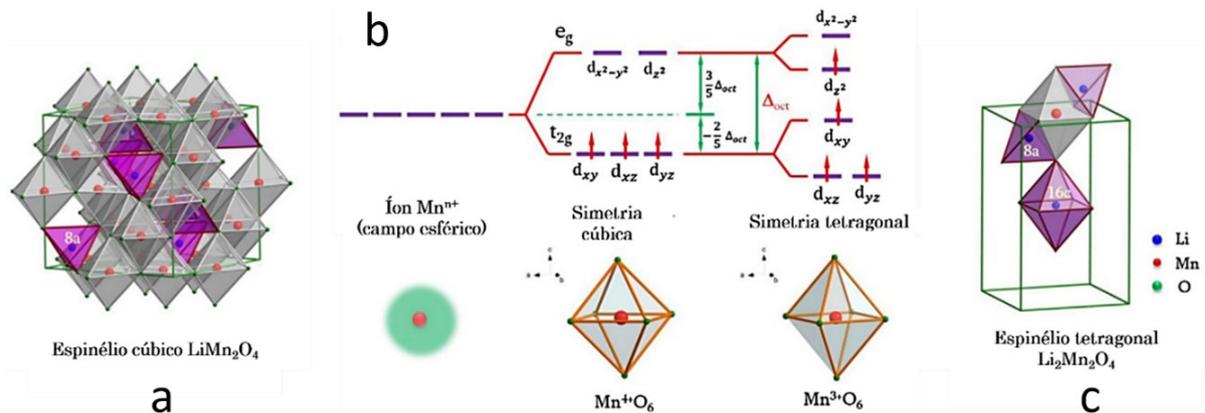
^f Na estrutura do Li_xCoO_2 , o Co^{3+} está na configuração $t_{2g}^6 e_g^0$. Durante o processo de ciclagem do material, ocorre a liberação de oxigênio molecular, com $x \approx 0,45$. Os diagramas de densidade de estados mostrado na **Figura A** mostra a instabilidade química do material, a partir da sobreposição das bandas t_{2g} do cobalto e do $\text{O}(2p)$ ^f

Figura A- Variação dos diagramas de energia (qualitativo) para o Li_xCoO_2 em função da quantidade de lítio. (a) LiCoO_2 , (b) $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ e (c) CoO_2 (Ref [f])



[f] Julien, C. M.; Mauger, A.; Zaghbi, K.; Groult, H. *Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries*. Inorganics 2014, 2: 132-154.

Figura 1.3- (a) Estrutura cúbica do espinélio de LMO, (b) quebra de degenerescência dos orbitais d provocada pelo efeito J-T e (c) estrutura tetragonal do $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$.²²



O processo de descarga faz com que o Mn^{4+} , com três elétrons nos orbitais t_{2g} , seja reduzido a Mn^{3+} , dando origem ao Mn^{d^4} de *spin* alto, no qual existe um elétron ocupando um orbital de simetria e_g , o que aumenta a repulsão com os elétrons do p_z do ligante, causando uma nova quebra de degenerescência e levando a simetria cúbica do MO_6 para tetragonal, **Figura 1.3(b)**.

Essa distorção favorece a estabilização do sistema e recebe o nome de efeito Jahn Teller (J-T). Isso ocorre pela repulsão forte no eixo z que se expande (direção c no espinélio), sendo a origem da estrutura ortorrômbica do $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, **Figura 1.3(c)**. Isso aumenta a razão c/a em 16% e seu volume em 6,5%.²² O efeito de alongamento da ligação apical do Mn-O no octaedro Mn^{3+}O_6 , influencia fortemente a estabilidade do material em aplicações eletroquímicas e pode ser diminuído com a dopagem substitucional por cátions do sítio $16d$ como Ti, Cr, Co, Ni, Ga, Zr,³² assim como a dopagem com ânions ou co-dopagem.³³

Dentre todos os cátions substituintes, o níquel tem sido aplicado de maneira satisfatória como alternativa para melhora do desempenho do LMO, permitindo que o material final apresente excelente ciclabilidade.³⁴ Além disso, a dopagem com Ni mantém o baixo custo do material e as questões de segurança ambiental.³⁵ Como na estrutura do espinélio o manganês existe na forma de Mn^{3+} e Mn^{4+} , o Ni^{2+} deve substituir o Mn^{3+} , ocasionando um aumento na quantidade de Mn^{4+} a fim de manter a eletroneutralidade da estrutura.³⁶ Além desse fato, a ligação Ni-O apresenta maior força de ligação que a Mn-O, aumentando a estabilidade do espinélio.³⁷

A queda no desempenho do LMO também está relacionada com a dissolução do Mn^{2+} , provocada por moléculas oxidadas do eletrólito, fato destacável em eletrólitos ácidos. A geração

de ácido em eletrólitos orgânicos ocorre com a oxidação do solvente no eletrodo e reações do LiPF_6 com água (gerando HF),²⁵ ou a presença de HF, como contaminante.²⁶ Esses processos podem levar a redução do Mn no ânodo e até precipitar sais de decomposição, como MnF_2 ²⁵ e LiF .²⁶ Para impedir a lixiviação de Mn^{2+} , o LMO pode ser revestido por diferentes óxidos, como: LiCoO_2 , V_2O_5 , Al_2O_3 , SiO_2 e MgO .^{26,38}

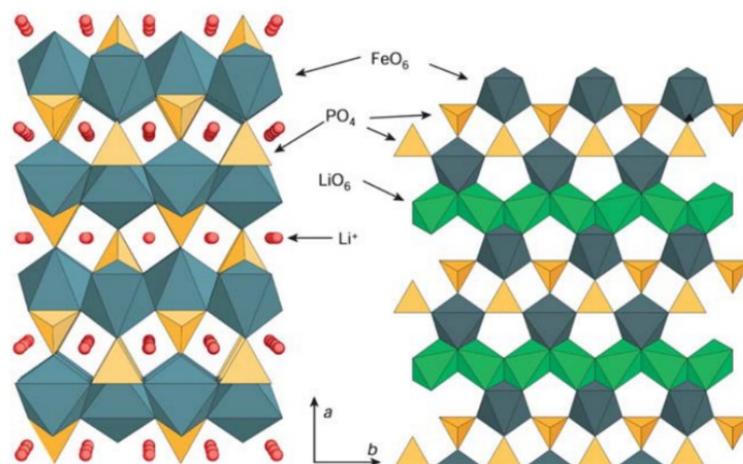
Embora o uso de óxidos de metais de transição como eletrodo em baterias de íons-Li seja vastamente explorado, outros materiais têm aplicação para essa finalidade. O destaque vai para compostos contendo poliânions, como $(\text{XO}_4)^{n-}$ - com X=Si, P ou S em especial os fosfatos (LiMPO_4), devido seu alto potencial vs. Li/Li^+ .

c) As olivinas do tipo LiMPO_4 (M=Fe, Mn, Co, Ni)

Os fosfatos são materiais alternativos aos óxidos para uso como cátodos em baterias de íons-Li. Esses poliânions de metais de transição têm alta estabilidade térmica devido à forte ligação covalente entre P-O, no ligante $(\text{PO}_4)^{3-}$.³⁹ Os fosfatos, LiMPO_4 (M=Fe, Mn, Co e Ni), apresentam diferentes potenciais vs Li/Li^+ - Fe (3,5 V), Mn (4,1 V), Co (4,8 V) e Ni (5,1V) - dependendo de fatores discutidos anteriormente.⁴⁰

O fosfato de ferro litiado, LiFePO_4 (LFP), tem sido extensivamente estudado como cátodo de bateria de íons-Li e aplicado em baterias comerciais a certo tempo.⁴¹ Esse material ganha destaque devido a vasta abundância de ferro na natureza, por não ser nocivo ao ambiente, baixo custo, e por uma estabilidade térmica intrínseca.⁴² O uso de LFP, assim como o LCO e LMO, foi reportado por Goodenough, quase duas décadas depois, em 1997.⁴³ Esse material apresenta um excelente potencial vs Li/Li^+ (~3,4 V). Além disso, o LFP apresenta uma capacidade específica (170 mAh g^{-1}) maior do que a dos materiais convencionalmente estudados, como o LCO e o LMO.⁴² Assim como os demais fosfatos, o LFP cristaliza em uma estrutura de olivina, *triphylite* de grupo espacial $Pmnb$,⁴⁴ **Figura 1.4**. A estrutura consiste em unidades de FeO_6 , LiO_6 e PO_4^{3-} , nas quais os vértices dos octaedros de MO_6 são compartilhados, juntamente com as bordas, com tetraedros de PO_4^{3-} . No LFP, os ânions de oxigênio formam um arranjo compacto com metade dos sítios octaédricos ocupados por lítio ou ferro e 1/8 dos sítios tetraédricos ocupados por átomos de fósforo.²²

Figura 1.4 – Representação da estrutura do LiFePO_4 .⁴⁵



Durante a carga, o Fe^{2+} é oxidado à Fe^{3+} e Li^+ sai da estrutura do poliânion, dando origem ao fosfato deslitiado, FePO_4 de estrutura essencialmente igual à do LFP, com um desvio pequeno da simetria ortorrômbica. Com a extração de lítio, o volume da estrutura da olivina diminui 6,81% e sua densidade aumenta em 2,59%.⁴⁵

O grande desafio para a aplicação do LFP é seu baixo valor de condutividade elétrica $\sim 10^{-9} - 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ – sendo considerado um isolante que afeta a *rate capability* do material.⁴⁶⁻⁴⁸ A baixa condutividade provoca uma alta polarização catódica, especialmente em altas taxas devido à dificuldade de difusão do lítio. Esse problema vem sendo solucionado com a síntese de nanopartículas e de partículas revestidas por uma camada de carbono, material condutor.⁴³

Muitas dopagens diferentes vêm sendo estudadas a fim de melhorar o desempenho eletroquímico dessas olivinas, como: In ⁴⁹ Na, Nb, Al, K, Nd, Cu, Y, Mn, Mg, Bi, Co, Pt, Pd, Ni, Zn, Mo, Cr, entre outros ⁵⁰ e co-dopagens Ni-Mn.⁵¹ Entre as dopagens, as com Mn são as mais abordadas na literatura. ^{52, 53} Nakamura *et al.* ⁵⁴ estudou os efeitos da dopagem do tipo $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0,0 < x < 0,4$) na difusão de Li^+ nas estruturas das olivinas sintetizadas. O trabalho mostrou que a dopagem das olivinas até $x=0,05$ leva a uma melhora na condutividade iônica do sistema, ao provocar um aumento no coeficiente difusional de lítio na olivina através de um alargamento nos caminhos unidimensionais da difusão do cátion.

Dentro do grupo das olivinas, o LiMnPO_4 (LMP) também é estudado e comercializado em baterias de íons lítio e assim como o LFP, tem suas vantagens, como a grande abundância do manganês. O LMP apresenta um potencial de 4,1 V vs Li/Li^+ .⁵⁵ O desempenho do material pode ser melhorado pela dopagem Ti, Fe, Mg, Zr, Co, Ni, V, Gd ⁵⁶ ou co-dopagem, como Fe-Mg, ⁵⁷ Ti-Fe.⁵⁸ O cátion mais estudado para a dopagem é o Fe, principalmente por questões

ambientais e custo de produção.⁵⁹⁻⁶¹ Nas substituições com Fe^{2+} Martha (2009) *et al.*⁶² reportaram a síntese de soluções sólidas de $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ com valores de capacidade de 100 mAh g^{-1} a uma taxa de 10 C, 61% de sua capacidade teórica. Xu (2016) *et al.*⁵⁹ também encontraram para o $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ uma boa *rate capability*, atingindo 161 mAh g^{-1} a 0,05 C. A 0,5C o material manteve 80,4% de sua capacidade inicial (158 mAh g^{-1}) após 900 ciclos.

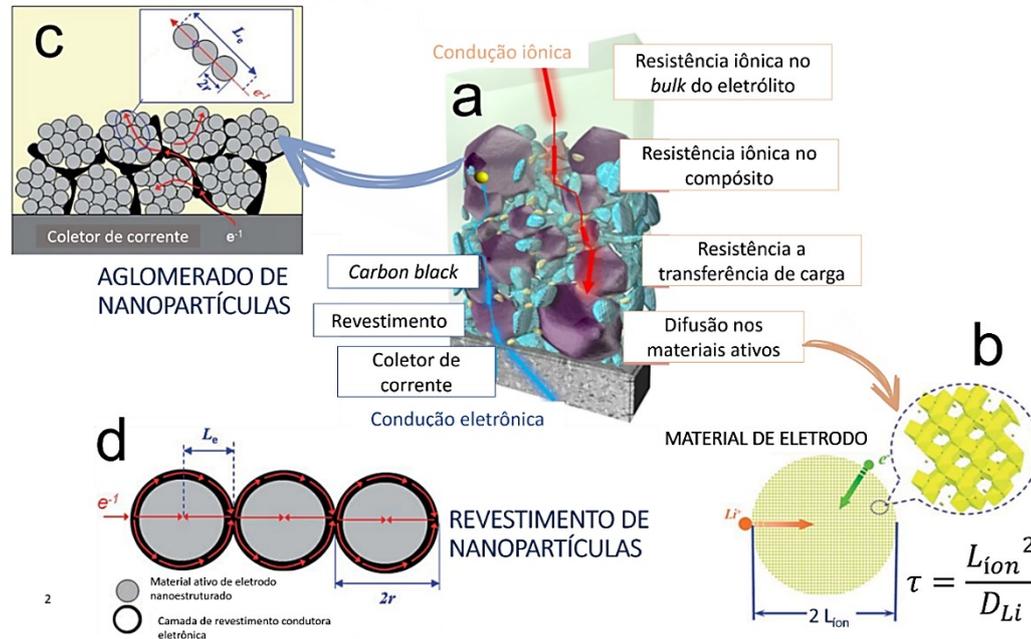
As olivinas de cobalto, LiCoPO_4 (LCP), e níquel, LiNiPO_4 (LNP), têm chamado a atenção pelo seu alto potencial vs Li/Li^+ , de 4,8 V e 5,1 V, respectivamente, e boa capacidade específica teórica de 167 mAh g^{-1} .⁶³ O LCP tem desafiado os pesquisadores pela sua rápida queda na capacidade com as ciclagens,³⁹ associada à baixa condutividade, o que limita a difusão de lítio, além da possibilidade de degradação do eletrólito devido ao seu alto potencial redox – ainda mais pronunciado para o LNP.⁶⁴ Outras dificuldades estão na instabilidade da fase totalmente delitiada, CoPO_4 , sofrendo amorfização na presença de umidade.⁶⁵

1.2. Síntese de materiais de inserção e influência do tamanho de partícula no seu desempenho eletroquímico

Os nanomateriais são materiais que por apresentarem tamanho reduzido, pelo menos uma dimensão menor que 100 nm, tem propriedades diferentes dos materiais *bulk*.⁶⁶ Dentro dessas propriedades estão: reatividade, absorção/espalhamento de luz, *band gap*, ponto de fusão, entre outros.⁶⁷ E por esse motivo, despertam a atenção de diversas áreas desde o final do século XX.⁶⁸

Ao tratar de materiais de inserção de íons-Li para dispositivos de armazenamento de energia, deve-se levar em consideração que dois processos ocorrem simultaneamente durante o armazenamento de energia, sendo esses: a transferência de elétrons e os processos de difusão de Li^+ , dependente da condutividade eletrônica do material e de sua condutividade iônica, respectivamente. A fim de melhorar a condutividade eletrônica dos eletrodos, é adicionado ao mesmo (por mistura física) um material de alta condutividade eletrônica e alta área superficial, geralmente *carbon black*, e um aglutinante, que mantém os componentes unidos. A **Figura 1.5(a)** mostra um esquema da mistura que compõe os eletrodos usados em baterias e possíveis caminhos para a condução iônica e eletrônica.⁶⁹

Figura . 1.5- (a) Ilustração da mistura contendo material ativo, *carbon black* e aglutinante em um eletrodo para bateria.⁶⁹ (b) Representação do processo de transferência de carga e difusão de lítio que ocorrem no interior de materiais de inserção durante o processo de descarga, (c) representação do transporte eletrônico com comprimento (L_e) em nanomateriais aglomerados demais desenhos. (d) Esquema ilustrativo do transporte eletrônico para nanopartículas revestidas com carbono.⁷⁰



Nesse tipo de eletrodo, os elétrons e os íons de Li^+ são fornecidos pelos coletores de corrente e pelo eletrólito, respectivamente. Ambas as condutividades são limitadas por resistências específicas, nas quais, a condutividade eletrônica é limitada pela resistência do filme de alumínio, usado como coletor de corrente no cátodo, a resistência dos aditivos e da superfície das partículas do material ativo. Enquanto que, a condutividade iônica é influenciada pela resistência iônica do eletrólito e a difusão de Li^+ no estado sólido do material ativo.

A densidade de energia do sistema será dependente da capacidade fornecida pelos eletrodos, que por sua vez está ligada com a quantidade de Li^+ capaz de ser inserido/extraído do material durante os processos de descarga/carga, respectivamente. Para que o material tenha uma boa *rate capability* (manutenção de propriedades como capacidade, densidade de energia, etc, com a taxa de varredura empregada na ciclagem) é necessário que o caminho difusional do lítio na partícula seja curto o suficiente para que, mesmo em altas taxas de funcionamento, ele seja capaz de acessar os sítios do hospedeiro.⁷⁰ A Figura 1.5 (b) mostra um esquema de transferência de carga e do processo difusional de Li^+ durante a descarga. Durante o processo de descarga, o metal presente na estrutura do hospedeiro sofre redução, e para balanço de carga, íons de Li^+ são aceitos na estrutura. O tempo de difusão de Li^+ na estrutura (τ) é diretamente dependente

ao caminho de difusão (Li_{ion} , raio da partícula) e indiretamente relacionado coeficiente difusional do material (D_{Li}), intrínseco ao material.

Os coeficientes difusionais dos materiais citados no item 1.1.1.1.1. são $LiCoO_2$ (10^{-11} - 10^{-10} $cm^2 s^{-1}$), $LiMn_2O_4$ (10^{-10} - 10^{-7} $cm^2 s^{-1}$), $LiFePO_4$ (10^{-14} - 10^{-11} $cm^2 s^{-1}$) e $Li_4Ti_5O_{12}$ (10^{-17} - 10^{-14} $cm^2 s^{-1}$). Sendo assim, como altas *rate capabilities* estão associadas com baixos tempos de difusão, deve-se buscar por baixos comprimentos difusionais, ou seja, partículas de menor raio (partículas nanoestruturadas).⁷⁰

Entretanto deve-se levar em consideração que somente a diminuição do tamanho de partícula não é o suficiente para a melhoria no desempenho eletroquímico do eletrodo. Como as nanopartículas apresentam alta área superficial e alta energia de superfície, essas tendem a formar agregados que muitas vezes não podem ser dispersados durante o preparo do material de eletrodo. Dessa forma, como mostra a **Figura 1.5 (c)**, o transporte eletrônico (L_e) no eletrodo pode se manter superior ao raio da nanopartícula (r), quando elas se encontram aglomerados.

Para o aumento da condutividade eletrônica algumas estratégias podem ser usadas, como o revestimento da partícula com uma camada de material condutor, como carbono amorfo, **Figura 1.5 (d)**. O revestimento das partículas nanoestruturadas com carbono faz com que o transporte eletrônico seja facilitado, levando L_e próximo a r .⁷⁰ Sendo assim, todo exposto acima deve ser considerado durante a síntese do material ativo de eletrodo para garantir o melhor desempenho do dispositivo eletroquímico confeccionado com o uso do mesmo.

A síntese de sólidos inorgânicos é conhecida e tem como fundamento as reações clássicas de decomposição, combinação, adição, troca e oxirredução, além da combinação entre esses tipos de síntese. Atualmente, devido aos conhecimentos de química de estado sólido, termodinâmica, equilíbrio de fase, cinética de reação e química coloidal, é possível a obtenção de morfologias que levam a extração das melhores propriedades de cada material em específico.⁷¹ Métodos químicos de síntese incluem diversas metodologias, algumas delas são: método de cerâmica tradicional, combustão, método do precursor, sol-gel, co-precipitação e método de alta pressão, como hidro/solvo-termais. Além dessas metodologias, também existe a síntese eletroquímica, por deposição química, como a CVD (deposição de vapor químico) e a MOCVD (deposição de vapor químico metalo-orgânico), as síntese que utilizam moldes (*templates*), além de muitas outras que não serão tratadas no presente texto.⁶⁶

1.3. Metodologias de síntese aplicadas a obtenção de sólidos inorgânicos

1.3.1. Síntese de estado sólido - método de combinação direta

A maioria dos materiais inorgânicos conhecidos hoje foram, inicialmente, sintetizados pelo processo de **cerâmica tradicional**, também denominado síntese de estado sólido. Isso também inclui os materiais de inserção aplicados em baterias. Essa metodologia de síntese, se baseia na maceração dos precursores (geralmente óxidos e carbonatos) seguido de seu aquecimento em altas temperaturas (2300-4300 K). A reação se inicia nas bordas de contato entre as partículas dos reagentes, seguido por uma difusão de estado sólido no sentido do centro da partícula. Com o decorrer da síntese, cada vez mais, o caminho difusional se torna maior, diminuindo a cinética de reação e conseqüentemente, levando a um produto contendo impurezas de fase e impedindo o controle morfológico, aumentando a distribuição de tamanho de partícula.⁷¹

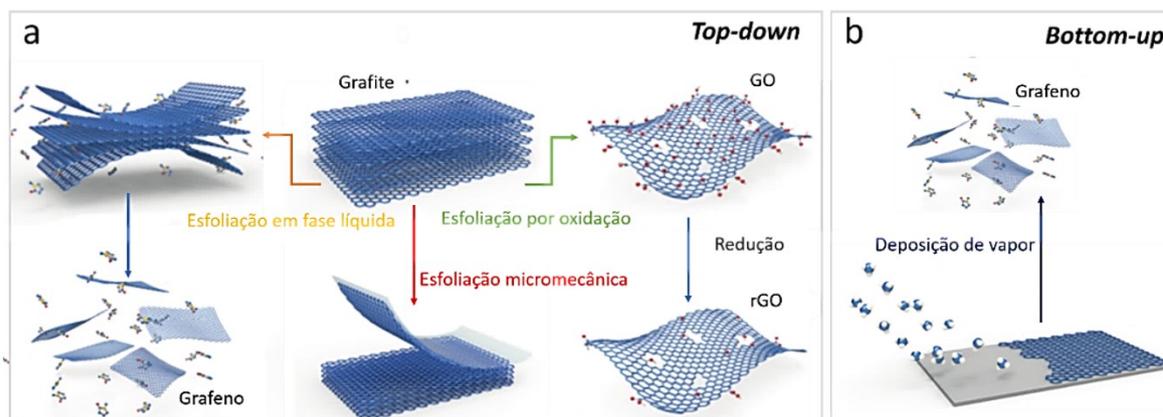
Os problemas acarretados com as lentas difusões em estado sólido, foram parcialmente resolvidos com o surgimento do **método do precursor** no qual utiliza uma síntese de decomposição. Essa metodologia tem vantagens frente à metodologia de cerâmica tradicional por utilizar os cátions de um único precursor, como hidróxidos, nitratos e cianetos, geralmente sendo utilizada na síntese de piroviscitas, óxidos ternários e quaternários.⁷¹ Por outro lado, o longo tempo despendido nas sínteses de estado sólido são minimizados com o uso do **método de combustão**, que se utiliza de uma reação de auto-propagação para obtenção de carbetos, óxidos e calcogenetos. O método se baseia em uma combustão espontânea a partir do uso de precursores que geram reações altamente exotérmicas. Com isso, geralmente se utiliza um agente oxidante (nitrato, por exemplo) e um combustível (hidrazina, glicina, ureia) em solução, que após seca, ocorrem em tempos curtos e altas temperaturas 1500-3500K.⁷¹

Apesar de serem usadas até hoje, as sínteses de contato direto não permitem, em sua essência, a obtenção de materiais com distribuição de partícula homogênea, controle morfológico e de pureza de fase. Sendo assim, algumas alternativas à essas metodologias foram desenvolvidas ou adicionadas anteriormente a etapa de reação de estado sólido, a fim de garantir o tamanho de partícula e morfologia necessárias para as devidas aplicações, principalmente ao que se diz respeito à síntese e aplicação de nanopartículas.

1.3.2. Síntese para obtenção de nanopartículas de sólidos inorgânicos

A obtenção de materiais nanoestruturados parte de duas metodologias de síntese distintas o método *top-down* (de-cima-para-baixo) e o *bottom-up* (de-baixo-para-cima), **Figura 1.6**.

Figura 1.6- síntese de grafeno por processos baseados em metodologias sintéticas (a) *top-down* e (b) *bottom-up*⁷²



A técnica *top-down* utiliza da estratégia de partir de um material macro/microscópico e “esculpir” padrões nanométricos, seja por técnicas físicas ou químicas.⁶⁶ Já a metodologia *bottom-up* utiliza da química coloidal, aplicando métodos de síntese de partículas coloidais a fim de controlar o tamanho das partículas, assim como seu controle morfológico, ou de outras metodologias, como a CVD. A **Figura 1.6** apresenta um exemplo de metodologia *top-down* (**Figura 1.6(a)**) e *bottom-up* (**Figura 1.6(b)**) aplicados à obtenção de grafeno (ou óxido de grafeno reduzido). No processo *top-down*, nota-se a utilização de um material micrométrico (grafite) para a obtenção das folhas de grafeno (espessura nanométrica), podendo ser feita por processos como: esfoliação em fase líquida, esfoliação micromecânica e esfoliação oxidativa. Por outro lado, a síntese *bottom-up* parte da reação de unidades moleculares de carbono para a obtenção das folhas de grafeno, no caso pelo processo de CVD.

Na sequência serão tratados alguns tipos de metodologias de síntese tipo *bottom-up*.⁶⁷

1.3.2.1. Síntese pela metodologia *bottom-up*

Na síntese de nanopartículas as etapas de nucleação e de crescimento das partículas são de extrema importância para a obtenção de materiais com tamanho de partícula reduzido, além

de um controle morfológico. Dessa forma, as sínteses de nanomateriais pela metodologia *bottom-up* se baseiam, em geral, em sínteses de via úmida (existem exceções, como a CVD), entre outras. Isso permite que os precursores sejam homogeneamente misturados a nível atômico/molecular através de processos de solvatação pelo solvente. Essas metodologias de síntese tem seus processos difusionais rápidos devido ao encurtamento dos caminhos difusionais, comparados com as metodologias de combinação direta. De maneira geral as etapas da síntese em solução se dão por: (i) solvatação dos reagentes e aditivos, (ii) formação de núcleo sólido e estável a partir da solução e por fim, (iii) crescimento da partícula. Os estabilizantes são utilizados para evitar que essas partículas se redissolvam e precipitem na forma de partículas maiores (amadurecimento de Oswald).⁶⁶

1.3.2.1.1. Métodos de via úmida

a) Métodos de alta pressão (autógena) – Síntese hidro/solvo/iono-termais

As sínteses hidro/solvo/iono-termais utilizam temperaturas moderadas associadas com pressão autogerada a partir da evaporação do solvente em um recipiente fechado. A metodologia é eficiente para síntese de materiais cristalinos de tamanho de partícula reduzido, já que a alta pressão facilita os processos de dissolução e recristalização de materiais não solúveis em condições normais. Esses métodos podem ser classificados em hidrotermais (utiliza água como solvente), solvotermais (utiliza solventes orgânicos, geralmente polióis) ou ionotermais (utiliza líquido iônico).⁶⁷

Essa abordagem é muito aplicada para a síntese de nanomateriais, uma vez que pode dispensar a utilização de tratamentos térmicos posteriores a etapa de via úmida. Na síntese são utilizados agentes complexantes, além de uma alta concentração dos reagentes, a fim de se atingir uma supersaturação e provocar a rápida precipitação dos produtos. Os solventes utilizados no processo solvotermal ou os agentes estabilizantes de ambos os processos devem ter forte interação com os cátions metálicos e com a superfície das partículas para garantir um maior controle morfológico e de crescimento de partícula ao estabilizar a superfície da mesma. Dentro desses agentes se encontram: ácido cítrico, ácido láctico, EDTA e polímeros, como a PVP (polivilpirrolidona).⁶⁷

b) Métodos de múltiplas etapas

O uso de etapas de via úmida antes da reação de estado sólido ocorre devido a necessidade de uma maior dispersão dos reagentes e conseqüentemente diminuição do caminho difusional durante a síntese. Sendo assim, algumas metodologias de maior dispersão foram criadas incluindo, co-precipitação e sol gel, permitindo o encurtamento difusional para poucas centenas de angstroms, comparadas aos longos caminhos difusionais em uma síntese de contato direto, sem a dispersão adequada dos reagentes.⁷¹ De maneira resumida, a **síntese por coprecipitação coloidal** pode ser utilizada para diversas classes de materiais inorgânicos, como óxidos, oxossais, calcogenetos, haletos, entre outros. Nessa metodologia, sais de baixa solubilidade de metais são coprecipitados em uma solução comum em situação de supersaturação, na forma de hidróxidos, carbonatos, oxalatos, citratos, etc. O precipitado obtido, na sua maioria é um material amorfo que necessita de uma segunda etapa de calcinação, para levar a formação de um material cristalino.^{67, 71}

O **método do polioli** também é um processo de múltiplas etapas muito utilizado na síntese de olivinas nanoestruturadas. O processo polioli envolve a redução de compostos inorgânicos em polióis líquidos aquecidos até suas temperaturas de ebulição. Nesse sistema, o polioli não atua somente como solvente, mas também age como agente redutor e estabilizante, limitando o crescimento das partículas e prevenindo sua aglomeração.⁷³

Outra síntese que engloba múltiplas etapas é a **sol-gel**. A síntese sol-gel é aplicada desde 1846 para a obtenção de silicatos e mais atualmente para um vasto número de sólidos inorgânicos nanoestruturados.⁷⁴ Essa permite a obtenção de uma dispersão dos reagentes a nível atômico/molecular, a partir de uma etapa inicial de via úmida, geralmente usando alcóxidos metálicos ($M(OH)_4$), dando origem a materiais de composição homogênea, podendo ser utilizada para a síntese de materiais dopados.⁷⁵

Existem inúmeras variações da metodologia sol-gel, como o **método Pechini**, patenteado em 1967.⁷⁵ Esse leva ao uso de agentes complexantes, como ácido cítrico. A variação do pH determina a extensão da ligação do metal-citrato. O gel é formado a partir da poliesterificação entre o citrato e um poliálcool. A etapa posterior é a secagem do gel, seguida de calcinação.⁷⁵

Apesar das etapas apresentadas acima, a síntese de materiais inorgânicos podem ter as etapas alteradas.⁷¹ Além de inúmeras outras possibilidades de síntese não abordadas aqui.

Atualmente, um vasto estudo de síntese de materiais e montagem de protótipos é feito para melhoria constante das baterias de íons-Li. Porém, embora seu desenvolvimento tenha sido relativamente recente, sua crescente melhoria é lenta: ~7% em energia específica por ano e ~10% de densidade de energia em 20 anos. Além disso, os materiais das baterias comerciais mudaram pouco, assim como seu processamento.⁹ A taxa alarmante de crescimento da economia global, da população mundial, do mercado para dispositivos portáteis, juntamente com o desenvolvimento de veículos elétricos/híbridos e o consumo global de energia levaram a necessidade do desenvolvimento mais efetivo dos dispositivos de armazenamento, a fim de acompanhar essa evolução.^{5, 6, 76} Atualmente, para suprir as necessidades tecnológicas, os dispositivos de armazenamento precisam ter variações extremas em seu desempenho e até agora nenhum dispositivo já desenvolvido tem a capacidade de suprir as necessidades tecnológicas, fazendo com que suas aplicações sejam restritas a combinação desses sistemas.⁷⁷

1.4. As limitações das baterias de íons-Li em sistemas de alta potência e os sistemas híbridos como solução

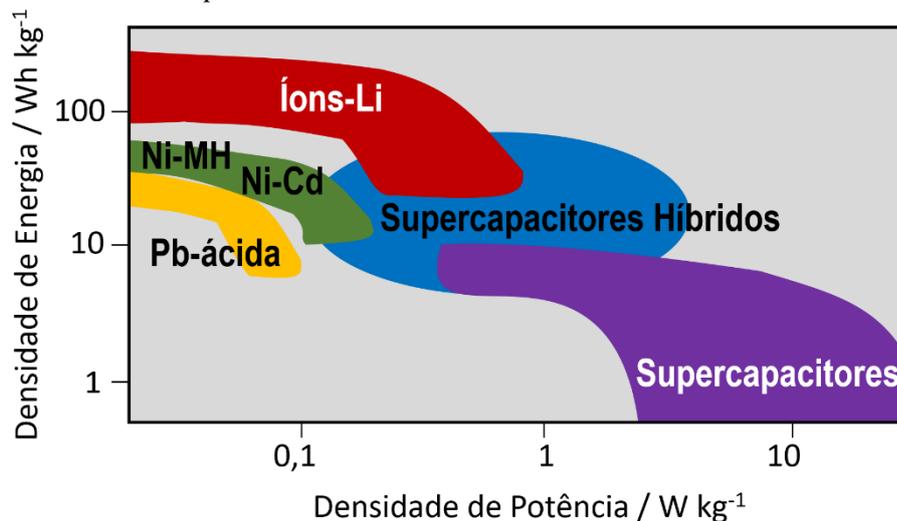
A carga das baterias recarregáveis atuais (ex. Ni-MH e baterias não aquosas de íons-Li) é dependente principalmente da inserção/extração de cátions (H^+ ou Li^+) dentro da estrutura cristalina dos materiais de eletrodo, sendo controlada por essa difusão, o que limita significativamente a taxa de carga/descarga (densidade de potência) desses dispositivos e prejudica sua aplicação em sistemas que exigem uma alta potência de carregamento e descarregamento. Dessa forma, uma outra classe de dispositivos, os supercapacitores (SCs), é usada para suprir essas necessidades, ao ser capaz de carregar e descarregar rapidamente, até mesmo em segundos.⁷⁸

Os SCs, incluindo capacitores de dupla camada elétrica e pseudocapacitores, podem prover uma densidade de potência muito maior do que as baterias devido seu mecanismo de armazenamento superficiais e não dependentes da difusão dos íons no interior do material. Eles são uma alternativa promissora para substituir ou complementar as baterias recarregáveis quando a entrega de energia rápida é exigida. Entretanto, sua densidade de energia é bem inferior aos das baterias, já que o seu armazenamento se dá somente na superfície do material. Além disso, o desenvolvimento de SCs com melhor densidade de energia tem sua limitação no custo de confecção do dispositivo, chegando a uma ordem de magnitude superior ao se comparar com as baterias. Ao mesmo tempo, a produção, em termo de potência, é mais barata

para o supercapacitor, chegando a ser até cinco vezes mais barato que para as baterias.⁹ Com isso, novos dispositivos denominados supercapacitores híbridos (SCHs) foram desenvolvidos. Nesses dispositivos emprega-se em um dos eletrodos materiais capacitivos ou pseudocapacitivos e no outro eletrodo, materiais faradaicos.⁵

Os SCs híbridos tipo bateria (SCHB) – *Battery -Supercapacitor hybrid* (BSH), são aqueles constituídos por um eletrodo tipo bateria e outro do tipo capacitivo ou pseudocapacitivo e podem suprir a necessidade de densidade de energia dos SCs e a baixa densidade de potência das baterias.⁷ Dentro da classe dos SHBs, os supercapacitores híbridos de íons- lítio (SCHs-Li) se destacam nas pesquisas devido aos valores de densidade de potência superiores aos da bateria de íons-Li e densidades de energia superiores aos dos SCs convencionais, **Figura 1.7.**⁶

Figura 1.7 – Diagrama de Ragone das várias baterias e supercapacitor eletroquímico, e a comparação com os supercapacitores híbridos tipo bateria⁷



Antes das discussões sobre o tema é importante uma abordagem mais detalhada sobre os mecanismos de armazenamento em um SC e suas diferenças quando comparado com as baterias.

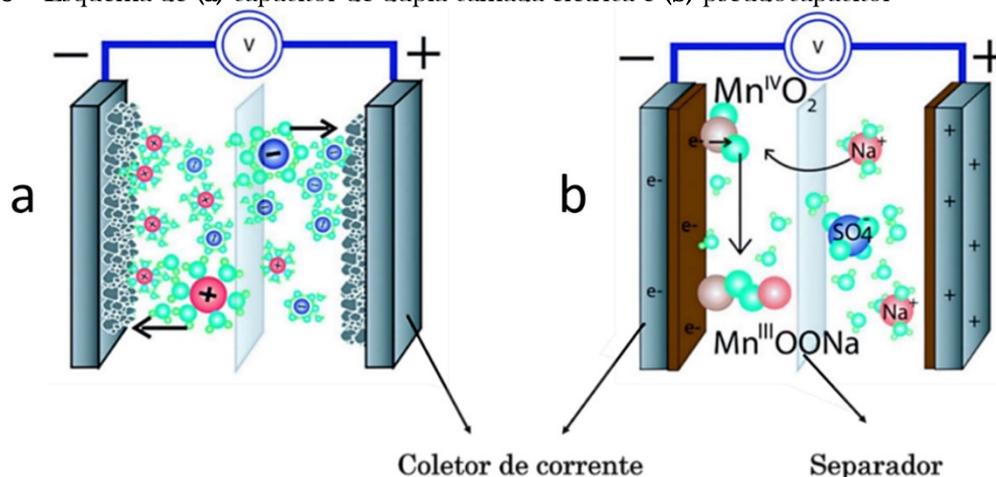
1.5. Os supercapacitores como fonte de armazenamento de energia

O conceito de supercapacitores com eletrodos de material carbonáceo e eletrólito de ácido sulfúrico foi desenvolvido por Becker em 1957 e o primeiro dispositivo comercial surgiu no Japão (NEC) em 1978 com a licença da companhia SOHIO e era usado para complementar ou mesmo substituir as baterias em algumas aplicações.⁷⁷ Entretanto, isso só foi possível devido

ao trabalho pioneiro de Helmholtz, que em 1853, ao reconhecer que a carga elétrica poderia ser armazenada na forma de uma dupla-camada na interface eletrodo/eletrólito, além de ser acumulada na superfície do material condutor. Mas foi somente em 1979 que a empresa NEC lançou no mercado o primeiro capacitor eletroquímico a base de carbono, chamado de “*supercap*”. Desde então houve um crescente interesse pela tecnologia dos SCs.⁷⁷

Os SCs podem ser classificados em capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (EDLC – *electrochemical double layer capacitor*) e pseudocapacitores, dependendo do mecanismo de armazenamento, **Figura 1.8**.⁷ Nos EDLCs a energia elétrica é armazenada puramente por processos eletrostáticos que ocorrem pela adsorção de íons na interface eletrólito/material de eletrodo, **Figura 1.8(a)**, permitindo alta densidade de potência e excelente ciclabilidade. O sistema é constituído de eletrodos carbonáceos, como: carbono ativado, nanofibras, carbono mesoporoso, nanotubo de carbono e grafeno. Porém, esse tipo de eletrodo não é capaz de prover densidade de energia consistente com a demanda atual.⁷⁹

Figura 1.8 – Esquema de (a) capacitor de dupla camada elétrica e (b) pseudocapacitor⁷⁹



Nos anos de 1980, a investigação de possíveis melhorias nos SCs levou ao surgimento dos pseudocapacitores, dispositivos com as mesmas tecnologias dos SCs, porém com processos de armazenamento diferentes. Os pseudocapacitores apresentam reações redox rápidas e reversíveis na superfície do material ativo, **Figura 1.8(b)**. Em um processo típico de carga/descarga os elétrons são movidos da superfície do material do eletrodo para os coletores de corrente, ou vice-versa, causando as reações redox nos materiais. Os materiais usados incluem os polímeros condutores e óxidos de metais de transição.⁷⁹ Hoje, novas distinções

foram feitas dentro dos materiais pseudocapacitivos, em materiais de reação redox de superfície e de pseudointercalação, discutidos no **APÊNDICE B**.^{5,78}

Vale a pena ressaltar que o desempenho de um SC também é afetado pelo eletrólito empregado. O eletrólito influencia a resistência equivalente (R_{eq}), bem como a energia ($E = \frac{1}{2} CV^2$) e a potência ($P = V^2/4R_{eq}$) do dispositivo, uma vez que a diferença de potencial aplicada à célula é determinada pela janela eletroquímica do eletrólito (faixa de potencial na qual o eletrólito não sofre reações químicas de decomposição). Diferentes eletrólitos são utilizados nos SCs, assim como nos SCHBs: **(i)** aquosos; **(ii)** orgânicos (tipicamente um sal de lítio dissolvido em acetonitrila ou carbonato de propileno) e mais recentemente **(iii)** líquidos iônicos (LI).⁸⁰

Os **eletrólitos aquosos (i)** podem ser classificados em ácido, alcalino e neutro. A alta condutividade iônica (por exemplo, cerca de 8 S cm^{-1} para H_2SO_4 , 1 mol L^{-1}), baixo custo e a facilidade de manipulação são algumas das suas vantagens. A desvantagem de seu uso está na limitação do potencial de trabalho, que é influenciado pela hidrólise da água. A evolução dos gases H_2 e O_2 causa a decomposição da célula. Sendo assim, a janela de operação dos supercapacitores usando eletrólito aquoso é comumente restrito a cerca de $1,0 \text{ V}$, influenciando os valores de densidade de energia e de potência desses dispositivos.⁸¹

Por sua vez, os **eletrólitos orgânicos (ii)**, geralmente, são compostos por sais de amônio - tetrafluoroborato de tetraetilamônio (TEABF_4), tetraetilamônio difluoro(oxalato) borato (TEAODFB) e tetrafluoroborato de trietilmetilamônio (TEMABF_4) - dissolvidos em solventes orgânicos - acetonitrila e o carbonato de propileno. As janelas eletroquímicas podem variar de $2,5$ - $2,8 \text{ V}$. As desvantagens do uso dessa classe de eletrólitos está na sua menor condutividade ($1,0\text{M}$ de TEABF_4 em acetonitrila apresenta condutividade de $0,6 \text{ S cm}^{-1}$), maior viscosidade e maior custo. Em adição ao citado, temos os riscos à segurança relacionadas à inflamabilidade, volatilidade, toxicidade e risco de vazamento do eletrólito.^{81,82}

Já os **líquidos iônicos (iii)** são compostos formados pela combinação de cátions e ânions atraídos por fortes interações eletrostáticas multidirecionada (interação iônica) que se encontram na forma líquida (a temperatura ambiente). Isso é possível por serem constituídos por cátions (orgânicos, não-simétricos, muito volumosos, com cargas deslocalizadas e cadeias cíclicas e/ou aromáticas) e ânions (orgânicos ou inorgânicos com carga negativa deslocalizada e caráter fracamente básico) com baixa energia de ligação e conseqüentemente baixo ponto de fusão.⁸⁰⁻⁸³ Esses materiais apresentam vantagens como: alta estabilidade térmica ($>250^\circ\text{C}$), baixa pressão de vapor, moderada condutividade (10^{-2} e $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) e principalmente, uma

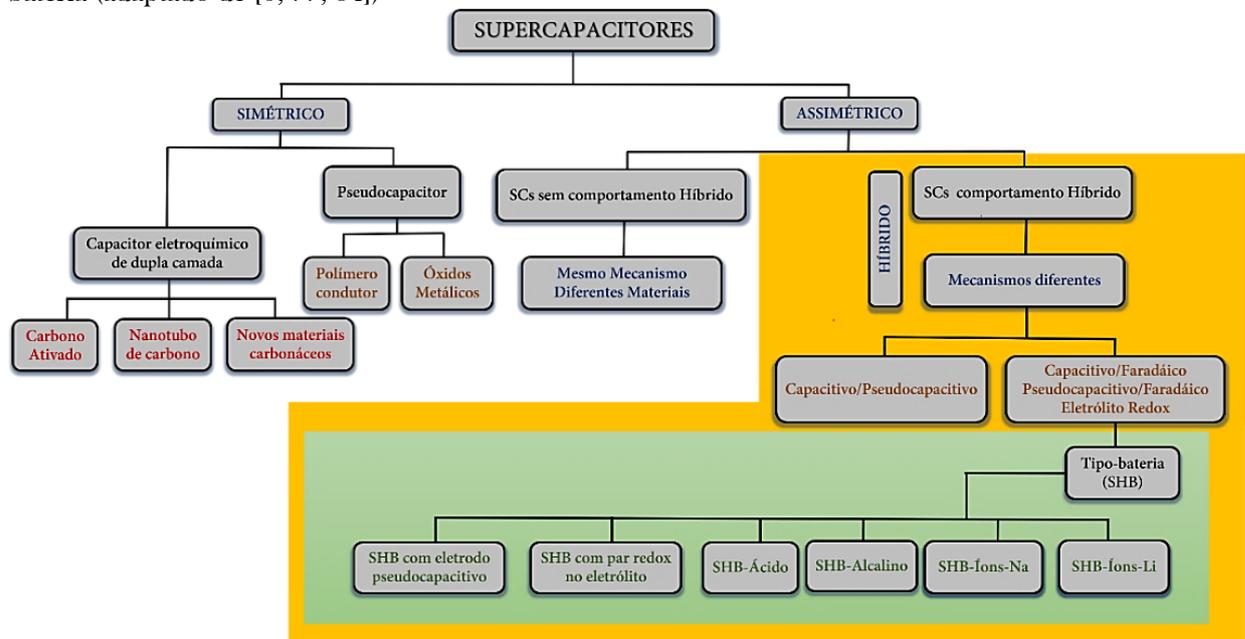
elevada janela de potencial eletroquímico (3,5 – 6,0 V). Essas propriedades associadas fazem com que essa classe de eletrólito seja um candidato promissor para o uso em capacitores eletroquímicos, uma vez que o dispositivo necessita de eletrólitos com altos valores de janela de potencial eletroquímico, boa condutividade e grande segurança.⁸⁰⁻⁸³

O **APÊNDICE C** apresenta a comparação de propriedades de supercapacitores confeccionados utilizando eletrólitos aquosos, orgânicos e líquido iônico.

1.5.1. Classificação dos supercapacitores: simétrico, assimétrico e híbrido

A rápida evolução e desenvolvimento de SCs têm criado sérias dificuldades de identificação e concordância entre as nomenclaturas, de modo que diferentes discussões foram feitas com a finalidade de padronizar essa taxonomia. Uma das possibilidades de organização desses sistemas é mostrada na **Figura 1.9**.⁷⁷

Figura 1.9- Classificação das categorias de supercapacitores e classes, destaque para os híbridos tipo bateria (adaptado de [6, 77, 84])



De maneira geral, esses sistemas podem ser classificados em:

(i) SC simétrico: A terminologia “simétrico” se dá pelo uso de materiais de eletrodo (positivo e negativo) iguais com o mesmo *design* e com mesma massa, como os capacitores eletroquímicos de dupla camada e os pseudocapacitores;⁶

(ii) SC assimétrico: Formam a classe de sistema mais controversa da literatura, na qual várias definições podem ser encontradas.^{6, 77} A abordagem tratada aqui, baseia-se na confecção de dispositivos com diferentes materiais de eletrodo, podendo apresentar o mesmo mecanismo de armazenamento ou mecanismos distintos (classificados então como híbridos);⁸⁴

(iii) SC híbrido: Classificado como um tipo de SC assimétrico com utilização de materiais que apresentam diferentes mecanismos de armazenamento em cada eletrodo. Os SCs híbridos tipo bateria são compostos por um eletrodo tipo bateria e outro capacitivo ou pseudocapacitivo.⁸⁴ Os eletrodos de bateria são aqueles que carregam por reações faradaicas e consistem em hospedeiros de cátions.¹¹ Essa classe de dispositivos é tratada com mais detalhes na próxima sessão.

1.5.2. Supercapacitores Híbridos Tipo Bateria (SCHBs)

O funcionamento de um SCHB depende dos íons de inserção no eletrodo tipo bateria e do mecanismo predominante no eletrodo tipo capacitor. Inúmeras possibilidades de configuração podem ser feitas em um SCHB, considerando a diversidade de eletrodos, eletrólito e configuração de eletrodo. Alguns exemplos são: SCHB de íons-Li, SCHB de íons-sódio, SCHB ácido, SCHB alcalino, SCHB com eletrólito redox e SCHB com eletrodo pseudocapacitivo.⁷

(i) SCHBs Ácidos O primeiro SCHB ácido reportado em 2001 é referente ao capacitor de Pb-carbono, atualmente já comercializado. Nesse tipo de sistema utiliza-se eletrólito de solução de ácido, cátodo de mistura de PbO_2 e PbSO_4 e CA como ânodo. A combinação fornece um alto potencial de 2V e uma energia de 15-30 Wh kg^{-1} , entretanto ainda com potência limitada.⁷

(ii) SCHBs Alcalinos Os SCHBs alcalinos são baseados em eletrólito alcalino, eletrodo capacitivo de material de carbono e outro eletrodo baseado em óxido/hidróxido de metais de transição (sulfetos, nitretos e fosfetos). Os primeiros SCHBs básicos foram desenvolvidos em 1999. Os materiais mais utilizados ainda são: NiO, Ni(OH)_2 , NiMoO_4 , NiCoO_2 e Ni_3S_2 ~15 Wh kg^{-1} .⁷

(iii) SCHB com eletrólito redox: São dispositivos eletroquímicos cujos materiais redox são eletrólitos ativos ou aditivos redox dispersos no eletrólito. As reações redox ocorrem na interface eletrodo/eletrólito. O SCHB com eletrólito redox foi reportado em 2010. Nesse sistema um dos eletrodos funciona como bateria, na qual o processo redox do eletrólito ocorre, e o outro eletrodo de carbono de alta área superficial (capacitivo) pode aumentar cerca de 20

vezes a densidade de energia do dispositivo aquosos. Sistemas orgânicos e com líquido iônico também são estudados.⁷

(iv) SCHB baseado em eletrodo pseudocapacitivo: Caracteriza-se pelo uso de materiais pseudocapacitivos ao invés de carbono, tem a finalidade de aumentar a densidade de energia. Materiais como MoS₂ e MXenes (como Ti₂CT_x) são capazes de fornecer aos dispositivos densidades de energia altas em alta densidade de potência. MoS₂, Nb₂O₅, MoO₃, MnO₂, RuO₂, LaMnO₃ e polímeros condutores polianilina, polipirrol e politiofeno.⁷

(v) SCHB de íons- Na⁺: O sódio é estudado como alternativa ao lítio em dispositivos de armazenamento de energia, e sua intercalação é conhecida desde 1980, no TiS₂. Entretanto, diferente dos eletrodos de lítio, os materiais análogos de intercalação de lítio, não apresentam platô característico, e sim um comportamento mais capacitivo, como: NaMnO₂, Na_{0,85}Li_{0,17}Ni_{0,21}Mn_{0,64}O₂, Na_x[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ e Na_{0,44}MnO₂.⁷

(vi) SCHB de íons-Li⁺: Como citado anteriormente, são os SCHBs mais promissores, devido suas propriedades intermediárias de baterias e de supercapacitores. Os SCHs-Li foram patenteados em 2001, como um capacitor híbrido com cátodo de carbono ativado e ânodo de Li₄Ti₅O₁₂ nanoestruturado e desde então ganhou considerável destaque⁷. Nesse tipo de dispositivo, o armazenamento de energia ocorre pelo processo faradaico, permitindo alta densidade de energia e via dupla camada, permitindo alta densidade de corrente. Inúmeros materiais de inserção podem ser usados a fim de se obter um alto desempenho do dispositivo. Os materiais de inserção de lítio podem acomodar íons Li⁺ em vários potenciais, com pequena variação na voltagem em função do estado de carregamento. Alguns materiais atualmente empregados são: **(-)Anodo:** grafite, β-FeOOH, V₂O₅, α-MnO₂, anastase TiO₂, Li₂Ti₃O₇, LiCrTiO₄, Li₄Ti₅O₁₂, TiP₂O₇ e LiTi₂(PO₄)^{6, 78}; **(+)Catodo:** LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Fe_{1/3}O₂, LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂, Li₂MoO₃, LiMn₂O₄, LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄, LiFePO₄, LiCoPO₄, Li₂CoPO₄F, Li₂MnSiO₄ e Li₂FeSiO₄.⁶

Como tratado em trechos anteriores, os SCs têm densidade de energia abaixo de 20Wh kg⁻¹ e densidade de potência acima de 10kWkg⁻¹, enquanto as baterias têm energia de 30 – 200 Wh kg⁻¹ e baixa potência 500 W kg⁻¹. A confecção de *design* híbridos nos SCHBs têm possibilitado a obtenção de valores intermediários de E e P, como o SCHB ácido de AC/PbO₂ desenvolvido por WANG e colaboradores (2009),⁸⁵ com valores que variaram de 27 Wh kg⁻¹ à 18 Wh kg⁻¹ em potências de 152 W kg⁻¹ e 691 W kg⁻¹, respectivamente. Podem ser citados, ainda, os SCHB baseados nas recém desenvolvidas baterias de íons Na⁺, como a de LIU *et al.* (2013) com *design* de CA/Na₄Mn₉O₁₈ com eletrólito aquoso de Na₂SO₄ chegando a valores de

energia de $34,8 \text{ Wh kg}^{-1}$ (62 W kg^{-1}) e 21 Wh kg^{-1} ($337, 4 \text{ Wkg}^{-1}$)⁸⁶ ou o SCHB em meio orgânico com sal de NaClO_4 de $\text{CA//V}_2\text{O}_5\text{-CNT}$ com energia de 38 Wh kg^{-1} e potência de 140 W kg^{-1} e $7,5 \text{ Wh kg}^{-1}$ à 5 kW kg^{-1} .⁸⁷ Os SCHBs de íons-Li ganham destaque, como exemplo, a $\text{CA//LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (eletrólito orgânico) com 40 Wh kg^{-1} a 1 kW kg^{-1} e 63 Wh kg^{-1} a 100 W kg^{-1} .⁸⁸ Além desses exemplos – e os apresentados anteriormente, na **Tabela 1.1** – podemos destacar os impressionantes 260 Wh kg^{-1} a $1,4 \text{ kW kg}^{-1}$ para o sistema contendo os MXenes, pseudocapacitivo, $\text{Ti}_2\text{CT}_x\text{//Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.⁸⁹

Como discutido até aqui, todos os materiais citados, assim como cátodos, ânodos e eletrólitos podem ser usados pra confeccionar SCs com altas densidades de energia e potência, em comparação com os SCs convencionais. Os eletrodos de inserção de Li, citados na presente revisão, podem ser usados para desenvolver dispositivos de alta potência, em comparação aos capacitores e de alta ciclabilidade, comparada às baterias. Assim, é crucial que esses novos sistemas permitam diminuir o custo e aumentar a eficiência e durabilidade das células para que essas se tornem comercialmente viáveis. A contribuição desses estudos tem beneficiado os SCs em termos de capacitância, energia, custo e sustentabilidade dos materiais e estão ainda longe de estarem plenamente explorados.

Referências Bibliográficas

1. Rutter, P. and J. Keirstead, *A brief history and the possible future of urban energy systems*. Energy Policy, 2012. **50**: p. 72-80.
2. Solangi, K.H., et al., *A review on global solar energy policy*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2011. **15**: p. 2149-2163.
3. Dimesso, L., et al., *Developments in nanostructured LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) composites based on three dimensional carbon architecture*. Chem Soc Rev, 2012. **41**: p. 5068-80.
4. Deng, Y., et al., *Graphene-based ordered mesoporous carbon hybrids with large surface areas for supercapacitors*. New Journal of Chemistry, 2018. **42**: p. 7043-7048.
5. Lukatskaya, M.R., B. Dunn, and Y. Gogotsi, *Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage*. Nat Commun, 2016. **7**: p. 12647.
6. Aravindan, V., et al., *Insertion-Type Electrodes for Nonaqueous Li-Ion Capacitors*. Chem. Rev 2014. **114**: p. 11619–11635.
7. Zuo, W., et al., *Battery-Supercapacitor Hybrid Devices: Recent Progress and Future Prospects*. Adv Sci, 2017. **4**: p. 1-21.
8. Boicea, V.A., *Energy Storage Technologies: The Past and the Present*. Proceedings of the IEEE, 2014. **102**: p. 1777-1794.
9. Whittingham, M.S., *History, Evolution, and Future Status of Energy Storage*. Proceedings of the IEEE, 2012. **100**(Special Centennial Issue): p. 1518-1534.
10. Bocchi, N., L.C. Ferracin, and S.R. Biaggio, *Pilhas e Baterias: Funcionamento e Impacto Ambiental*. Química Nova na Escola, 2000. **11**: p. 3-9.
11. Cericola, D. and R. Kötz, *Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits*. Electrochimica Acta, 2012. **72**: p. 1-17.
12. Yoshino, A., *The birth of the lithium-ion battery*. Angew Chem Int Ed Engl, 2012. **51**: p. 5798-800.

13. Vlad, A., et al., *Design Considerations for Unconventional Electrochemical Energy Storage Architectures*. Advanced Energy Materials, 2015(19): p. 1-53.
14. Deng, D., *Li-ion batteries: basics, progress, and challenges*. Energy Science & Engineering, 2015: p. 385-418.
15. Varela, H., et al., *Materiais para catodos de baterias secundárias de lítio* Quim. Nova, 2002: p. 287-299.
16. Biemolt, J., et al., *Beyond Lithium-Based Batteries*. Materials (Basel), 2020. **13**(2).
17. Goodenough, J.B. and K.-S. Park, *The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective*. J. Am. Chem. Soc. , 2013: p. 1167–1176.
18. Pesquero, N.C., et al., *Materiais cerâmicos de inserção aplicados a baterias de íons lítio*. Cerâmica, 2008: p. 233-244.
19. Winter, M., B. Barnett, and K. Xu, *Before Li Ion Batteries*. Chemical Reviews, 2018. **118**(23): p. 11433-11456.
20. Sandhya, C.P., B. John, and C. Gouri, *Lithium titanate as anode material for lithium-ion cells: a review*. Ionics, 2014. **20**(5): p. 601-620.
21. Mukherjee, S., Z. Ren, and G. Singh, *Beyond Graphene Anode Materials for Emerging Metal Ion Batteries and Supercapacitors*. Nano-Micro Letters, 2018. **10**(4): p. 70.
22. Liu, C., Z.G. Neale, and G. Cao, *Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries*. Materials Today, 2016(2): p. 109-123.
23. Freitas, B.G.A., et al., *Synthesis and Characterization of LiCoO₂ from Different Precursors by Sol-Gel Method*. J. Braz. Chem. Soc, 2017. **28**: p. 2254-2266.
24. Chen, Z.-h., et al., *Preparation and characterization of spinel LiMn₂O₄ nanorods as lithium-ion battery cathodes*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010. **20**: p. 2309-2313.
25. Dai, Y., L. Cai, and R.E. White, *Capacity Fade Model for Spinel LiMn₂O₄ Electrode*. Journal of the Electrochemical Society, 2012. **160**: p. A182-A190.
26. Gnanaraj, J.S., et al., *Improving the high-temperature performance of LiMn₂O₄ spinel electrodes by coating the active mass with MgO via a sonochemical method*. Electrochemistry Communications, 2003. **5**: p. 940-945.
27. Jiang, R., C. Cui, and H. Ma, *Poly(vinyl pyrrolidone)-assisted hydrothermal synthesis of LiMn₂O₄ nanoparticles with excellent rate performance*. Materials Letters, 2013. **91**: p. 12-15.
28. Hung, I.M., et al., *Influences of the surfactant on the performance of nano-LiMn₂O₄ cathode material for lithium-ion battery*. Ceramics International, 2015. **41**: p. S779-S786.
29. Waller, G.H., et al., *Hydrothermal synthesis of LiMn₂O₄ onto carbon fiber paper current collector for binder free lithium-ion battery positive electrodes*. Journal of Power Sources, 2014. **251**: p. 411-416.
30. Darul, J., C. Lathe, and P. Piszora, *Hooked on switch: strain-managed cooperative Jahn-Teller effect in Li_{0.95}Mn_{2.05}O₄ spinel*. RSC Adv., 2014. **4**: p. 65205-65212.
31. Ramana, C.V., M. Massot, and C.M. Julien, *XPS and Raman spectroscopic characterization of LiMn₂O₄ spinels*. Surface and Interface Analysis, 2005(4): p. 412-416.
32. Capsoni, D., et al., *Inhibition of Jahn-Teller cooperative distortion in LiMn₂O₄ spinel by transition metal ion doping*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2001. **3**: p. 2162-2166.
33. Bakierska, M., et al., *Enhancement of Electrochemical Performance of LiMn₂O₄ Spinel Cathode Material by Synergetic Substitution with Ni and S*. Materials (Basel), 2016. **9**: p. 1-13.
34. Yu, Y., *Facile Synthesis of Ni-doped Nano-LiMn₂O₄ (0 ≤ x ≤ 0.10) Cathode Materials and Their Electrochemical Performances*. International Journal of Electrochemical Science, 2018: p. 9950-9963.
35. Wang, S., et al., *Facile solid-state combustion synthesis of Al-Ni dual-doped LiMn₂O₄ cathode materials*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020.
36. Nageswara, R. B., et al., *Structural, electrical, and dielectric properties of nickel-doped spinel LiMn₂O₄ nanorods*. Ionics, 2018. **25**(3): p. 981-990.
37. Yu, Y., et al., *Enhancing the durable performance of LiMn₂O₄ at high-rate and elevated temperature by nickel-magnesium dual doping*. Sci Rep, 2019. **9**(1): p. 16864.
38. Yi, T.-F., et al., *A review of recent developments in the surface modification of LiMn₂O₄ as cathode material of power lithium-ion battery*. Ionics, 2009. **15**: p. 779-784.

39. Choi, D., et al., *LiCoPO₄ cathode from a CoHPO₄.xH₂O nanoplate precursor for high voltage Li-ion batteries*. Heliyon, 2016. **2**: p. 1-12.
40. Rajammal, K., et al., *Influences of sintering temperatures and crystallite sizes on electrochemical properties of LiNiPO₄ as cathode materials via sol-gel route for lithium ion batteries*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2017. **83**: p. 12-18.
41. Zhang, T., Y. Lu, and G. Luo, *Effects of temperature and phosphoric acid addition on the solubility of iron phosphate dihydrate in aqueous solutions*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017. **25**: p. 211-215.
42. Bao, L., et al., *Mono-dispersed LiFePO₄ @C core-shell [001] nanorods for a high power Li-ion battery cathode*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **708**: p. 685-693.
43. Dinh, H.-C., et al., *Long-term cycle stability at a high current for nanocrystalline LiFePO₄ coated with a conductive polymer*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2013. **4**: p. 1-5.
44. Zhang, L. and H. Liang, *Rapid synthesis of LiFePO₄ nanoparticles by microwave-assisted hydrothermal method*. Russian Journal of Electrochemistry, 2013. **49**: p. 492-495.
45. Yuan, L.-X., et al., *Development and challenges of LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries*. Energy Environ. Sci., 2011. **4**: p. 269-284.
46. Zhao, J.-W., et al., *Double role of silicon in improving the rate performance of LiFePO₄ cathode materials*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **699**: p. 849-855.
47. Lin, L., et al., *X-ray diffraction study of LiFePO₄ synthesized by hydrothermal method*. RSC Advances, 2013. **3**(34): p. 14652-14660.
48. Azib, T., et al., *Crystallinity of nano C-LiFePO₄ prepared by the polyol process*. Journal of Power Sources, 2012. **217**: p. 220-228.
49. Kumar, A., et al., *Optimization of Electrochemical Performance of LiFePO₄/C by Indium Doping and High Temperature Annealing*. Inorganics, 2017. **5**(4): p. 67.
50. Xu, Z., et al., *Review—Recent Developments in the Doped LiFePO₄ Cathode Materials for Power Lithium Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2016. **163**(13): p. A2600-A2610.
51. Yuan, H., et al., *Effects of Ni and Mn doping on physicochemical and electrochemical performances of LiFePO₄/C*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **675**: p. 187-194.
52. Huynh, L.T.N., et al., *Structure and Electrochemical Behavior of Minor Mn-Doped Olivine LiMn_{1-x}Fe_xPO₄*. Journal of Chemistry, 2019. **2019**: p. 1-10.
53. Lee, H., et al., *Carbon-free Mn-doped LiFePO₄ cathode for highly transparent thin-film batteries*. Journal of Power Sources, 2019. **434**: p. 226713.
54. Nakamura, T., et al., *Electrochemical study on Mn²⁺-substitution in LiFePO₄ olivine compound*. Journal of Power Sources, 2007. **174**(2): p. 435-441.
55. Rajammal, K., et al., *Na-doped LiMnPO₄ as an electrode material for enhanced lithium ion batteries*. Bulletin of Materials Science, 2017. **40**: p. 171-175.
56. Aravindan, V., et al., *LiMnPO₄ - A next generation cathode material for lithium-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(11): p. 3518.
57. Duan, J., et al., *Synthesis of high-performance Fe-Mg-co-doped LiMnPO₄/C via a mechanochemical liquid-phase activation technique*. Ionics, 2015. **22**(5): p. 609-619.
58. Huang, Q.-Y., et al., *Synthesis and electrochemical performance of Ti-Fe co-doped LiMnPO₄/C as cathode material for lithium-ion batteries*. Ceramics International, 2016. **42**(9): p. 11348-11354.
59. Xu, H., et al., *Effects of Fe²⁺ ion doping on LiMnPO₄ nanomaterial for lithium ion batteries*. RSC Advances, 2016. **6**(32): p. 27164-27169.
60. Yang, H., et al., *Fe-doped LiMnPO₄@C nanofibers with high Li-ion diffusion coefficient*. Carbon, 2020. **158**: p. 102-109.
61. Fang, G., *Synthesis and Electrochemical Properties of Fe-Doped LiMnPO₄ Nanocomposite Prepared by a Hydrothermal Process in a High-Pressure Reactor*. International Journal of Electrochemical Science, 2016: p. 7621-7630.
62. Martha, S.K., et al., *LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄: an advanced cathode material for rechargeable lithium batteries*. Angew Chem Int Ed Engl, 2009. **48**(45): p. 8559-63.
63. Truong, Q.D., et al., *Direct observation of antisite defects in LiCoPO₄ cathode materials by annular dark- and bright-field electron microscopy*. ACS Appl Mater Interfaces, 2013. **5**: p. 9926-32.

64. Devaraju, M.K., et al., *Synthesis, characterization and observation of antisite defects in LiNiPO₄ nanomaterials*. Sci Rep, 2015. **5**: p. 11041.
65. Ludwig, J., et al., *Direct synthesis and characterization of mixed-valent Li_{0.5-δ}CoPO₄, a Li-deficient derivative of the Cmc₂m polymorph of LiCoPO₄*. RSC Advances, 2017. **7**: p. 28069-28081.
66. Shriver D. :F. et al., **Química Inorgânica** 4ed. 2006, Porto Alegre.
67. Sousa Filho, P.C.d. and O.A. Serra, *Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de terras raras*. Química Nova, 2015. **38**: p. 679-696.
68. Zarbin, A.J.G., *Química de (nano)materiais*. Quim. Nova, 2007. **30**(6): p. 1469-1479.
69. Orikasa, Y., et al., *Ionic Conduction in Lithium Ion Battery Composite Electrode Governs Cross-sectional Reaction Distribution*. Sci Rep, 2016. **6**: p. 26382.
70. Wang, Y., et al., *Nano active materials for lithium-ion batteries*. Nanoscale, 2010. **2**(8): p. 1294-305.
71. Rao, C.N.R., *Chemical synthesis of solid inorganic materials*. Materials Science and Engineering: B, 1993. **18**(1): p. 1-21.
72. Wang, X.-Y., A. Narita, and K. Müllen, *Precision synthesis versus bulk-scale fabrication of graphenes*. Nature Reviews Chemistry, 2017. **2**(1).
73. Lim, J., et al., *Synthesis of LiFePO₄ Nanoparticles and Crystal Formation Mechanism during Solvothermal Reaction*. Journal of The Electrochemical Society, 2012. **159**(4): p. A479-A484.
74. Kumar, A., et al., *Sol-Gel derived nanomaterials and its applicatons: a review*. Research Journal of Chemical Sciences, 2015. **5**(12): p. 98-105.
75. Esposito, S., *"Traditional" Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalysts*. Materials (Basel), 2019. **12**(4).
76. Yan, J., et al., *Recent Advances in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities*. Advanced Energy Materials, 2014. **4**: p. 1-43.
77. Conte, M., *Supercapacitors Technical Requirements for New Applications*. Fuel Cells, 2010. **5**: p. 806-818.
78. Wang, Y., Y. Song, and Y. Xia, *Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications*. Chem Soc Rev, 2016. **45**: p. 5925-5950.
79. Moussa, M., et al., *Recent progress and performance evaluation for polyaniline/graphene nanocomposites as supercapacitor electrodes* Nanotechnology 2016. **27**: p. 1-21.
80. Galiński, M., A. Lewandowski, and I. Stępnia, *Ionic liquids as electrolytes*. Electrochimica Acta, 2006. **51**: p. 5567-5580.
81. Zhong, C., et al., *A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors*. Chem Soc Rev, 2015. **44**: p. 7484-539.
82. Li, Q., et al., *Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond*. Green Energy & Environment, 2016. **1**: p. 18-42.
83. Lazzari, M., M. Mastragostino, and F. Soavi, *Capacitance response of carbons in solvent-free ionic liquid electrolytes*. Electrochemistry Communications, 2007. **9**: p. 1567-1572.
84. Rolda, S., et al., *An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology*. Phys. Chem., 2015. **17**: p. 1084 - 1092.
85. Yu, N., et al., *Electrodeposited PbO₂ thin film as positive electrode in PbO₂/AC hybrid capacitor*. Electrochimica Acta, 2009. **54**: p. 3835-3841.
86. Liu, X., et al., *Improved electrochemical performance of sol-gel method prepared Na₄Mn₆O₁₈ in aqueous hybrid Na-ion supercapacitor*. J Solid State Electrochem 2013. **17**: p. 1939-1944.
87. Wang, Y.-X., et al., *High-Performance Sodium-Ion Batteries and Sodium-Ion Pseudocapacitors Based on MoS₂/Graphene Composites*. Chem. Eur. J., 2014. **20**: p. 9607 - 9612.
88. Satish, R., et al., *Carbon-coated Li₃V₂(PO₄)₃ as insertion type electrode for lithium-ion hybrid electrochemical capacitors: An evaluation of anode and cathodic performance*. Journal of Power Sources 2015. **281**: p. 310-317.
89. Wang, X., et al., *Pseudocapacitance of MXene nanosheets for high-power sodium-ion hybrid capacitors*. Nat Commun, 2015: p. 1-6.

Capítulo 2

Objetivos

2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de supercapacitores híbridos de alta densidade de energia do tipo bateria contendo eletrodos de espinélio ou olivina (não dopados, dopados com diferentes metais e misturas físicas desses materiais com material carbonáceo mesoporoso), eletrodos capacitivos de carbono mesoporoso e eletrólito a base de líquido iônico (LI).

2.2. Objetivos Específicos

- (i) Síntese e caracterização de óxido de manganês litiado, LiMn_2O_4 , visando obtenção de partículas de tamanho reduzido e avaliação dos parâmetros de célula para o supercapacitor híbrido contendo LI como eletrólito;
- (ii) Estudo do efeito da dopagem de LiMn_2O_4 com níquel, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,10$) nas células completas de supercapacitores híbridos contendo LI como eletrólito;
- (iii) Síntese e caracterização de fosfato tipo olivina de ferro e manganês (LiFePO_4 , LiMnPO_4) nanoestruturado e com revestimento de carbono e avaliação dos parâmetros de célula para o supercapacitor híbrido contendo LI como eletrólito;
- (iv) Estudo do efeito da dopagem de LiFePO_4 com manganês, $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,10$) nas células completas de supercapacitores híbridos usando LI como eletrólito.
- (v) Síntese e caracterização da solução sólida $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ nanoestruturada e com revestimento de carbono e avaliação dos parâmetros de célula para o supercapacitor híbrido contendo LI como eletrólito.

Capítulo 3

Metodologia experimental

3.1. Síntese dos materiais

3.1.1. Síntese do carbono mesoporoso (MESO)

O MESO foi sintetizado como descrito em outros trabalhos na literatura.^{1, 2} Resumidamente, 1,0 g de sílica gel (Sigma-Aldrich, 540 m² g⁻¹, 63-210 mesh) foi adicionado a uma solução alcoólica de ácido p-toluenossulfônico (0,5 M) (PTS) (Sigma-Aldrich, 98%) e agitado por 1 h. Depois disso, a sílica foi filtrada e seca. Nesse ponto, 0,95 g de álcool furfúrico (Sigma-Aldrich, 98%) foram adicionados lentamente à sílica seca/PTS e depois aquecidos a 80 ° C por 24 h. O material resultante foi carbonizado a 800 ° C por 1 h, sob N₂. A solução aquosa de HF (Sigma-Aldrich, 40% (m/m)) foi usada para eliminar o molde de sílica. O material resultante foi filtrado, lavado com água destilada e seco a 120 ° C por 2 h.

3.1.2. Síntese de espinélios do tipo LiMn₂O₄ e dopagem LiNi_xMn_{2-x}O₄ (x = 0,01, 0,03, 0,05, 0,08 e 0,10)

As amostras foram obtidas a partir da síntese sol-gel modificada com ácido cítrico^{3, 4}. A princípio, uma solução de 50 mL de acetato de lítio (CH₃COOLi 2H₂O) (Sigma-Aldrich, 99%), acetato de manganês (Mn(CH₃COO)₂·4H₂O) (Sigma-Aldrich, ≥99%) e ácido cítrico foi preparada em água destilada, mantendo a razão molar de 2:2:1. Para a síntese de LiMn₂O₄ dopado com Ni, o nitrato de níquel, Ni (NO₃)₂ 6H₂O (Sigma-Aldrich, ≥98,5%) foi adicionado, de acordo com uma quantidade estequiométrica de Ni: Mn (0,00: 2,00, 0,01: 1,99, 0,03: 1,97, 0,05: 1,95, 0,08: 1,92 e 0,10: 1,90) à solução previamente preparada. Após a dissolução total dos sais, o pH das soluções foi ajustado para 9-10, utilizando hidróxido de amônio (NH₄OH) (Sigma-Aldrich, 98%) com os sistemas mantidos sob agitação. Em seguida, etileno glicol

(Sigma-Aldrich, 99,8%) (etileno glicol: ácido cítrico de 4: 1) foi adicionado gota a gota e a mistura aquecida a 140 ° C para obter um gel (3 h). O gel resultante foi seco a 80 ° C por 24 h e depois calcinado em uma atmosfera de ar sintético a 450 ° C por 4 h (1 ° C min⁻¹) para decompor o precursor orgânico. O pó obtido foi moído e calcinado a 750 ° C por 10 h (3 ° C min⁻¹).

3.1.3. Síntese das olivinas de LiFePO₄, LiMnPO₄, dopagem LiMn_xFe_{1-x}PO₄ (x = 0,01, 0,03, 0,05, 0,08 e 0,10) e solução sólida LiMn_{0,5}Fe_{0,5}PO₄

LiFePO₄ foi sintetizado pelo método solvotermal em solvente binário, glicerol e água, 1:1 (v/v), seguindo a metodologia previamente descrita na literatura.⁵ Primeiramente, hidróxido de lítio, LiOH·H₂O (Sigma-Aldrich, 98%), foi dissolvido em 10 mL de água destilada com posterior adição de ácido fosfórico (Sigma-Aldrich, 85% m/m). Na sequência, adicionou-se uma solução aquosa de 10 mL de sulfato de ferro (FeSO₄·7H₂O) (Sigma-Aldrich, ≥99%). A razão de Li:Fe:P foi mantida 3:1:1. O sistema foi mantido sob agitação com borbulhamento de gás nitrogênio por 30 min. A solução resultante foi aquecida em autoclave a 170°C por 12 h. O precipitado foi obtido por filtração com água e álcool e, posteriormente aquecido a 80°C *overnight*. A síntese do LiMnPO₄ seguiu a mesma metodologia com a utilização de acetato de manganês (Mn(CH₃COO)₂·4H₂O) (Sigma-Aldrich, ≥99%) em substituição ao sulfato de ferro. Para as sínteses de LiMn_xFe_{1-x}PO₄ (0,01 ≤ x ≤ 0,10) e do LiMn_{0,5}Fe_{0,5}PO₄, as razões molares de acetato de manganês e sulfato de ferro foram variadas em Mn:Fe: 0,01: 0,99, 0,03: 0,97, 0,05: 0,95, 0,08: 0,92, 0,10: 0,90 e 0,50: 0,50 empregando a mesma metodologia.

O revestimento de carbono foi obtido dissolvendo-se 20% em massa de sacarose em relação à massa de fosfato utilizada em uma mistura de 10mL de água e álcool etílico (1:1). Em seguida, a mistura foi dispersa com um ultrassom de ponta, seca em estufa a 80° e então, calcinada a 550°C por 3 h (atmosfera de N₂).

3.2. Caracterização dos materiais

Para realizar a caracterização estrutural, os padrões de difração de raios X em pó (DRX) foram coletados em um difratômetro SHIMADZU (XRD-7000 DIFFRACTÔMETRO DE RAIOS X) do Laboratório de Fluorescência e Difração de Raios X da infraestrutura do Departamento de Química/ICEx/UFMG, utilizando um tubo de Cu a taxa de varredura de

1,00 ° min⁻¹. A morfologia e a composição química das amostras foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) em instrumento QUANTA-FEG 3D FEI. Para estudo mais detalhado da morfologia, foram utilizadas a microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) - Tecnai G2-20-SuperTwin - FEI - 200 kV. Essas análises foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

Para realizar a caracterização estrutural, os espectros de infravermelho (FTIR) dos materiais foram adquiridos em um espectrômetro FTIR Frontier-Perkin Elmer do Laboratório de espectroscopias da infraestrutura do CTNANO UFMG (Centro de tecnologia em nanomateriais e grafeno). As amostras foram analisadas em pastilha de brometo de potássio (KBr) e os espectros coletados no modo de transmissão. Os espectros Raman foram obtidos no microscópio Confitec Alpha 300 R Raman da Witec do Laboratório de espectroscopias da infraestrutura do CTNANO UFMG. Um laser de 532 nm com uma potência de ~ 2,3 mW foi aplicado em todas as amostras.

As análises térmicas (TGA e DTA) foram realizadas simultaneamente, em equipamento DTG-60H – SHIMADZU do Laboratório de Análise Térmica da infraestrutura do Departamento de Química/ICEx/UFMG, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de ar sintético (para o precursor do óxido) de 25 a 900 °C.

Para os materiais já preparados, a análise de TGA foi realizada em equipamento TA Instruments, modelo TGA Q5000-IR do Laboratório de Materiais Poliméricos Multicomponentes do Departamento de Química da UFMG, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de ar sintético de 25 a 900 °C.

As medidas de resistência elétrica foram realizadas pelo método de quatro pontas utilizando uma fonte de alta corrente Keithley 238 acoplada a um sistema de 4 pontas (Jandel Enginnering), ambos pertencentes ao Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes/DQ/UFMG. As medidas foram realizadas nas pastilhas compostas pelos materiais sintetizados com aglutinante PVDF (fluoreto de polivinilideno), na razão mássica de 9:1, material ativo/aglutinante.

As características texturais do MESO foram obtidas a partir de suas isotermas de N₂ a 77K, realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2420 do laboratório coordenado pelo Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira. A área superficial específica total foi determinada utilizando a equação de B.E.T. Já o volume de microporos e tamanho médio de poros foram calculadas aplicando-se a equação de Dubinin–Radushkevich. O volume total de poros foi

obtido a partir da isoterma de N₂ na pressão parcial de $P/P_0 = 0,99$ para MESO. O volume total de microporos foi calculado pela subtração do volume total pelo volume de mesoporos.

3.3. Preparação dos eletrodos e medidas de meia célula de Li

Para preparar o eletrodo positivo, o materiais ativo: $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0,00 \leq x \leq 0,10$), $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0,00 \leq x \leq 0,10$), $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ ou LiMnPO_4 foi misturado com *carbon black* (Erachem) e fluoreto de polivinilideno (PVDF) (Sigma-Aldrich) com uma proporção, m/m, 85:10:5 em N-metil-2-pirrolidona (NMP) (Sigma -Aldrich, 98%). A pasta resultante foi espalhada sobre uma folha de alumínio (para as medições em três eletrodos vs Li / Li⁺) ou folha de ouro (para a montagem do supercapacitor) e seca a 100 ° C por 5 h. Os eletrodos foram transferidos para uma *dry box* com Ar. A quantidade de material ativo colocada nos discos variou entre 3,0 e 4,0 mg.

As propriedades eletroquímicas dos eletrodos foram caracterizadas em meias células Li, utilizando folha de lítio metálico e fibra de vidro (Whatman) como eletrodo de referência/contrapolo e separador, respectivamente. O eletrólito empregado foi uma solução de LiPF_6 (1 mol L^{-1}) dissolvido em carbonato de etileno / carbonato de dimetileno (EC / DMC; 1: 1 v/v; Merck). A célula foi montada em células Swagelok "tipo T" em *dry-box* com argônio.

Os eletrodos MESO foram preparados misturando o material de carbono com politetrafluoretileno (PTFE, Aldrich) com uma razão de massa de 90:10 e depois, prensados na forma de disco ($\sim 10,6 \text{ mg cm}^{-2}$ e uma espessura de cerca de 0,4 mm).

3.4. Montagem de célula completa para supercapacitor híbrido

Os supercapacitores híbridos foram montados em *dry-box* contendo atmosfera de argônio, usando células Swagelok "tipo T". A configuração dos dispositivos híbridos foi baseada em $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0,00 \leq x \leq 0,10$) //MESO, $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0,00 \leq x \leq 0,10$) //MESO, $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ //MESO ou LiMnPO_4 //MESO. Para os materiais $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0,00 \leq x \leq 0,10$), $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ e LiMnPO_4 foram preparados eletrodos baseados na razão mássica de 85:10:5 (material de inserção de Li (MILi): *carbon black*: PVDF). Para as misturas físicas: $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ +MESO, a proporção anterior foi mantida: 85(MILi+MESO):10(*carbon black*):5(PVDF), mas com a quantidade de MESO na mistura MILi+MESO variando de 20-80% (m/m). Por exemplo, os eletrodos positivos de $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0,00 \leq x \leq 0,10$)+20% de

MESO foram preparados utilizando uma razão mássica de 68: 17: 10: 5 (material de inserção de Li: MESO: *carbon black*: PVDF). A razão de peso do material ativo positivo / negativo do eletrodo foi mantida próximo de 1: 2 nas células híbridas completas. Um supercapacitor simétrico foi comparado ao SC híbrido e montado de maneira semelhante ao SC híbrido, mas usando MESO nos dois eletrodos (MESO//MESO), com uma razão em massa de 90 (MESO):10(PTFE). Como eletrólito foi utilizado uma solução de bis (trifluorometilsulfonil) imida de lítio 1 mol.L⁻¹ (LiTFSI, Io-Li-Tec, 98%) em líquido iônico (1-etil-3-metil- imidazólio de bis(trifluorometilsulfonil)imida) - EMITFSI (Sigma-Aldrich, 99%), um disco de fibra de vidro (Whatman) como separador e um fio de prata como eletrodo de pseudo-referência.

3.5. Caracterização Eletroquímica

As células Li padrão foram caracterizadas por testes de voltametria cíclica a uma taxa de varredura de 0,1 mV s⁻¹ e ciclos de carga / descarga galvanostáticos em diferentes faixas, dependendo do material estudado. Também foram aplicadas diferentes taxas-C, tomando 1C = 148 mA g⁻¹ para o LiNi_xMn_{2-x}O₄ (0,00 ≤ x ≤ 0,10), 170 mA g⁻¹ para LiMn_xFe_{1-x}PO₄ (0,00 ≤ x ≤ 0,10), 170,5 mA g⁻¹ para o LiMn_{0,5}Fe_{0,5}PO₄ e 171 mA g⁻¹ para LiMnPO₄. Para a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) aplicou-se uma amplitude de corrente alternada ± 5 mV, na faixa de frequência de 100 kHz-0,01 Hz no potencial de circuito aberto (OCP).

O desempenho eletroquímico das células híbridas foi avaliado por carga e descarga galvanostáticas, em diferentes densidades de corrente e janelas de trabalho, dependendo do sistema em estudo. Foram realizados experimentos sincrônicos no qual o potencial da célula (diferença de potencial entre os eletrodos) foi registrado de forma simultânea com o potencial de cada eletrodo (usando como pseudo-referência um fio de prata).

Os dados obtidos permitiram o cálculo da capacitância específica da célula ($C_{\text{célula}}$)- equação 4- e dos eletrodos (C_- e C_+)- equação 5 e equação 6- , densidade de energia ($E_{\text{específica}}$) – equação 7, densidade de potência ($P_{\text{específica}}$)- equação 8, eficiência energética (EE), equação 9, eficiência coulômbica (ϵ), equação 10 e a resistência em série-equivalente (RSE), equação 11.

$$C_{\text{célula}} = \frac{2I(\int Vdt)_{\text{descarga}}}{(m_+ + m_-)V_{\text{descarga}}^2} \quad (\text{equação 4})$$

$$C_+ = \frac{2I(\int U_+ dt)_{descarga}}{(m_+)U_{+descarga}^2} \quad (\text{equação 5})$$

$$C_- = \frac{2I(\int U_- dt)_{descarga}}{(m_-)U_{-descarga}^2} \quad (\text{equação 6})$$

$$E = \frac{I(\int V dt)_{descarga}}{(m_+ + m_-)} \quad (\text{equação 7})$$

$$P = \frac{E}{\Delta t_{descarga}} \quad (\text{equação 8})$$

$$EE = \frac{(\int V dt)_{descarga}}{(\int V dt)_{carga}} \times 100 \quad (\text{equação 9})$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta t_{descarga}}{\Delta t_{carga}} \times 100 \quad (\text{equação 10})$$

$$RSE = \frac{V_{max,carga} - V_{descarga}}{I} \quad (\text{equação 11})$$

sendo, I a corrente aplicada, V o potencial de célula, U o potencial dos eletrodos, m_+ and m_- são as massas de material ativo dos eletrodos positivo e negativo, respectivamente, $\Delta t_{descarga}$ é o tempo de descarga, Δt_{carga} é o tempo de carga, $V_{max,carga}$ é a voltagem máxima alcançada pelo capacitor durante carga e $V_{descarga}$ é o máximo do potencial de descarga, descontando a queda ôhmica.

Todos os testes eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente em um potenciostato/galvanostato multicanal BioLogic VMP3 com módulo de impedância.

Referências Bibliográficas

1. Fuertes, A.B., *Synthesis of ordered nanoporous carbons of tunable mesopore size by templating SBA-15 silica materials*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **67**(2): p. 273-281.
2. Ortega, P.F.R., et al., *LiFePO₄/Mesoporous Carbon Hybrid Supercapacitor Based on LiTFSI/Imidazolium Ionic Liquid Electrolyte*. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. **122**(3): p. 1456-1465.
3. dos Santos Junior, G.A., et al., *High-performance Li-Ion hybrid supercapacitor based on LiMn₂O₄ in ionic liquid electrolyte*. Electrochimica Acta, 2019. **325**: p. 134900.
4. Wang, X., et al., *Citric acid-assisted sol-gel synthesis of nanocrystalline LiMn₂O₄ spinel as cathode material*. Journal of Crystal Growth, 2003. **256**: p. 123-127.
5. Ma, Z., et al., *Tunable Morphology Synthesis of LiFePO₄ Nanoparticles as Cathode Materials for Lithium Ion Batteries*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**(12): p. 9236-9244.

Capítulo 4

Supercapacitores híbridos: LiMn_2O_4 e $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

Nesse capítulo serão apresentados os dados obtidos através da caracterização dos materiais sintetizados: carbono mesoporoso, óxidos de manganês litiados e óxidos de manganês litiado dopados com níquel. Além disso, também serão apresentadas as propriedades obtidas para os supercapacitores híbridos (célula completa) utilizando esses materiais como compostos ativos de eletrodo e o sistema LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI como eletrólito a temperatura ambiente. A construção desse tipo de dispositivo híbrido é uma contribuição inédita desse trabalho para o estado da arte dos supercapacitores.

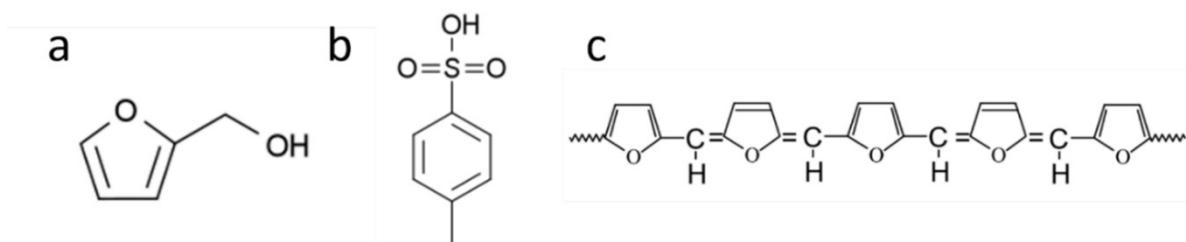
Inicialmente, serão discutidos os dados referentes à caracterização do carbono mesoporoso (MESO) e comportamento eletroquímico do supercapacitor simétrico confeccionado com esse material em ambos os eletrodos. Essas medidas são importantes para a compreensão da contribuição desse material nos dispositivos híbridos. Portanto, essa célula será utilizada como referência para comparação com os dispositivos construídos com os outros materiais.

4.1. Carbono Mesoporoso: Síntese e aplicação em supercapacitores simétricos

4.1.1. Síntese e caracterização do Carbono Mesoporoso (MESO)

O carbono mesoporoso foi sintetizado pela adaptação do método apresentado na literatura e usualmente realizado no nosso grupo de pesquisa.¹⁻³ O processo teve início com a etapa de polimerização do furfural álcool sob molde de sílica na presença de ácido p-toluenossulfônico. As estruturas químicas das moléculas são mostradas na **Figura 4.1**.

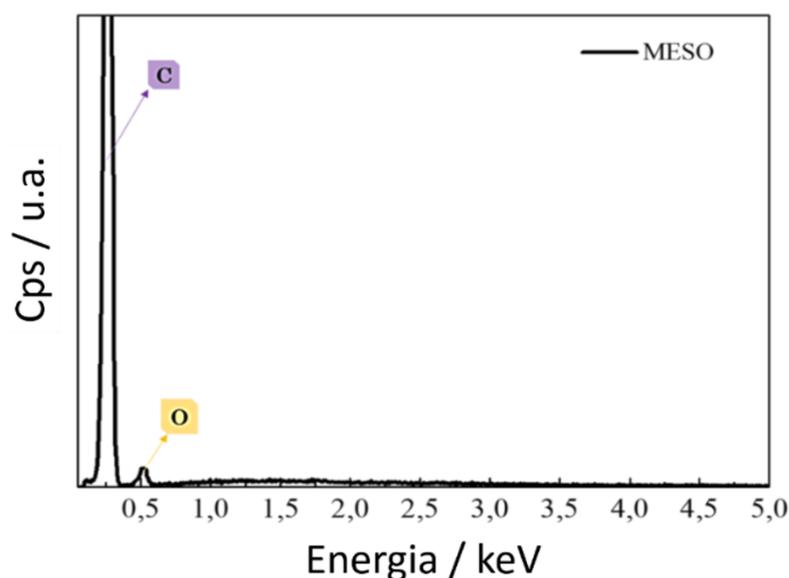
Figura 4.1- Estrutura química de (a) furfural álcool, (b) ácido p-toluenossulfônico e (c) poli(furfural álcool)⁴



O poli(furfural álcool) é uma resina de fácil polimerização, constituída de ligações cruzadas – principalmente na presença de ácidos, aquecimento ou radiação – e de coloração intensa, pela presença das ligações poliinsaturadas conjugadas.⁴ Uma coloração esverdeada foi notada antes da etapa de aquecimento da síntese aqui apresentada. Após aquecimento, o material adquiriu a coloração marrom. Na sequência, foi calcinado a 750 °C. A retirada do molde de sílica foi possível a partir do uso de ácido fluorídrico. O carbono mesoporoso obtido após etapas de lavagem, filtragem e secagem foi denominado MESO.

A técnica de EDS foi usada para determinar quais átomos estavam presentes na amostra de MESO, **Figura 4.2**.

Figura 4.2- EDS para a amostra de MESO

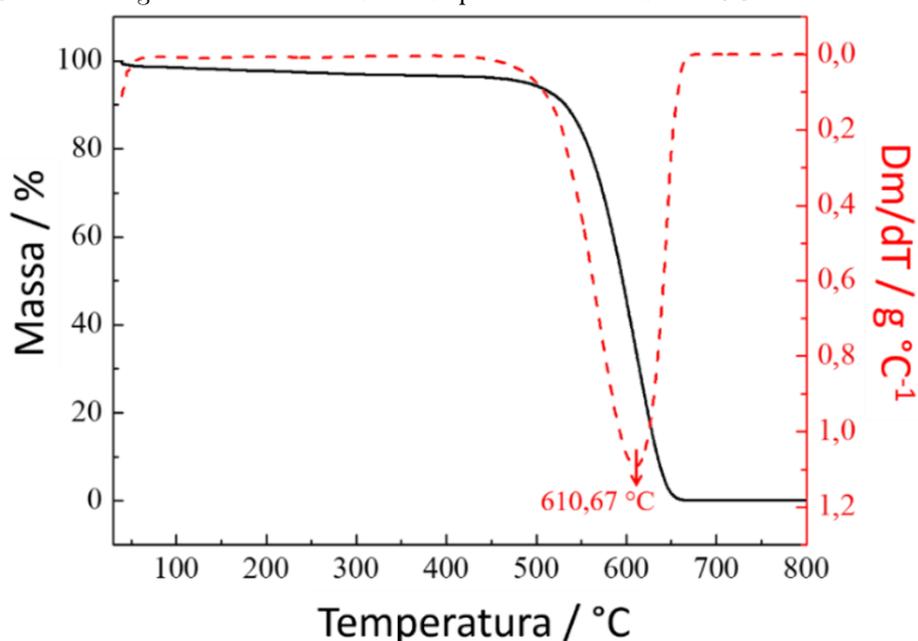


O espectro de EDS mostra que a etapa de retirada de sílica foi bem sucedida, já que nenhum sinal referente ao silício foi observado. Além disso, o espectro não exhibe a presença de átomos de flúor, provenientes da lavagem com ácido fluorídrico. Desta maneira, os resultados

confirmam que a metodologia adotada para a síntese permitiu a obtenção de um material livre de contaminações. O sinal de oxigênio verificado nessa amostra mostra a presença de grupos funcionais oxigenados gerados no procedimento de síntese. Isso indica que o material pode apresentar uma contribuição de comportamento pseudocapacitivo.⁵

A estabilidade térmica do MESO foi avaliada por termogravimetria e é mostrada na Figura 4.3.

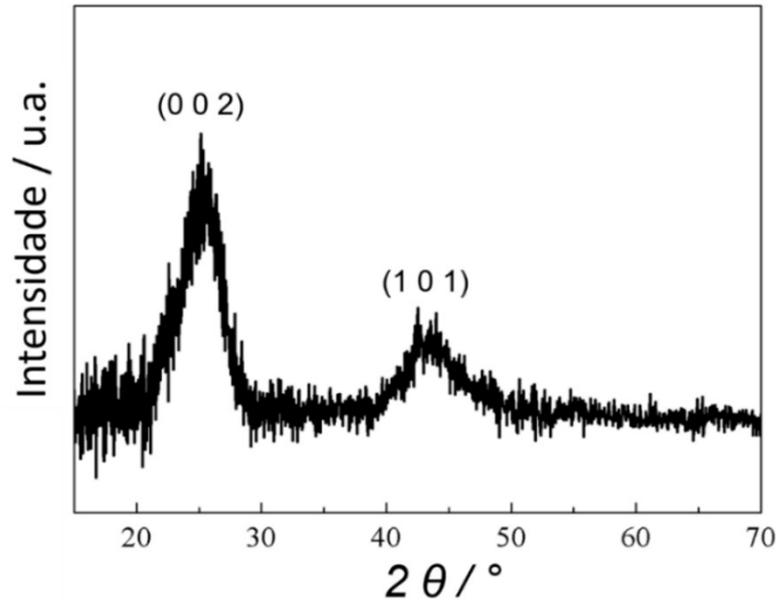
Figura 4.3 - Curva termogravimétrica e sua derivada para a amostra de MESO



A curva termogravimétrica mostra três regiões de perda de massa. A primeira, até 100°C (~1,03%) pode ser relacionada à umidade na amostra. A segunda etapa, na qual a perda de massa ocorre nos intervalos de 120 e 310 °C, se refere à eliminação de grupos oxigenados presentes na superfície do material de carbono (~1,45%). A decomposição térmica da estrutura de carbono, por sua vez, se inicia em ~435°C, exibindo valor de máxima taxa de degradação em 610 °C, com perda referente a praticamente a totalidade da amostra, 96,41%. O resíduo final foi de aproximadamente 1,10%. O MESO obtido apresenta boa estabilidade térmica e superior a outros materiais carbonáceos encontrados na literatura, como o mostrado por Chen *et. al* (2014)⁶, cujo carbono mesoporoso apresentou o início da degradação em 250 °C.

A cristalinidade do MESO foi avaliada por difratometria de Raios X e é apresentada na Figura 4.4.

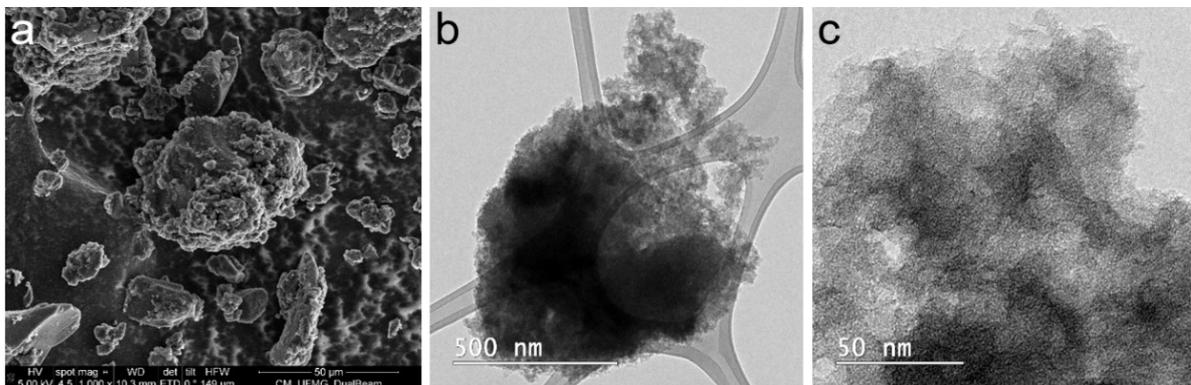
Figura 4.4 - Difratoograma de raios X da amostra de carbono mesoporoso



O material sintetizado pode ser associado à estrutura de carbono grafítico (JCPDS 25-0284).⁶ O DRX mostra, a partir do pico largo referente ao plano (0 0 2), que o material não apresenta alta organização.⁷ A temperatura de 750 °C é considerada baixa para se obter material de carbono de alta cristalinidade.⁸

As microscopias de varredura e transmissão foram usadas para analisar a morfologia do carbono mesoporoso sintetizado. A **Figura 4.5** apresenta as imagens obtidas pelo uso dessas técnicas.

Figura 4.5 - Imagens de (a) microscopia de varredura e (b, c) microscopia de transmissão para a amostra de carbono mesoporoso



É possível observar nas imagens de MEV (**Figura 4.5 (a)**), partículas de tamanho heterogêneo e morfologia sem formato definido, além de superfícies rugosas. A ausência de

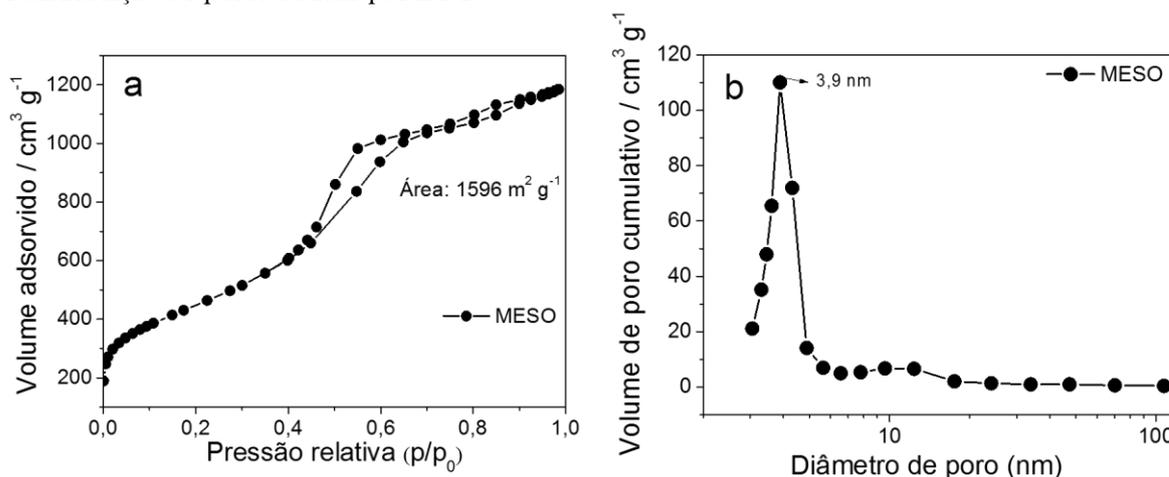
uma morfologia definida nas partículas de carbono é um indício da presença de poros de baixa organização.⁹ A baixa cristalinidade da amostra também pode ser confirmada pelas imagens de MET (Figura 4.5 (b, c)), pela ausência de planos visíveis. A amostra apresentou uma morfologia “esponjosa”, o que pode ser vantajoso para a permeação do eletrólito na aplicação pretendida.

Os parâmetros de área superficial, assim como o volume e distribuição de diâmetro de poros, são de extrema importância para a caracterização de materiais de carbono utilizados como eletrodos de supercapacitores. Isso se deve ao fato desses parâmetros estarem relacionados à “capacidade” que o material tem de acumular carga via formação da dupla camada elétrica.

A técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio foi empregada para determinação das propriedades texturais do MESO. Essa técnica se baseia na adsorção de gás nitrogênio pela amostra em estado sólido, até que se atinja o equilíbrio termodinâmico entre o gás e a superfície do material (a 77K). Os parâmetros texturais podem ser obtidos a partir de métodos e modelos numéricos, como o de Brunauer–Emmett–Teller (BET).

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para o MESO são apresentadas na Figura 4.6.

Figura 4.6- (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para o carbono mesoporoso sintetizado e (b) Curvas de distribuição de poros obtidas por DFT



A curva de adsorção de N₂ apresentou um perfil típico para materiais de carbono mesoporosos segundo classificação da IUPAC.⁹ Para melhor visualização das características qualitativas de poro, a curva de distribuição de poros obtida por DFT (*density functional theory*) é mostrada na Figura 4.6 (b). Além disso, as características de poro, área superficial BET (S_{BET}),

volume de poros total (V_{TOTAL}), volume de microporos (V_{μ}), volume de mesoporos (V_m) e diâmetro médio de poro ($D_{médio}$), obtidos com o modelo de Dubinin-Radushkevich são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Parâmetros texturais do carbono mesoporoso

Material	$S_{BET} /$ $m^2 g^{-1}$	$V_{Total} /$ $cm^3 g^{-1}$	$V_{\mu} /$ $cm^3 g^{-1}$	$V_m /$ $cm^3 g^{-1}$	$D_{médio} /$ nm
MESO	1596	1,63	0,61	1,02	3,40

A área BET e o volume total de poros apresentaram valores de $1596 m^2 g^{-1}$ e $1,63 cm^3 g^{-1}$, respectivamente. Além da área superficial, a porosidade é uma característica importante para a construção de supercapacitores. O MESO apresentou diâmetro médio de poros de 3,4 nm e 62,6% do volume total de poros são devidos a mesoporos. Portanto, pode-se considerar que esse é um material mesoporoso, como indicado pelas curvas de adsorção/dessorção de N_2 . O alto volume de mesoporos é essencial para o uso de eletrólitos de líquidos iônicos nos supercapacitores, como aquele escolhido para a montagem dos dispositivos no presente trabalho: EMITFSI, 1-etil-3-metil-imidazólio de bis(trifluorometilsulfonil)imida, visto que apresenta íons de diâmetro largo (1,5 nm para o EMI^+ e 1,6 nm para o TFSI).⁵

Novamente deve-se destacar que os parâmetros apresentados são importantes para um bom desempenho dos supercapacitores construídos com o MESO, uma vez que, estes armazenam energia elétrica via formação de dupla-camada elétrica. Essa dupla camada é formada na interface material de eletrodo/eletrólito. Portanto, para a construção de dispositivos com propriedades otimizadas, deve haver uma boa distribuição de tamanho de poros (condizente com o tamanho dos íons que integrarão a dupla camada) e uma alta área superficial. Novamente, a presença de mesoporos ($2nm < \text{diâmetro de poro} < 50 nm$) é responsável pela rápida penetração do eletrólito, fornecendo altas densidades de potência.⁹

A condutividade elétrica para o carbono mesoporoso (em pastilha com aglutinante) foi determinada pela técnica de sonda 4-pontas. O valor obtido foi de $4 \times 10^{-2} S cm^{-1}$. Apesar da resistência apresentada pelo MESO ($138,96 \Omega$) ser alta quando comparada a outros materiais de carbono, como, por exemplo, os nanotubos de carbono ($0,10 \Omega$), a condutividade encontrada ainda permite sua aplicação como material de eletrodo sem a necessidade de aditivo condutor.⁵

Para o emprego do MESO como material ativo dos eletrodos de supercapacitores simétricos construídos com o líquido iônico LiTFSI ($1 mol L^{-1}$), EMITFSI, esse foi pastilhado

empregando PVDF como aglutinante na proporção 9:1. A caracterização eletroquímica de célula simétrica completa MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO é apresentada na sequência.

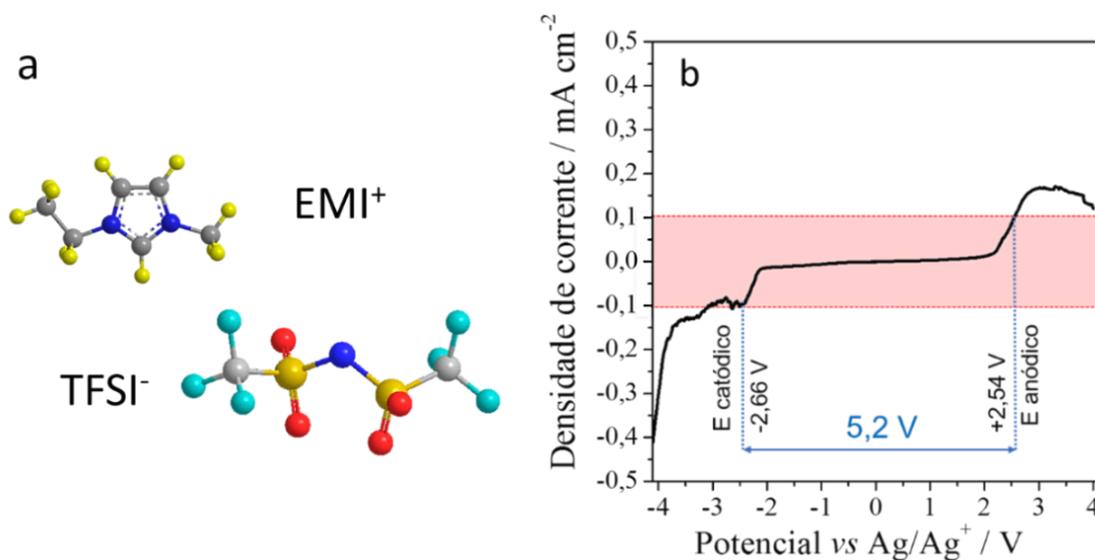
4.1.2. Montagem e caracterização dos supercapacitores simétricos

Nessa seção são apresentados os resultados obtidos para os supercapacitores simétricos (células completas) contendo carbono mesoporoso em ambos os eletrodos, positivo e negativo. A técnica utilizada para caracterização dos dispositivos foi a ciclagem galvanostática na configuração de dois/três eletrodos, assim chamada por permitir monitorar simultaneamente a diferença de potencial entre o eletrodo positivo e negativo (potencial de célula) e o potencial dos eletrodos de trabalho e contra-eletrodo em relação à referência (pseudoreferência de Ag_(s)). Com isso, além de serem apresentadas as propriedades da célula global, as informações referentes a cada eletrodo individualmente também são mostradas e discutidas em seguida.

Uma vez que na tese buscou-se o desenvolvimento de diferentes materiais para eletrodos, em todos os dispositivos testados, utilizou-se como eletrólito o sistema 1molL⁻¹ LiTFSI/líquido iônico (EMITFSI) (**Figura 4.7 (a)**). O EMITFSI exibe uma condutividade iônica de $1,0 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, além disso, é hidrofóbico e aprótico.⁵ O sal LiTFSI foi escolhido pela compatibilidade do ânion do líquido iônico e pela necessidade da adição de Li⁺ no eletrólito para utilização de materiais de inserção de íons-lítio.

Como discutido na introdução da tese, o eletrólito exerce grande influência no potencial de trabalho de um supercapacitor, uma vez que essa grandeza é fortemente influenciada pela sua janela de estabilidade eletroquímica. Assim, a janela eletroquímica do eletrólito, LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI, foi determinada pela técnica de voltametria de varredura linear a partir da varredura catódica e anódica desse eletrólito, usando eletrodos bloqueantes de aço inox, **Figura 4.7 (b)**. Apesar das críticas sobre o uso de eletrodos bloqueantes para a determinação da janela eletroquímica de eletrólitos, visto que essa condição difere em muito daquela na qual uma célula completa é submetida,¹⁰ esse teste foi realizado a fim de se comparar os dados já obtidos para o EMITFSI e então verificar se a adição de um sal de lítio interfere na estabilidade do mesmo.¹⁰

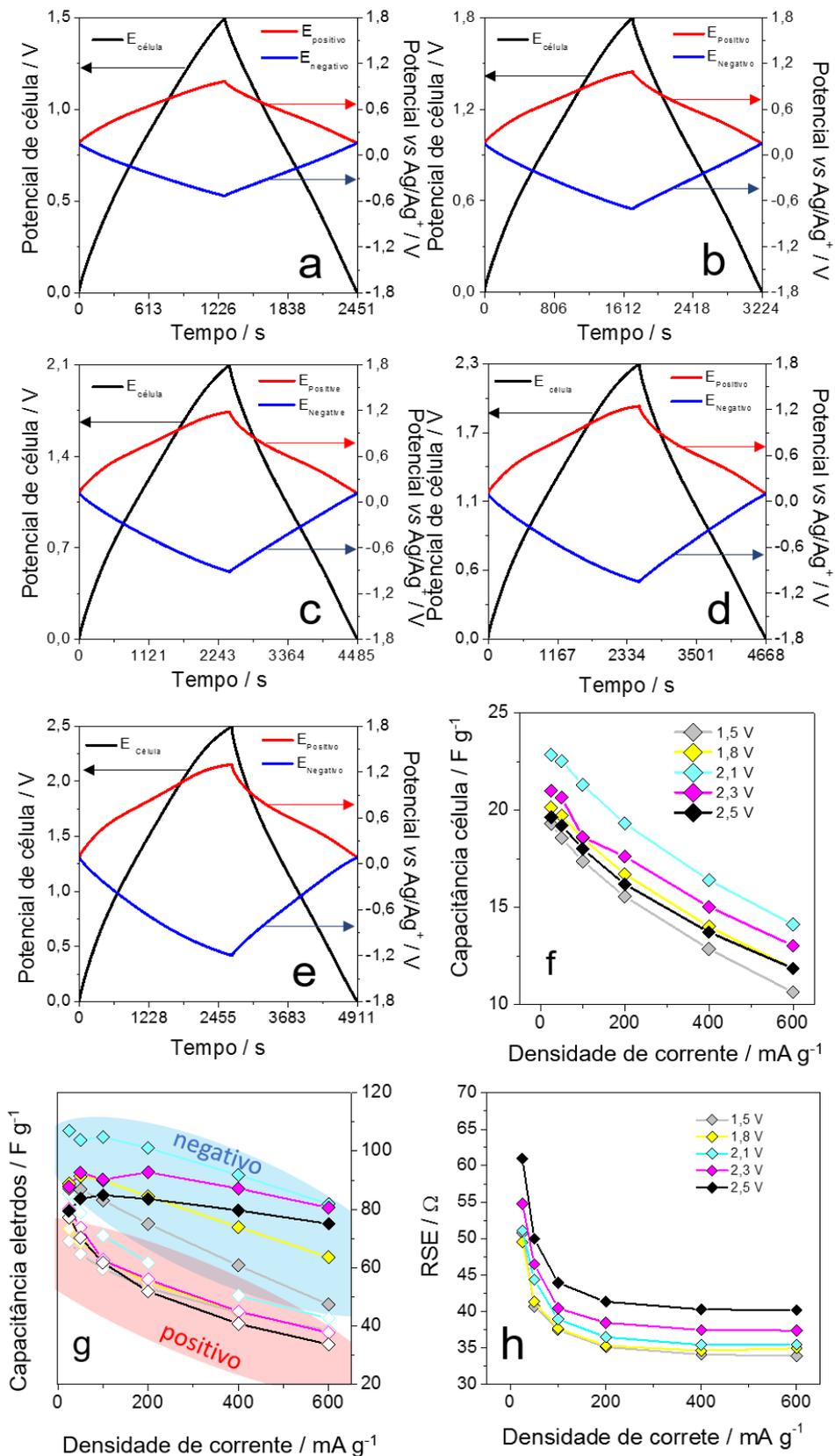
Figura 4.7 - (a) Estrutura química do líquido iônico EMITFSI (1-etil-3-metil-imidazólio de bis(trifluorometilsulfonyl)imida). (b) Janela eletroquímica de LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI obtida por voltametria de varredura linear (1.0 mV s⁻¹)



O limite de potencial anódico (E anódico) e catódico (E catódico) foi determinado quando a corrente atingiu valor de $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$.¹⁰ Com base nesse critério, os valores de E anódico e E catódico foram de $+2,54 \text{ V}$ e $-2,66 \text{ V vs Ag/Ag}^+$ respectivamente, totalizando uma janela de $5,2 \text{ V}$, sendo um valor superior aos $5,04 \text{ V}$ obtidos anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa¹⁰ para o EMITFSI, na ausência de sal de lítio. Isso indica que a adição do sal tem efeito positivo na estabilidade eletroquímica do eletrólito.

Embora a janela de estabilidade do eletrólito empregado na construção do supercapacitor seja bem ampla, como discutido anteriormente, esse valor não pode ser considerado como potencial de trabalho da célula.^{3,10} A fim de avaliar as propriedades eletroquímicas do dispositivo para estabelecer o potencial de trabalho adequado, o estudo dos supercapacitores simétricos ocorreu com a aplicação de diferentes potenciais de célula: $1,5 \text{ V}$, $1,8 \text{ V}$, $2,1 \text{ V}$, $2,3 \text{ V}$ e $2,5 \text{ V}$ e com a aplicação de diferentes densidades de corrente: $25, 50, 100, 200, 400$ e 600 mA g^{-1} . A **Figura 4.8(a-e)** apresenta a curva de carga e descarga para as diferentes janelas de trabalho na menor densidade de corrente, 25 mA g^{-1} . As curvas obtidas nas demais densidades de corrente aplicadas podem ser vistas no **APÊNDICE D** ($50, 100, 200, 400, 600 \text{ mA g}^{-1}$). A **Tabela 4.2** traz os parâmetros eletroquímicos obtidos para as células completas para as densidades 25 e 600 mA g^{-1} , de maneira que, as demais correntes são apresentadas no **APÊNDICE D**.

Figura 4.8 - Curvas de carga e descarga para MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI MESO nos potenciais de célula de (a) 1,5 V, (b) 1,8 V, (c) 2,1 V, (d) 2,3 V e (e) 2,5 V. Variação de (f) capacitância de célula, (g) capacitância dos eletrodos e (h) resistência em série equivalente para os dispositivos a 25 mA g⁻¹



As Figuras 4.8 (a-e) apresentam, em preto, as curvas de carga e descarga para a célula completa. Em todas as janelas, nota-se um perfil triangular, característico de um sistema com comportamento predominantemente capacitivo (vide APÊNDICE B), no qual ao ser carregado/descarregado a uma corrente constante, o potencial de célula varia a uma taxa constante, em função do tempo.¹¹ Pequenos desvios no formato triangular são observados e estão relacionados a contribuições pseudocapacitivas¹² e corroboram com os dados de EDS e de termogravimetria, que evidenciaram a presença de grupos oxigenados no carbono.

Os valores de capacitância de célula aumentam de 19,3 a 22,8 F g⁻¹ para as janelas de 1,5 V e 2,1 V respectivamente, na menor densidade de corrente (25 mA g⁻¹). Ao analisar o comportamento dos eletrodos positivos e negativo separadamente (curvas em vermelho e azul, respectivamente), nota-se o mesmo comportamento, predominante capacitivo, em ambos os eletrodos, uma vez que, a combinação de ambos eletrodos darão origem à curva de carga e descarga da célula completa. Os valores de capacitância para os eletrodos separadamente, também variam com a janela de célula, Tabela 4.2. Ao analisar seus comportamentos na menor densidade de corrente, observa-se que os valores de capacitância aumentam de 69,1 F g⁻¹ (1,5 V) -85,2 F g⁻¹ (2,1V) para o eletrodo positivo e de 87,1 F g⁻¹ (1,5 V) – 107,1 F g⁻¹ (2,1 V) para o eletrodo negativo.

Tabela 4.2 - Parâmetro de célula calculados a partir dos dados galvanostáticos para MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

Potencial	Densidade de corrente / mA g ⁻¹	C ₊ / F g ⁻¹	C ₋ / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	RSE / Ω	E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	ε / %
1,5 V	25	69,1	87,1	19,3	50,7	5,9	18,2	90,7
	600	38,5	47,4	10,6	33,8	2,2	333,7	94,8
1,8 V	25	73,3	88,7	20,1	49,5	8,9	21,2	87,5
	600	37,6	63,6	11,8	34,8	3,8	399,1	96,9
2,1 V	25	85,2	107,1	22,8	51,0	13,7	24,0	84,9
	600	42,7	81,9	14,1	35,4	6,5	469,0	96,5
2,3 V	25	80,2	87,7	21,0	54,7	15,1	25,6	83,9
	600	37,7	80,6	13,0	37,3	7,34	504,7	96,2
2,5 V	25	77,2	79,5	19,6	61,0	16,7	27,2	82,3
	600	33,7	75,0	11,8	40,1	7,9	536,7	95,9

C₊ é a capacitância do eletrodo positivo; C₋ é a capacitância do eletrodo negativo; C_{célula} é a capacitância da célula; RSE é a resistência em série equivalente; E é a densidade de energia; P é a densidade de potência e ε é a eficiência Coulômbica.

Pela avaliação dos eletrodos positivo e negativo, nota-se valores de capacitância que se diferem, revelando uma ligeira assimetria, provavelmente devido à difusão distinta dos íons volumosos do LI e interação diferenciada com o eletrodo de carbono na formação da dupla camada elétrica. Dados da literatura indicam que a organização a nível molecular dos líquidos iônicos é complexa. Há formação de estruturas auto-organizadas e supramoleculares que podem sofrer influência do campo elétrico durante o carregamento dos dispositivos baseados nesses eletrólitos.² Além disso, antes da aplicação do campo elétrico, (etapa de carregamento do supercapacitor), existem espécies adsorvidas (íons do eletrólito) em cada eletrodo, levando à formação de uma dupla camada elétrica. A estrutura dessa dupla camada é modificada quando o campo é aplicado e pode se dar por adsorção/dessorção de íons diferenciada em cada eletrodo.^{2,13} Independente disso, é importante ressaltar que esse capacitor MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO apresenta altos valores de capacitância de célula, capacitância dos eletrodos e densidade de energia devido à combinação do LI de alta janela de estabilidade e estrutura mesoporosa do carbono empregado.

Como já discutido os valores de capacitância (célula, eletrodo positivo e eletrodo negativo) aumentam para as janelas de trabalho de 1,5 V - 2,1 V, na qual atinge seu máximo, e então passa a diminuir para janelas superiores, 2,3-2,5 V. Esse fator está relacionado à presença de reações paralelas indesejáveis, como degradação do eletrólito ou dos componentes dos eletrodos em janelas maiores, que também influenciam a ϵ ,¹⁰ que diminui de 84,9 % (2,1 V) para 82,3 % (2,5 V) na menor densidade de corrente. Dados da literatura reportam valores de ϵ superiores a 95% para capacitores de dupla camada elétrica preparados com carbonos porosos e o eletrólito de solução 1 mol L⁻¹ de tetrafluorborato de tetraetilamônio (TEABF₄) em acetonitrila.¹⁰ De fato, nosso grupo mostrou que o potencial de trabalho da célula deveria ser determinado considerando-se os valores das eficiências energéticas e coulômbicas (especialmente para supercapacitores baseados em líquidos iônicos), sendo que esses deveriam ser os maiores possíveis⁵, sendo desejável um $\epsilon \geq 95\%$. Em dispositivos baseados em líquidos iônicos, as eficiências energéticas são baixas e da ordem das encontradas em baterias (EE < 60%).⁵ Seguindo potenciais de trabalho de célula menores que 2,5V são mais indicados para a célula MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em ciclados em densidades de corrente intermediárias. Novamente, a janela de estabilidade do eletrólito obtida por voltametria linear não é o parâmetro a ser adotado para determinação do potencial de trabalho da célula.

É possível avaliar o comportamento do supercapacitor simétrico com a variação da densidade de corrente nas diferentes janelas (curvas e tabelas completas estão apresentadas no

APÊNDICE D). A **Figura 4.8 (f)** apresenta a variação dos valores de capacitância de célula em função da variação na densidade de corrente. Inicialmente, percebe-se que para todos os supercapacitores, os valores de capacitância diminuem com o aumento de densidade de corrente. Isso ocorre, devido ao aumento da dificuldade (resistência) para os íons acessarem os poros do material de carbono a fim de formar a dupla camada elétrica no carregamento (menor concentração de portadores de carga), e também para a saída dos íons dos poros do carbono, quando a dupla-camada elétrica é desfeita, durante o processo de descarga.¹²

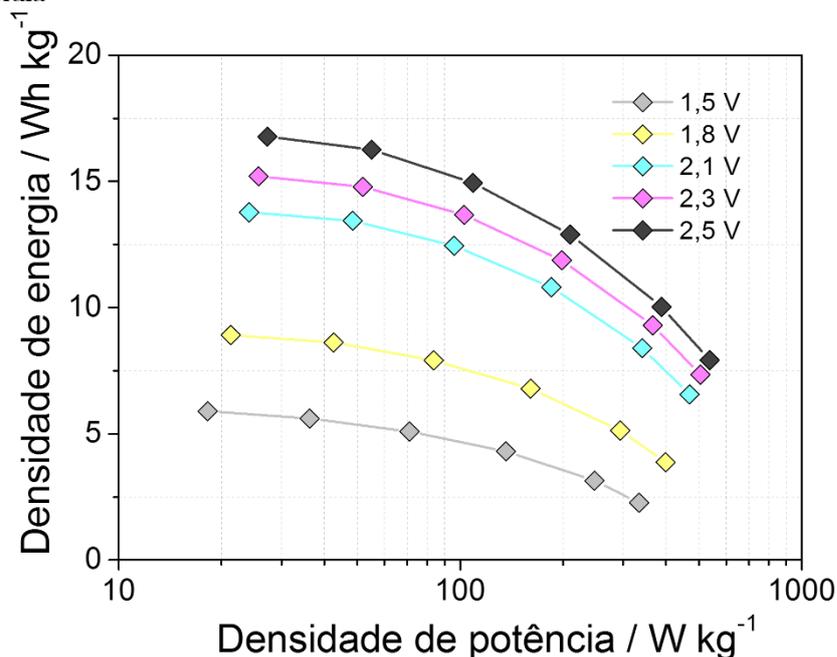
As *rate capabilities* dos supercapacitores podem ser avaliadas na comparação dos valores de capacitância de célula da menor densidade (25 mA g⁻¹) e da maior densidade (600 mA g⁻¹) de corrente, **Tabela 4.2**. Sendo assim, os supercapacitores foram capazes de fornecer: 54,9 % , 58,7%, 61,8 % , 61,9 % e 60,2% de seu desempenho a 600 mA g⁻¹ , comparados com o mesmo parâmetro a 25 mA g⁻¹, quando trabalhando nas janelas de 1,5, 1,8, 2,1, 2,3 e 2,5 V (respectivamente).

Em relação às contribuições dos eletrodos positivo e negativo separadamente, **Figura 4.8 (g)**, observa-se que para todas as densidades de corrente e janelas de trabalho, o eletrodo negativo é capaz de fornecer maiores valores de capacitância. Esse fato, além dos mencionados anteriormente, pode estar relacionado com a contribuição do Li⁺ de pequeno raio na formação da dupla camada elétrica.¹²

Por fim, a resistência dos supercapacitores, **Figura 4.8(h)**, aumenta com o aumento da janela de trabalho, apresentando os menores valores para as células de 1,5V e os maiores, para as de 2,5 V, sendo um outro indício da presença de reações paralelas, assim como discutido previamente.

Os valores de densidade de energia e de potência dos supercapacitores completos também foram avaliados e são expostos na forma de diagrama de Ragone, na **Figura 4.9**.

Figura 4.9 – Ragone dos dispositivos para MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes potenciais de célula



O Ragone mostra um aumento dos valores de densidade de energia e de densidade de potência com o aumento da janela de trabalho de 1,5 para 2,5 V. Para o capacitor com janela de 1,5 V, os valores de densidade de energia variaram de 2,27 – 5,99 W h kg⁻¹ e densidade de potência de 18,2 – 333,7 W kg⁻¹. Já para a janela de 2,5 V, os valores de densidade de energia chegaram a 7,9 – 16,7 W h kg⁻¹ em um intervalo de densidade de potência de 27,3 – 536,7 W kg⁻¹. Embora os maiores valores tenham sido obtidos a 2,5V, o desempenho na ciclagem fica comprometido devido aos menores valores de EE.

Os valores aqui apresentados podem ser comparados com resultados publicados recentemente por nosso grupo de pesquisa. Santos *et al.* (2019)¹⁰ apresentou supercapacitores simétricos com janela de trabalho de 3,0 V com líquido iônico BDMITFSI (1-etil-3-bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-n-butil-2,3-dimetilimidazólio). Foram testados três carbonos diferentes como material de eletrodo: nanotubos de carbono (NTC), carvão ativado e mesoporoso. As densidades de energia para os sistemas a 250 mA g⁻¹ foram de 3,9 (NTC), 5,2 (CA) e 10,6 W hg⁻¹ (MESO). Na compração com os valores aqui obtidos, de 9,2 W h g⁻¹ para o sistema a uma densidade de corrente de 400 mA g⁻¹, nota-se que os capacitores empregando LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI se destacam, ainda em menor janela, de 2,3 V, em relação à janela de 3,0 V do trabalho.

A caracterização dos dispositivos simétricos de MESO//MESO mostrou que o material é uma boa escolha para aplicação em supercapacitores empregando LiTFSI (1 mol L⁻¹),

EMITFSI como eletrólito. Como mostrado pelos dados, o desempenho do material nos eletrodos, positivo e negativo variaram, como esperado pela diferença entre os íons formadores da dupla camada, em ambos os casos, EMI^+ e Li^+ (eletrodo negativo) e TFSI^- (eletrodo positivo). Além disso, vale ressaltar que os melhores resultados de capacitância foram vistos para o eletrodo negativo. Apesar do bom desempenho dos dispositivos, esse é limitado pela capacitância do material de carbono, ao armazenar energia predominantemente na forma de dupla-camada elétrica, levando a baixos valores de densidade de energia.

Com o intuito de aumentar os valores de densidade de energia dos supercapacitores apresentados anteriormente, empregou-se como eletrodo positivo um sistema baseado no LiMn_2O_4 (LMO), um óxido de fase espinélio para a construção de dispositivos híbridos de íons lítio. Esse material é bem atrativo devido a: seu alto potencial de redução ($\sim -4,2$ vs Li/Li^+), baixo custo e baixo impacto ambiental,¹⁴ além de alta *rate capability*,¹⁵ segurança e capacidade específica teórica de 148 mAh g^{-1} ,¹⁶ além de outros fatores apresentados na revisão bibliográfica. Nas próximas seções serão apresentados as caracterizações estruturais, morfológicas e eletroquímicas do LMO sintetizado e na sequência será mostrado o desempenho do material quando aplicado a supercapacitores híbridos, empregando o sistema LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI como eletrólito. Deve-se destacar que essa abordagem é uma contribuição inédita do presente trabalho para a construção de dispositivos híbridos baseados em líquidos iônicos ciclados na temperatura ambiente.

4.2. Óxido de manganês litiado - LiMn_2O_4 : Síntese e aplicação em supercapacitores híbridos

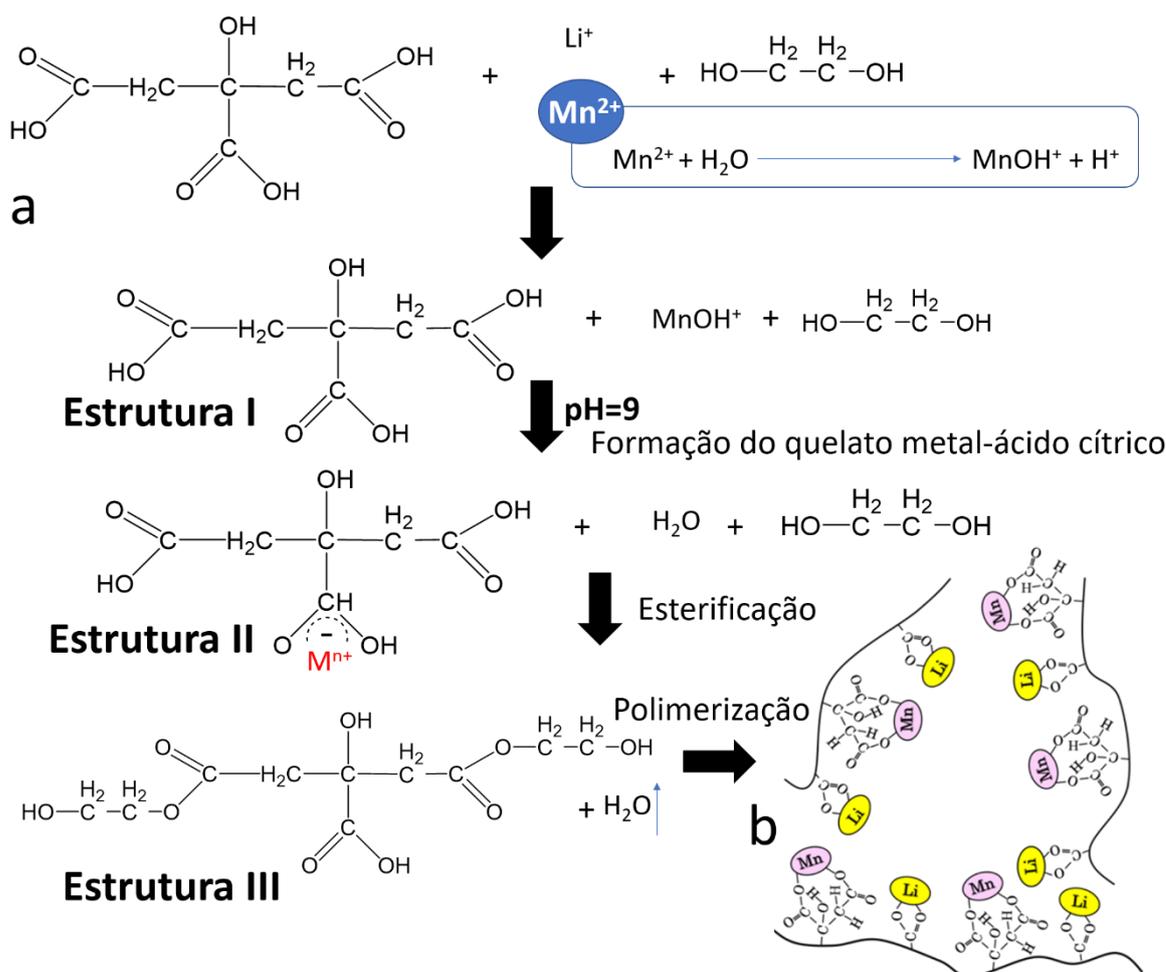
4.2.1. Síntese de LiMn_2O_4 pelo processo Pechini

O óxido de manganês foi sintetizado via metodologia Pechini. Essa síntese foi inicialmente desenvolvida para o preparo de titanatos e niobatos para capacitores em 1967 e então passou a ser empregada para a obtenção de diversas outras cerâmicas. O processo se baseia no uso de poliácidos fracos capazes de formar quelatos com os metais de transição necessários para a síntese e que então, após reação com poliálcool, formam resinas poliméricas nas quais os cátions metálicos se encontram bem distribuídos. Após a etapa de calcinação, ocorre a degradação da matéria orgânica e formação do óxido desejado.¹⁷ As principais vantagens deste método são: obtenção de um material com boa homogeneidade a nível molecular e de alta

pureza, controle estequiométrico, baixo custo e utilização a baixas temperaturas para a síntese.¹⁸ As etapas envolvidas na síntese são esquematizadas na **Figura 4.10**.

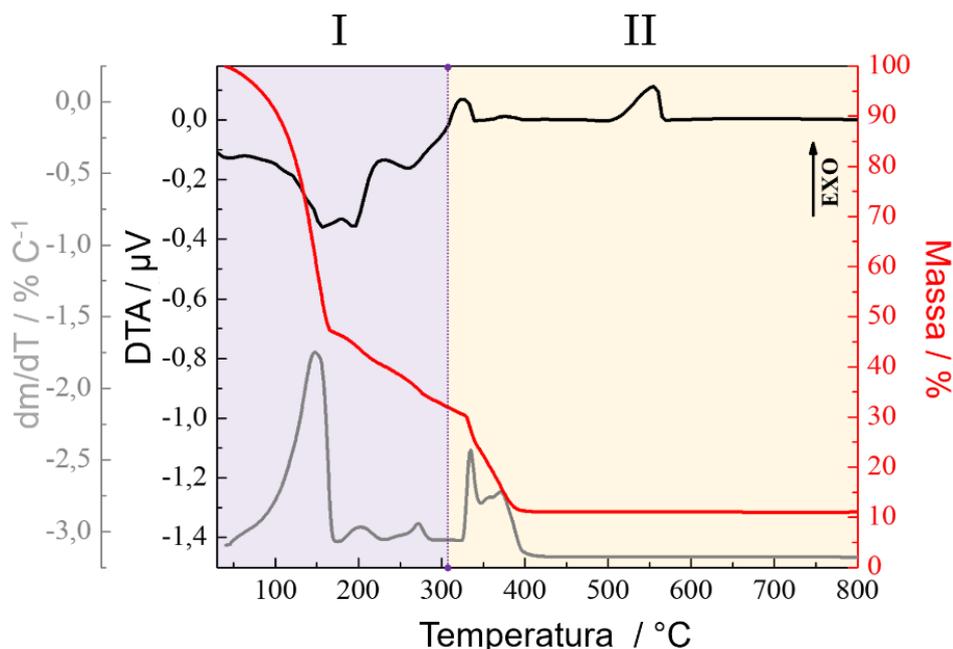
No início do processo de síntese, os sais precursores de acetato de lítio e manganês são dissolvidos em uma solução de ácido cítrico. A princípio, o Mn^{2+} é hidrolizado e o $MnOH^+$ é formado, que por sua vez, é quelado pelo citrato, quando o pH ajustado para 9-10.¹⁹ Nessa etapa, ocorre a desprotonação do ácido cítrico e formação dos quelatos de citrato e do metal, seguida da adição de um poliálcool (monoetilenoglicol), Estrutura I e II (**Figura 4.10(a)**). Na etapa seguinte, Estrutura III, **Figura 4.10(b)**, ocorre a esterificação, reação entre as hidroxilas do poliálcool e do grupamento carboxílico do ácido cítrico com aquecimento a 140 °C. O excesso de etilenoglicol pode ser retirado aquecendo a 180°C sob vácuo ou durante a calcinação.^{20, 21}

Figura 4.10 - (a) Ilustração das principais reações envolvidas na formação do polímero precursor na metodologia de síntese Pechini e (b) esquema da estrutura do polímero precursor (Adaptado de [17, 19]).



Para determinar as melhores condições de tratamento térmico do material, foi realizado um estudo do precursor por análise termogravimétrica. A **Figura 4.11** apresenta a curva termogravimétrica, sua derivada e a curva de DTA do gel precursor do LiMn_2O_4 (em atmosfera oxidante).

Figura 4.11 - Curva termogravimétrica (curva TG) do gel precursor de LMO em atmosfera de ar sintético, sua derivada e a curva DTA. Existe correspondência entre as cores das curvas e seus respectivos eixos



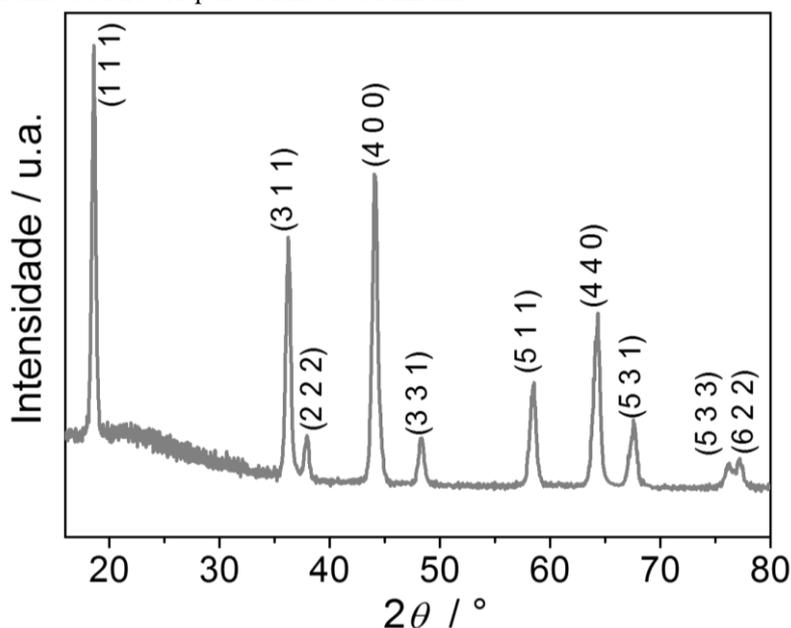
As curvas foram separadas em duas regiões distintas. A região I é acompanhada por processos endotérmicos (no DTA) e a região II é caracterizada por processos exotérmicos (DTA). Pode-se verificar pelas curvas TG e DTG que degradação térmica do precursor ocorre exemplo menos cinco etapas. A perda de massa inicial, até 180 °C, refere-se à perda de água do precursor e evaporação de excesso de monoetilenoglicol (não esterificado). É possível verificar que, a decomposição dos materiais orgânicos provenientes da solução precursora inicia-se próximo de 180 °C e termina em 400 °C. A perda de massa observada na região de 230 a 400 °C está relacionada à oxidação e decomposição do precursor, dando origem à estrutura cristalina do óxido.²²

Nas curvas de DTA ocorrem picos endotérmicos entre 25 e 300 °C relacionados aos processos de decomposição dos precursores orgânicos. Picos exotérmicos são encontrados entre 310 e 560 °C e estão relacionados à cristalização dos óxidos.^{23,24} Os resultados aqui expostos forneceram a informação necessária para a determinação das rampas a serem usadas no tratamento térmico. Por conseguinte, optou-se pela calcinação inicial do material até 450 °C

por 5 h a fim de garantir a decomposição total dos componentes orgânicos. Após essa etapa, o material foi macerado e calcinado novamente até 750°C (10h).

O material obtido foi caracterizado inicialmente por difração de raios X para verificar se houve a formação do LiMn_2O_4 . Na **Figura 4.12** é apresentado o difratograma obtido para esse material.

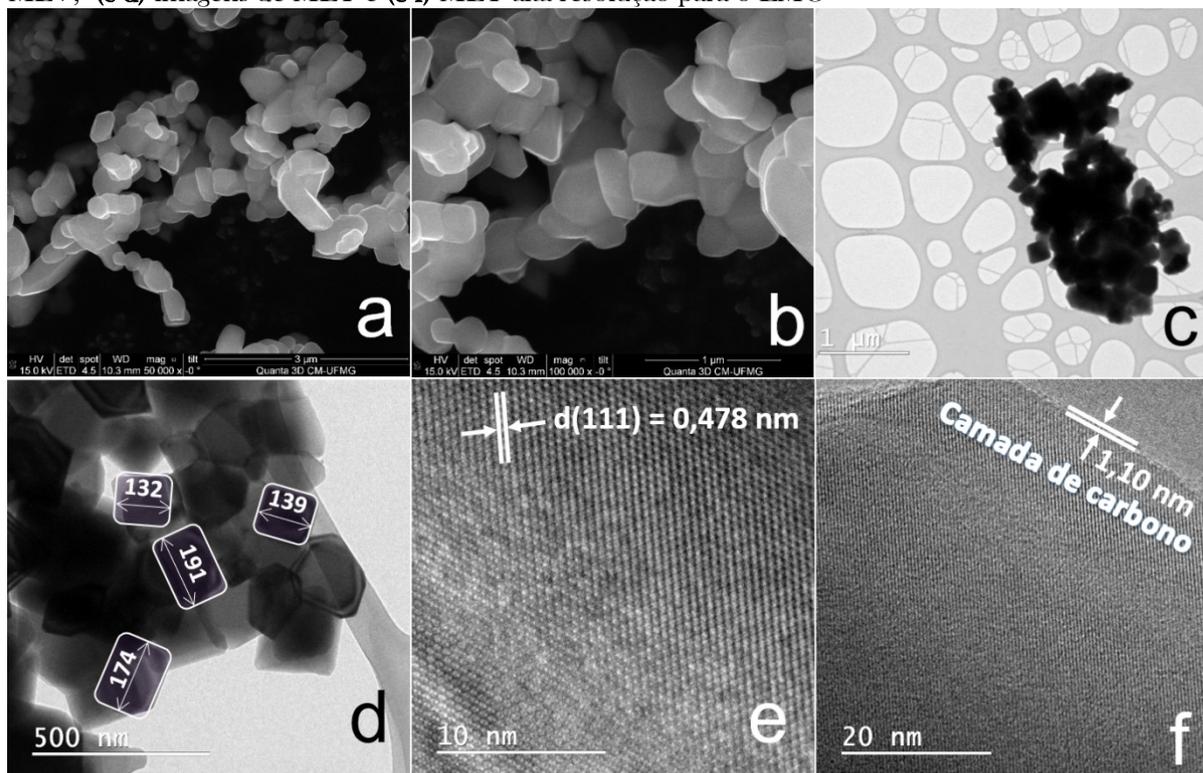
Figura 4.12 - Difratograma de raios X para a síntese de LiMn_2O_4



A partir do difratograma é possível constatar a obtenção da fase de LiMn_2O_4 de estrutura de espinélio de grupo espacial $Fd\bar{3}m$, podendo ser indexada à respectiva ficha cristalográfica (JCPDS 35-782).²⁵ Picos da fase cúbica como (1 1 1), (3 1 1) e (4 0 0) apresentaram maior intensidade, indicando que os íons lítio estão ocupando os sítios tetraédricos $8a$ e o manganês, os sítios octaédricos $16d$. O halo na região de 20-35° sugere a existência de carbono amorfo nas amostras.⁶

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura e transmissão, **Figura 4.13**, foram utilizadas para a caracterização do espinélio obtido a 750°C, a fim de determinar a morfologia e o tamanho médio das partículas. Pelas imagens de MEV, **Figura 4.13(a)**, verificam-se partículas com formatos e tamanhos (menores que 200nm) bastante uniformes. Nota-se também, partículas pouco aglomeradas, o que pode ser atribuída à metodologia Pechini. A dispersão das partículas foi possível, dado que, durante a queima do gel precursor, a geração de gases como, CO , CO_2 e H_2O evita que elas se aglomerem.²⁶

Figura 4.13 – Imagens de microscopias para o LMO sintetizado a 750°C: (a, b) Micrografias obtidas por MEV, (c-d) imagens de MET e (e-f) MET alta resolução para o LMO



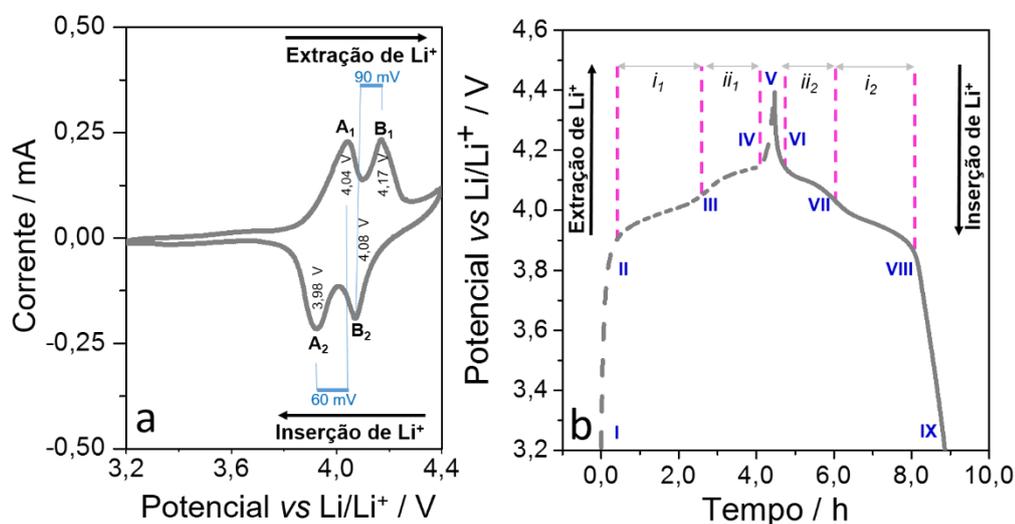
É possível constatar nas imagens de microscopia de transmissão, **Figura 4.13 (c, d)**, a obtenção de partículas com estruturas próximas a cubos, cujo tamanho médio é de 140 nm. Tal morfologia é comparável às obtidas por YI *et al.* (2009).²² As imagens de MET de alta resolução, **Figura 4.13(e)**, apresenta mais um indício da formação da fase espinélio para o óxido de manganês litiado, de maneira que, foram observadas distâncias interplanares de 0,478 nm, que podem ser indexadas ao plano (1 1 1) da fase espinélio.²⁷ Já, na **Figura 4.13(f)**, percebe-se a formação de um revestimento de carbono amorfo de aproximadamente 1,10 nm ao redor da partícula do óxido.

Após a confirmação da obtenção de partículas submicrométricas de LiMn_2O_4 de fase espinélio, o material sintetizado foi submetido a testes eletroquímicos. Inicialmente, as medidas foram realizadas em células padrão de três eletrodos, utilizando Li metálico como contra-eletródo e eletródo de referência. Essas medidas permitiram a comparação dos resultados com a literatura, a fim de confirmar o desempenho eletroquímico do óxido em um sistema padrão, para então ser aplicado em supercapacitores com um eletrólito de líquido iônico.

4.2.2. Caracterização eletroquímica em célula padrão de lítio

As propriedades de armazenamento de lítio no LMO foram avaliadas em meia-célula padrão à temperatura ambiente, utilizando como eletrólito solução de LiPF_6 (1 mol L^{-1}) dissolvido em EC/DMC. As propriedades de inserção/extração de íons lítio no óxido foram, inicialmente, avaliadas por voltametria cíclica (VC). A **Figura 4.14(a)** mostra o voltamograma para o LMO calcinado a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma velocidade de varredura de $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ no intervalo de potencial de 3,2 a 4,4 V vs.Li.

Figura 4.14- (a) Voltametria do LMO a $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ e (b) ciclo galvanostático LMO (C/5)



No voltamograma existe dois pares de picos, (A_1/A_2 e B_1/B_2). Os picos em 4,04 (A_1) e 4,17 V (B_1) correspondem à oxidação do Mn^{3+} para Mn^{4+} , sendo acompanhada da extração de Li^+ da estrutura de espinélio. A presença de dois picos bem definidos indica a extração de metade dos íons de lítio de sítios tetraédricos com interações do tipo Li-Li e a outra metade de sítios sem esse tipo de interação. Os processos de redução do Mn^{4+} para Mn^{3+} também ocorrem em duas etapas, sendo vistos em 3,98 (A_2) e 4,08 V (B_2).^{28,29} Os processos eletroquímicos observados tiveram ótima reversibilidade com ΔE ($\Delta\varphi_p = \varphi_{pa} - \varphi_c$) entre os picos de 60 e 90 mV – comparáveis aos encontrados na literatura²² de 80 mV.

A segunda técnica utilizada para caracterizar o óxido foi a carga e descarga galvanostática. A **Figura 4.14(b)** apresenta as curvas de carga e de descarga na taxa de C/5 ($1C=148 \text{ mA g}^{-1}$). Para materiais empregados na aplicação de baterias, utiliza-se por convenção, a chamada taxa-C. Assim, a 1C, a bateria é totalmente descarregada (ou carregada) em um

período de 1 hora. Nessas condições, a célula deve liberar (ou armazenar) valores de capacidade próximos ao calculado teoricamente para o material ativo do eletrodo. A quantidade de carga máxima que um determinado material de eletrodo pode armazenar /liberar em um período de 1h (1C) é denominada Capacidade específica teórica ($C_{esp\ teórica}$) e, pode ser estimado utilizando a equação 12.³⁰

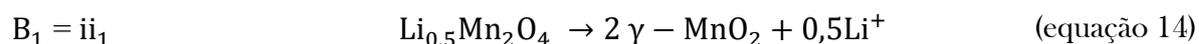
$$C_{esp\ teórica} = \frac{xF}{n \times MM} \quad (\text{equação 12})$$

sendo x o número de elétrons transferidos na reação, $F= 96485 \text{ C mol}^{-1}$ (constante de Faraday), n é o número de mol do componente eletroativo e MM é sua massa molar. Para o LMO, a capacidade teórica obtida pela equação supracitada é de 148 mAh g^{-1} .

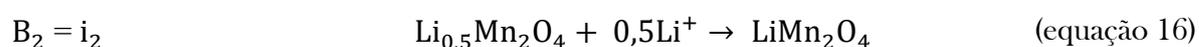
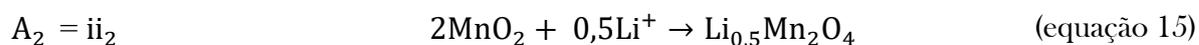
As curvas de C/D mostram um perfil característico de um comportamento predominantemente faradáico (vide **APÊNDICE B**).³¹ Essas podem ser descritas em termos de quatro etapas no processos de carga (I- II, II-III, III-IV e IV-V) e quatro etapas no processo de descarga (V-VI, VI-VII, VII-VIII e VIII-IX). No processo de I a II ocorre um aumento abrupto na voltagem da célula, denominado polarização, seguido de dois platôs (II-III e III-IV) atribuídos à delitiação, no qual a fase LiMn_2O_4 se transforma em $2 \gamma - \text{MnO}_2$. Na última etapa do processo de carga, IV-V, ocorre uma polarização, isto é, uma subida íngreme de potencial. Durante a descarga, o processo de litiação ocorre por etapas semelhantes, teoricamente simétricos aos processos IV-V, III-IV, II-III e I-II. Um potencial mais baixo é observado para os platôs na descarga, devido à polarização.³²

As curvas mostram dois platôs bem definidos que são associados à extração de lítio i_1 e ii_1 e intercalação i_2 e ii_2 . Esses processos estão de acordo com a voltametria e de maneira resumida, exibidos nas equações 13-16:³³

Extração de Li^+

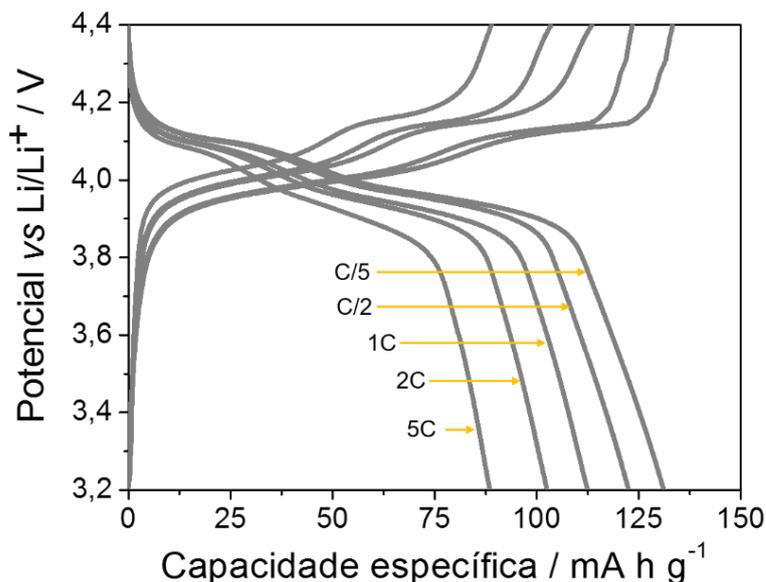


Intercalação de Li^+



Os estudos de C/D em diferentes taxas são de extrema importância para as áreas de aplicação dos materiais de eletrodo. Dessa maneira, o LMO sintetizado foi também avaliado pelo processo galvanostático em diferentes taxas C – C/5, C/2, C, 2C e 5C, **Figura 4.15**.

Figura 4.15 - Curvas de carga e descarga para LMO em diferentes taxas C (1C=148 mAh g⁻¹)



As curvas de carga e de descarga, em todas as taxas C usadas, apresentam dois platôs de potencial, correspondentes aos dois pares de picos redox do voltamograma. A capacidade específica (de descarga) do LMO, na menor taxa C testada, (C/5) foi de 131,1 mAh g⁻¹, aproximadamente 88,6 % da capacidade específica teórica para o material (148 mAh g⁻¹). Quando a densidade de corrente aumenta para 76 mA g⁻¹ (C/2), a capacidade específica diminui para 122,5 mAh g⁻¹ e nas demais taxas o material consegue fornecer 112,4 (1C), 102,5 (2C) e 88,5 mAh g⁻¹ (5C), relacionados a uma diminuição de 6,5%, 14,2%, 21,8% e 32,4%, respectivamente, em relação à maior C_{esp} obtida. O material apresentou uma boa eficiência coulômbica, de 98,8% a C/5 e 99,4% a 5C. Esses resultados podem ser comparados com dados da literatura, de maneira que, SHU e colaboradores (2009),²² através da síntese sol-gel (usando ácido adípico), obtiveram capacidades específicas (C/5) de 90,7, 121,8 e 130,1 mAh g⁻¹, quando calcinados a 350, 700 e 800°C, respectivamente.

O LMO sintetizado apresentou propriedades eletroquímicas em meia-célula que demonstram processos de inserção/extração de lítio reversíveis. Os valores de capacidade específica estão em concordância com dados teóricos e de sínteses encontradas na literatura, e desse modo, o material pode ser testado em supercapacitores híbridos, empregando o sistema LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI como eletrólito, em substituição ao eletrólito orgânico utilizado

para a discussão apresentada anteriormente. A seção seguinte apresenta o desempenho eletroquímico de supercapacitores híbridos tipo bateria, empregando LiMn_2O_4 como eletrodo positivo e MESO como eletrodo negativo na temperatura ambiente. Buscando otimização de desempenho da célula, avaliou-se o efeito da adição de MESO (na faixa de 20 a 80%) por mistura física ao LiMn_2O_4 para a composição do eletrodo positivo.

4.2.3. Montagem e caracterização dos supercapacitores híbridos $\text{LiMn}_2\text{O}_4//\text{MESO}$

O supercapacitor híbrido $\text{LiMn}_2\text{O}_4 | \text{LiTFSI} (1 \text{ mol L}^{-1}), \text{EMITFSI} | \text{MESO}$ foi confeccionado utilizando o MESO e o LiMn_2O_4 . A janela de potencial de célula aplicada foi de 2,0 V. A escolha da janela de trabalho do supercapacitor será discutida um pouco mais à frente. As ciclagens foram feitas sob a aplicação constante de uma corrente elétrica com densidade de 25, 50, 100, 200 e 400 e A g^{-1} . Para comparação, o capacitor simétrico de dupla camada, $\text{MESO} | \text{LiTFSI} (1 \text{ mol L}^{-1}), \text{EMITFSI} | \text{MESO}$, foi caracterizado (agora a uma janela de 2,0V).

As curvas galvanostáticas para o híbrido $\text{LiMn}_2\text{O}_4 | \text{LiTFSI} (1 \text{ mol L}^{-1}), \text{EMITFSI} | \text{MESO}$ e para o capacitor de dupla camada elétrica $\text{MESO} | \text{LiTFSI} (1 \text{ mol L}^{-1}), \text{EMITFSI} | \text{MESO}$, ambos na densidade de corrente de 25 mA g^{-1} , são apresentadas na **Figura 4.16** (as curvas para as demais correntes estão dispostas no **APÊNDICE E**). Os parâmetros calculados para as medidas a 25 e 400 mA g^{-1} são mostrados na **Tabela 4.3** (os demais dados estão dispostos no **APÊNDICE E**).

Figura 4.16 - Curvas de C/D galvanostáticas com a aplicação de 25 mA g^{-1} para os sistemas: (a) $\text{LiMn}_2\text{O}_4 | \text{LiTFSI} (1 \text{ mol L}^{-1}), \text{EMITFSI} | \text{MESO}$ e (b) $\text{MESO} | \text{LiTFSI} (1 \text{ mol L}^{-1}), \text{EMITFSI} | \text{MESO}$

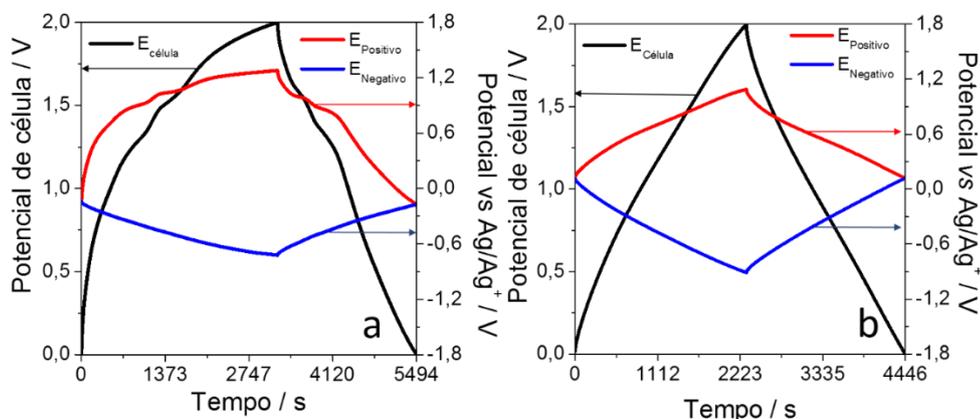


Tabela 4.3 – Parâmetros de célula calculados a partir dos dados galvanostáticos para $\text{LiMn}_2\text{O}_4 | \text{LiTFSI}$ (1 mol L^{-1}), $\text{EMITFSI} | \text{MESO}$ e $\text{MESO} | \text{LiTFSI}$ (1 mol L^{-1}), $\text{EMITFSI} | \text{MESO}$

Eletrodo positivo	Densidade de corrente / mA g^{-1}	$C_+ / \text{F g}^{-1}$	Capacidade específica (mA h g^{-1}) *	$C_- / \text{F g}^{-1}$	$C_{\text{célula}} / \text{F g}^{-1}$	RSE / Ω	$E / \text{Wh g}^{-1}$	$P / \text{W g}^{-1}$	$E / \%$
LiMn_2O_4	25	137,2	42,9 (0,4C)	120,3	27,0	13,1	14,9	23,6	70,8
	400	110,2	34,4 (7,2C)	119,4	22,9	7,8	12,4	390,0	85,3
MESO	25	96,2	--	94,6	23,8	13,0	13,0	21,9	92,7
	400	54,2	--	89,1	16,6	8,5	8,5	328,1	96,0

*valor calculado pela massa de LiMn_2O_4 no eletrodo positivo.

Para o supercapacitor híbrido, $\text{LiMn}_2\text{O}_4 | \text{LiTFSI}$ (1 mol L^{-1}), $\text{EMITFSI} | \text{MESO}$, **Figura 4.16(a)**, nota-se um comportamento diferente do perfil das curvas galvanostáticas da célula e dos eletrodos, quando comparados ao perfil triangular visto anteriormente para a célula simétrica de $\text{MESO} // \text{MESO}$. Para o eletrodo positivo, LiMn_2O_4 , o armazenamento é decorrente, predominantemente, de processos faradáicos (dois platôs de potencial), devido à mudança de fase entre $\text{LiMn}_2\text{O}_4 / \text{Li}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4 / \text{MnO}_2$. Enquanto que para o eletrodo negativo, observa-se um comportamento triangular, referente a um armazenamento predominantemente capacitivo.

É interessante realizar a comparação entre o sistema híbrido e o EDLC, operando sob as mesmas condições de perturbação externa. A **Tabela 4.3** (e o **APÊNDICE E**) resume os parâmetros eletroquímicos para as células $\text{MESO} | \text{LiTFSI}$ (1 mol L^{-1}), $\text{EMITFSI} | \text{MESO}$, operando a 2,0V e com uma faixa de densidade de corrente de 25 a 400 mA g^{-1} . Nessas condições, o eletrodo positivo opera entre 96,2 e 54,2 F g^{-1} , enquanto que o negativo, mantém sua capacitância entre 94,6 e 89,1 F g^{-1} , ou seja, com desempenho inferior ao sistema híbrido. Os diferentes raios iônicos das espécies que compõem a dupla camada elétrica podem explicar essa assimetria na capacitância encontrada para este EDLC, como já discutido anteriormente.³⁴ No entanto, é mais interessante notar que no SCH-Li, que contém o LiMn_2O_4 , a maior capacidade de acumulação de carga de um eletrodo faradáico requer maior capacitância do eletrodo oposto (em torno de 120 F g^{-1}) para manter o equilíbrio de carga do sistema. Conseqüentemente, não apenas o eletrodo do tipo bateria melhora a capacidade da célula, mas o eletrodo capacitivo também tem um desempenho melhor em uma célula híbrida. Como resultado, os valores de $C_{\text{célula}}$ para o dispositivo híbrido (27 – 22,9 F g^{-1}) apresentaram um

aumento de 13,5 a 37,9 % em relação ao EDLC (23,8- 16,6 F g⁻¹), quando ciclados nas mesmas densidades de corrente.

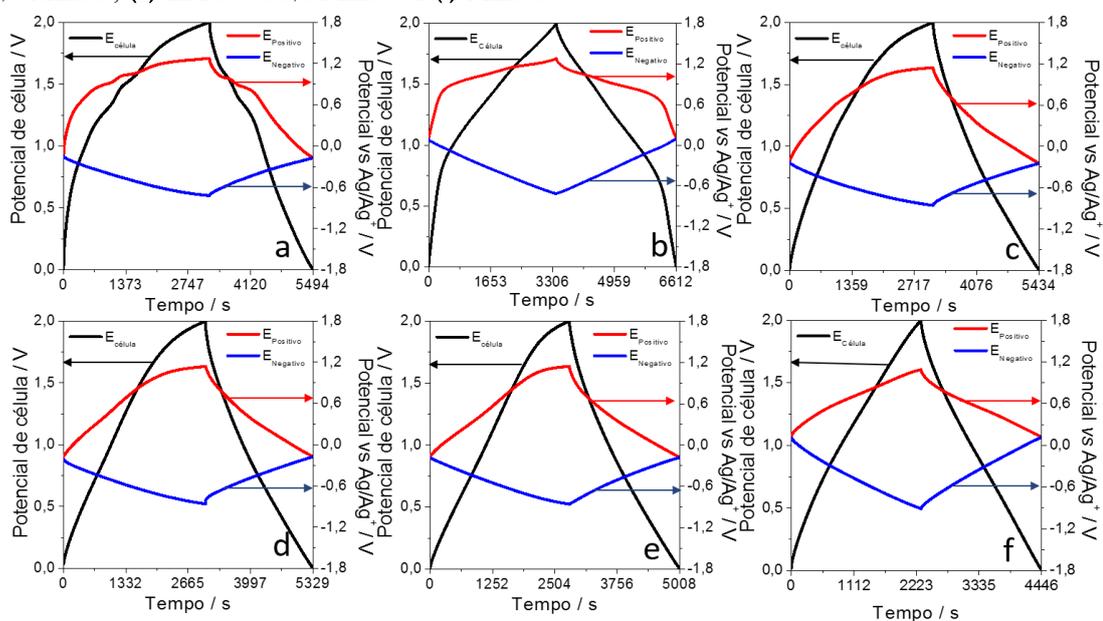
Entretanto, no supercapacitor híbrido, o eletrodo de LiMn₂O₄, na menor densidade de corrente (25 mA g⁻¹), consegue fornecer 137,2 F g⁻¹. Esse valor refere-se à 42,9 mA h g⁻¹, e ao relacionar a densidade de corrente com a taxa-C tem-se, aproximadamente 0,4 C. Sendo assim, ao comparar o valor de capacidade (42,9 mA h g⁻¹) fornecida pelo LMO no híbrido, com a célula usando eletrólito orgânico, em uma taxa-C próxima (122,5 mA h g⁻¹ na taxa de 0,5 C) verifica-se que, no meio de líquido iônico, o LMO é capaz de fornecer somente 38% de sua capacidade em relação ao em meio orgânico. Além disso, no sistema híbrido, a célula completa apresenta uma baixa eficiência coulômbica, 70,8% (a 25 mA g⁻¹), que pode ser relacionada a reações paralelas indesejáveis no eletrodo positivo, como pode ser observado na curva de carga (eletrodo positivo).

Na tentativa de melhorar o desempenho do eletrodo positivo no dispositivo híbrido, adotou-se a estratégia apresentada por HU *et al.* (2009)³⁵. Seu trabalho mostrou que adição de carga de carbono no eletrodo tipo bateria permite extrair do compósito um melhor desempenho quando comparado com o material de inserção puro. Em seu trabalho, os autores caracterizaram dispositivos híbridos do tipo Li₄Ti₅O₁₂/(LiMn₂O₄+CA), utilizando eletrólito orgânico. Nessas condições, o supercapacitor Li₄Ti₅O₁₂/LiMn₂O₄(30%)+CA forneceu 11,06 Wh kg⁻¹ de energia, enquanto o sistema Li₄Ti₅O₁₂/LiMn₂O₄(15%)+CA proporcionou 9,81 Wh kg⁻¹ (ambos a uma taxa C = 4C). Nesse caso, o material de carbono serviu como carga condutora, além de contribuir para a melhora nos parâmetros de célula, através da contribuição da dupla camada elétrica.

Partindo da mesma premissa, diferentes compósitos contendo LiMn₂O₄ com MESO foram preparados por processo mecânico e então, utilizados como eletrodo positivo em células híbridas. O MESO foi selecionado (ao invés do CA ou outro material de carbono) devido as suas propriedades texturais adequadas para o tipo de eletrólito empregado. Nos eletrodos utilizou-se diferentes razões mássicas de MESO e LMO, sem variar as porcentagens do aglutinante e do *carbon black*. As porcentagens foram de: 80% de LMO e 20% de MESO (LMO + 20% MESO), 60% de LMO e 40% de MESO (LMO + 40% MESO), 40% de LMO e 60% de MESO (LMO + 60% MESO) e 20% de LMO e 80% de MESO (LMO + 80% MESO). As respectivas curvas galvanostáticas (25 mA g⁻¹) para os supercapacitores híbridos são apresentadas na **Figura 4.17** (as curvas para as demais correntes estão dispostas no **APÊNDICE**

F), com também as curvas para o sistema contendo LMO puro no eletrodo positivo e o sistema simétrico MESO//MESO são apresentadas para comparação.

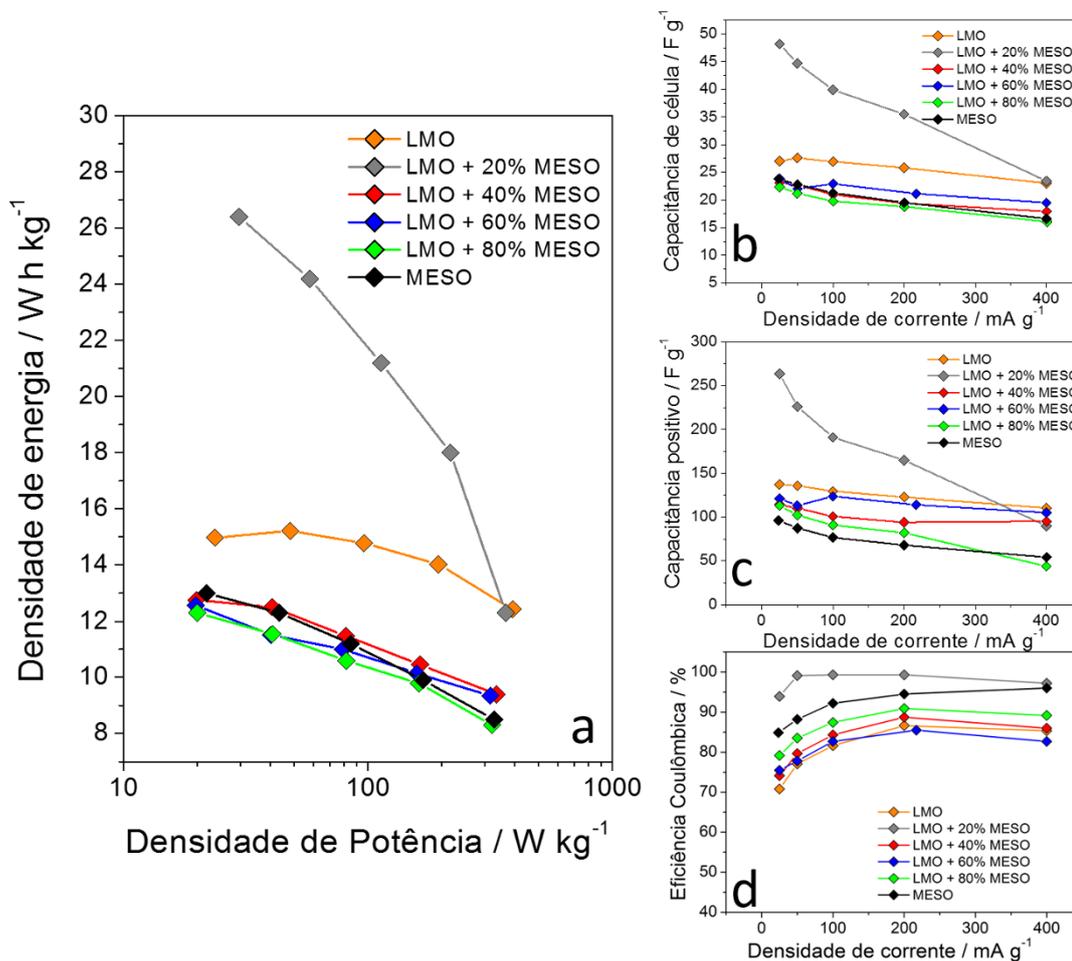
Figura 4.17 – Curvas de C/D galvanostática com a aplicação de 25 mA g^{-1} para os sistemas contendo como material ativo no eletrodo positivo: (a) LMO, (b) LMO + 20% MESO, (c) LMO + 40% MESO, (d) LMO + 60% MESO, (e) LMO + 80% MESO e (f) MESO



A adição de MESO no eletrodo positivo interfere significativamente no perfil das curvas desses eletrodos nas células completas. Os processos faradáicos do LiMn_2O_4 podem ser observados mais nitidamente somente até a adição de 20% de MESO. Com a adição de uma maior massa de carbono nos eletrodos, de 40% a 80%, a contribuição capacitiva do carbono mesoporoso passa a ser predominante e, o processo faradáico do LMO fica evidente somente no processo de carga. Em todos os sistemas, o eletrodo negativo permanece com as mesmas características de um armazenamento por dupla camada.

Dentre todas as células completas montadas, os resultados para o LMO + 20% MESO se destacam, com os processos de carga e descarga para o LMO bem definidos, com uma queda ôhmica pequena e sem processos de degradação visíveis. Além disso, o LMO + 20% MESO também apresentou maior tempo de carga e descarga, sendo um forte indício de valores de capacitância superiores aos demais sistemas. Sendo assim, para a avaliação mais detalhada dos supercapacitores empregando os compósitos no eletrodo positivo, serão discutidos à frente os parâmetros obtidos para todos os sistemas nas diferentes densidades de corrente. A **Figura 4.18** apresenta os dados através das curvas de carga e descarga galvanostática das células (as tabelas com os respectivos valores são mostradas no **APÊNDICE F**).

Figura 4.18 - Parâmetros de (a) densidades de energia e potência, (b) capacitância de célula, (c) capacitância de eletrodo positivo e (d) eficiência coulômbica para as células contendo composto de LMO/MESO em diferentes concentrações



A **Figura 4.18(a)** apresenta o diagrama de Ragone para todos os sistemas estudados. Para o dispositivo preparado com o eletrodo composto LMO + 20% MESO houve um aumento considerável nos valores de densidade de energia. Isso era esperado, uma vez que, o MESO atua como condutor eletrônico e, principalmente, contribui com a capacitância de dupla camada elétrica. Assim, a célula construída com o composto LMO + 20% MESO atingiu uma densidade de energia de 26,4 W h kg⁻¹, sendo um aumento de 77,2 % em relação aquela contendo apenas o LMO que apresentou densidade de energia de 14,9 W h kg⁻¹. Já, a partir da adição de 40% de MESO, as densidades de energia das células passam a ser mais próximas da célula simétrica, sendo de 12,8, 12,7, 12,3 W h kg⁻¹, para as adições de 40, 60 e 80% de MESO, respectivamente.

Uma vez que as células foram cicladas no mesmo potencial de trabalho (2V), os valores de densidade de energia estão intrinsecamente relacionados aos valores de capacitância da célula ($E = \frac{1}{2} CV^2$) e que é definida pela dos eletrodos. Esses valores são apresentados na **Figura**

4.18(b, c) para todos os supercapacitores avaliados. O mesmo perfil é observado, com maiores valores de capacitância de célula, para o dispositivo construído com o compósito contendo 20% de MESO ($48,2 \text{ F g}^{-1}$) comparado aos valores encontrados para aqueles preparados com o LMO ($27,04 \text{ F g}^{-1}$) e demais sistemas. Na avaliação dos valores de capacitância para o eletrodo positivo, nota-se que a adição de MESO provoca um aumento de capacitância somente até a adição de 20%, elevando a capacitância do eletrodo positivo de $137,2$ para $263,5 \text{ F g}^{-1}$. A substituição de parte da massa do LMO por MESO no eletrodo positivo, a partir de 40%, provoca uma queda gradativa dos valores de capacitância $121,1 \text{ F g}^{-1}$ $114,2 \text{ F g}^{-1}$ $112,9 \text{ F g}^{-1}$ em direção aquela observada para o sistema simétrico, cujo valor é de $96,2 \text{ F g}^{-1}$. Essa diminuição dos valores de capacitância está relacionada aos menores valores de capacitância para o material de carbono ao ser comparado com o material de inserção de lítio, como já discutido em outros momentos. Outro parâmetro que foi melhorado foi a eficiência coulômbica, **Figura 4.18(d)**, que permitiu que o sistema com LMO+20% MESO fosse capaz de atingir valores próximos de 100%. Além disso, a célula 20% de MESO é a que apresenta os melhores valores de eficiência energética, **APÊNDICE F**.

As caracterizações aqui apresentadas mostram que a estratégia de construir o eletrodo positivo pela mistura física de 20% (em massa) de MESO com o LiMn_2O_4 permite otimizar as propriedades do dispositivo híbrido baseado nesse espinélio. Dessa maneira, o supercapacitor híbrido otimizado contendo tal eletrodo foi caracterizado mais detalhadamente, o que é discutido na sequência.

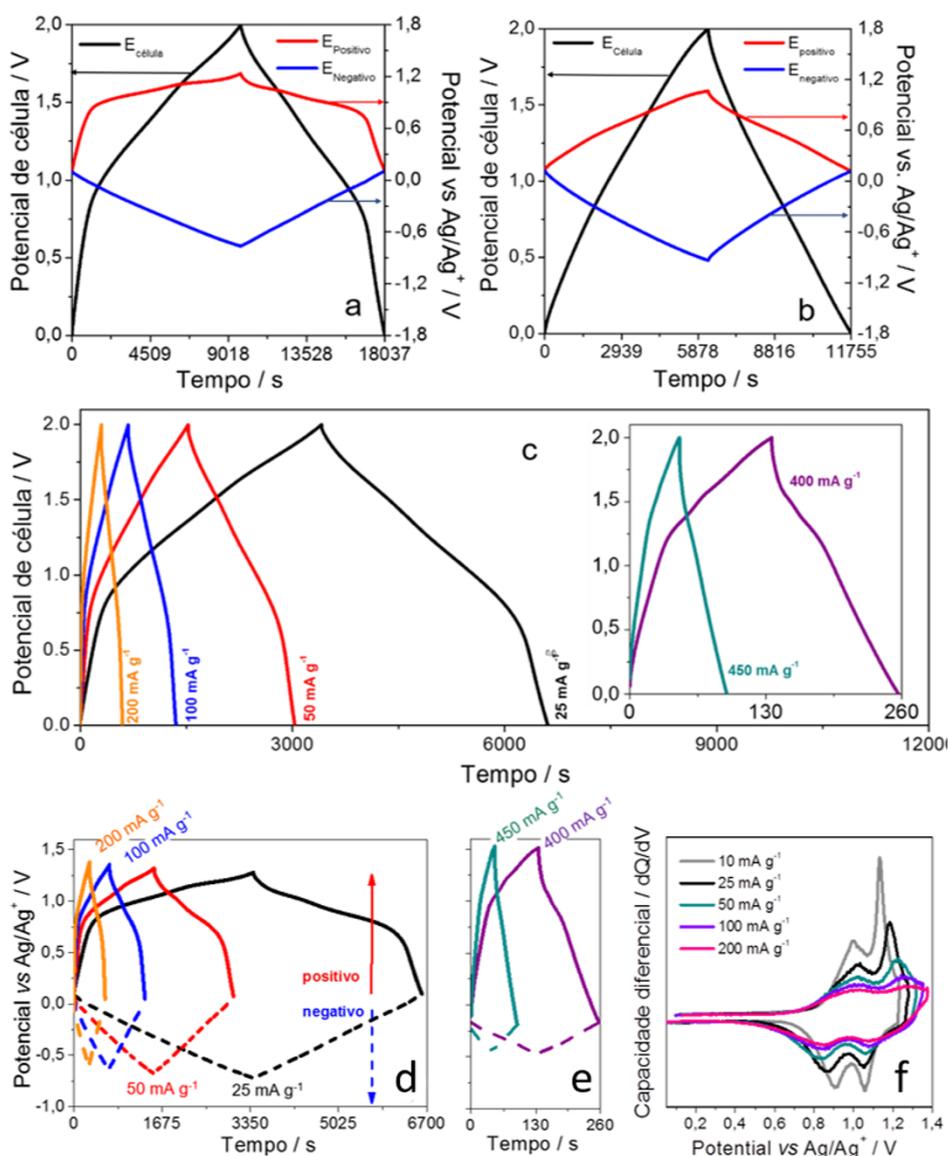
4.2.3.1. Montagem e caracterização do supercapacitor híbrido LiMn_2O_4 + 20 %MESO

Para reforçar, o desempenho do eletrodo baseado na mistura física LiMn_2O_4 + 20% MESO foi avaliado em células completas contendo MESO como eletrodo negativo (capacitivo) e LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI como eletrólito. A célula foi testada em três janelas diferentes, 2,0 V, 2,1 V e 2,3 V, **APÊNDICE F**. A janela de 2,0 V apresentou os melhores resultados, em termos de capacitância de célula e de eficiência coulômbica. Assim, todos os testes foram realizados nessa janela.

Nas **Figuras 4.19(a,b)** são apresentadas as curvas de carga e descarga para o supercapacitor preparado com o LMO+20%MESO e a curva do sistema simétrico (10 mA g^{-1}),

respectivamente (as demais curvas são mostradas no APÊNDICE F). A Tabela 4.4 traz os parâmetros para as células.

Figura 4.19- Curvas de carga e descarga galvanostática a 10 mA g^{-1} para célula com eletrodo positivo de: (a) composto LMO+20%MESO, (b) MESO. Curvas de C/D para: (c) célula (d,e) para os eletrodos da célula LMO+20%MESO | LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente (f) Capacidade diferencial do eletrodo positivo



As Figuras 4.19(a, b) mostram que mesmo em menores densidades de corrente, 10 mA g^{-1} , ambos os sistemas apresentam curvas de C/D simétricas, indicando boa reversibilidade dos processos. Por sua vez, na Figura 4.19(c) são destacadas as curvas de célula para o supercapacitor LMO+20% MESO | LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI | MESO e nas Figuras 4.19(d, e), as curvas dos eletrodos positivo e negativo, todas em diferentes densidades de corrente. Nessas, as curvas galvanostáticas da célula híbrida são distorcidas devido aos

diferentes eventos de polarização do eletrodo positivo à base de LiMn_2O_4 , já discutidos. As curvas de dQ / dV , **Figura 4.19(f)** para esse eletrodo, também revelam que, durante a carga / descarga da célula, ocorre a reação de extração/inserção de lítio em duas etapas, com os elétrons sendo compensados pela formação da dupla camada elétrica no eletrodo negativo, que mantém seu perfil triangular típico.

Mesmo com um mecanismo faradaico, a capacidade do eletrodo positivo (calculada em termos de capacitância), mostra as vantagens da construção de células híbridas para maximizar a densidade de energia. Na densidade de corrente mais baixa (10 mA g^{-1}), a capacitância desse eletrodo ($303,21 \text{ F g}^{-1}$) é duas vezes a capacitiva, resultando em uma capacitância de célula de $50,70 \text{ F g}^{-1}$. Curiosamente, nessa densidade de corrente, o eletrodo positivo opera em $C/2$ com uma capacidade específica de $94,9 \text{ mAh g}^{-1}$, equivalente a $77,4\%$ da capacidade extraída do material em uma célula de lítio padrão que emprega eletrólito orgânico (também a $C/2$). Esse resultado mostra que é possível inserir íons Li^+ com desempenho semelhante em uma célula baseada em líquido iônico imidazólio. Além disso, nessa densidade de corrente, a capacidade específica de célula (calculado pela massa de LiMn_2O_4 no eletrodo positivo) atinge $28,2 \text{ mA h g}^{-1}$.

Tabela 4.4 - Dados dos parâmetros das células calculados a partir das curvas de C/D galvanostáticas para LMO+20% |LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI|MESO em diferentes densidades de corrente e para MESO|LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI|MESO (somente a 10 mA g^{-1})

Densidade de corrente / mA g^{-1}	$C_+ / \text{F g}^{-1}$	Capacidade específica (mA h g^{-1}) *	$C_- / \text{F g}^{-1}$	$C_{\text{célula}} / \text{F g}^{-1}$	RSE / Ω	E / Wh g^{-1}	P / W g^{-1}	$\epsilon / \%$
10	303,2	94,9 (C/2)	143,9	50,7	21,4	28,05	12,16	85,3
25	263,5	86,3 (1,2C)	143,3	48,2	24,0	26,4	29,7	93,9
50	226,0	77,7 (2,4C)	159,5	44,7	24,7	24,2	57,8	99,1
100	191,0	68,1 (4,8C)	155,4	39,9	24,4	21,2	113,2	99,3
200	164,9	59,0 (9,6C)	144,0	35,5	24,0	18,0	217,5	99,3
400	89,9	26,7(19,2C)	135,0	23,4	25,3	12,3	366,5	97,2
450	35,3	14,3 (21,6)	122,7	9,48	27,2	4,7	373,7	95,8
10**(célula simétrica)	106,7	--	91,8	24,7	22,0	13,6	8,0	87,5

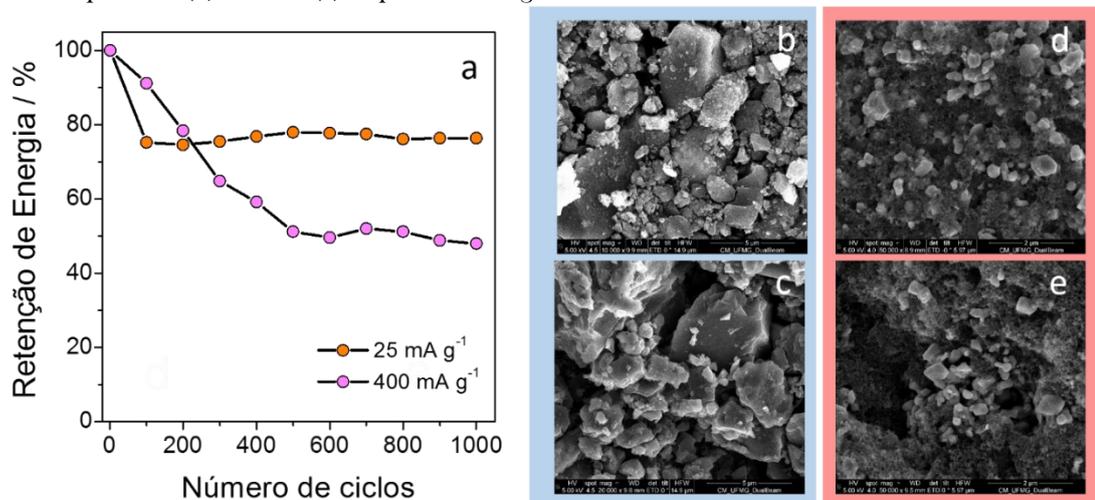
*valor calculado pela massa de LiMn_2O_4 no eletrodo positivo. ** Dados da célula simétrica avaliada na densidade de corrente de 10 mA g^{-1} .

Por outro lado, como já esperado para um material semelhante à bateria, a capacidade do LiMn_2O_4 diminui gradualmente com o aumento da densidade da corrente, atingindo o nível daquela do eletrodo negativo em 200 mA g^{-1} . Nessas condições, o eletrodo positivo opera a 9,6C com uma capacidade específica de $59,0 \text{ mAh g}^{-1}$, mantendo cerca de 40% de sua capacidade teórica. Como a formação da dupla camada elétrica é um evento mais rápido em comparação à inserção / extração de íons Li^+ , as capacitâncias do eletrodo negativo variam pouco em toda a faixa de corrente avaliada. Como resultado, a capacitância da célula em 200 mA g^{-1} retém 70% do seu valor correspondente em 10 mA g^{-1} .

Outros parâmetros importantes para as células práticas são as eficiências coulômbica (ϵ) e energética (EE). Os valores de ϵ encontrados para a célula híbrida são altos e mostram que não há perda excessiva de elétrons em processos de degradação irreversíveis. Na menor densidade de corrente, existe uma condição cinética que favorece a evolução de reações indesejáveis, refletindo valores de 85%. Como já descrito, valores de ϵ maiores que 95% são reportados para capacitores eletroquímicos de dupla camada e essa condição é facilmente obedecida pelo SCH-Li baseado no LMO+20% descrito neste trabalho, que atinge 99% nas medições usando densidade de corrente de 50 mA g^{-1} e acima.³⁶ Considerando os valores de EE, esse parâmetro é principalmente limitado pelo material faradáico, e o dispositivo híbrido fornece valores aceitáveis na faixa de 75 a 84%.³⁷

O Li-HEC baseado no espinélio LiMn_2O_4 em um meio LI ainda possui alto desempenho na ciclagem, densidade de energia e potência. A **Figura 4.20(a)** exibe as curvas de variação da densidade de energia da células com a ciclagem (1000 ciclos de carga/descarga) a 25 e 400 mA g^{-1} . Uma avaliação de 1000 ciclos tem sido comumente usada na literatura para sistemas híbridos contendo um eletrodo do tipo bateria.³⁸⁻⁴¹ Para a ciclagem a 25 mA g^{-1} durante os primeiros 100 ciclos, uma perda de desempenho é observada na energia e depois disso, esta se mantém constante em 76% do valor inicial. Entretanto, para a ciclagem em maior densidade de corrente, a célula perde 50% de sua energia logo nos primeiros 500 ciclos. A queda acentuada no desempenho de materiais de inserção na ciclagem em altas taxas, comparado com baixas taxas de carga/descarga também é reportada na literatura.⁴²

Figura 4.20- (a) Ciclos de carga e descarga para LMO+20% | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO a 25 e 400 mA g⁻¹. Microscopia do eletrodo negativo (b) antes da ciclagem (c) depois da ciclagem. Microscopia do eletrodo positivo (d) antes e (e) depois da ciclagem



A estabilidade da célula também é atestada pela análise morfológica dos eletrodos. As **Figuras 4.20(b, c)** mostram imagens de MEV do eletrodo negativo antes e depois da ciclagem (a 25 mA g⁻¹), respectivamente, e indicam que não há alteração no formato das partículas micrométricas e submicrônicas do MESO após os ciclos. Da mesma maneira, a **Figura 4.20(d)** apresenta as partículas de LiMn₂O₄ distribuídas entre partículas menores de aditivo condutor eletrônico e PVDF da pasta, antes da ciclagem. Após 1000 ciclos, **Figura 4.20(e)**, nenhuma esfoliação ou quebra de partículas de LiMn₂O₄ pode ser observada.

Recentemente, nosso grupo descreveu a construção e caracterização eletroquímica de um supercapacitor híbrido LiFePO₄ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO.⁵ Esse capacitor híbrido baseado no LiFePO₄ foi ciclado nas mesmas condições do LMO+20% | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO e apresentou um perfil diferente, com constante degradação e retenção de 68% de sua capacidade inicial a 25 mA g⁻¹.

A síntese do LMO, utilizada no trabalho, levou a obtenção de partículas de tamanho submicrométrico com propriedades eletroquímicas comparáveis (em baixas taxas de carga e descarga) com a capacidade teórica do material. Isso permitiu sua aplicação em dispositivos híbridos na configuração de LiMn₂O₄/MESO em eletrólito a base de líquido iônico avaliados a temperatura ambiente. O desempenho do material nessa célula híbrida não foi similar ao da célula padrão, possivelmente devido a menor condutividade iônica em um sistema utilizando o LI como eletrólito. A estratégia abordada para melhoria de desempenho foi o preparo de misturas mecânicas LiMn₂O₄ + MESO, que levou a melhorias consideráveis nas propriedades

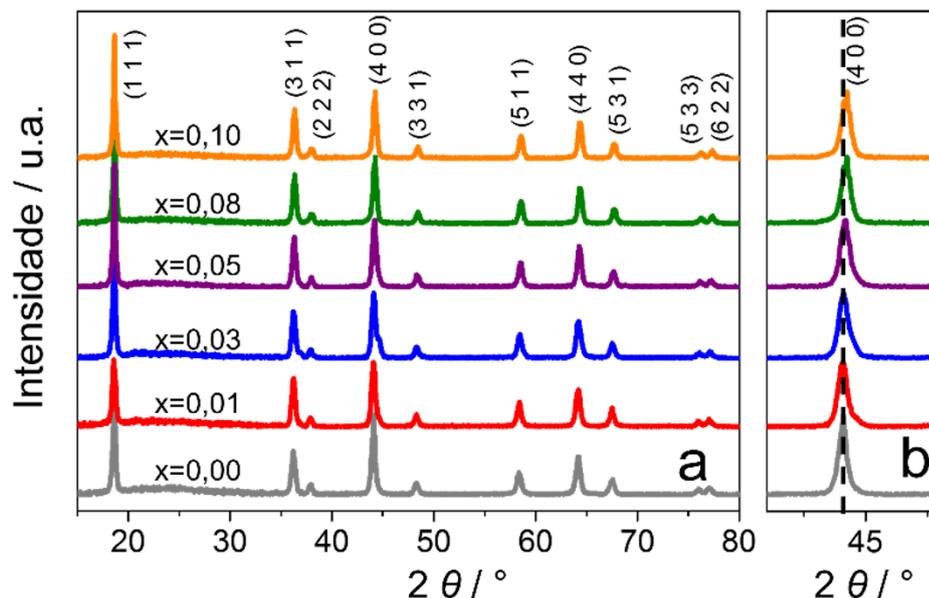
eletroquímicas do dispositivo híbrido baseado no $\text{LiMn}_2\text{O}_4 + 20\% \text{ MESO}$. De fato, o supercapacitor híbrido baseado na mistura mecânica $\text{LiMn}_2\text{O}_4 + 20\% \text{ MESO}$ apresentou desempenho superior às demais células desenvolvidas: simétrica MESO//MESO assimétricas LiMn_2O_4 //MESO e demais assimétricas baseadas nas misturas mecânicas $\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{MESO}$ e daquela apresentada na literatura contendo a olivina de ferro.⁵ No entanto, a *rate capability* (manutenção das propriedades como capacitância e densidade de energia em função da densidade de corrente aplicada) ainda não é satisfatória, com baixo desempenho em densidades de correntes altas. Dessa maneira, na tentativa de melhorar o desempenho do material em densidades de corrente superiores, optou-se pela estratégia de dopagem do LMO, a fim de melhorar suas condutividades eletrônica e iônica. A síntese e caracterização dos LiMn_2O_4 dopados com níquel: $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, assim como sua aplicação em sistemas híbridos, são apresentados nas próximas seções.

4.3. Óxido de manganês litiado dopado com níquel, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$: Síntese e aplicação em supercapacitores híbridos

4.3.1. Síntese de $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

A síntese dos óxidos de manganês dopados, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,00, 0,01, 0,03, 0,05, 0,08, 0,10$) (LNMO), foi feita pelo método Pechini, a partir da substituição molar de Mn por Ni. A princípio, as estruturas dos materiais foram analisadas por difratometria de raios X, **Figura 4.21 (a)**.

Figura 4.21 - (a) difratograma para XRD, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,00, 0,01, 0,03, 0,05, 0,08, 0,10$) (b) amplificação do pico (4 0 0)

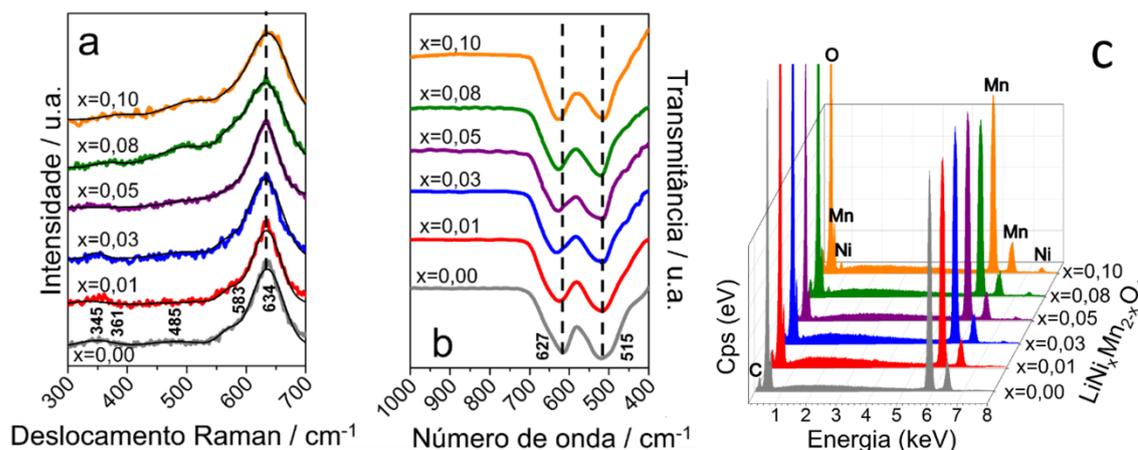


Todos os materiais apresentaram um padrão de difração que podem ser indexados à fase cúbica de espinélio (JCPDS 35–0782, grupo espacial $Fd\bar{3}m$).⁴³ Em nenhuma das amostras foram observados picos referentes a impurezas ou fases indesejáveis. Isso pode estar relacionado pela proximidade de raio do Mn^{3+} ($r = 0,64 \text{ \AA}$) por Ni^{2+} ($r = 0,69 \text{ \AA}$).⁴⁴ Também é possível notar um deslocamento dos picos para ângulos maiores, como exemplo, para o plano (4 0 0), **Figura 4.21(b)**, com o aumento na concentração de níquel nas amostras. Esse deslocamento está relacionado ao encolhimento das celas, dado que, o aumento na quantidade de Ni^{2+} no espinélio leva a um aumento de Mn^{4+} ($r = 0,53 \text{ \AA}$) (com a diminuição na quantidade de Mn^{3+} , de menor raio. Isso também está relacionado à ligação mais forte entre Ni-O (1029 kJ mol^{-1}) comparada com a ligação Mn–O (946 kJ mol^{-1}).⁴⁴

A razão entre $I_{(3\ 1\ 1)}/I_{(4\ 0\ 0)}$ pode ser utilizada para analisar a estabilidade da estrutura cristalina do espinélio. Maiores valores de $I_{(3\ 1\ 1)}/I_{(4\ 0\ 0)}$, geralmente, indicam uma estabilidade estrutural maior, o que reflete numa melhor estabilidade de ciclagem eletroquímica das células construídas com esses materiais. Os valores de $I_{(3\ 1\ 1)}/I_{(4\ 0\ 0)}$ para os materiais sintetizados foram: $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$: 0,735 ($x=0,00$), 0,769 ($x=0,01$), 0,781 ($x=0,03$), 0,891 ($x=0,05$), 0,921 ($x=0,08$) e 0,934 ($x=0,10$), comprovando que a dopagem dos espinélios com níquel melhora a estabilidade estrutural do espinélio em estudo.⁴⁵

Para uma melhor compreensão dos efeitos de dopagem nos materiais sintetizados foram feitas caracterizações de Raman e espectroscopia no infravermelho, **Figura 4.22**.

Figura 4.22 - (a) Espectro Raman e (b) espectros no infravermelho e (c) espectro EDS para $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,00, 0,01, 0,03, 0,05, 0,08, 0,10$)



A espectroscopia Raman pode ser usada para avaliar o ambiente químico de vizinhos próximos dos átomos de oxigênio coordenados ao átomo de manganês na estrutura de espinélio. Dentro dos modos vibracionais para o LiMn_2O_4 , cinco são ativos no Raman: A_{1g} , E_g , e $3F_{2g}$. A **Figura 4.22(a)** apresenta os espectros Raman para todos os $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. O espinélio sem dopagem apresentou uma banda larga e intensa em 634 cm^{-1} e um ombro em 583 cm^{-1} , associado ao modo deformação axial (A_{1g}) e ao modo de deformação angular ($F_{2g}(1)$), o último sendo originado principalmente, pela vibração $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$.⁴⁶ As bandas de fraca intensidade em 489 cm^{-1} ($F_{2g}(2)$), 361 cm^{-1} (E_g -modo de deformação simétrico)⁴⁷ e 345 cm^{-1} ($F_{2g}(3)$)⁴⁹ também foram evidenciadas. O modo de simetria $F_{2g}(3)$ é relacionado ao estiramento das ligações Li-O.⁴⁹ Os óxidos dopados ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x \geq 0,01$)) mostraram as mesmas bandas, porém com um deslocamento para o azul (*blue-shift*) devido à interação mais forte do Ni-O comparado com o Mn-O.⁵⁰ Essa maior força nas ligações no octaedro $[\text{MnO}_6]$ indica uma maior estabilidade frente ao efeito Jahn Teller.⁴⁸

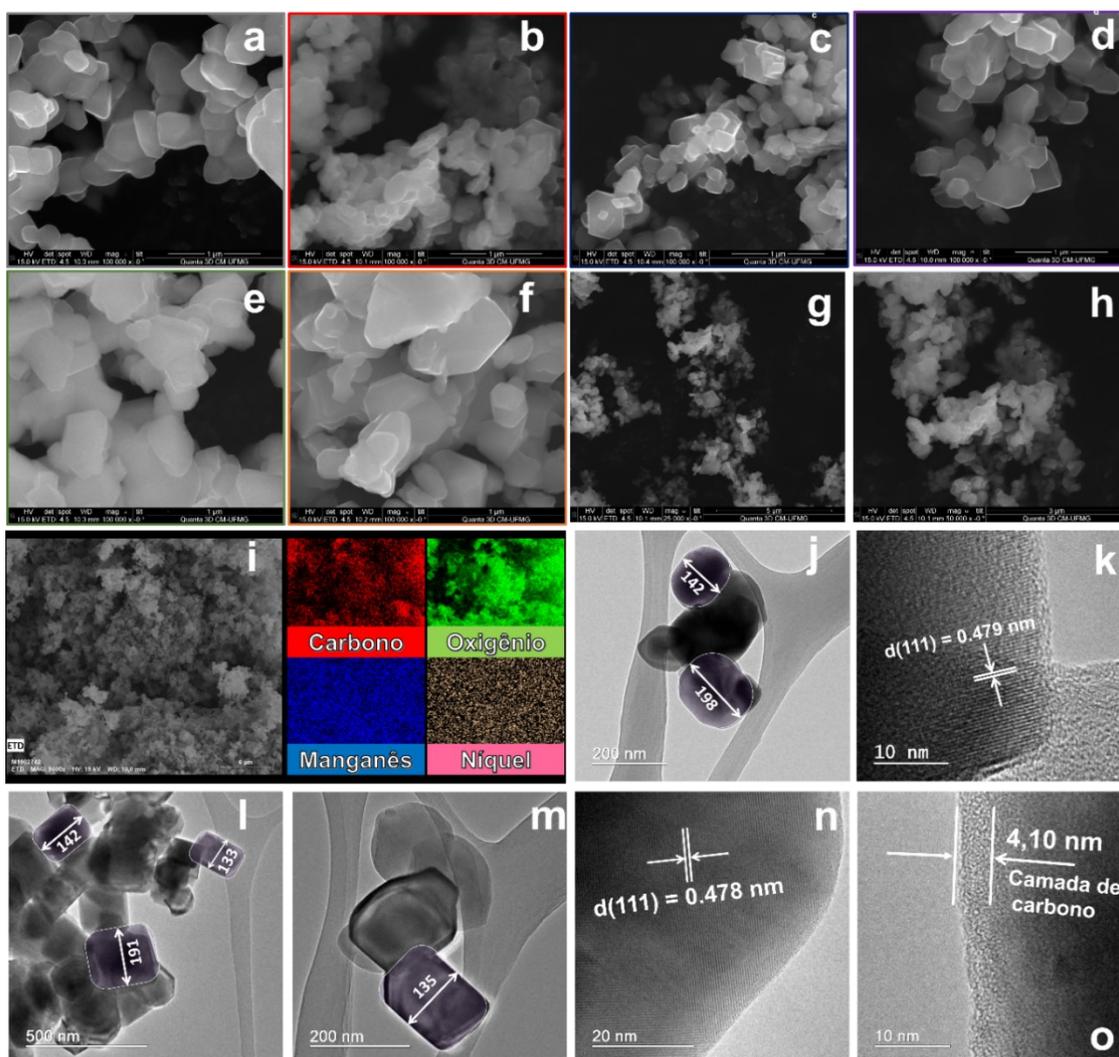
A espectroscopia na região do infravermelho também fornece mais informações sobre as estruturas do $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, **Figura 4.22(b)**. Os espectros consistem de duas bandas largas, correspondentes aos modos de simetria F_{1u} .⁵¹ Para os espinélios sem dopagem, o estiramento do Li-O e a deformação angular Li-Mn-O são observados em 515 e 627 cm^{-1} , respectivamente.⁵² Os $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x \geq 0,01$) também apresentaram as mesmas bandas, indicando que as baixas porcentagens de dopante catiônico não resultaram em nenhuma mudança estrutural no espinélio. Entretanto, o aumento na concentração de níquel leva a um deslocamento nas bandas para maior número de onda, indicando uma maior força na ligação Mn-O,⁵³ resultado que corrobora com os dados de Raman e de DRX apresentados previamente.

O espectro de energia dispersiva (EDS), para todas as amostras, é mostrado na **Figura 4.22(c)**. O espectro para o óxido sem dopante consiste de sinais de Mn, O e C, estando de acordo com a estrutura de LMO. Todos os espectros para $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x \geq 0,01$) apresentaram sinais de Ni. Também nota-se um aumento nos sinais de Ni com o aumento na concentração de dopante, como já esperado.

As características estruturais, morfológicas e de composição foram estudadas por microscopia eletrônica. A **Figura 4.23 (a-h)** traz as imagens de MEV para $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0,00, 0,01, 0,03, 0,05, 0,08$ e $0,10$).

Todos os materiais sintetizados exibiram partículas submicrométricas, 100-750 nm, com baixa aglomeração, estando de acordo com as características obtidas por outros trabalhos na literatura.⁵⁴ Também pode ser apontada uma variação no tamanho de partícula com o aumento de substituição de Mn na estrutura de espinélio. O $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ apresentou as menores partículas, 100-230 nm, seguida de $\text{LiNi}_{0,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$, 120-390 nm. Para $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x \geq 0,05$) houve um crescimento no tamanho de partícula, fato também evidenciado na literatura.⁵⁵⁻⁵⁷ Como a dopagem de $x=0,01$ mostra partículas menores, a **Figura 4.23 (i)** apresenta o mapeamento EDS da amostra (o mapeamento das demais amostras está no **APÊNDICE G**) Como esperado, o material não dopado revela a distribuição homogênea de Mn, C, O. Já o $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($\geq 0,01$) também apresenta uma distribuição uniforme dos átomos de Ni.

Figure 4.23- Imagens de MEV para $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, (a) $x=0,00$, (b) $x=0,01$, (c) $x=0,03$, (d) $x=0,05$, (e) $x=0,08$, (f) $x=0,10$; (g,h) MEV com imagem ampliada para $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$; (i) mapeamento EDS para $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$. Imagens de MET para (j, k) $\text{LiNi}_{0,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$ e (l-o) $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$



Para aprofundar o entendimento da morfologia dos materiais, a técnica de microscopia de transmissão foi empregada para os materiais de menor tamanho de partícula $\text{LiNi}_{0,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$ (Figura 4.23(j)) e $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ (Figuras 4.23(l, m)). O $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ consiste de uma morfologia uniforme com tamanho de partícula em média de 170 nm. As imagens de MET de alta resolução de $\text{LiNi}_{0,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$ (Figure 4.23(k)) e $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ (Figure 4.23(n)) expõem espaços interplanares com valores compatíveis com o plano (1 1 1) do espinélio.²⁷ Enquanto que, a Figura 4.23(o) mostra que a partícula de $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ apresentou um revestimento de carbono de 4,10 nm.⁵⁸

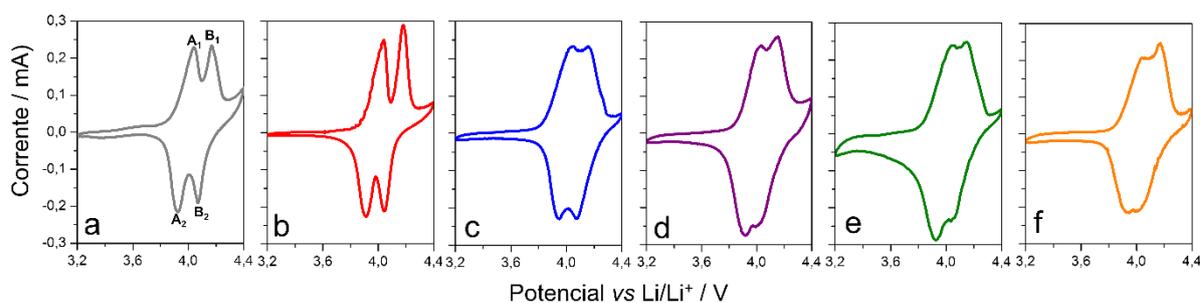
A caracterização dos materiais levou a indicações de que a dopagem com Ni permite uma maior estabilização da estrutura do espinélio. Sendo assim, os materiais foram testados

eletroquimicamente, primeiramente, em células padrões de três eletrodos, utilizando Li metálico como contra-eletródo e eletródo de referência.

4.3.2. Caracterização eletroquímica em célula padrão de lítio

Como mencionado, para avaliação do efeito da substituição de Mn na propriedade eletroquímica do LMO, medidas de voltametria cíclica foram feitas na configuração de meia-célula usando Li metálico como contra eletródo e referência com LiPF_6 (1 mol L^{-1}) em EC/DMC como eletrólito, no intervalo de potencial de 3,2 –4,4 V vs Li/Li^+ . As curvas voltamétricas são mostradas na **Figura 4.24**.

Figura 4.24- Curvas voltamétricas a 0.10 mV s^{-1} para $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (a) 0,00, (b) 0,01, (c) 0,03, (d) 0,05, (e) 0,08 e (f) 0,10



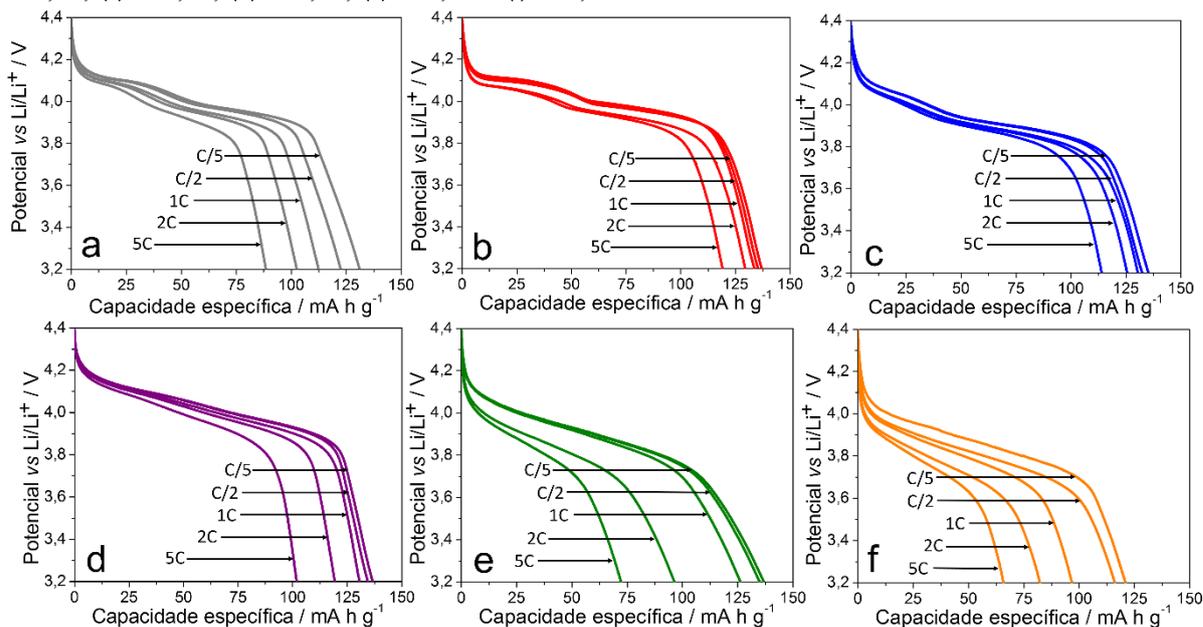
Os voltamogramas para todos os óxidos exibem dois pares de picos, próximos a 4,0 V e 4,2 V, que correspondem à oxidação do Mn^{3+} para Mn^{4+} e, simultaneamente à extração e inserção de Li^+ na estrutura do material. Os processos envolvendo as duas etapas de inserção/extração de Li já foram previamente discutidas e seguem as mesmas premissas. Apesar dos pares redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ e $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ serem eletroquimicamente ativos em $4,7 \text{ V vs Li/Li}^+$,⁵⁹ o estudo aqui apresentado se limitou ao potencial de trabalho até 4,4 V vs. Li/Li^+ devido às baixas concentrações de Ni (0,5 - 5%) nas amostras.

Os voltamogramas também mostraram que a dopagem com níquel provoca alterações na forma dos picos, indicando que a dopagem influencia a cinética de inserção /extração de Li na estrutura de espinélio. É notável que o $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ apresentou os pares de picos mais simétricos e menos largos, implicando em processos mais reversíveis.⁶⁰ Por outro lado, a dopagem de maior concentração de Ni leva a picos menos definidos, indicando processos de inserção/extração de Li menos efetivos.⁶¹ Assim, para $\text{LiNi}_{0,10}\text{Mn}_{1,90}\text{O}_4$, os picos de oxirredução são menos definidos, além de apresentarem menor corrente, demonstrando o pior desempenho

eletroquímico entre os materiais sintetizados, resultado que corrobora com os dados de MEV, nos quais esse material apresentou partículas de maior tamanho.

Os eletrodos também foram avaliados por ciclos de carga e descarga galvanostática. A **Figura 4.25** traz as curvas de descarga para $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0,00, 0,01, 0,03, 0,05, 0,08$ e $0,10$) em diferentes taxas C ($C/5, C/2, 1C, 2C$ e $5C$).

Figure 4.25- Curvas galvanostáticas de descarga em diferentes taxas C para $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (a) $x=0,00$, (b) $x=0,01$, (c) $x=0,03$, (d) $x=0,05$, (e) $x=0,08$ e (f) $x=0,10$



As curvas de descarga galvanostática para $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x \leq 0,05$) mostram um perfil característico para o LiMn_2O_4 com dois platôs relacionados a processos faradáicos de redução de Mn^{4+} para Mn^{3+} , simultaneamente à etapa de inserção de Li, dados consistentes com as curvas voltamétricas. Para as maiores concentrações de Ni, $\text{LiNi}_{0,08}\text{Mn}_{1,92}\text{O}_4$ e $\text{LiNi}_{0,10}\text{Mn}_{1,90}\text{O}_4$, os dois processos de inserção de Li não podem ser diferenciados, como também observado nas voltametrias, provavelmente devido à maior resistência dos materiais.

Os $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ foram capazes de fornecer valores de capacidade específica reversível de: $131,1 \text{ mAh g}^{-1}$ ($x=0,00$), $137,0 \text{ mAh g}^{-1}$ ($x=0,01$), $135,20 \text{ mAh g}^{-1}$ ($x=0,03$), $136,6 \text{ mAh g}^{-1}$ ($x=0,05$), $136,8 \text{ mAh g}^{-1}$ ($x=0,08$) e $120,9 \text{ mAh g}^{-1}$ ($x=0,10$) na taxa C de $C/5$, valores comparáveis a outros óxidos apresentados na literatura.⁶²⁻⁶⁴ A baixa capacidade para os LNMO de altas concentrações de Ni pode estar relacionada ao fato de que a difusão de Li^+ ocorre por processos de saltos das posições $8a$ para $16c$ na estrutura do espinélio, contanto que sítios $8a$ estejam vazios em sua proximidade. Quando a concentração de Ni^{2+} aumenta, esses cátions podem ocupar os sítios $8a$, o que bloqueia os caminhos difusionais do Li^+ e diminui a

capacidade específica dos materiais.⁴⁴ Os valores encontrados podem ser comparados com a capacidade teórica do LiMn_2O_4 (148 mAh g^{-1}), alcançando para $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$: 88,6% ($x=0,00$), 92,6 % ($x=0,01$), 91,3% ($x=0,03$), 92,30% ($x=0,05$), 92,4% ($x=0,08$) e 81,7% ($x=0,10$) desse valor. Os perfis das curvas galvanostáticas de descarga e os dados obtidos para o $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ (**Figure 4.25(b)**) demonstram que sua capacidade é maior do que do material sem dopagem e dos demais materiais dopados, também comprovados por voltametria cíclica.

As capacidades de descarga dos cátodos de espinélio dopados com Ni à taxa 5C foram: 88,5 ($x = 0,00$), 126,0 ($x = 0,01$), 118,0 ($x = 0,03$), 105,0 ($x = 0,05$), 75,0 ($x = 0,08$) e 68,2 mAh g^{-1} ($x = 0,10$). Além disso, a retenção de capacidade (valor de capacidade na maior taxa C em relação aquele na menor taxa C) do espinélio não dopado (67,5%) foi aprimorada para os materiais dopados $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,05$): 86,9% ($x = 0,01$), 84,28% ($x = 0,03$) e 74,47% ($x = 0,05$). Por outro lado, para maior teor de Ni, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x \geq 0,08$), a capacidade de taxa foi afetada negativamente, mantendo 52,8% ($x = 0,08$) e 54,4% ($x = 0,10$) de sua capacidade em C/5. Esses resultados podem ser justificados pelo maior tamanho de partículas do $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x \geq 0,08$), levando a uma menor condutividade eletrônica e iônica.

Os valores de capacidade obtidos em 5C para o espinélio dopado com maior desempenho eletroquímico, $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ (119 mAh g^{-1}) e $\text{LiNi}_{0,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$ (113 mAh g^{-1}) podem ser comparados para outros espinélio sintetizados, previamente relatados na literatura. Alguns deles são apresentados no **APÊNDICE H**.

Xu *et al.* (2019)⁶⁵ sintetizaram LiMn_2O_4 dopado com ítrio, $\text{LiY}_{0,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$, que exibiu uma capacidade específica de descarga de 110 mAh g^{-1} a 5C. Chudzik *et al.* (2019)⁶⁶ obtiveram LMO dopado com ânion com capacidade de descarga semelhante, $\text{LiMn}_2\text{O}_{3,99}\text{S}_{0,01}$ de 115 mA h g^{-1} (5C).

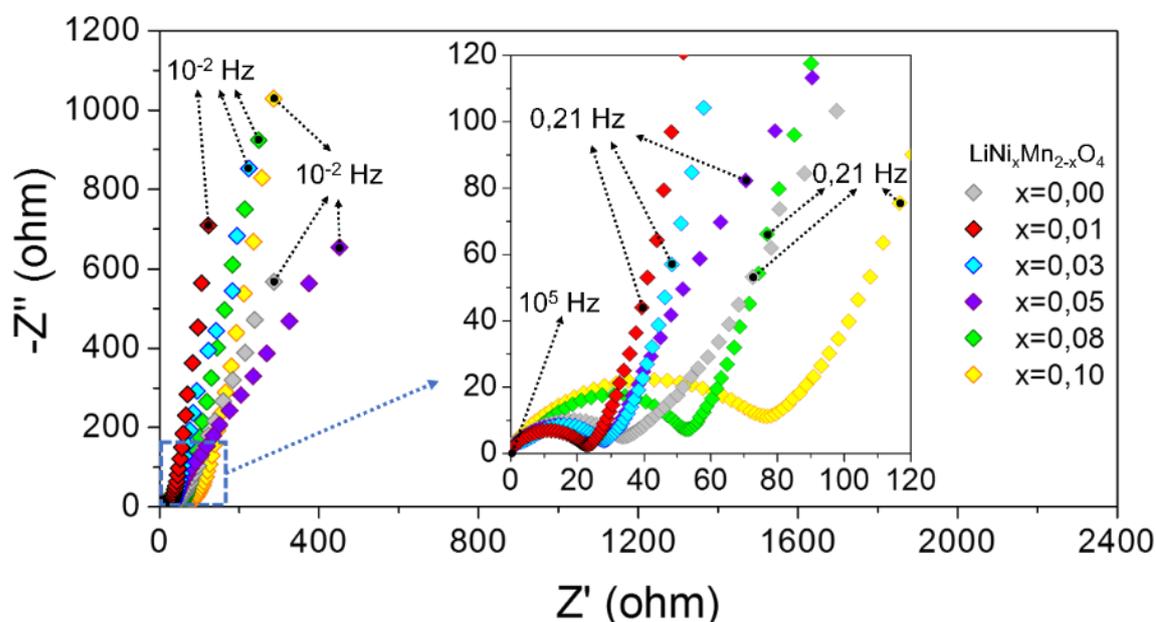
Michalska *et al.* (2018)⁶⁷ estudaram $\text{LiCe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0,00 \leq x \leq 0,03$), obtendo o melhor desempenho eletroquímico do LMO para amostras de $\text{LiCe}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ com uma melhoria de capacidade de 168% na alta taxa C, em comparação com o espinélio não dopado. Recentemente, Bhuvanewari *et al.* (2019)⁵⁷ sintetizaram óxidos dopados com escândio, $\text{LiSc}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,00, 0,04, 0,06, 0,08$ e $0,1$), pelo método de estado sólido. O $\text{LiSc}_{0,06}\text{Mn}_{1,94}\text{O}_4$ apresentou retenção de capacidade de 97% (0,1 C a 1C) em comparação com 92% para o LMO puro. O material dopado também apresentou uma melhor ciclabilidade em comparação ao material não dopado, com retenção de capacidade de 97%, 85%, respectivamente, após 100 ciclos.

O aumento no desempenho eletroquímico com baixo conteúdo de dopagem também foi observado em sistemas à base de Ni. Iqbal *et al.* (2017)⁵⁹ estudou a co-dopagem de Ni – Cr.

Entre todas as composições investigadas, o $\text{LiNi}_{0,01}\text{Cr}_{0,01}\text{Mn}_{1,98}\text{O}_4$ demonstrou o melhor desempenho eletroquímico, sendo capaz de reter 82% de sua capacidade em 5C, comparado ao desempenho a 0,1 C. Yu *et al.* (2018)⁶⁸ também mostraram que $\text{LiNi}_{0,08}\text{Mn}_{1,92}\text{O}_4$ de baixa concentração dopada com Ni tinha melhor ciclabilidade que o sistema não dopado, sendo capaz de reter 67% de sua capacidade inicial após 1000 ciclos, em comparação com o LMO não dopado (retenção de capacidade de 42%). Deve-se ressaltar que esses estudos foram feitos em células padrão com Li metálico no contra eletrodo e eletrodo de referência.

Os eventos de resistência e difusão dos materiais catódicos também foram estudados pela técnica de EIE. A **Figura 4.26** apresenta o gráfico de Nyquist para os eletrodos baseados em $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,00, 0,01, 0,03, 0,05, 0,08$ e $0,10$) (medido na configuração de três eletrodos).

Figura 4.26- Diagrama de Nyquist para os eletrodos baseado nos óxidos dopados, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0,00, 0,01, 0,03, 0,05, 0,08$ and $0,10$) para célula de três eletrodos em estado descarregado *inset* da figura mostra a amplificação para a região de altas e médias frequências



Os gráficos de Nyquist exibem duas áreas distintas que correspondem a diferentes processos. A área de alta frequência demonstrou um semicírculo para todos os $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. A primeira interceptação no eixo Z' (R_1) corresponde à resistência devida ao eletrólito. O diâmetro do semicírculo é frequentemente associado à resistência de transferência de carga na interface eletrodo-eletrólito (R_2)⁶⁹. Os valores de R_2 obtidos para os materiais dos eletrodos pelas medições EIE seguiram a ordem: $86,5\ \Omega$ ($x = 0,10$) $>$ $57,4\ \Omega$ ($x = 0,08$) $>$ $36,2\ \Omega$ ($x = 0,00$) $>$ $31,7\ \Omega$ ($x = 0,05$) $>$ $30,9\ \Omega$ ($x = 0,03$) $>$ $25,4\ \Omega$ ($x = 0,01$), $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. O eletrodo

$\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ exibiu o R_2 mais baixo, seguido por $\text{LiNi}_{0,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$ e $\text{LiNi}_{0,05}\text{Mn}_{1,95}\text{O}_4$, em acordo com a ordem de capacidade de taxa obtida por carga / descarga galvanostática, o que indica a melhor condutividade eletrônica do material dopado.⁴³ A linha de 45° na região de baixa frequência está relacionada à impedância de difusão de Li^+ , o processo de Warburg (Zw).⁷⁰

A menor condutividade eletrônica do LNMO dopado, especialmente para $\text{LiNi}_{0,08}\text{Mn}_{1,92}\text{O}_4$ e $\text{LiNi}_{0,10}\text{Mn}_{1,90}\text{O}_4$, pode estar associada ao fato de que a condução no espinélio LiMn_2O_4 ocorre através do salto de elétrons não emparelhados dos orbitais e_g^1 do Mn^{3+} de *spin*-alto para os orbitais e_g dos vizinhos Mn^{4+} . A diminuição do número de caminhos de condução $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ pela substituição de Mn^{3+} por Ni^{2+} diminui o número de salto de elétrons.⁶⁸

4.3.3. Montagem e caracterização dos supercapacitores híbridos $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

Nesta seção, o comportamento eletroquímico e o desempenho dos espinélios dopados com Ni foram investigados como eletrodos positivos de SCH-Li. Seguindo o comportamento descrito anteriormente, esse eletrodo foi preparado com a adição de 20% (em massa) do MESO, além do aglutinante e *carbon black*. Essas células redox- híbridas foram construídas empregando como eletrólito o sistema LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI e o MESO como eletrodo negativo e foram avaliadas a temperatura ambiente. Deve-se destacar que não há descrição desse sistema na literatura sendo uma contribuição inédita do presente trabalho.

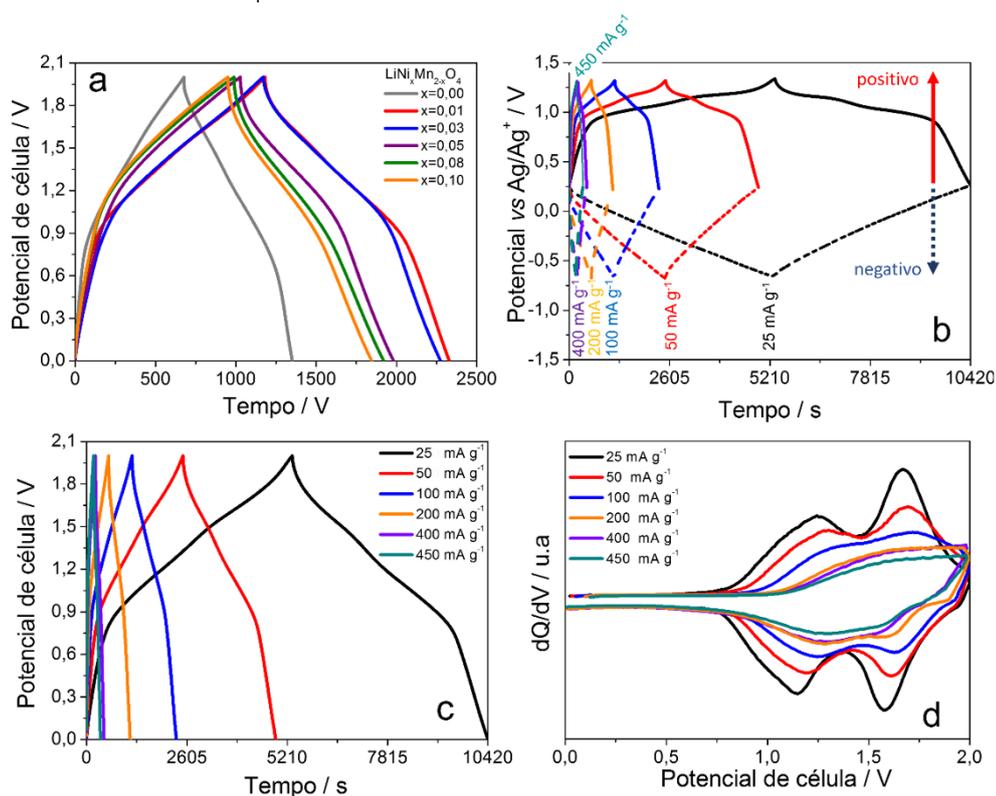
A **Figura 4.27 (a)** mostra as curvas galvanostáticas obtidas a 100 mA h g⁻¹ para todos os Li-HECs construídos com os diferentes LNMOs. As curvas apresentadas são resultado da diferença entre os potenciais dos eletrodos em função do tempo e, conseqüentemente, têm uma forma distorcida em relação a um EDLC convencional devido ao eletrodo faradáico positivo. A **Tabela 4.5** resume alguns parâmetros eletroquímicos para esses SCHs-Li na densidade de corrente de 100 mA g⁻¹.

Tabela 4.5 - Dados dos parâmetros das células calculados a partir das curvas de C/D galvanostáticas para LNMO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO a 100 mA g⁻¹

LiNi _x Mn _{2-x} O ₄	C ₊ / F g ⁻¹	Capacidade específica (4,8C) (mA h g ⁻¹) *	C ₋ / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	Capacidade específica de célula / mA h g ⁻¹ *	E / Wh g ⁻¹
x=0,00	191,0	68,1	155,4	39,9	22,2	21,2
x=0,01	420,2	99,3	173,9	63,8	34,5	36,8
x=0,03	413,7	95,4	178,0	56,6	30,6	32,2
x=0,05	312,6	93,2	165,5	46,4	25,0	25,3
x=0,08	288,1	75,8	139,6	44,5	24,0	25,3
x=0,10	199,9	57,4	176,1	32,83	17,7	18,3

*taxa-C relativa à massa de LNMO no eletrodo positivo.

Figura 4.27- (a) curvas galvanostáticas de carga/descarga para as células LiNi_xMn_{2-x}O₄ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO a 100 mA g⁻¹; (b) variação de potencial dos eletrodos para LiNi_{0,01}Mn_{1,99}O₄ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente; (c) curvas galvanostáticas de carga/descarga para LiNi_{0,01}Mn_{1,99}O₄ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente e (d) Capacidade diferencial vs potencial (dQ/dV) para as células completas LiNi_{0,01}Mn_{1,99}O₄ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente



Exceto para a célula construída com o espinélio com teor de Ni de $x = 0,10$, a dopagem de Ni é benéfica para aumentar a densidade de energia do SCH-Li. Os melhores desempenhos são obtidos para $x = 0,01$ e $0,03$, corroborando com a maior capacidade e menor resistência à transferência de carga dos materiais. Com a substituição de LiMn₂O₄ por LiNi_{0,01}Mn_{1,99}O₄ no eletrodo positivo, a capacidade do eletrodo aumenta de 68,1 para 99,3 mA h g⁻¹ (191,0 para

420,2 F g⁻¹), resultando em um incremento na capacidade de célula de 22,2 para 34,5 mA h g⁻¹ (39,9 para 63,8 F g⁻¹). É importante notar que uma célula híbrida é complexa e o desempenho de um eletrodo está vinculado ao desempenho do outro. O aumento na capacidade do eletrodo positivo requer um aumento na capacitância do eletrodo negativo, como consequência da conservação de carga no sistema eletroquímico. Para a melhor célula (contendo LiNi_{0,01}Mn_{1,99}O₄), C- aumenta em 18,5 F g⁻¹ em relação à célula referência contendo LiMn₂O₄ não dopado e a densidade de energia aumenta em mais de 70% (de 21,2 para 36,8 W h kg⁻¹) em 100 mA g⁻¹.

É importante destacar o excelente desempenho do LNMO neste tipo de SCH-Li construído com um LI viscoso. A 100 mA g⁻¹, todos os eletrodos positivos operam a 4,8 C (densidade de corrente recalculada em relação à massa ativa de LNMO) e, o melhor espinélio (LiNi_{0,01}Mn_{1,99}O₄) é capaz de fornecer 99,3 mA h g⁻¹ em capacidade. É interessante notar que esse valor corresponde a 83,4% da capacidade extraída do mesmo material em uma célula de íon-lítio padrão, empregando um eletrólito orgânico a 25 °C. Este resultado é notável e atesta novamente o efeito positivo da dopagem de espinélio no desempenho do SCH-Li. Para uma melhor comparação, o LiMn₂O₄, sob as mesmas condições, extrai apenas 76,9% de sua capacidade no SCH-Li em comparação com a célula de íon-lítio padrão.

O desempenho do SCH-Li foi avaliado em diferentes densidades de corrente. A **Figura 4.27(b)** mostra as curvas galvanostáticas para a célula construída com LiNi_{0,01}Mn_{1,99}O₄, na qual os mecanismos de acumulo de carga em cada eletrodo podem ser distinguidos. O eletrodo positivo opera com eventos típicos de materiais de inserção/extração, com dois platôs enquanto o negativo aponta um perfil triangular característico de um mecanismo elétrico de dupla camada. As distorções (**Figura 4.27(c)**) das curvas galvanostáticas para a célula também podem ser analisadas a partir das curvas dQ / dV (**Figura 4.27(d)**) que demonstra a existência de uma reação de inserção de lítio em duas etapas (que ocorre no eletrodo positivo) e que melhor se distinguem em densidades de corrente mais baixas. O **APÊNDICE I** exhibe as curvas galvanostáticas em diferentes densidades de corrente para os outros Li-HECs construídos com os diferentes LNMOs e para um EDLC usando MESO nos eletrodos e LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI como eletrólito. Obviamente, os mecanismos de acumulo de carga e, conseqüentemente, os perfis de curva para os outros Li-HECs são semelhantes aos mostrados aqui, no entanto, as células têm desempenhos diferentes.

A **Tabela 4.6** apresenta os parâmetros eletroquímicos para a célula com melhor desempenho em termos de densidade de energia: LiNi_{0,01}Mn_{1,99}O₄ | LiTFSI (1 mol L⁻¹),

EMITFSI | MESO. Os parâmetros das células construídas com os outros LNMO podem ser encontrados no **APÊNDICE I**.

Tabela 4.6- Dados dos parâmetros das células calculados a partir das curvas de C/D galvanostáticas para $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente

Densidade de corrente / mA g ⁻¹	C ₊ / F g ⁻¹	Capacidade específica (mA h g ⁻¹) *	C ₋ / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	ε / %	EE / %
25	474,3	111,4 (1,2 C)	183,7	69,3	40,9	29,0	95,1	78,9
50	453,9	107,2 (2,4 C)	178,3	66,9	39,1	56,8	98,9	84,9
100	420,2	99,3 (4,8 C)	173,9	63,8	36,8	112,5	99,6	84,9
200	391,1	92,9 (9,6 C)	167,4	60,5	34,5	216,5	99,8	80,0
400	299,7	72,1 (19,2 C)	122,1	45,1	25,3	396,2	99,8	66,8
450	266,1	59,4 (21,6 C)	104,2	39,2	21,7	440,1	96,7	63,3

*taxa-C relativa à massa de LNMO no eletrodo positivo

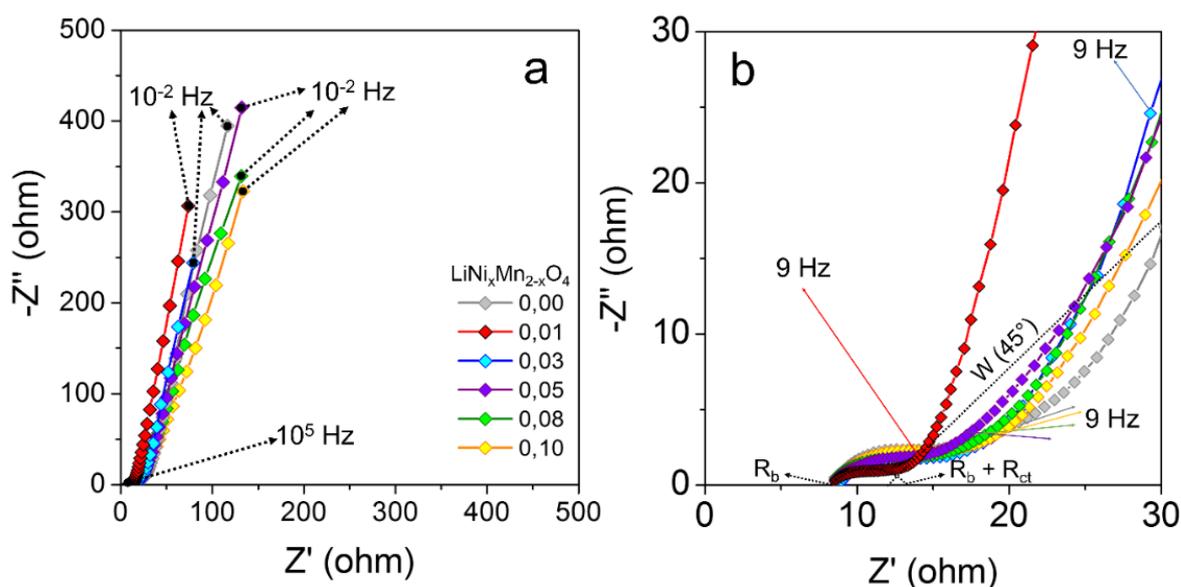
A célula híbrida em baixas densidades de corrente possui os maiores valores de densidade de energia e, nessas condições, o eletrodo positivo (474,3 F g⁻¹; 111,4 mA h g⁻¹) excede em mais de duas vezes a capacidade de acumulo de carga do negativo (183,7 F g⁻¹). Na densidade de corrente mais alta (450 mA g⁻¹), as capacitâncias específicas dos eletrodos positivo e negativo são reduzidas para 53% e 57%, respectivamente, em relação aos valores calculados em 25 mA g⁻¹. No entanto, deve-se considerar que, nessa densidade de corrente, o eletrodo positivo opera a uma alta taxa C de 21,6 C e retém 43,3% da capacidade do material (137,05 mA h g⁻¹ em C/5 e em 1M LiPF₆ / EC / DMC) em um eletrólito contendo um LI viscoso. Além disso, essas diferenças na capacidade de taxa são inevitáveis e resultam das diferentes velocidades dos processos de difusão e transferência de carga entre os eletrodos de inserção / extração e os de dupla-camada elétrica. Deve-se destacar também que a célula construída com o $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ apresenta a melhor *rate capability* de todos supercapacitores híbridos baseados em óxido de manganês litiado, bem como em relação à do SCH-Li preparado com o LiFePO₄ descrito anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa,⁵ ficando ainda da ordem da observada para a célula simétrica MESO//MESO puramente capacitiva.

Os SCHs-Li construídos com os espinélios dopados com x = 0,01 e 0,03 não se destacam apenas em termos de capacitância e densidade de energia. Em todas as densidades de corrente avaliadas, a eficiência coulômbica é superior a 95%, que é um valor encontrado para capacitores de dupla camada elétrica (puramente capacitivos) preparados com eletrólitos convencionais.³⁶

Por outro lado, como esperado, a eficiência energética é reduzida com o uso de materiais semelhantes a baterias (em relação a materiais puramente capacitivos), especialmente em correntes mais altas, devido a eventos de polarização.³⁷ Para as melhores células desse trabalho, os valores de EE são aceitáveis na faixa de 63 a 85%. Considerando as células contendo espinélio dopadas com $x = 0,05, 0,08$ e $0,10$, elas são um pouco menos eficientes e isso também é consequência de uma maior resistência à transferência de carga.

No nível de célula completa, serão destacados dois parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das medidas do EIE: a resistência à transferência de carga (R_{ct}) e a inclinação da reta obtida no diagrama de Nyquist na região de baixa frequência (α). A **Figura 4.28** apresenta os diagramas de Nyquist para o Li-HEC construído com diferentes LNMO. As regiões de baixa e alta frequência são destacadas em **(a)** e **(b)**, respectivamente.

Figura 4.28- Diagrama de Nyquist para células híbridas contendo diferentes materiais de espinélio LNMO como eletrodo positivo. As regiões de baixa e alta frequência são ressaltadas em **(a)** e **(b)**, respectivamente



Os diagramas de Nyquist para esses SCH-Li são semelhantes aos de um EDLC convencional e o R_{ct} é frequentemente associado ao diâmetro do semicírculo formado na região de altas e médias frequências, seguido por uma zona de difusão de Warburg com um ângulo de 45° .⁴⁰ As limitações de difusão do sistema são evidenciadas pelo valor α , que para um capacitor ideal corresponde a 90° .⁴⁰ Portanto, desvios de um comportamento capacitivo ideal podem ser analisados por α . A **Tabela 4.7** resume os valores de R_{ct} e α para todas as células estudadas.

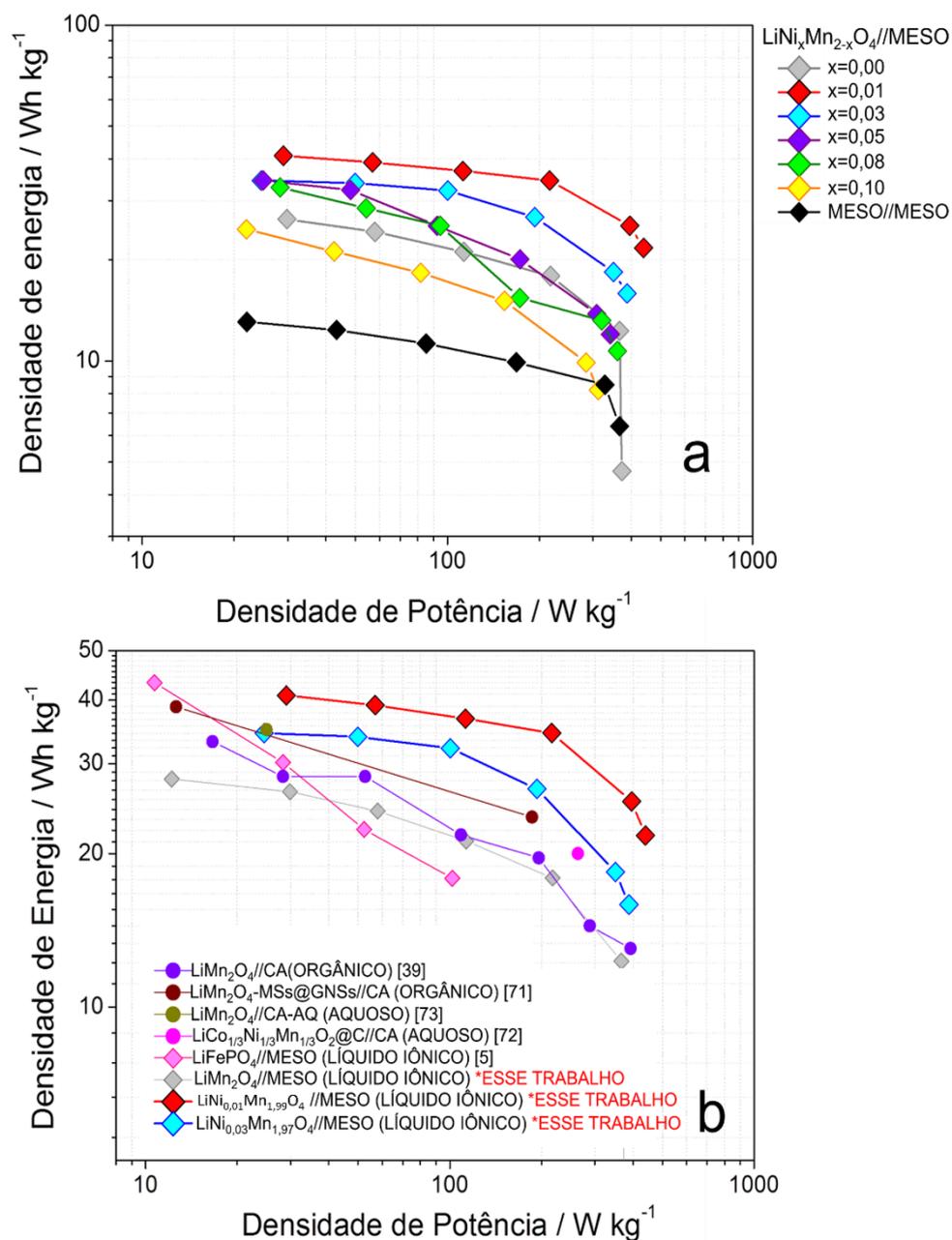
Tabela 4.7 - Valores de R_{ct} e α obtidos por EIE para as células contendo diferentes materiais LNMO

$\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$	R_{ct} (Ω)	α ($^\circ$)
x = 0,00	8,9	77,8
x = 0,01	4,8	80,1
x = 0,03	7,0	78,2
x = 0,05	7,5	75,3
x = 0,08	8,1	72,2
x = 0,10	10,9	72,8

O R_{ct} mais baixo encontrado para o espinélio com teor de Ni de x = 0,01, no nível do eletrodo, é refletido no SCH-Li que possui R_{ct} igual a 4,8 Ω . A célula híbrida construída com este material também apresenta os menores desvios de um supercapacitor ideal com α de 80,1°. Além disso, o incremento no teor de Ni no LNMO tende a aumentar a R_{ct} e diminuir os valores de α . Novamente, esse efeito é justificado pela diminuição da condutividade intrínseca do espinélio e explica a perda de eficiência energética encontrada para as células que contêm os materiais com maior conteúdo de dopagem, como relatado anteriormente.

A **Figura 4.29(a)** apresenta os gráficos de Ragone que incluem dados de todas as células avaliadas neste trabalho. Em **(b)**, o gráfico de Ragone destaca o melhor Li-HEC dentre os vários dispositivos híbridos encontrados na literatura.

Figura 4.29- Diagramas de Ragone para (a) células contendo $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0,00-0,10$) e para a célula simétrica MESO//MESO (b) células contendo LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ e $\text{LiNi}_{0,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$ e sua comparação com sistemas encontrados na literatura

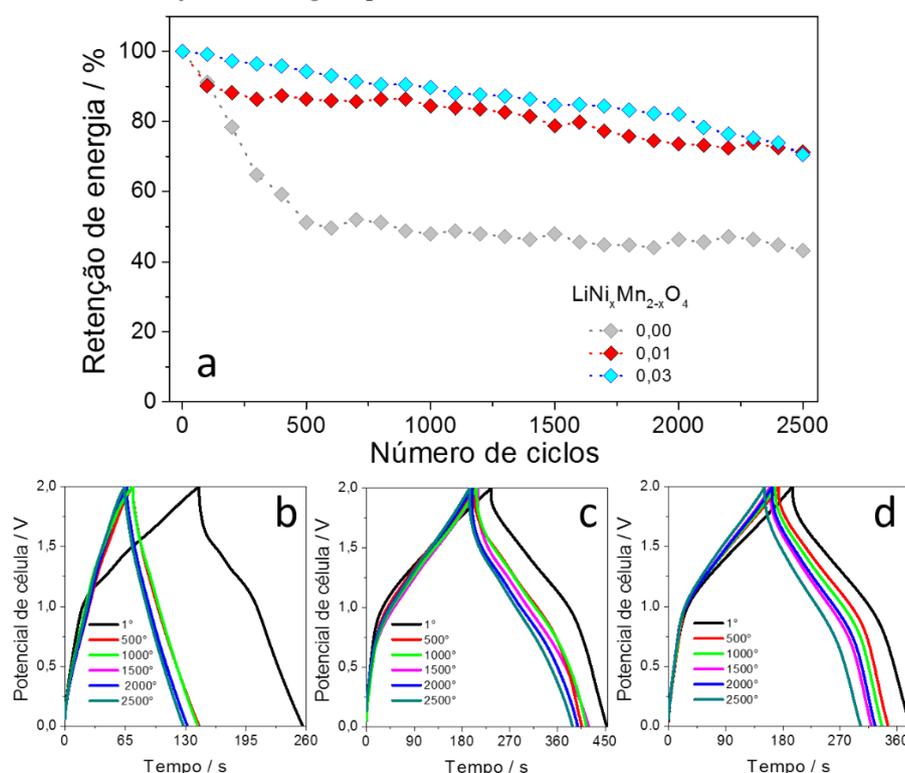


Comparando as faixas de densidades de energia e potência alcançadas pelos SCH-Li, elas excedem significativamente o EDLC (MESO | LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI | MESO) ($6,4 - 22,0 \text{ Wh kg}^{-1}$; $13,1 - 366,7 \text{ W kg}^{-1}$) usado como referência. Os óxidos dopados trazem ganhos de desempenho até o teor de Ni com $x = 0,05$. Para $x = 0,08$ e, especialmente para $x = 0,10$, os espinélios perdem capacidade e a densidade de energia de suas células se torna mais baixa quando comparada àquelas construídas com LiMn_2O_4 (Figura 4.29(a)).

As células construídas com os óxidos dopados com $x = 0,01$ e $0,03$ operam com os maiores valores de densidades de energia e potência correspondentes a ($21,7 - 40,8 \text{ W h kg}^{-1}$; $29,0 - 440,1 \text{ W kg}^{-1}$) e ($15,9 - 34,5 \text{ W h kg}^{-1}$; $24,5 - 388,2 \text{ W kg}^{-1}$), respectivamente. Esses resultados devem ser destacados quando comparados a outros SCH-Li baseados em LiMn_2O_4 em meio aquoso ou orgânico (**Figura 4.29(b)**). Esses meios são menos viscosos, facilitam o acoplamento de eletrodos que operam com mecanismos com diferentes cinéticas e têm menos impacto no número de transferência de íons de lítio. Recentemente, Li *et al.* (2017) relataram uma célula baseada em LiMn_2O_4 , como eletrodo positivo, carvão ativado (CA) como eletrodo negativo e hexafluorofosfato de lítio 1M (LiPF_6) em uma mistura de carbonato de etileno (EC), dietilcarbonato (DEC) e carbonato de dimetil (DMC) como eletrólito.³⁹ Para este sistema, os autores relatam densidades de energia e potência nas seguintes faixas, respectivamente: $13,02 - 33,16 \text{ W h kg}^{-1}$; $16,58 - 392,7 \text{ W kg}^{-1}$. Outro artigo interessante apresenta a síntese de um compósito nanométrico de microesferas de LiMn_2O_4 / grafeno para aplicação em Li-HEC.⁷¹ Usando CA como eletrodo negativo e LiPF_6 (1M) em EC / DEC / DMC (1: 1: 1, em v / v), os autores relatam as densidades de energia de $38,8$ e $23,6 \text{ W h kg}^{-1}$ para as respectivas densidades de potência de $12,6$ e $186,5 \text{ W kg}^{-1}$. Considerando meios aquosos, Ramkumar *et al.* (2018) construíram um Li-HEC baseado em $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ revestido de carbono como eletrodo positivo, CA como negativo e Li_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito em $\text{pH} = 14$.⁷² A célula aquosa que contém esse óxido misto opera em $1,6 \text{ V}$ e é capaz de atingir 20 W h kg^{-1} a 264 W kg^{-1} . Desempenho superior em meio aquoso foi relatado por Hanna *et al.* (2019) usando LiMn_2O_4 como eletrodo positivo e um eletrodo carbono-negativo ativado contendo moléculas de antraquinona eletroativas.⁷³ Essa célula opera a $1,5 \text{ V}$ em Li_2SO_4 1 M ($\text{pH} = 7,5$) e é capaz de atingir uma densidade de energia de 30 a 35 W h kg^{-1} e uma densidade de potência de 25 a 33 W kg^{-1} .

O melhor desempenho em termos de densidade de energia e potência de células baseadas em LNMO em comparação com SCH-Li baseado em LiMn_2O_4 em qualquer eletrólito, atesta a excelente compatibilidade de óxidos dopados com um meio viscoso contendo um LI imidazólico. Como relatado antes, a construção de supercapacitores em LI agrega muitas vantagens, principalmente em termos de segurança de célula. No entanto, a capacidade de ciclagem é outro recurso necessário para um dispositivo prático. A **Figura 4.30** mostra a retenção da densidade de energia em função do número de ciclos para SCH-Li construídos com os melhores LNMO ($\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ e $\text{LiNi}_{0,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$) e LiMn_2O_4 .

Figura 4. 30 - (a) Estabilidade em função da ciclagem de supercapacitores híbridos baseados em LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ e $\text{LiNi}_{0,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$ durante 2500 ciclos a 400 mA g^{-1} . Curvas de carga e descarga para os diferentes materiais em função da ciclagem para **(b)** LiMn_2O_4 , **(c)** $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ e **(d)** $\text{LiNi}_{0,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$



Além de aumentar o desempenho da célula em termos de capacitância, densidade de energia, potência, resistência e alta *rate capability*, os óxidos dopados têm um profundo impacto na estabilidade da célula. A célula que contém LiMn_2O_4 perde 50% de sua capacidade de armazenamento de energia nos primeiros 500 ciclos. Com o uso de espinélio dopado, essa queda abrupta é atenuada e isso é atribuído à estabilização do espinélio com a redução do efeito J-T, capaz de causar a degradação do material. É interessante notar que, o LNMO com teor de Ni de $x = 0,01$ apresentou melhores resultados que $x = 0,03$. No entanto, com a ciclagem, o material com $x = 0,03$ é superior durante praticamente todos os ciclos de carga/descarga devido ao maior teor de Ni, o que minimiza ainda mais o efeito J-T.

A hibridização entre materiais de dupla-camada e materiais de bateria geralmente prejudica a ciclagem do SCH-Li para o nível de baterias. Os materiais convencionais da bateria geralmente falham após 1200 ciclos de carga/descarga. Diferentes dispositivos híbridos publicados na literatura são avaliados em torno de 1000 ciclos.^{39, 71-73} Para os sistemas baseados em $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, as células foram submetidas a 2500 ciclos galvanostáticos a 400 mA g^{-1} , mostrando excelente estabilidade para aqueles baseados em espinélio dopado: $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ e $\text{LiNi}_{0,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$. As retenções de densidade de energia para os SCHs-Li contendo LiMn_2O_4 ,

$\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ e $\text{LiNi}_{0,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$ correspondem a 48, 79 e 85%, após 1500 ciclos, respectivamente. Com as ciclagens até 2500 ciclos, a retenção se mantém em 43,2 (LiMn_2O_4), 73,1 ($\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$) e 71,1% ($\text{LiNi}_{0,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$).

Concluindo, os espinélios com baixo teor de níquel ($x \leq 0,03$) apresentaram desempenho eletroquímico ideal nas medições de configuração de três eletrodos (*vs* Li / Li^+). Os materiais sintetizados também foram aplicados como eletrodos positivos em células supercapacitor híbridas montadas, usando carbono mesoporoso como eletrodo negativo e bis (trifluorometilsulfonil)imida de lítio 1M (LiTFSI) / 1-etil-3-metil-imidazólio de bis (trifluorometilsulfonil)imida de lítio (EMITFSI) como o eletrólito. O eletrodo positivo $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ permitiu obter células híbridas com excelente desempenho eletroquímico usando um eletrólito viscoso, 40,9-21,7 W h kg^{-1} (densidade de energia) e 29-440W kg^{-1} (densidade de potência). Os dispositivos apresentaram alto desempenho com excelente estabilidade de ciclagem, sendo capazes de reter aproximadamente 70% de sua energia inicial após 2500 ciclos, em comparação com a baixa ciclabilidade do LMO não dopado (retenção de energia de 43%).

Apesar dos bons resultados dos óxidos sintetizados, a capacidade teórica do óxido de manganês (148 mAh g^{-1}) limita a possibilidade de novas melhorias no sistema. Dessa maneira, uma alternativa para o LiMn_2O_4 é o LiFePO_4 (LFP). Esse material também apresenta várias vantagens como: abundância de ferro na natureza, por não ser nocivo ao ambiente, baixo custo, e por uma estabilidade térmica intrínseca.⁷⁴ Além disso, apresenta um potencial moderado *vs* Li/ Li^+ (~3,4 V) e uma capacidade específica de 170 mAh g^{-1} , maior do que a dos materiais convencionalmente estudados, como o LCO e o LMO.⁷⁴ Sendo assim, o LFP será o material de estudo nos próximos capítulos. Serão estudados: a síntese, caracterização estrutural, morfológica e eletroquímica de LFP, assim como, sua aplicação em dispositivos híbridos contendo líquido iônico como eletrólito.

Referências Bibliográficas

1. Fuertes, A.B., *Synthesis of ordered nanoporous carbons of tunable mesopore size by templating SBA-15 silica materials*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **67**: p. 273-281.
2. Ortega, P.F.R., **Desenvolvimento e estudo fundamental de novos supercapacitores e dispositivos híbridos para armazenamento de energia empregando líquidos iônicos como eletrólitos**, in Tese de doutorado (Química). 2017, Universidade Federal de Minas Gerais.
3. Santos, M.C.G., **Preparo e caracterização de supercapacitores assimétricos utilizando carbonos nanoestruturados, eletrólitos aquosos e baseados em líquido iônico**, in Departamento de Química. 2020, Universidade Federal de Minas Gerais.

4. Principe, M., et al., *The Polymerization of Furfuryl Alcohol with p-toluenesulfonic Acid: Photocross-Linkable Feature of the Polymer*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2000. **10**: p. 8-14.
5. Ortega, P.F.R., et al., *LiFePO₄/Mesoporous Carbon Hybrid Supercapacitor Based on LiTFSI/Imidazolium Ionic Liquid Electrolyte*. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. **122**: p. 1456-1465.
6. Chen, S., et al., *Branched CNT@SnO₂ nanorods@carbon hierarchical heterostructures for lithium ion batteries with high reversibility and rate capability*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**: p. 15582-15589.
7. Quan, J., et al., *Synthesis and characterization of graphitic carbon with hollow structures*. New Carbon Materials, 2012. **27**: p. 123-128.
8. Cui, X., et al., *PtCo supported on ordered mesoporous carbon as an electrode catalyst for methanol oxidation*. Carbon 2009. **47**: p. 186-194.
9. Zhao, J., et al., *Pore structure control of mesoporous carbon as supercapacitor material*. Materials Letters, 2007. **61**: p. 4639-4642.
10. Santos, M.C.G., et al., *Discussion on Operational Voltage and Efficiencies of Ionic-Liquid-Based Electrochemical Capacitors*. The Journal of Physical Chemistry C, 2019. **123**(14): p. 8541-8549.
11. Liu, J., et al., *Advanced Energy Storage Devices: Basic Principles, Analytical Methods, and Rational Materials Design*. Advanced science (Weinheim, Baden-Wurtemberg, Germany), 2017. **5**(1): p. 1700322-1700322.
12. Lacerda, G.R.d.B.S., et al., *Development of nanohybrids based on carbon nanotubes/P(EDOT-co-MPy) and P(EDOT-co-PyMP) copolymers as electrode materials for aqueous supercapacitors*. Electrochimica Acta, 2020. **335**: p. 135637.
13. Forse, A.C., et al., *New Perspectives on the Charging Mechanisms of Supercapacitors*. J. Am. Chem. Soc. , 2016: p. 5731-5744.
14. Chen, Z.-h., et al., *Preparation and characterization of spinel LiMn₂O₄ nanorods as lithium-ion battery cathodes*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010. **20**: p. 2309-2313.
15. Dai, Y., L. Cai, and R.E. White, *Capacity Fade Model for Spinel LiMn₂O₄ Electrode*. Journal of the Electrochemical Society, 2012. **160**: p. A182-A190.
16. Jiang, R., C. Cui, and H. Ma, *Poly(vinyl pyrrolidone)-assisted hydrothermal synthesis of LiMn₂O₄ nanoparticles with excellent rate performance*. Materials Letters, 2013. **91**: p. 12-15.
17. Vu, W., et al., *Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase LiMn₂O₄ Cathode Materials Prepared by the Pechini Process*. J. Electrochem. Soc. , 1996. **143**: p. 879-884.
18. Wu, S.-h. and H.-l. Chen, *The effects of heat-treatment temperature on the retention capacities of spinels prepared by the Pechini process*. Journal of Power Sources 2003. **119-121**: p. 134-138.
19. Wang, X., et al., *Citric acid-assisted sol-gel synthesis of nanocrystalline LiMn₂O₄ spinel as cathode material*. Journal of Crystal Growth, 2003. **256**: p. 123-127.
20. Rajammal, K., et al., *Influences of sintering temperatures and crystallite sizes on electrochemical properties of LiNiPO₄ as cathode materials via sol-gel route for lithium ion batteries*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2017. **83**: p. 12-18.
21. Freitas, B.G.A., et al., *Synthesis and Characterization of LiCoO₂ from Different Precursors by Sol-Gel Method*. J. Braz. Chem. Soc, 2017. **28**: p. 2254-2266.
22. Yi, T.-F., et al., *A literature review and test: Structure and physicochemical properties of spinel LiMn₂O₄ synthesized by different temperatures for lithium ion battery*. Synthetic Metals, 2009. **159**: p. 1255-1260.
23. Hernández, A., et al., *Preparation and electrochemical behavior of sol-gel LiNi_{0.5}Co_{0.70-x}M_xO₂ (M = Mn, Al)*. Ceramics International 2008. **34**: p. 225-229.
24. Park, Y.J., et al., *Preparation of LiMn₂O₄ thin films by a sol-gel method*. Solid State Ionics, 2000. **130**: p. 203-214.
25. Lee, Y.S., et al., *The Effects of Lithium and Oxygen Contents Inducing Capacity Loss of the LiMn₂O₄ Obtained at High Synthetic Temperature*. Journal of Electroceramics, 2002. **9**: p. 209-214.
26. Seyedahmadian, M., S. Houshyarazar, and A. Amirshaghghi, *Synthesis and Characterization of Nanosized Spinel LiMn₂O₄ via Sol-gel and Freeze Drying Methods*. Bull. Korean Chem. Soc., 2013. **34**: p. 622-628.

27. Gao, C., et al., *Enhanced rate performance of nanosized RGO-LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₄ composites as cathode material by a solid-state assembly method*. Ionics 2019. **25**: p. 71-79.
28. Xie, X., et al., *Synthesis of Single-Crystalline Spinel LiMn₂O₄ Nanorods for Lithium-Ion Batteries with High Rate Capability and Long Cycle Life*. Chem. Eur. J. , 2014. **20**: p. 1-8.
29. Liu, B.-S., et al., *Preparation of submicrocrystal LiMn₂O₄ used Mn₂O₃ as precursor and its electrochemical performance for lithium ion battery*. Journal of Alloys and Compounds 2015. **622**: p. 902-907.
30. Deng, D., *Li-ion batteries: basics, progress, and challenges*. Energy Science & Engineering, 2015: p. 385-418.
31. Lukatskaya, M.R., B. Dunn, and Y. Gogotsi, *Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage*. Nat Commun, 2016. **7**: p. 12647.
32. Feng, J., et al., *Effect of electrode charge balance on the energy storage performance of hybrid supercapacitor cells based on LiFePO₄ as Li-ion battery electrode and activated carbon*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2018. **22**: p. 1063-1078.
33. Lu, J., et al., *LiMn₂O₄ cathode materials with large porous structure and radial interior channels for lithium ion batteries*. Electrochimica Acta, 2016. **212**: p. 553-560.
34. Roldan, S., et al., *An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology*. Phys Chem Chem Phys, 2015. **17**(2): p. 1084-92.
35. Hu, X., et al., *A high rate, high capacity and long life (LiMn₂O₄+AC)/LiTi₂O₇ hybrid battery-supercapacitor*. Journal of Power Sources, 2009. **187**: p. 635-639.
36. Laheäär, A., et al., *Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors*. Electrochemistry Communications, 2015. **60**: p. 21-25.
37. Eftekhari, A., *Energy efficiency: a critically important but neglected factor in battery research*. Sustainable Energy & Fuels, 2017. **1**(10): p. 2053-2060.
38. Luo, J.-Y. and Y.-Y. Xia, *Electrochemical profile of an asymmetric supercapacitor using carbon-coated LiTi₂(PO₄)₃ and active carbon electrodes*. Journal of Power Sources, 2009. **186**(1): p. 224-227.
39. Li, J., *Asymmetric Supercapacitors with High Energy and Power Density Fabricated Using LiMn₂O₄ Nano-rods and Activated Carbon Electrodes*. International Journal of Electrochemical Science, 2017: p. 1157-1166.
40. Ortega, P.F.R., et al., *Mechanism and Stability of a Redox Supercapacitor Based on Methylene Blue: Effects of Degradation of the Redox Shuttle*. ACS Applied Energy Materials, 2018. **1**(5): p. 2306-2316.
41. Ortega, P.F.R., et al., *Biliquid Supercapacitors: a Simple and New Strategy to Enhance Energy Density in Asymmetric/Hybrid Devices*. Electrochimica Acta, 2017. **254**: p. 384-392.
42. Lee, S.H., et al., *Optimized electrochemical performance of Ni rich LiNi_{0.91}Co_{0.06}Mn_{0.03}O₂ cathodes for high-energy lithium ion batteries*. Sci Rep, 2019. **9**(1): p. 8901.
43. Wang, S., et al., *Facile solid-state combustion synthesis of Al-Ni dual-doped LiMn₂O₄ cathode materials*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020.
44. Yu, Y., et al., *Enhancing the durable performance of LiMn₂O₄ at high-rate and elevated temperature by nickel-magnesium dual doping*. Sci Rep, 2019. **9**(1): p. 16864.
45. Yu, Z.-m. and L.-c. Zhao, *Structure and electrochemical properties of LiMn₂O₄*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007. **17**(3): p. 659-664.
46. Qiu, T., et al., *Improved elevated temperature performance of commercial LiMn₂O₄ coated with LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₄*. Electrochimica Acta, 2014. **147**: p. 626-635.
47. Zhao, S., et al., *Enhanced cycling stability and thermal stability of YPO₄-coated LiMn₂O₄ cathode materials for lithium ion batteries*. Solid State Ionics, 2013. **247-248**: p. 22-29.
48. Wei, Y.J., et al., *Effects of Ni Doping on [MnO₆] Octahedron in LiMn₂O₄*. J. Phys. Chem. B 2004. **108**: p. 18547-18551.
49. Abou-Rjeily, J., et al., *High-rate cyclability and stability of LiMn₂O₄ cathode materials for lithium-ion batteries from low-cost natural β-MnO₂*. Energy Storage Materials, 2020. **26**: p. 423-432.
50. Mukherjee, S., et al., *Novel mesoporous microspheres of Al and Ni doped LMO spinels and their performance as cathodes in secondary lithium ion batteries*. International Journal of Green Energy, 2017. **14**(7): p. 656-664.

51. Julien, C. and M. Massot, *Spectroscopic studies of the local structure in positive electrodes for lithium batteries*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2002. **4**(17): p. 4226-4235.
52. Chand, P., et al., *Effect of pH values on structural, optical, electrical and electrochemical properties of spinel LiMn_2O_4 cathode materials*. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2019. **4**(2): p. 245-251.
53. Li, X., Y. Xu, and C. Wang, *Suppression of Jahn-Teller distortion of spinel LiMn_2O_4 cathode*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **479**(1-2): p. 310-313.
54. Wang, F.X., et al., *Spinel $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ as cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries*. Electrochimica Acta, 2013. **93**: p. 301-306.
55. Kebede, M.A., et al., *Solution-combustion synthesized nickel-substituted spinel cathode materials ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$; $0 \leq x \leq 0.2$) for lithium ion battery: enhancing energy storage, capacity retention, and lithium ion transport*. Electrochimica Acta, 2014. **128**: p. 172-177.
56. Tabassam, L., et al., *Raman spectroscopy of nominally Ni-doped $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.20$)*. Materials Research Express, 2019. **6**(11): p. 115550.
57. Bhuvanewari, S., et al., *Structural stability and superior electrochemical performance of Sc-doped LiMn_2O_4 spinel as cathode for lithium ion batteries*. Electrochimica Acta, 2019. **301**: p. 342-351.
58. Zhu, S., et al., *Structural Directed Growth of Ultrathin Parallel Birnessite on beta- MnO_2 for High-Performance Asymmetric Supercapacitors*. ACS Nano, 2018. **12**(2): p. 1033-1042.
59. Iqbal, A., et al., *Low content Ni and Cr co-doped LiMn_2O_4 with enhanced capacity retention*. Ionics, 2017. **23**(8): p. 1995-2003.
60. Xu, C., *Electrochemical Evaluation of Co-Al Dual-doped LiMn_2O_4 Spinel Synthesized Via Hydrothermal Method*. International Journal of Electrochemical Science, 2017: p. 5185-5198.
61. Yang, Z., et al., *High-performance porous nanoscaled LiMn_2O_4 prepared by polymer-assisted sol-gel method*. Electrochimica Acta, 2013. **106**: p. 63-68.
62. Chen, Y., et al., *Effect of calcination temperature on the electrochemical performance of nanocrystalline LiMn_2O_4 prepared by a modified resorcinol-formaldehyde route*. Solid State Ionics, 2010. **181**(31-32): p. 1445-1450.
63. Liu, H., et al., *On the drastically improved performance of Fe - doped LiMn_2O_4 nanoparticles prepared by a facile solution - gelation route*. Electrochimica Acta, 2015. **180**: p. 138-146.
64. Xiong, L., et al., *Electrochemical properties of tetravalent Ti-doped spinel LiMn_2O_4* . Journal of Solid State Electrochemistry, 2010. **15**(6): p. 1263-1269.
65. Xu, J., et al., *Yttrium-doped LiMn_2O_4 spheres with long cycle life as Lithium-Ion Battery Cathode*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019. **30**(21): p. 19450-19456.
66. Chudzik, K., et al., *Improving the performance of sulphur doped LiMn_2O_4 by carbon coating*. Journal of Power Sources, 2019. **434**: p. 226725.
67. Michalska, M., et al., *Improved electrochemical performance of LiMn_2O_4 cathode material by Ce doping*. Electrochimica Acta, 2018. **276**: p. 37-46.
68. Yu, Y., *Facile Synthesis of Ni-doped Nano- LiMn_2O_4 ($0 \leq x \leq 0.10$) Cathode Materials and Their Electrochemical Performances*. International Journal of Electrochemical Science, 2018: p. 9950-9963.
69. Guo, H.-L., et al., *Modification of LiCoO_2 through rough coating with lithium lanthanum zirconium tantalum oxide for high-voltage performance in lithium ion batteries*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2020.
70. Bi, Z., et al., *Surface coating of LiMn_2O_4 cathodes with garnet electrolytes for improving cycling stability of solid lithium batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2020. **8**(8): p. 4252-4256.
71. Li, J., et al., *LiMn_2O_4 /graphene composites as cathodes with enhanced electrochemical performance for lithium-ion capacitors*. RSC Advances, 2016. **6**(60): p. 54866-54873.
72. Ramkumar, B., et al., *Synthesis and characterization of carbon coated $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and biomass derived graphene like porous carbon electrodes for aqueous Li-ion hybrid supercapacitor*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2018. **112**: p. 270-279.
73. Hanna, O., et al., *Aqueous Energy Storage Device Based on LiMn_2O_4 (Spinel) Positive Electrode and Anthraquinone-Modified Carbon-Negative Electrode*. Energy Technology, 2019. **7**(10): p. 1900589.

74. Bao, L., et al., *Mono-dispersed LiFePO₄@C core-shell [001] nanorods for a high power Li-ion battery cathode*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017. **708**: p. 685-693.

Capítulo 5

Supercapacitores híbridos: LiFePO_4 e $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

Recentemente, nosso grupo de pesquisa apresentou a possibilidade do uso do fosfato de ferro e lítio em supercapacitores híbridos na temperatura ambiente, utilizando um sistema baseado em líquido iônico como eletrólito: EMITFSI, LiTFSI (1 mol L^{-1}). O LiFePO_4 (LFP) ¹ foi sintetizado pelo método hidrotermal assistido por radiação de micro-ondas. O meio reacional consistiu no uso de polietilenoglicol (PEG400), uma fonte polimérica de carbono e limitante do crescimento das partículas.¹ A metodologia de síntese adotada gerou partículas submicrométricas que ao serem aplicadas como eletrodo positivo em dispositivos híbridos, forneceram uma densidade de energia de $43,3\text{-}17,9 \text{ W h kg}^{-1}$ ao operar em densidades de corrente de $10\text{-}100 \text{ mA g}^{-1}$. A limitação de funcionamento do supercapacitor híbrido em maiores densidades de corrente pôde ser avaliada como intrinsecamente ligada à queda do desempenho do LFP em taxas mais altas. O dispositivo construído com o LFP foi capaz de fornecer $138,2\text{-}51,0 \text{ mAh g}^{-1}$ em taxas-C de $0,2\text{C} - 2\text{C}$. Isso representa uma queda de cerca de 63% a 2C em relação ao valor em $0,2\text{C}$. Esse desempenho está associado a alguns fatores inerentes ao próprio material, além dos relacionados às propriedades do eletrólito de líquido iônico. Em relação ao material, o tamanho das partículas de olivina sintetizadas pode levar a uma alta resistência e interferir significativamente nos processos de inserção/extração de lítio no *bulk* do LFP. Além disso, é sabido que a camada de carbono de revestimento da olivina é de extrema importância para garantir seu desempenho. Entretanto, essa camada não foi explorada naquele trabalho, apesar de poder ter sido gerada com a degradação do PEG.¹

Estudos experimentais e teóricos mostram que a migração de íons Li^+ na estrutura da olivina, ocorre via canais 1D que estão orientados na direção $[0 1 0]$ da estrutura ortorrômbica do LiFePO_4 . Sendo assim, para se obter capacidades adequadas, as partículas devem apresentar caminhos curtos para difusão de Li^+ e pouca ou nenhuma aglomeração, permitindo uma alta área na superfície do plano *ac*, sem bloqueios (por outras partículas ou impurezas).² Esse problema vem sendo superado com grande esforço pelos pesquisadores, sendo uma das saídas

a obtenção de nanopartículas de LFP.³ Além disso, mesmo com o uso de fontes de carbono, em sínteses de via úmida, estudos apontam a necessidade de tratamento térmico das olivinas, quando sintetizadas a baixas temperaturas, a fim de garantir o processo de carbonização dessas fontes (como acetatos, carboidratos ou precursores poliméricos).^{4,5}

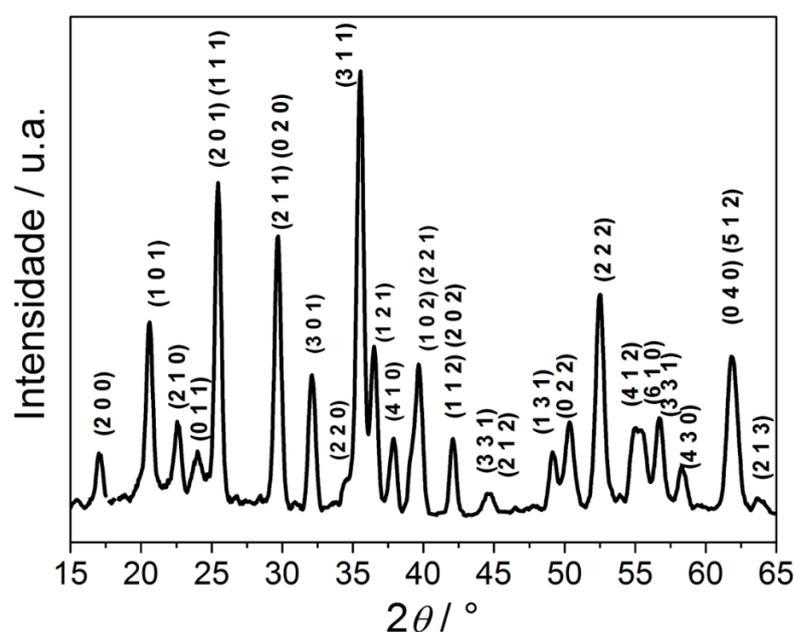
5.1. Fosfato de ferro litiado - LiFePO_4 : Síntese e aplicação em supercapacitores híbridos

5.1.1. Síntese de LiFePO_4 pelo processo solvotermal

A partir do exposto acima, o presente trabalho partiu da estratégia de síntese de LFP nanoestruturado, a fim de obter um melhor desempenho dos supercapacitores híbridos baseados em LFP em eletrólito de líquido iônico. Ademais, a deposição de carbono na superfície das olivinas foi feita após a etapa de síntese, garantindo um revestimento eficiente e a possibilidade de extração das melhores propriedades desse material. Para tal, a metodologia aplicada foi a síntese por via úmida sob pressão auto gerada, solvotermal em solvente binário (glicerol/água, 1:1 v/v). A metodologia foi adaptada do trabalho apresentado por Ma *et al.* (2014).⁶ O LFP sintetizado foi nomeado de nano-LFP.

O difratograma do material obtido é apresentado na **Figura 5.1**.

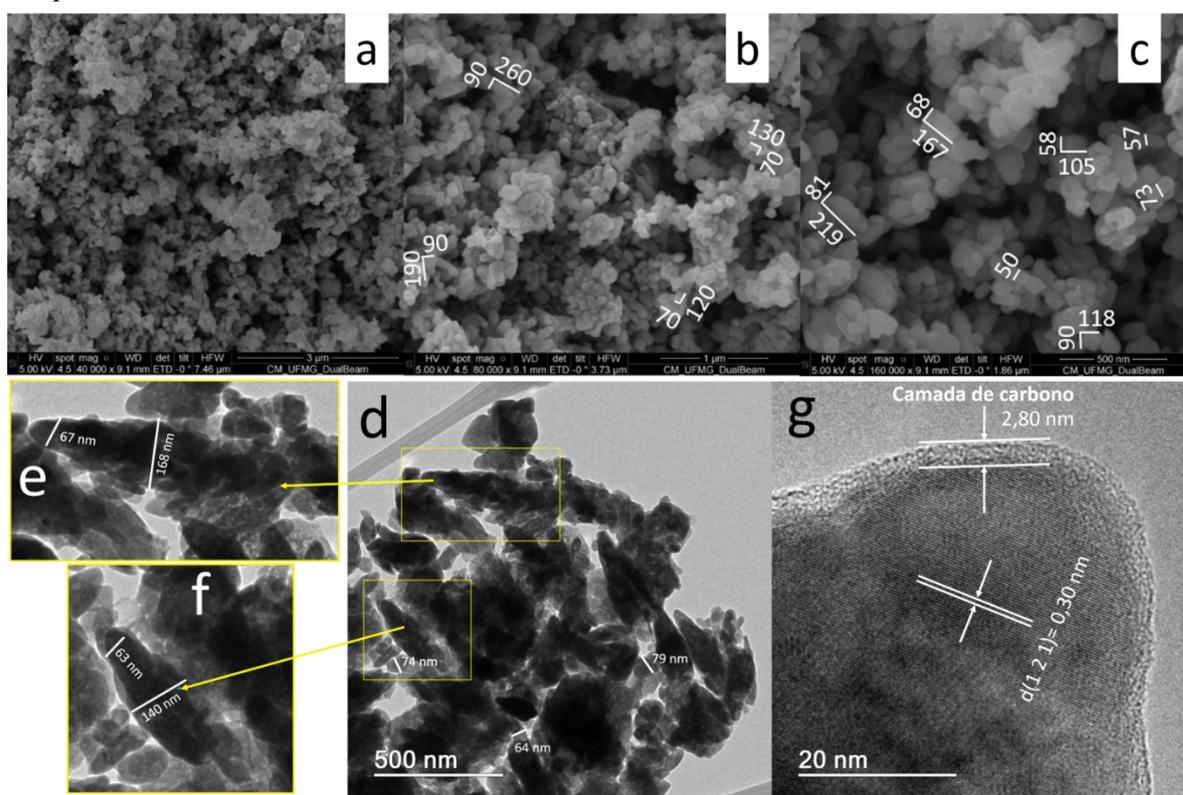
Figura 5.1- Difratograma de raios X para nano-LFP



O difratograma de raios X para a amostra de LFP, apresentou picos que puderam ser indexados com o sistema ortorrômbico para o grupo espacial $Pnma$ da estrutura de olivina do LiFePO_4 (JCPDS 83-2092), sem a presença de impurezas. Nota-se também que a intensidade do pico $(2\ 1\ 1)\ (0\ 2\ 0)$ está entre as maiores, juntamente com $(2\ 0\ 1)(1\ 1\ 1)$ e $(3\ 1\ 1)$, podendo ser um indício de um bom funcionamento eletroquímico do material, uma vez que, a direção de inserção de Li^+ nas olivinas se dá pelo plano $(0\ 1\ 0)$.¹

A morfologia das partículas do nano-LFP foi estudada por MEV e por MET, **Figura 5.2**.

Figura 5.2 - (a-c) Imagens de MEV para a nano-LFP, e (d, e, f) imagem de MET e (g) alta resolução de MET para a nano-LFP



As imagens de MEV, **Figuras 5.2 (a-c)**, mostra nanopartículas com larguras de 50-90 nm. A imagem de MET, **Figura 5.2 (d)**, mostra partículas nanométricas com larguras entre 60-80 nm, condizentes com os tamanhos observados nas imagens de MEV. Também são vistos pequenos aglomerados de partículas (**Figuras 5.2 (e,f)**), de aproximadamente 160 nm de largura, oriundos de auto-organização, também vistos em outras sínteses pelo método solvotermal.⁷ A imagem de MET de alta resolução, **Figura 5.2(g)**, mostra mais uma evidência da formação da fase olivina do LiFePO_4 na qual distâncias interplanares de 0,30 nm são observadas, podendo

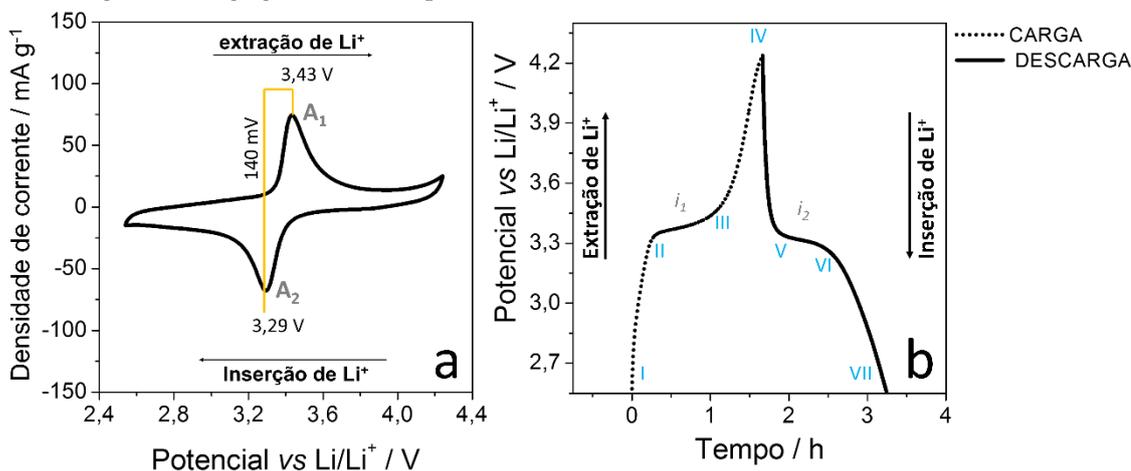
ser indexadas ao plano (1 2 1) dessa fase cristalina.⁷ Além disso, a formação de um revestimento de carbono amorfo de aproximadamente 2,80 nm ao redor da partícula da olivina foi detectado, mostrando que a etapa de deposição do carbono ocorreu como esperada.

Com a confirmação da síntese do LiFePO_4 de estrutura nanométrica, o material sintetizado passou a ser caracterizado eletroquimicamente, inicialmente em células padrão de três eletrodos, utilizando Li metálico como contra-eletródo e eletródo de referência. Essas medidas permitiram a comparação dos resultados com a literatura, para confirmar o desempenho do fosfato em um sistema padrão, para então ser aplicado em supercapacitores com um eletrólito a base de líquido iônico.

5.1.2. Caracterização eletroquímica em célula padrão de lítio

O desempenho eletroquímico da amostra de nano-LFP foi investigado. Inicialmente, a voltametria cíclica foi utilizada para estudar os processos redox das meias células de Li, no intervalo de potencial de 2,55 - 4,25 V com velocidade de varredura de $0,1 \text{ mV s}^{-1}$. A **Figura 5.3(a)** mostra o voltamograma obtido.

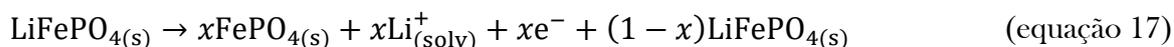
Figura 5.3 - (a) Voltamograma cíclico para nano-LFP a uma velocidade de varredura de $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ e **(b)** curva de carga e descarga galvanostática para nano-LFP (C/2)



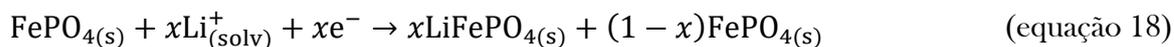
O voltamograma mostra um perfil característico de material faradáico, com um par de picos bem definidos. Os picos são dos processos de oxidação/redução do ferro ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) na estrutura de olivina acompanhados da extração/inserção de íons lítio, apresentadas nas equações 17 e 18:⁸

Extração de Li⁺

$$A_1 = i_1$$

**Inserção de Li⁺**

$$A_2 = i_2$$

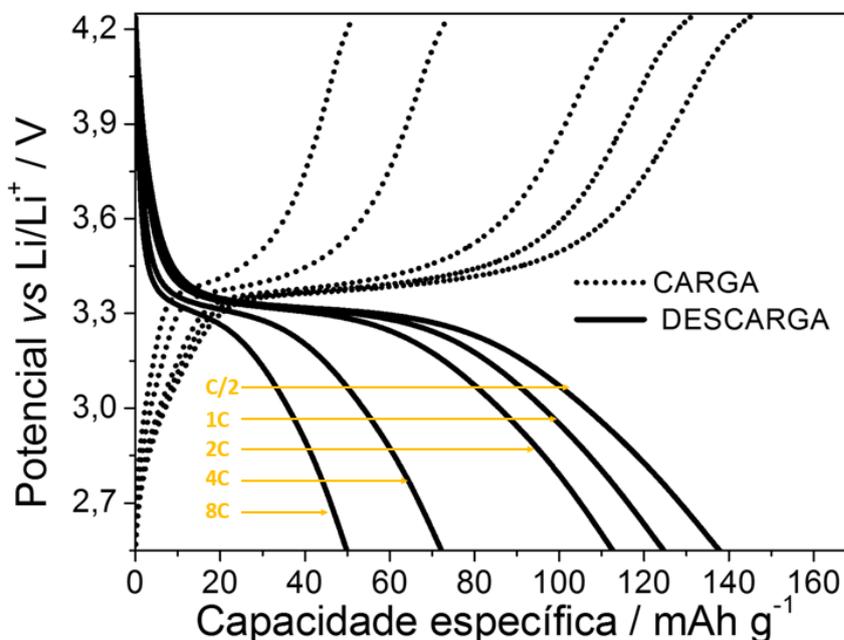


As curvas de C/D obtidas para o eletrodo baseado na nano-LFP demonstraram um perfil característico de um comportamento predominantemente faradáico.⁹ Whittingham e colaboradores (2018)¹⁰ descrevem a curva em termos de três processos de delitiação (I- II, II-III e III-IV) e três processos de litiação (IV-V, V-VI e VI-VII). No processo de I a II ocorre um aumento abrupto na voltagem da célula, seguido de um platô (II-III) atribuído à extração de Li⁺, no qual a fase de fosfato de ferro litiado se transforma em fosfato de ferro. Na última etapa do processo de carga, III-IV ocorre uma subida íngreme de potencial. Durante a descarga, o processo de litiação ocorre por etapas semelhantes, teoricamente simétricos aos processos III-IV, II-III e I-II. Um potencial mais baixo é observado para o processo V-VI comparado ao II-III.

A diferença de potencial entre os platôs de carga e descarga é denominada histerese. Essa histerese, como exposta por Cao e colaboradores (2016),¹¹ sempre é observada em materiais de eletrodo e podem ser explicadas a partir de duas abordagens: (i) o potencial de carga é mais alto do que o de descarga como consequência da resistência interna dos materiais de eletrodo que ocasiona a polarização e leva o potencial de descarga abaixo do V_{OC} ; (ii) durante a carga existe a retirada de elétrons dos orbitais d do metal e desinserção de íons lítio da estrutura de LiFePO_4 , gerando FePO_4 . Enquanto que, durante a descarga ocorrerá a inserção de elétrons nos orbitais d do Fe^{3+} acompanhado da inserção de Li^+ nos interstícios da estrutura de FePO_4 , gerando LiFePO_4 . Dessa maneira, os dois processos irão gerar mudanças energéticas diferentes na região de transição de fase. Assim, a energia de carga é superior à energia de descarga, posto que elétrons e íons devam ser promovidos de estados de energias inferiores. Em consequência, um sobrepotencial ocorre no processo de carga que será observado na descarga como a queda ôhmica, devido à variação de resistência interna total (eletrólito, eletrodo, conectores, etc).¹¹

Na tentativa de entender melhor as respostas eletroquímicas do fosfato de ferro e lítio, foram realizados testes de carga e descarga galvanostáticas em diferentes taxas-C, C/2, 1C, 2C, 4C e 8C. As curvas são apresentadas na **Figura 5.4**.

Figura 5.4 - Curvas de carga e descarga galvanostáticas para o nano-LFP em diferentes taxas-C, C/2, 1C, 2C, 4C e 8C em meia célula de Li metálico



Para todas as curvas de carga/descarga galvanostáticas, observa-se o perfil característico para o material, discutido anteriormente. As taxas-C variaram de C/2 (85 mA g⁻¹) a 8C (1300 mA g⁻¹). A LFP foi capaz de fornecer 138,3 mA h g⁻¹ na menor taxa (C/2), sendo 81,3% de seu valor teórico (170 mAh g⁻¹). Com o aumento da densidade de corrente, o material forneceu: 125,1 (1C), 113,1 (2C), 72,5 (4C) e 50,1 mAh g⁻¹ (8C). Esses valores podem ser comparados com os obtidos para outras olivinas, apresentadas na literatura, **Tabela 5.1**. As capacidades específicas são superiores a olivinas sintetizadas pelo método de redução carbotérmica¹² e de compósitos de LFP e óxido de grafeno, apresentados na literatura.¹³ Apesar dos esforços, as olivinas mostraram o comportamento bastante similar ao material sintetizado anteriormente pelo grupo,¹ no qual as capacidades foram de 140,4 e 114,9 mAh g⁻¹ nas taxas de C/2 e 2C, respectivamente.

Tabela 5.1- Comparação dos valores de capacidade específica da olivina obtida pelo método solvotermal com demais materiais apresentados na literatura

Material	Capacidade específica / mA h g⁻¹ (taxa-C)	Ref
LiFePO ₄	130 (C/2); 118(1C);98 (2C)	[12]
LiFePO ₄ +2%GO	64(1C); 29(2C)	[13]
LiFePO ₄ + 4%GO	102 (1C); 60 (2C)	
LiFePO ₄	152 (C/2); 131 (1C); 122 (2C); 97 (5C)	[14]
LiFePO ₄	148 (C/2); 142 (1C); 132 (2C); 115 (5C)	[15]
LiFePO ₄	140 (C/2); 130 (1C); 115 (2C)	[1]
LiFePO ₄	138 (C/2); 125 (1C); 113 (2C); 72 (4C); 50 (8C)	Esse trabalho

Como já destacado, nano-LFP foi capaz de fornecer um desempenho coerente aos previamente reportados na literatura, em meia-célula de lítio. Dessa forma, essa olivina tem as características necessárias para ser aplicada como eletrodo positivo em supercapacitores híbridos, empregando líquido iônico como eletrólito. Portanto, na próxima seção o nano-LFP será empregado como eletrodo de supercapacitores híbridos tipo bateria, construído com MESO como eletrodo negativo e o eletrólito LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI.

5.1.3. Montagem e caracterização dos supercapacitores híbridos LiFePO₄//MESO

O supercapacitor híbrido nano-LFP| LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI |MESO, foi testado na forma de células completas nas janelas de potencial de 1,8 e 2,1 V. Os testes galvanostáticos foram feitos sob a aplicação de uma determinada corrente elétrica constante (densidade de corrente de 25, 50, 100, 200 e 400 mA g⁻¹). Da mesma maneira que nas células anteriores, o supercapacitor híbrido será comparado com o supercapacitor simétrico de dupla camada, MESO|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO, caracterizado nas mesmas condições.

As curvas galvanostáticas para o híbrido nano-LFP|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO, na densidade de 25 mA g⁻¹ e janelas de 1,8 e 2,1 V, são apresentadas na **Figura 5.5** (as curvas para as demais correntes estão dispostas no **APÊNDICE J**). Os parâmetros calculados para as medidas a 25 e 400 mA g⁻¹ para as células híbridas, assim como para o sistema simétrico adotado com referência MESO|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO são mostrados na **Tabela 5.2** (os demais dados estão dispostos no **APÊNDICE J**).

Figura 5.5 - Curvas de carga e descarga galvanostáticas para o dispositivo nano-LFP | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO, para duas janelas eletroquímicas (a) 1,8 e (b) 2,1 V. Ragone para os sistemas (c) nano-LFP | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO e MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO para duas janelas eletroquímicas, 1,8 e 2,1 V a 25 mA g⁻¹ e (d) comparação dos melhores sistemas com referência da literatura (* [1]). para duas janelas eletroquímicas, 1,8 e 2,1 V

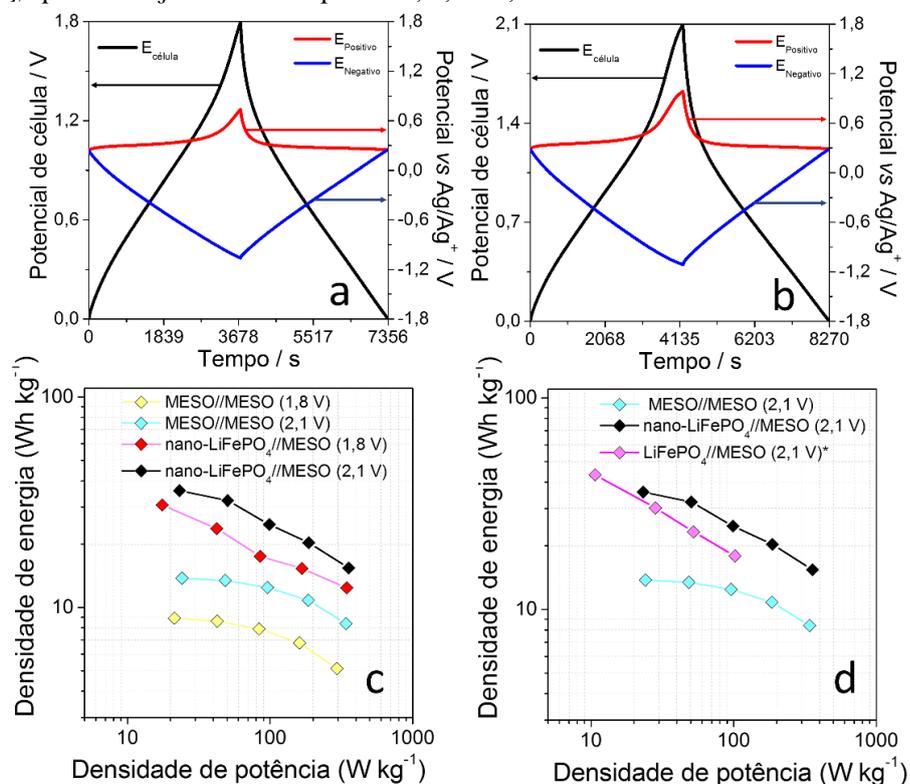


Tabela 5.2 - Parâmetros de célula calculados a partir dos dados galvanostáticos para MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO e nano-LFP | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO para duas janelas eletroquímicas, 1,8 e 2,1 V

CÉLULA	Potencial	Densidade de corrente /		C ₊ / F g ⁻¹	C ₋ / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	ε / %
		mA g ⁻¹							
MESO// MESO	1,8 V	25		73,3	88,7	20,1	8,9	21,2	87,5
		400		44,9	73,9	14,0	5,1	294,0	97,9
	2,1 V	25		85,2	107,1	22,8	13,7	24,0	84,9
		400		50,4	91,8	16,4	8,3	341,2	97,6
nano-LFP// MESO ₄	1,8 V	25		375,5	138,4	43,6	30,7	17,5	97,3
		400		79,4	80,1	20,5	12,4	344,5	99,1
	2,1 V	25		353,6	144,3	58,9	35,9	23,2	96,2
		400		79,4	74,8	26,6	15,4	356,6	99,3

Para ambos os potenciais de célula, **Figuras 5.5(a,b)**, as curvas para os eletrodos positivo e negativo mostram comportamentos de sistemas com armazenamento faradáico e capacitivo,

respectivamente. A contribuição do LFP no processo de carga do dispositivo se dá a partir dos processos de oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} e consequente, extração de íons Li^+ e no processo de descarga, ocorre o processo inverso. Essa contribuição faradáica fica clara nas curvas de carga e descarga pelos dois platôs observados, um na carga e outro na descarga. Já, a contribuição capacitiva do MESO é confirmada pelo perfil triangular da curva, como já discutida em outros momentos.

Os parâmetros obtidos para a célula a 1,8 V podem ser comparados com o sistema simétrico, nas mesmas condições. A célula simétrica, MESO//MESO foi capaz de fornecer valores de capacidade de célula de 14,0-20,1 F g^{-1} e uma densidade de energia com valores de 5,1-8,9 W h kg^{-1} . A troca do eletrodo positivo pelas partículas nanoestruturadas de LFP acarretou um aumento considerável nos mesmos parâmetros, chegando a 20,5-43,6 F g^{-1} e 12,4-30,7 W h kg^{-1} . Isso mostra que para a capacitância de célula houve um aumento de 116% (na corrente de 25 mA g^{-1}), já para a densidade energia houve um aumento ainda mais destacável, de 245% (25 mA g^{-1}).

O aumento nos valores dos parâmetros de célula para o sistema híbrido comparado ao sistema simétrico não decorre somente da contribuição faradáica do eletrodo positivo, (73,3 F g^{-1} MESO//MESO e 375,5 F g^{-1} LFP//MESO, 25 mA g^{-1}) mas também do aumento da capacitância do eletrodo negativo com a troca do material do eletrodo positivo. Como já discutido para o sistema híbrido baseado em LiMn_2O_4 (e os materiais dopados) e como observado também por Ortega, *et al.* (2018),¹ o eletrodo capacitivo fornece maior capacitância nos sistemas nos quais o outro eletrodo exija maior desempenho dele.

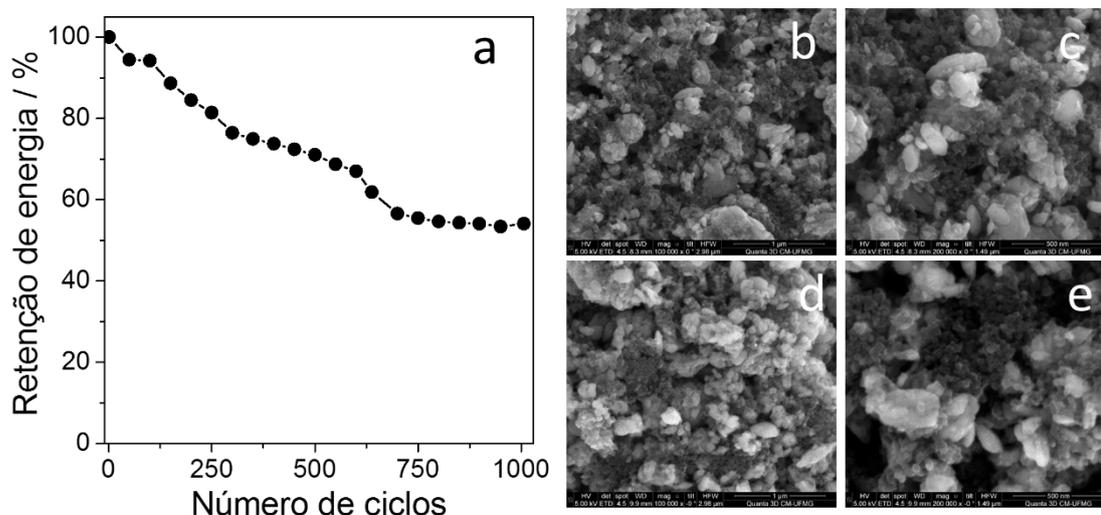
A janela de 2,1 V permite uma comparação direta do dispositivo baseado no nano-LFP com o sistema já publicado pelo grupo.¹ Nessas condições, a polarização do eletrodo de LFP é mais evidente que na janela de 1,8V. Ao comparar os sistemas em diferentes janelas, **Figura 5.5(c)**, nota-se um aumento de energia para o híbrido na janela de 2,1 V, como já esperado, uma vez que a densidade de energia é dependente direta da janela do dispositivo. O dispositivo híbrido é capaz de atingir valores de densidade de energia de 15,4-35,9 W h kg^{-1} nos intervalos de potência de 23,2-356,6 W kg^{-1} , valores superiores ao mesmo sistema com janela de 1,8 V (12,4-30,7 W h kg^{-1} e 17,5-344,5 W kg^{-1}). O sistema híbrido também pode ser comparado ao sistema MESO//MESO na janela de 2,1 V, tendo um aumento de 162 % (13,7 W h kg^{-1} – MESO//MESO e 35,9 W h kg^{-1} - nano-LFP//MESO). Isso mostra que apesar da polarização pronunciada no eletrodo positivo, como esperado, na janela de 2,1 V o dispositivo é capaz de fornecer valores de energia superiores ao encontrados na janela de 1,8 V.

Outro parâmetro importante para avaliar o efeito da polarização no desempenho do dispositivo é a eficiência coulômbica. Para os sistemas avaliados à janela de 1,8 V as ϵ variaram de 97,3-99,1 % (25-400 mA g⁻¹), enquanto para a janela de 2,1 V esses valores variaram de 96,2-99,3 %. Apesar da queda da eficiência em densidades inferiores, devido às reações paralelas, esses valores estão dentro dos aceitáveis para supercapacitores, como explorado na literatura.¹⁶ Dessa maneira, para o nano-LFP//MESO a janela de 2,1 V foi tomada como melhor condição para o supercapacitor híbrido, que por sua vez, foi comparado ao sistema previamente publicado pelo grupo, na **Figura 5.5(d)**. Além disso, as eficiências energéticas do dispositivo baseado no nano-LFP são comparáveis ao sistema capacitivo (MESO//MESO) em ambas as janelas, sendo superior em algumas densidades de corrente.

Os sistemas aqui desenvolvidos, baseados em LFP nanométrico fornecem maior densidade de energia (35,9 -24,8 W h kg⁻¹) ao ser comparado com o trabalho previamente publicado (30,2-17,9 W h kg⁻¹) nas mesmas densidades de corrente (25-100 mA g⁻¹). Essa melhoria nas propriedades do dispositivo final está intrinsecamente relacionada ao desempenho do eletrodo positivo. No supercapacitor híbrido nano-LFP//MESO o eletrodo positivo fornece 353,6, 275,9 e 159,9 F g⁻¹ que correspondem a 104, 87,3 e 55,1 mAh g⁻¹, sendo 75,3, 69,8 e 48,7 % de seu desempenho nas meias células de Li. Enquanto que para os sistemas de LFP//MESO¹ o mesmo eletrodo possui capacitâncias de 307,3, 213,8 e 132,7 F g⁻¹, com 90,5, 73,5 e 51 mAh g⁻¹ que se referem a 64,4, 56,6 e 44,4 % do seu desempenho nas meias células de Li.

Por fim, o supercapacitor híbrido que foi confeccionado utilizando a olivina, nano-LFP, como eletrodo positivo foi testado em função da ciclagem, **Figura 5.6(a)**.

Figura 5.6- (a) Ciclos de carga e descarga para nano-LFP|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO a 400 mA g⁻¹. Microscopia do eletrodo positivo (b,c) antes da ciclagem (c,d) depois da ciclagem



Na ciclagem, a célula exibiu uma retenção de energia de 71% após 500 ciclos e 54% após 1000 (400 mA g⁻¹). A comparação desses dados de ciclagem com a literatura fica restrita ao trabalho previamente publicado pelo grupo, devido à semelhança do meio de líquido iônico. No sistema apresentado por Ortega *et al.*, (2018)¹, as partículas submicrométricas permitiram que a célula apresentasse de 78 e 68% de retenção da energia após 500 e 1000 ciclos, respectivamente (a 25 mA g⁻¹).

Primeiramente, essa queda no desempenho de materiais de inserção em função do aumento da densidade de corrente foi observada para outros sistemas, reportados na literatura em eletrólito orgânico¹⁷ e também visto para os híbridos baseados em LiMn₂O₄//MESO. Vale ressaltar nesse momento que, apesar da melhora do desempenho eletroquímico dos dispositivos está relacionado a utilização das partículas nanométricas (aumento da área superficial provocado pela diminuição do tamanho de partícula das olivinas) devido as metodologias de síntese aplicadas, a diminuição do tamanho de partícula também pode prejudicar certos pontos do dispositivo, como por exemplo, a ciclagem. Isso ocorre devido ao aumento na área superficial que também pode facilitar reações paralelas, que por sua vez, resultam na degradação do material de eletrodo com maior facilidade.¹⁷ Esse pode ser o fato principal associado à queda no desempenho na ciclagem das nanopartículas de LFP, comparado à partículas de maior tamanho.

As imagens de MEV apresentadas na **Figura 4.39(b,c)** mostram respectivamente, o eletrodo positivo antes e depois dos 1000 ciclos e, nenhuma variação significativa pôde ser observado nas imagens .

Todo o exposto nas discussões acima mostra que a aplicação de LFP nanoestruturado e recoberto com uma camada de carbono leva a um melhor desempenho dessas partículas em meio de líquido iônico. O efeito do tamanho de partículas no desempenho eletroquímico foi relatado para meia-células baseadas em lítio metálico (usado como contra eletrodo e eletrodo de referência) e eletrólito convencional (sal de lítio em EC/PC), mas não avaliado em dispositivos híbridos a base de líquido iônico.¹⁸ Nesse trabalho de Ferrari *et al.* (2010), as partículas micrométricas de LiFePO_4 foram reduzidas para algumas centenas de nanômetros (partículas submicrométricas) por moagem.¹⁸ No trabalho de Ortega e colaboradores, o processo por micro-ondas levou a síntese direta de partículas submicrométricas sem a necessidade de moagem.¹ No entanto, como já discutido, com a aplicação desse material em supercapacitores híbridos, verificou-se uma *rate capability* e valores de parâmetros de célula ciclagem inferiores ao dispositivo baseado no nano-LFP aqui sintetizado. Isso reforça o efeito do tamanho das partículas e demonstra que a substituição das partículas submicrométricas pelas nanométricas se faz necessária a fim de extrair melhores condições de funcionamento do dispositivo.

Entretanto, o efeito de polarização do LFP nanoestruturado observado no dispositivo operando a 2,1 V pode ser prejudicial ao seu desempenho a longo prazo. Sendo assim, a adição de um material com propriedades capacitivas e que funcione no intervalo de polarização do eletrodo positivo, permitiria a melhora do dispositivo, ao contribuir com valores de capacitância na região de potencial na qual o nano-LFP não apresenta contribuição. Com isso, assim como já apresentado para os sistemas híbridos de LiMn_2O_4 , a estratégia de formação de misturas mecânicas de material de inserção (LFP)/material capacitivo(MESO) foi aplicada nas quantidades de LFP + 20% MESO , LFP + 40% MESO , LFP + 60% MESO e LFP + 80% MESO e os resultados são no **APÊNDICE K**. Para simplificação, o nano-LFP passou a ser denominado simplesmente de LFP. Apesar da contribuição positiva da adição de MESO no eletrodo positivo (mistura mecânica), verificou-se que ela não é tão intensa e mais efetiva somente em um determinado intervalo de densidade de corrente. Dessa forma, buscou-se uma outra estratégia para aumentar a densidade de energia dos dispositivos: dopagem da olivina.

A dopagem com : In ¹⁹ Na, Nb, Al, K, Nd, Cu, Y, Mn, Mg, Bi, Co, Pt, Pd, Ni, Zn, Mo, Cr, entre outros,²⁰ é uma estratégia frequentemente utilizada para melhorar o desempenho das olivinas de ferro. Aqui, optou-se pela substituição de átomos de ferro na estrutura da olivina por manganês. Essa dopagem foi escolhida, entre outros motivos, por resultados apresentados por Nakamura *et al.* (2007)²¹ ao estudar o comportamento de meia-células com Li metálico

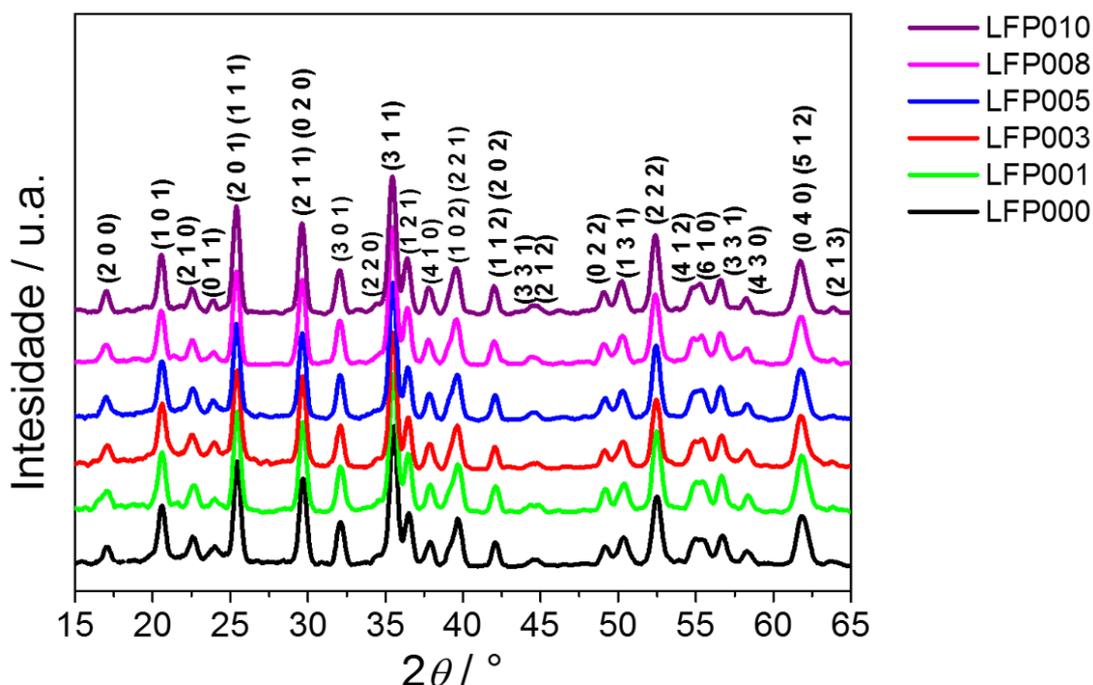
(como contra-eletrodo e eletrodo de referênciã) em eletrólito orgânico. Esses pesquisadores mostraram que a substituição de ferro por manganês na estrutura permite uma melhora na condutividade iônica e eletrônica do sistema, ao provocar um aumento no coeficiente difusional de lítio na olivina através de um alargamento nos caminhos unidimensionais da difusão do cátion.²¹ Dessa maneira, o efeito dessa dopagem foi tratado nas próximas seções.

5.2. Fosfato de ferro e lítio dopado com manganês, $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$: Síntese e aplicação e supercapacitores híbridos

5.2.1. Síntese de $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

As olivinas de ferro litiado foram obtidas pelo processo solvotermal em solvente binário (glicerol/água, 1:1, v/v). As dopagens do $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ foram realizadas com: $x = 0,00$ (LFP000), 0,01 (LFP001), 0,03 (LFP003), 0,05 (LFP005), 0,08 (LFP008) e 0,10 (LFP010) (LMFP). Em um primeiro momento, as estruturas dos materiais foram analisadas por difratometria de raios X, **Figura 5.7**.

Figura 5.7 - Difratomogramas de raios X para $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0,00, 0,01, 0,03, 0,05, 0,08, 0,10$)

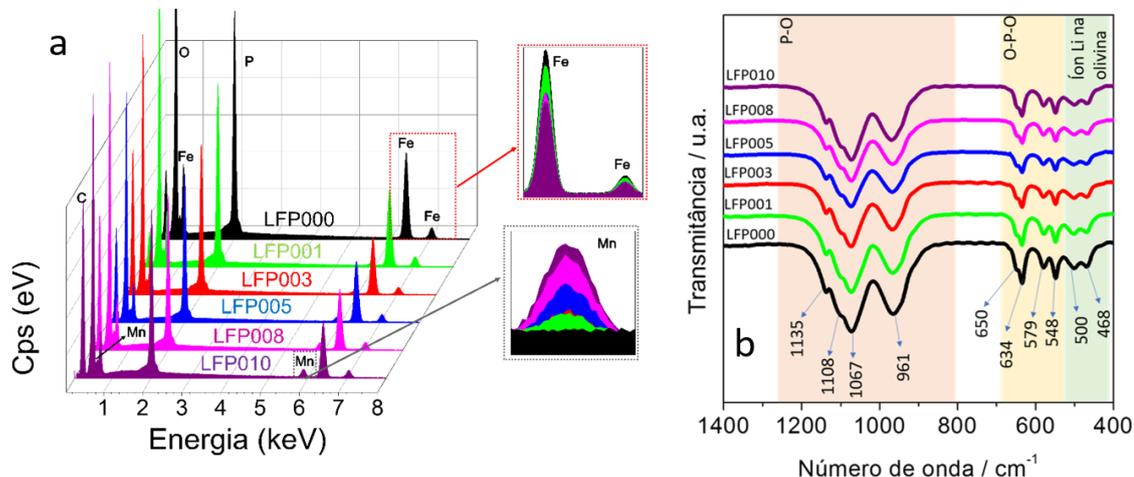


Todos os materiais sintetizados exibiram picos nos difratogramas que podem ser indexados às fichas da olivina de estrutura ortorrômbica do grupo espacial $Pnma$ (JCPDS 83-

2092), sem a presença de impurezas detectáveis. Os índices ($h k l$) correspondentes a cada um dos picos também estão indexados, o que mostra que não houve formação de fases secundárias ou ocupação dos sítios Li pelo metal. Nota-se também, o deslocamento dos picos de difração para menores ângulos a partir da substituição parcial dos átomos de ferro por manganês. Esse efeito relaciona-se ao fato de que a posição dos picos de difração depende do raio do cátion na estrutura cristalina. Assim, deslocamentos para menores valores de 2θ representam um aumento nos parâmetros da célula unitária e seguem a ordem crescente de raio iônico do $\text{Fe}^{2+} = 0,78 \text{ \AA}$ para o $\text{Mn}^{2+} = 0,83 \text{ \AA}$ (raios referentes a uma coordenação octaédrica do tipo ML_6).^{22,23} Embora a diferença nos raios catiônicos seja pequena, ela é suficiente, entre outros fatores, para provocar variação significativa na energia de ligação no retículo cristalino e causar as variações observadas nos difratogramas.²⁴

Para compreender melhor a composição química das partículas de olivina sintetizadas, os testes de EDS foram aplicados. O espectro de EDS, para todas as amostras, são mostrados na **Figura 5.8(a)**.

Figura 5.8 - (a) Espectros de EDS e (b) espectros no infravermelho para $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0,00, 0,01, 0,03, 0,05, 0,08, 0,10$)



O espectro de EDS para todas as olivinas consistiram em sinais de Fe, O, P e C, condizentes com a estrutura do LFP. Já para os $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x \geq 0,01$), sinais de Mn são observados. O aumento da concentração do dopante leva a um aumento nos sinais de Mn e uma diminuição dos sinais de Fe, como mostrado nas ampliações da **Figura 5.8(a)**.

O ambiente químico dos cátions da estrutura das olivinas dopadas pode ser avaliado pela técnica de espectroscopia no infravermelho. Os espectros obtidos para os $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0,00, 0,01, 0,03, 0,05, 0,08, 0,10$) são apresentados na **Figura 5.8(b)**.

De acordo com a literatura, ²⁵ o espectro de infravermelho para a olivina pode ser dividido em distintas regiões. As bandas largas entre 961 e 1067 com ombro em 1135 cm^{-1} são referentes ao estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente, da ligação P-O. Já, as bandas das deformações angulares da ligação O-P-O são vistas em quatro desdobramentos em 548, 579, 634 e 650 cm^{-1} . As bandas em baixos comprimentos de onda, 468 e 500 cm^{-1} , são respostas ao ambiente local do lítio na estrutura. ²⁶ Todas as bandas apresentadas acima foram observadas para a LFP000 e para os materiais dopados com manganês, estando de acordo com os reportados na literatura, indicando que a estrutura de olivina obtida aqui é condizente com a estrutura esperada. A combinação dos dados de difratometria e de infravermelho mostram que a substituição dos átomos de ferro por manganês na estrutura da olivina ocorreu de maneira satisfatória, uma vez que, nenhum pico ou banda, foi detectado para possíveis impurezas.

Também é possível notar que, a dopagem faz com que as bandas no espectro de infravermelho se tornem mais estreitas. Esse fato indica um aumento no tempo de vida do fóton, mostrando que a dopagem com manganês diminui o número de defeitos estruturais que ocasionalmente quebram a periodicidade interna dos sítios da rede cristalina da olivina, ²⁷ sendo um indício positivo para as dopagens realizadas. O **APÊNDICE L** apresenta os comprimentos de onda das respectivas bandas para todos os materiais sintetizados.

Ao analisar os valores de comprimento de onda para as diferentes bandas no infravermelho, constata-se que juntamente ao aumento da substituição de ferro por manganês nas estruturas da olivina, ocorre um deslocamento sutil de algumas das bandas para maiores comprimentos de onda. Observa-se que na maioria das bandas, esse deslocamento aumenta para maiores números de onda para $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0,00 \leq x \leq 0,05$). Já para concentrações maiores, $x=0,08$ e $x=0,10$, os valores de comprimento de onda tornam a diminuir. Isso é um indício de que até a LFP005, ocorre um aumento na estabilidade da estrutura cristalina na olivina. ²⁸

As porcentagens de carbono encontrado nas amostras foram estudadas pela técnica de TGA (análise termogravimétrica) e outras características dessa camada de carbono foram analisadas pela técnica de espectroscopia Raman. Esses dados se encontram no **APÊNDICE L**. Em resumo, as porcentagens de carbono encontrado por amostra foi de 2,53% (LFP000), 2,63% (LFP001), 2,44% (LFP003), 2,57% (LFP005), 3,91% (LFP008) e 3,92% (LFP010). Esses valores são comparáveis aos obtidos por Liu *et al.* (2017)²⁹ que realizaram a síntese de LFP em autoclave a 180°C por 6h, seguida da calcinação em atmosfera de H_2 /argônio por 2h, em meio de LiOH, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ em 60% de etilenoglicol e obtiveram 2,87% de C.

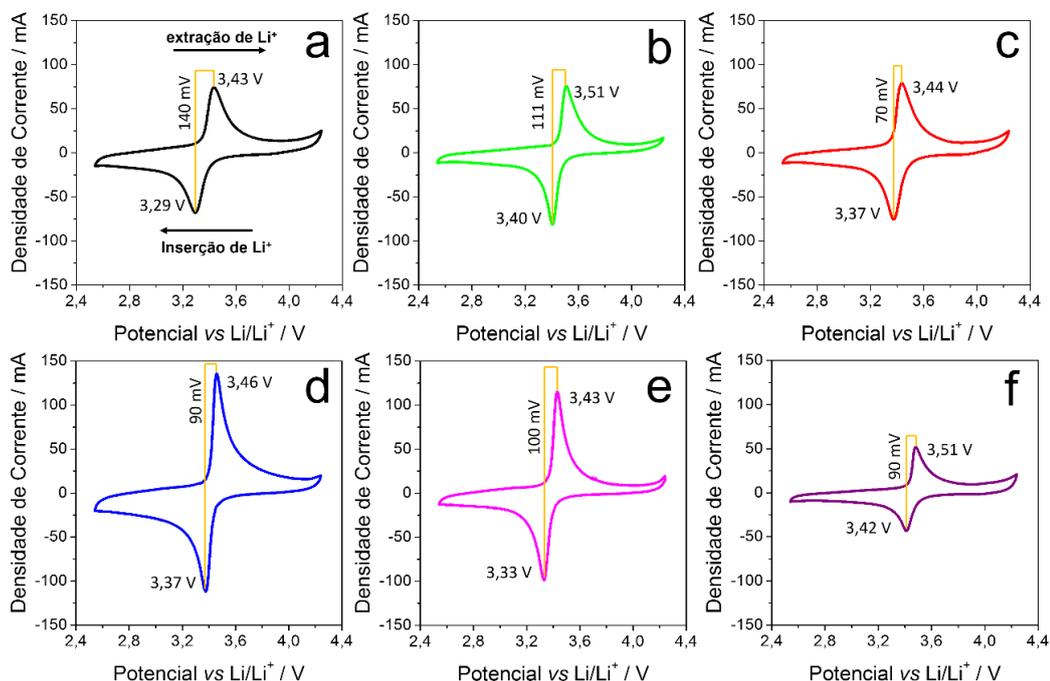
A difração de raios X das olivinas sintetizadas mostrou que a substituição do Fe^{2+} por Mn^{2+} na estrutura ocorreu sem a formação de fases indesejadas. Por sua vez, as caracterizações espectroscópicas confirmaram a fase pura das olivinas, e trouxeram indícios de uma sutil melhora estrutural das olivinas dopadas, ao ser comparada com a LiFePO_4 e, as porcentagens de revestimento de carbono nas amostras foram determinadas como sendo 2,5-3,9% . Todas essas informações mostraram que os materiais sintetizados possuem características promissoras para aplicação em dispositivos eletroquímicos. Assim, foi realizada uma primeira caracterização em células de três eletrodos, utilizando Li metálico como contra-eletródo e eletródo de referência e o LiPF_6 (1 M) dissolvido em carbonato de etileno / carbonato de dimetileno (EC / DMC; 1: 1 v/v) como eletrólito, para então aplicar essas olivinas como material ativo de SCH-Li com eletrólito a base de líquido iônico. As caracterizações eletroquímicas em meia célula de lítio são mostradas na próxima seção.

5.2.2. Caracterização eletroquímica em célula padrão de lítio

O efeito da substituição do Fe^{2+} por Mn^{2+} nas estruturas das olivinas foi avaliado por voltametria cíclica, nos intervalos de 2,55-4,45 V vs Li/Li^+ , $0,1 \text{ mV s}^{-1}$. Os voltamogramas são apresentados na **Figura 5.9**.

Nos voltamogramas há um par de picos redox, sendo um $\sim 3,46 \text{ V}$ e outro em $\sim 3,36 \text{ V}$ vs Li. Esses processos, como já discutidos anteriormente, se referem à oxidação dos átomos de ferro e, conseqüente extração de íons Li^+ da estrutura da olivina e redução dos íons de ferro para Fe^{2+} e inserção de íons Li^+ . Os picos associados aos processos de oxirredução do manganês não foram observados em nenhuma das concentrações de dopante, possivelmente devido à baixa concentração do manganês. Huynh *et al.* (2019) observaram pequenos picos em 3,8 e 4,0V, referentes ao processo de redução e oxidação do manganês, respectivamente, na estrutura da olivina $\text{LiMn}_{0,10}\text{Fe}_{0,90}\text{PO}_4$. Porém, os picos foram vistos a menores velocidades de $0,02\text{-}0,06 \text{ mV s}^{-1}$. Os picos passam a ser pouco visíveis para densidades maiores de $0,08\text{-}0,12 \text{ mV s}^{-1}$.³⁰

Figura 5.9- Curvas voltamétricas a $0,10 \text{ mV s}^{-1}$ para (a) LFP000, (b) LFP001, (c) LFP003, (d) LFP005, (e) LFP008 e (f) LFP010

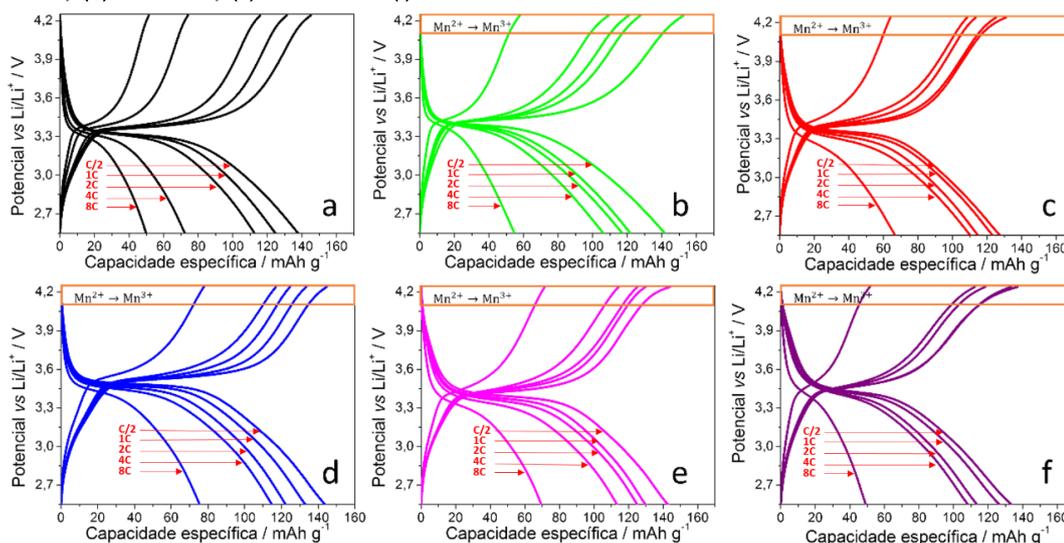


Os valores de ΔE ($\Delta\varphi_p = \varphi_{pa} - \varphi_{pc}$) também são capazes de fornecer dados relacionados a reversibilidade dos processos eletroquímicos ao trazer consigo a interferência de polarização nos eletrodos.³¹ Nota-se que para todos os materiais dopados com Mn, o valor de ΔE (70-111 mV) é inferior ao associado a LFP000 (140 mV), indicando melhor cinética de reação. Isso indica que a dopagem com Mn pode melhorar a condutividade do LFP e facilitar os processos de oxirredução do Fe e consequente extração/inserção de Li^+ , como visto também na literatura.³¹ Os valores de ΔE também são inferiores a valores reportados na literatura, como LFP dopados com Na (162 mV) e V (138 mV) e com dopagem de Na- V (163 mV),³² além da olivina não dopada LFP (190 mV).³³

A amostra LFP005 apresentou a maior densidade de corrente de pico, bom como pico estreito, associado a um ΔE baixo de 90 mV, o que pode indicar que esse material apresenta a melhor reversibilidade de reação entre os demais materiais sintetizados.³²

Com o objetivo de determinar o efeito da dopagem na capacidade específica dos materiais, a técnica de carga/descarga galvanostática foi aplicada em diferentes taxas-C, de C/2 à 8C. Esses testes foram aplicados nos intervalos de potencial de 2,55-4,55 V vs Li e as curvas são apresentadas na **Figura 5.10**.

Figura 5.10- Curvas galvanostáticas de carga e descarga em diferentes taxas C para **(a)** LFP000, **(b)** LFP001, **(c)** LFP003, **(d)** LFP005, **(e)** LFP008 e **(f)** LFP010



As curvas para os materiais dopados exibiram o mesmo perfil do material sem dopante. Com a excessão do aparecimento sutil dos processos de oxirredução do manganês nos intervalos de 3,9-4,25 V vs Li, para o processo de carga e entre 4,25-3,5 V na descarga, apesar de polarizado. Isso demonstra que além da contribuição dos processos envolvendo os átomos de ferro na estrutura, existe a contribuição do manganês para a capacidade específica do sistema. Os valores de capacidade específica foram calculados para todos os materiais e são apresentados na **Tabela 5.3**

Tabela 5.3 - Valores de capacidade específica das olivinas LFP000, LFP001, LFP003, LFP005, LFP008 e LFP010

		Material e capacidade específica / mAhg ⁻¹					
		LFP000	LFP001	LFP003	LFP005	LFP008	LFP010
Taxa-C	0,5C	138,3	142,3	128,1	144,4	143,5	134,3
	1C	125,1	121,7	123,7	133,5	130,2	127,2
	2C	113,1	117,7	115,2	122,8	125,5	114,1
	4C	72,5	106,7	110,8	115,2	113,8	108,8
	8C	50,1	55,0	67,1	75,7	69,8	49,4

Para a menor taxa-C (C/2) os valores de capacidade específica de descarga, para as olivinas, não tiveram um comportamento linear em função da substituição progressiva de ferro por manganês nas estruturas cristalinas. As capacidades para as olivinas LFP001 (142,3 mAh g⁻¹), LFP005 (144,4 mAh g⁻¹) e LFP008 (143,5 mAh g⁻¹) tiveram uma pequena (~5%) melhora ao ser comparada com o LFP000 (138,3 mAh g⁻¹). Entretanto, o grande benefício da dopagem está no aperfeiçoamento da *rate capability*. Enquanto a LFP000 é capaz de fornecer 36,2% de

sua capacidade a 8C (50,1 mAh g⁻¹) comparado a sua capacidade na mais baixa taxa-C (C/2)(138,3 mAh g⁻¹). Essas retenções aumentam para LFP001 (38,6%), LFP003 (52,4%) e LFP005 (52,4%), tornando a cair (embora ainda maiores que para o sistema não dopado) para dopagens mais altas, LFP008 (48,6%) e LFP010 (36,8%). Isso corrobora com os resultados obtidos nos testes de voltametria cíclica e confirma que o LFP005 é o material sintetizado de melhor desempenho eletroquímico. Sendo assim, a **Tabela 5.4** apresenta os valores de capacidade específica para alguns materiais obtidos na literatura, LiM_xFe_{1-x}PO₄ (M = metal de transição), para comparação com o LFP005. Deve-se ressaltar que esses dados foram obtidos em meia-célula empregando lítio metálico como contra-eletródo e eletródo de referência.

Tabela 5.4 – Comparação dos valores de capacidade específica do LFP005 com outros materiais publicados

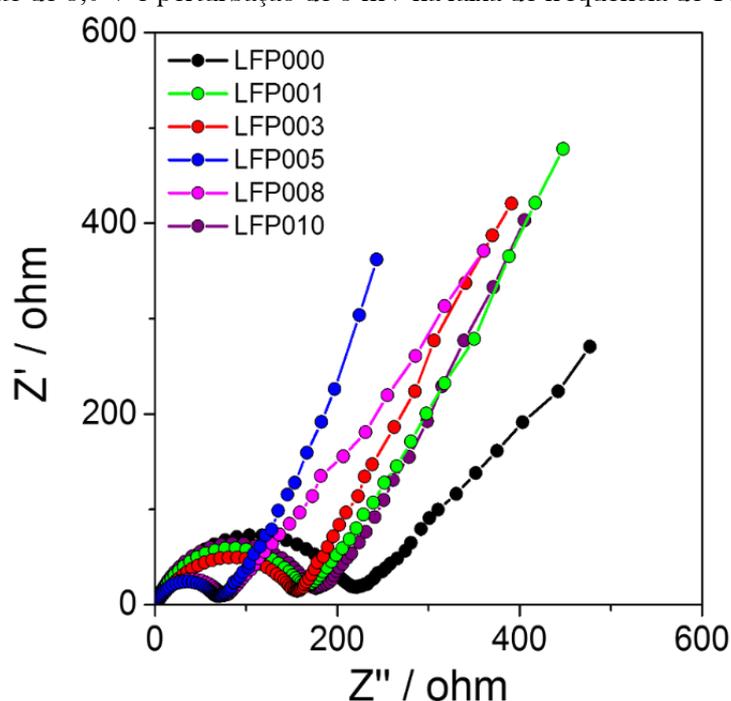
Material	Capacidade específica / mA h g ⁻¹ (taxa-C)	Ref
LiMn _{0,97} Fe _{0,03} PO ₄	126 (C/2); 111 (1C); 94 (2C); 71 (5C)	[34]
LiMn _{0,10} Fe _{0,90} PO ₄	139 (C/2); 130 (1C); 115 (2C); 87 (5C)	[30]
LiMn _{0,10} Fe _{0,90} PO ₄	150 (C/2); 139 (1C); 129 (2C); 110 (5C)	[14]
LiMn _{0,20} Fe _{0,80} PO ₄	152 (C/2); 131 (1C); 102 (2C)	[12]
LiNi _{0,01} Fe _{0,99} PO ₄	139 (1C)	[35]
LiNi _{0,02} Fe _{0,98} PO ₄	141 (1C)	
LiNi _{0,03} Fe _{0,97} PO ₄	137 (1C)	
LiNi _{0,04} Fe _{0,96} PO ₄	133 (1C)	
LiNi _{0,01} Mn _{0,04} Fe _{0,95} PO ₄	134 (1C)	[28]
LiNi _{0,02} Mn _{0,03} Fe _{0,95} PO ₄	145 (1C)	
LiNi _{0,03} Mn _{0,02} Fe _{0,95} PO ₄	141 (1C)	
LiNi _{0,04} Mn _{0,01} Fe _{0,95} PO ₄	130 (1C)	
LiFePO ₄	140 (C/2); 130 (1C); 115 (2C)	[1]
LiMn _{0,05} Fe _{0,95} PO ₄	144 (C/2); 133 (1C); 123 (2C); 115 (4C); 76 (8C)	Esse trabalho

Wang *et al.* (2014) ³⁴ apresentaram a síntese de olivinas dopadas com manganês, LiMn_xFe_{1-x}PO₄ (x = 0, 0,01, 0,03, 0,05, 0,07). O material de melhor desempenho foi o LiMn_{0,97}Fe_{0,03}PO₄, fornecendo 126 mAh g⁻¹ na menor densidade de corrente (C/2) e 71 mAh g⁻¹ à 5C. Esses valores são inferiores aos apresentados no presente trabalho, mesmo para a olivina LFP00. Huynh *et al.* (2019) ³⁰ sintetizaram a olivina dopada LiMn_{0,10}Fe_{0,90}PO₄ que mostrou capacidades específicas de 139 mAh g⁻¹ (C/2) e 115 mAh g⁻¹ (2C). Esses valores são menores aos obtidos para a olivina LFP005, mesmo com menor porcentagem de dopante. Por fim, ao comparar os resultados da melhor olivina dopada, LFP005, com o material previamente sintetizado pelo grupo,¹ nota-se que a adição de uma camada de carbono associada a síntese de partículas nanoestruturadas e a dopagem do material permitiram obter olivinas que conseguem

fornecer maiores capacidades específicas, principalmente em maiores taxas C. Por exemplo, a olivina submicrométrica apresentou uma capacidade de 115 mA h g^{-1} a uma taxa de 2C, enquanto que, a mesma capacidade é atingida pelo LFP005 sob o dobro de corrente (4C). As olivinas também podem ser comparadas com outros materiais apresentados na **Tabela 4.15**.

Para avaliar as resistências associadas à cada um dos materiais obtidos, utilizou-se a técnica de EIE a partir de meias células de Li. Os diagramas de Nyquist são apresentados na **Figura 5.11**.

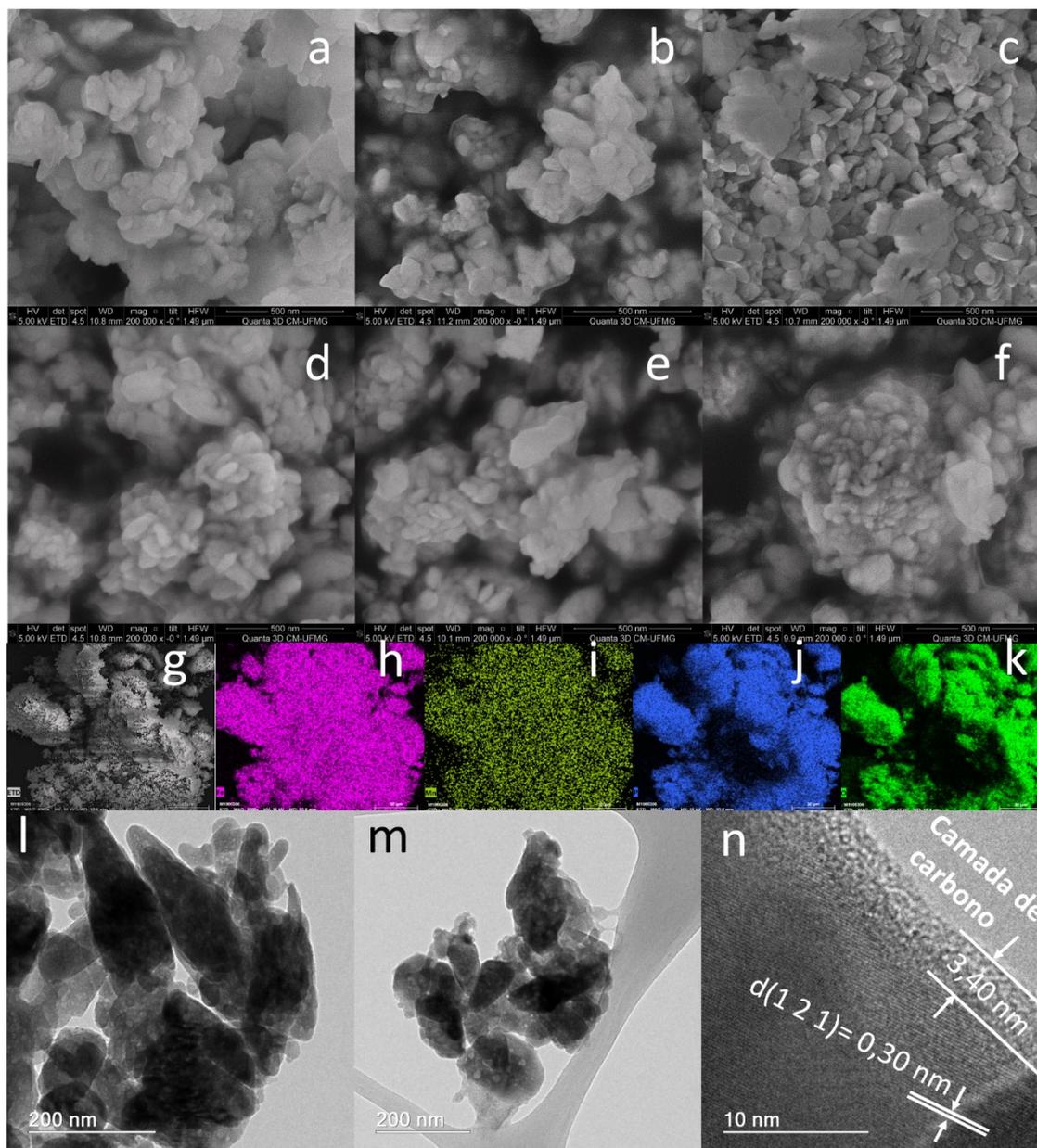
Figura 5.11- Diagrama de Nyquist (para os eletrodos baseados nas olivinas LFP000, LFP001, LFP003, LFP005, LFP008 e LFP010) para célula de três eletrodos obtidos na condição descarregada, mantendo-se potencial constante de 3,0 V e perturbação de 5 mV na faixa de frequência de 100 kHz-0,01 Hz



Todos os materiais apresentaram perfis similares, compostos de um semicírculo em altas-médias frequências. Assim como discutido em outras oportunidades no manuscrito, a diferença entre o segundo ponto de interseção (R_2) e o R_1 fornece a resistência a transferência de carga (R_{ct}).³⁶ Os valores de R_{ct} variaram de maneira decrescente com a dopagem de LFP 000 ($219,7 \Omega$) > LFP001 ($169,10 \Omega$) > LFP003 ($115,03 \Omega$) > LFP005 ($68,5 \Omega$). Entretanto, o aumento da concentração de manganês na estrutura da olivina implicou no aumento da resistência a transferência de carga LFP008 ($77,9 \Omega$) < LFP010 ($175,8 \Omega$). Os resultados apresentados corroboram com as demais caracterizações que mostram que a dopagem das olivinas é benéfica para as propriedades do material em todas as composições apresentadas, obtendo seus melhores resultados para a LFP005.

Por fim, as características estruturais, morfológicas e de composição foram estudadas por microscopia eletrônica. A **Figura 5.12 (a-f)** traz as imagens de MEV para todos $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ estudados.

Figura 5.12- Imagens de MEV para **(a)** LFP000, **(b)** LFP001, **(c)** LFP003, **(d)** LFP005, **(e)** LFP008, **(f)** LFP010; **(g)** imagem de MEV do LFP005 e mapeamento de **(h)** ferro, **(i)** manganês, **(j)** fósforo, **(k)** oxigênio. Imagens de MET para **(l)** LFP000 **(m, n)** LFP005



Todos os materiais sintetizados exibiram partículas nanométricas, com largura entre 50-92 nm, estando de acordo com a metodologia de síntese, como visto em outros trabalhos.^{6,7} Não houve variação na morfologia e no tamanho das partículas com a variação da porcentagem de substituição dos íons de ferro por manganês da estrutura da olivina. Como o LFP005 apresentou o melhor desempenho eletroquímico, a **Figura 5.12 (i)** apresenta o mapeamento EDS

da amostra (o mapeamento das demais amostras está no **APÊNDICE M**) Como esperado, o material revela a distribuição homogênea de Fe, Mn, P e O.

A **Figura 5.12(i)** traz o MET para o LFP000. Como mostrado anteriormente, as partículas de LFP000 apresentaram-se em pequenos aglomerados, com o tamanho das partículas primárias coincidente com os apresentados nas imagens de MEV. A imagem de MET para o LFP005, **Figura 5.12(j)**, mostra partículas com larguras de 82-91 nm e comprimentos de 161-180 nm, confirmando os dados observados no MEV. Ademais, as MET de alta resolução de LFP005 (**Figura 5.12(k)**) expõe espaços interplanares com valores compatíveis com o plano (1 2 1) da olivina ⁷ e um revestimento de carbono de 3,40 nm.

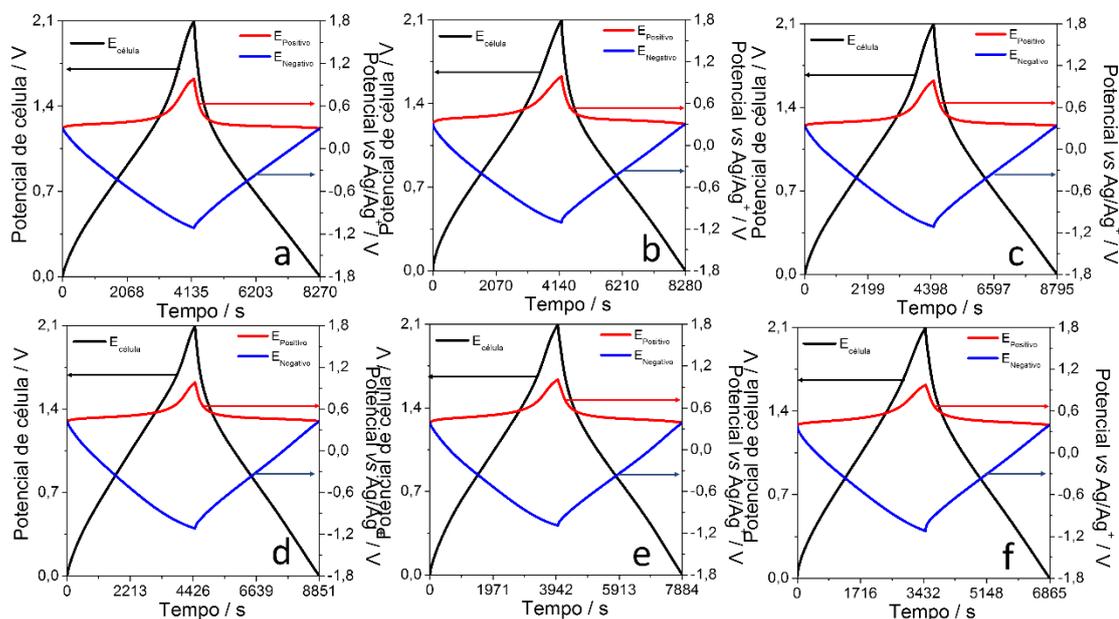
Todas as caracterizações, aqui apresentadas para as olivinas, mostraram que a dopagem com Mn permitiu a obtenção de partículas que mantiveram suas características morfológicas, apresentando estruturas nanoestruturadas. As caracterizações eletroquímicas provaram que as mesmas foram capazes de fornecer um desempenho superior ao encontrado para o LFP000, previamente discutido e aplicado em dispositivos eletroquímicos híbridos. Com isso, os materiais foram testados eletroquimicamente como componente ativo em eletrodo positivo de supercapacitores híbridos, empregando o sistema LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI como eletrólito e o MESO como material ativo do eletrodo negativo. Os resultados obtidos são mostrados na próxima seção.

5.2.3. Montagem e caracterização dos supercapacitores híbridos LiMn_xFe_{1-x}PO₄

Nesta seção, o comportamento eletroquímico e o desempenho das olivinas dopadas com Mn foram investigados a partir de sua aplicação como material ativo em eletrodos positivos de SCH-Li. Essas células híbridas foram construídas com LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI e o MESO foi empregado como eletrodo negativo.

A **Figura 5.13** mostra as curvas galvanostáticas obtidas na menor densidade de corrente testada, 25 mA g⁻¹, para todos os SCHs-LI construídos com as olivinas.

Figura 5.13 – Curvas de C/D galvanostáticas com a aplicação de 25 mA g^{-1} para os sistemas contendo como material ativo no eletrodo positivo (a) LFP000, (b) LFP001, (c) LFP003, (d) LFP005, (e) LFP008 e (f) LFP010



As curvas para a célula, de todos os supercapacitores híbridos, exibiram um perfil similar ao do sistema contendo LFP000, **Figura 5.13(a)**, cuja discussão já foi feita anteriormente. Nas curvas dos eletrodos, mais uma vez, nota-se que a contribuição do MESO no armazenamento de energia do híbrido se dá predominantemente por processos de dupla camada, enquanto que olivinas apresentam processos faradâicos. As curvas para os materiais dopados não mostram a contribuição do manganês, nem mesmo na curva do eletrodo positivo. Isso pode ter ocorrido porque na janela de 2,1V (potencial de célula) o eletrodo positivo não alcançou o potencial esperado para esse processo. Além disso, como visto anteriormente para os testes de meia célula, a contribuição do manganês para a capacitância é pequena, devido sua baixa concentração (de 1-10%).

A fim de discutir o desempenho eletroquímico das células, a **Tabela 5.13** traz os valores dos parâmetros calculados para todas as células na menor densidade de corrente, 25 mA g^{-1} .

Tabela 5.5 - Dados dos parâmetros das células calculados a partir das curvas de C/D galvanostáticas para $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO a 25 mA g⁻¹

$\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$	$C_+ /$ F g^{-1}	Capacidade específica (0,5C) (mA h g ⁻¹) *	$C_- /$ F g^{-1}	$C_{\text{célula}} /$ F g^{-1}	$E /$ Wh g^{-1}
x=0,00	353,6	104,1(0,5C)	144,3	58,9	35,9
x=0,01	398,1	116,7 0,5C)	147,3	62,1	37,9
x=0,03	372,1	109,5(0,5C)	146,7	64,4	39,3
x=0,05	439,9	121,3(0,5C)	153,1	70,1	43,1
x=0,08	403,6	119,1(0,5C)	147,8	64,2	39,2
x=0,10	342,4	100,7(0,5C)	130,3	54,2	33,0

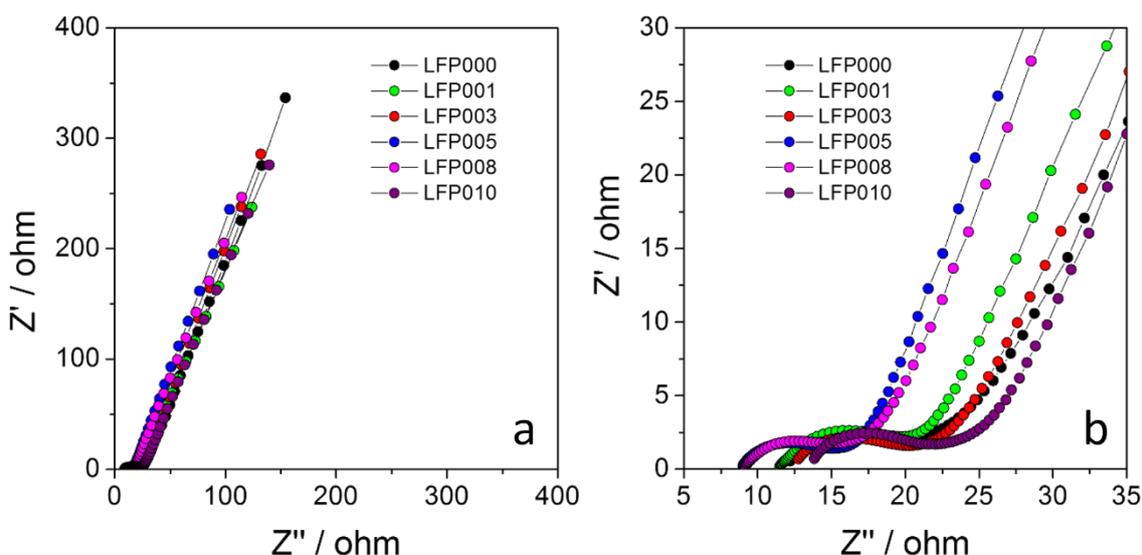
*taxa-C relativa à massa de LMFP no eletrodo positivo.

Os dados da tabela mostram que as células híbridas contendo as diferentes olivinas apresentaram valores de capacitância de célula variando entre 54,2 e 70,1 F g⁻¹. O maior valor foi observado para o SCH-Li construído com o LFP005, com um aumento de quase 17,2 % em comparação ao supercapacitor contendo LFP000. É interessante notar que para os sistemas $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ com $0,01 \leq x \leq 0,08$ houve uma melhora no desempenho eletroquímico da célula híbrida quando comparada com o sistema LFP000. A exceção aparece para o LFP010//MESO, que mostrou uma queda de 8% no valor de capacitância de célula (54, F g⁻¹) ao ser comparado com o LFP000//MESO. Entretanto, essa diminuição do desempenho eletroquímico do LFP010 condiz com os resultados obtidos em meia célula de Li (LFP010 apresentou desempenho inferior ao LFP000).

Vale ressaltar que os valores de capacitância para o eletrodo negativo nas células híbridas variam entre 130,3 (LFP010) e 153,7 F g⁻¹ (LFP005) (25 mA g⁻¹), para os sistemas com a menor e maior capacitâncias de eletrodo positivo (342,4 F g⁻¹ – LFP010 e 439,9 F g⁻¹ – LFP005), respectivamente. Isso mostra, como já notado nos sistemas híbridos prévios nesse trabalho, que a capacitância do eletrodo negativo acompanha a tendência do eletrodo positivo e é superior àquela observada para o dispositivo simétrico MESO//MESO. Ou seja, o eletrodo com maior capacitância “força” uma melhor resposta do eletrodo capacitivo. Já, ao comparar os valores de capacitância do eletrodo positivo para os materiais dopados (em relação ao material não dopado) tem-se um aumento de 12,6% (LFP001), 5,3% (LFP003), 24,4% (LFP005), 14,4% (LFP008) e uma diminuição de 3,2% para o LFP010.

Para o dispositivo com melhor desempenho, LFP005//MESO, o eletrodo positivo foi capaz de fornecer $121,3 \text{ mAh g}^{-1}$ no dispositivo híbrido, a uma densidade de corrente de 25 mA g^{-1} ($C/2$), sendo próximo de 83% do valor fornecido na meia célula de Li. Essa capacidade, em comparação ao sistema de meia célula de Li, mostra mais uma evidência da superioridade desse material, uma vez que o LFP000 alcançou somente 75% de sua capacidade nas mesmas condições. Esse fator está relacionado principalmente à baixa resistência do LFP005, que como mostrado nas caracterizações de meia célula de lítio, apresentou uma resistência à transferência de carga ($68,5 \Omega$) três vezes menor que a observada para o LFP000 ($219,7\Omega$). Para verificar a resistência à transferência de carga no dispositivo híbrido completo, a técnica de EIE foi empregada, e o diagrama de Nyquist para os supercapacitores (célula completa) são mostrados na **Figura 5.14**.

Figura 5.14. Diagrama de Nyquist para células híbridas contendo diferentes materiais de olivina como eletrodo positivo **(a)**. As regiões de alta frequência são ressaltadas em **(b)**



Os diagramas de Nyquist para todas as células híbridas contendo as diferentes olivinas sintetizadas apresentaram perfis semelhantes e já discutidos anteriormente. Os valores de R_{ct} seguiram a ordem crescente de: LFP005 ($5,9 \Omega$) < LFP003 ($7,3 \Omega$) < LFP008 ($7,4 \Omega$) < LFP000 ($7,6 \Omega$) < LFP010 ($8,1 \Omega$) < LFP001 ($9,7 \Omega$). A célula contendo o LFP005 foi a que apresentou o menor valor de resistência. De maneira geral, as resistências encontradas no dispositivo podem ser justificadas pela diminuição da condutividade intrínseca notada nas medidas de três eletrodos a partir das mais altas concentrações de dopante.

O desempenho dos Li-HEC foi avaliado em diferentes densidades de corrente. As curvas de carga e descarga galvanostáticas, para todas as células confeccionadas com as olivinas

sintetizadas são mostradas no **APÊNDICE N**. A **Figura 5.15** apresenta as curvas galvanostáticas para a célula de melhor desempenho, LFP005//MESO em diferentes densidades de corrente 50, 100, 200 e 400 mA g⁻¹. Vale citar que as curvas dos demais sistemas são semelhantes aos mostrados aqui, mas com desempenhos diferentes. A **Tabela 5.6** apresenta os valores de parâmetros de célula obtidos para o LFP005//MESO.

Figura 5.15 - Curvas de carga/descarga galvanostáticas obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP005 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

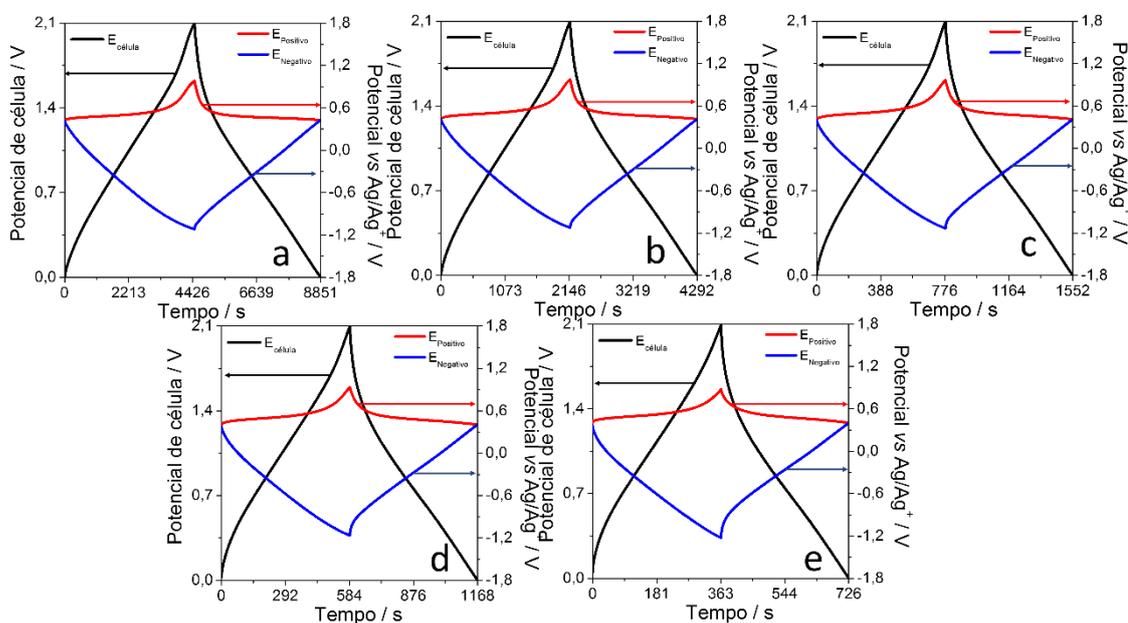


Tabela 5.6 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP005 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V

Densidade de corrente / mA g ⁻¹	C ₊ / F g ⁻¹	Capacidade específica / mA h g ⁻¹	C ₋ / F g ⁻¹	C _{célula} (F g ⁻¹)	Capacidade específica de célula / mA h g ⁻¹	E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	ε / %
25	439,9	121,3(0,5C)	153,1	70,1	39,7	43,1	25,9	97,2
50	411,2	105,5 (1C)	141,8	63,8	36,2	38,7	56,1	98,3
100	322,7	94,6 (2C)	129,4	53,1	30,1	32,5	110,5	98,8
200	292,4	86,6(4C)	113,7	43,5	24,7	26,2	203,7	99,0
400	135,5	34,1 (8C)	84,7	32,6	18,5	18,9	398,8	99,2

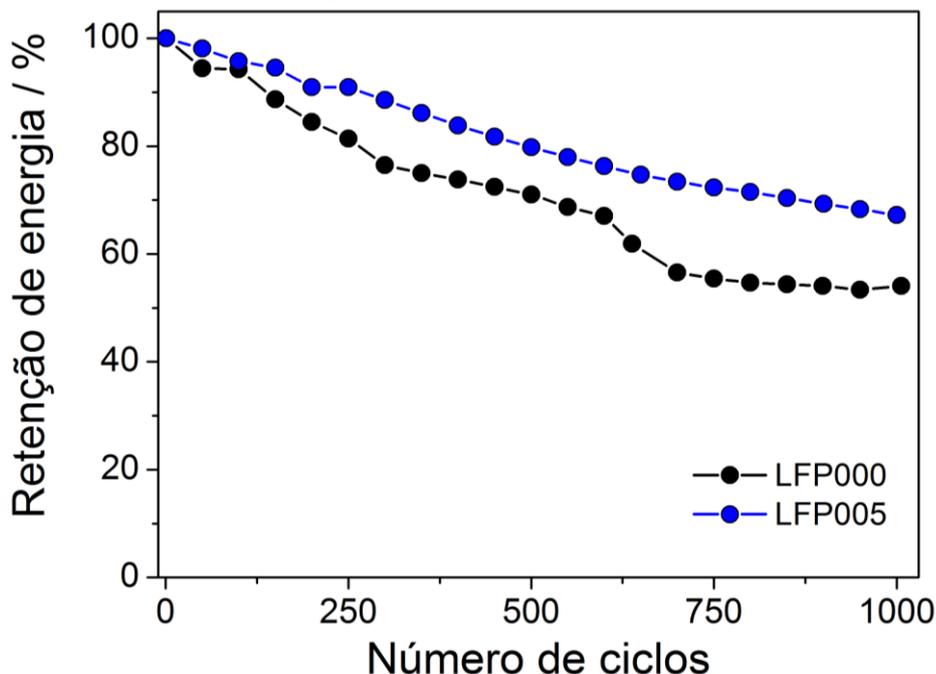
Os dados mostram que na menor densidade de corrente avaliada, 25 mA g^{-1} , a célula híbrida baseada no LFP005//MESO apresenta o maior valor de capacitância de $70,1 \text{ F g}^{-1}$. Nessas condições, o eletrodo positivo é capaz de contribuir com $121,3 \text{ mAh g}^{-1}$ ($439,9 \text{ F g}^{-1}$), 83% de sua capacidade na meia célula de Li em eletrólito orgânico. Em altas densidades de corrente, 400 mA g^{-1} , a célula fornece $32,6 \text{ F g}^{-1}$, correspondendo a 46,5% de seu valor a 25 mA g^{-1} . Nessa maior densidade de corrente (400 mA g^{-1}), o eletrodo positivo trabalha a uma taxa-C de 8C, com uma capacidade específica de $34,1 \text{ mA h g}^{-1}$ ($135,5 \text{ F g}^{-1}$), referente a 45% de seu desempenho obtido na meia célula de Li. Em toda a faixa de densidade de corrente avaliada (25 a 400 mA g^{-1}), essa célula híbrida apresentou eficiências coulômbicas altas, acima de 97%, valores característicos de células construídas com materiais de carbono puramente capacitivas e superiores às verificadas para a célula MESO//MESO (Tabela D3 do APÊNDICE D). Além disso, as eficiências energéticas encontram-se na faixa de 67,9 a 73,6%, valores superiores aos observados para a célula simétrica MESO//MESO (Tabela D3 do APÊNDICE D).

Quando se compara o funcionamento da célula completa construída com o LFP005//MESO com aquela preparada com a olivina não dopada, LFP000//MESO, nota-se que o eletrodo positivo apresenta desempenho superior na primeira. Para a célula de LFP000//MESO, o eletrodo positivo contribui com valores de $104,1 \text{ mAh g}^{-1}$ (25 mA g^{-1}) à $23,4 \text{ mA h g}^{-1}$ (400 mA g^{-1}), como mostrado na (Tabela J2 do APÊNDICE J). Ou seja, 74-47% das capacitâncias fornecidas na meia célula de Li construída com eletrólito orgânico. Já na célula LFP005//MESO, como já destacado, o eletrodo positivo apresenta valores de capacidade específica de $121,3 \text{ mAh g}^{-1}$ (25 mA g^{-1}) à $34,1 \text{ mAh g}^{-1}$ (400 mA g^{-1}), sendo 83-45% das capacidades na meia célula de Li em eletrólito orgânico. Como pode ser visto, as porcentagens de capacidade específica atingidas nos dispositivos em LI, comparadas às do sistema convencional em solvente orgânico, são maiores para o LFP005 em baixas densidades de corrente. Já, em altas densidades de corrente, essas porcentagens praticamente se igualam. Apesar disso, devido à menor resistência intrínseca do eletrodo LFP005 ($68,5 \Omega$) comparado ao LFP000 ($219,7 \Omega$) leva a uma melhor resistência à transferência de carga também no dispositivo completo, em líquido iônico ($5,9 \Omega$ - LFP005 e $7,6 \Omega$ - LFP000), influenciando no valor das capacitâncias.

Os supercapacitores híbridos construídos com a olivina não dopada e com a dopada LFP005 foram avaliados em relação ao comportamento na ciclagem. A Figura 5.16 mostra a

retenção da densidade de energia em função do número de ciclos para LFP005//MESO e o LFP000//MESO.

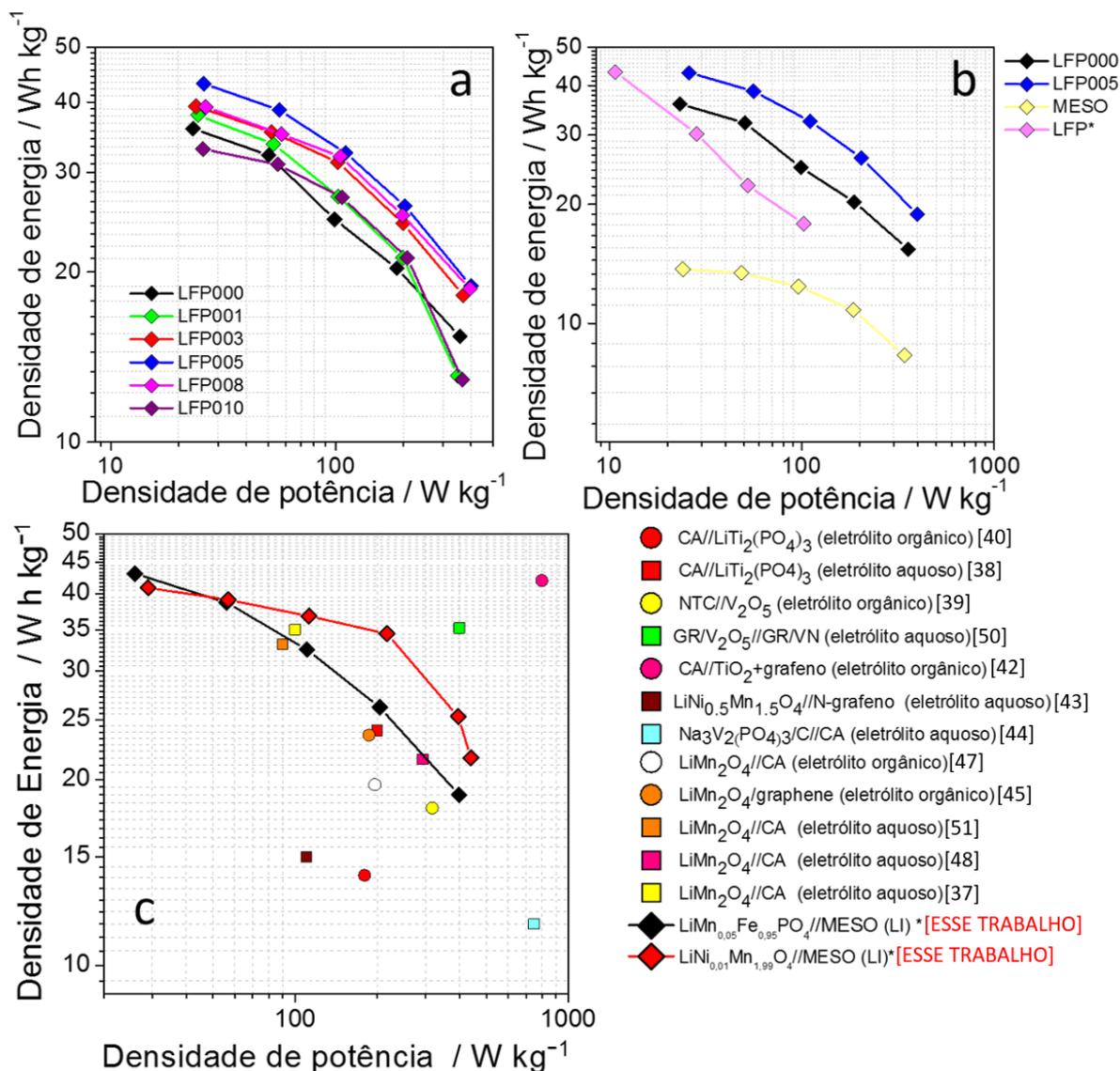
Figura 5.16 - Estabilidade em função da ciclagem de supercapacitores híbridos baseados em LFP005 e LFP000 durante 1000 ciclos a 400 mA g^{-1}



A retenção de energia em função da ciclagem para a célula completa LFP005//MESO, foi de 80% após 500 ciclos e 67% após 1000 ciclos. Os resultados demonstram uma maior retenção de energia em comparação ao sistema LFP000//MESO, que foi capaz de reter somente 54% de seu desempenho após 1000 ciclos. Com esse aumento de retenção, o supercapacitor desenvolvido atinge valores próximo do híbrido desenvolvido por Ortega *et al.* (2018) (68% a 25 mA g^{-1}),¹ ainda em maior densidades de corrente (400 mA g^{-1}). Todas essas informações comprovam o desempenho superior do LFP005//MESO comparado aos sistemas baseados em fosfatos de ferro desenvolvidos aqui.

Para dar continuidade ao estudo da dopagem no desempenho de células completas híbridas baseadas nas olivinas usando eletrólito de líquido iônico na temperatura ambiente, a **Figura 5.17(a)** apresenta os gráficos de Ragone para os SCH-Li contendo as diferentes olivinas.

Figura 5.17- Diagramas de Ragone para **(a)** células contendo $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$ ($x = 0,00-0,10$), **(b)** células contendo LFP000, LFP005, célula simétrica e comparação com referência da literatura (*[1]) e **(c)** comparação dos sistemas baseadas em LFP000 e LFP005 com alguns supercapacitores híbridos apresentados na literatura [37-51] em diferentes meios (aquoso e orgânico)



A **Figura 5.17(a)** apresenta o diagrama de Ragone para os sistemas de $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ //MESO. Nota-se que os sistemas dopados exibiram uma melhora no desempenho do supercapacitor na ordem $\text{LFP005} > \text{LFP008} > \text{LFP003}$, comparado ao LFP000. Essa observação pode ser relacionada a muitos fatores, dentre eles: (i) esses foram os eletrodos com menor resistência à transferência de carga na meia célula de lítio, $\text{LFP005} (68,5 \Omega) < \text{LFP008} (77,9 \Omega) < \text{LFP003} (115,03 \Omega)$; (ii) novamente na meia célula de Li, esses foram os materiais com melhor *rate capability* $\text{LFP003} (52,4\%), \text{LFP005} (52,4\%)$ e $\text{LFP008} (48,6\%)$, por fim (iii) foram as células com menor resistência à transferência de carga, em líquido iônico: $\text{LFP005} (5,9 \Omega) < \text{LFP003} (7,3 \Omega) < \text{LFP008} (7,4 \Omega)$.

Por outro lado, os dispositivos com LFP001 e LFP010 tiveram os desempenhos menos promissores. Esse comportamento também corrobora com os dados das medidas de meia célula, de modo que: (i) as olivinas citadas apresentaram os maiores valores de resistência à transferência de carga entre as dopagens, LFP001 (169,10 Ω) < LFP010 (175,8 Ω) e (ii) os mesmos materiais tiveram as menores *rate capabilities*, LFP010 (36,8%) < LFP001 (38,6%) . Já na configuração de dois eletrodos, (iii) os materiais apresentaram as maiores resistências: LFP010 (8,1 Ω) < LFP001 (9,7 Ω).

Nakamura *et al.* (2007),³¹ também observaram uma melhora nas propriedades de condutividade eletrônica e iônica com o aumento da concentração de manganês nas olivinas e justificaram essa alteração nas propriedades pelo alargamento nos caminhos unidimensionais da difusão do cátion, dado que o manganês aumenta os parâmetros de cela unitária da olivina.

Entretanto, no presente trabalho nota-se que a partir de LFP008, o desempenho eletroquímico das olivinas passa a diminuir. Esse fato pode estar associado ao abordado por Minakshi e colaboradores (2012),²² em sua revisão, que descreve a variação de energia difusional de lítio em três caminhos de migração diferentes e passíveis de difusão de lítio na estrutura das olivinas, sendo esses [0 1 0], [0 0 1] e [1 0 1] que respectivamente, apresentam uma separação entre átomos de lítio de 3,01 Å, 4,67 Å e 5,69 Å. Essa diferença de distância de Li-Li dificulta os “saltos” dos cátions durante a migração pela estrutura, o que fornece uma ordem crescente de energia para a migração de 0,55 eV, 2,89 eV e 5,69 eV, respectivamente - para a olivina de ferro. Esse fato descreve a direção preferencial de difusão para a direção [0 1 0]. Os autores também reportam, através de suas coleções de dados, que a energia de migração de lítio para a direção [0 1 0] é maior para a LiMnPO₄ (0,62 eV), e que passa a ter um valor intermediário para a substituição equimolar de Fe/Mn, chegando a 0,50 eV (LiFe_{0,5}Mn_{0,5}PO₄). Isso evidencia que o aumento da concentração de manganês pode dificultar a migração de Li⁺, quando atinge certa concentração. Nesse caso, a concentração de LFP005 foi a limitante, já que a partir de LFP008 nota-se uma queda no desempenho do material aqui sintetizado (embora ainda superiores à célula construída com a olivina não dopada, nas concentrações destacadas).

Por fim, a diminuição do desempenho eletroquímico para a olivina LFP001 pode ser devido a outros fatores, como cristalinidade, defeitos estruturais, etc, que podem exercer influência negativa nas propriedades de condutividade iônica e eletrônica do material.⁵²

A **Figura 5.17(b)** compara os sistemas LFP005//MESO e LFP000//MESO com o sistema simétrico e com o capacitor de LiFePO₄ apresentado por Ortega *et al.* (2018)¹ no mesmo líquido iônico. Esse diagrama confirma mais uma vez a superioridade do LFP005//MESO frente aos

demais sistemas. Além disso, quando comparadas as olivinas dopadas e de estrutura nanométrica com as de estrutura submicrométricas (da ref. [1]), verifica-se uma melhoria considerável no sistema desenvolvido na presente tese.

A Figura 5.17(c) apresenta o gráfico de Ragone contendo as células de melhor desempenho apresentadas até o momento, $\text{LiMn}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4//\text{MESO}$ e $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4//\text{MESO}$. Ademais, esse gráfico traz vários dispositivos híbridos construídos na literatura,³⁷⁻⁵¹ contendo diferentes materiais de eletrodo, eletrólito e configurações de célula.

Nas faixas de densidade de potência e corrente aplicadas neste estudo, o SCH-Li baseado em $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ em meio IL é capaz de operar de 21,7 – 40,9 Wh kg⁻¹ (densidade de energia) e 29,0 – 440,1 W kg⁻¹ (densidade de potência). O $\text{LiMn}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4$, por sua vez, é capaz de fornecer de 18,9 – 43,1 Wh kg⁻¹ (densidade de energia) e 25,9 – 398,8 W kg⁻¹ (densidade de potência). Comparando com SCH-Li apresentados em IL, é possível notar que a célula empregando $\text{LiMn}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4$ apresenta um desempenho ligeiramente inferior à do $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ (com exceção dos valores obtidos a 25 mA g⁻¹). Essa característica está relacionada a dois fatos: (i) embora a capacidade teórica do $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ (~148 mAh g⁻¹) seja inferior ao $\text{LiMn}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4$ (~170 mAh g⁻¹), o mecanismo tridimensional de inserção / extração de lítio na estrutura do espinélio, LNMO, ocorre por canais tridimensionais,⁵³ enquanto que para o LMFP, esse processo é unidirecional,²¹ prejudicando a *rate capability* do material e (ii) os capacitores confeccionados com $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ foram preparados com a adição de 20% de material capacitivo, MESO, que como mostrado no decorrer do trabalho mostrou ser efetivo para a melhora na *rate capability*.

Quando os valores de densidade de energia obtidos para os SCH-Li preparados no presente trabalho são comparados com os reportados na literatura em diferentes eletrólitos, verifica-se que os supercapacitores baseados em $\text{LiMn}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4//\text{MESO}$ e $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4//\text{MESO}$ apresentam desempenho comparável ou superior a esses dispositivos. Para as células aquosas e orgânicas com desempenho superior, deve-se também levar em conta a menor viscosidade do meio, o que permite maior extração da capacidade teórica do material faradáico. Deve-se destacar que os novos SCHs-Li construídos usando eletrólitos baseados em LI mostrados até aqui são capazes de competir com os demais dispositivos em relação às propriedades eletroquímicas, além de trazer vantagens significativas em relação a segurança das células que é superior quando o LI é usado e que não pode ser obtido com outros solventes. Essa é uma contribuição inédita do presente trabalho ao estado da arte dos supercapacitores híbridos.

Referências Bibliográficas

- Ortega, P.F.R., et al., *LiFePO₄/Mesoporous Carbon Hybrid Supercapacitor Based on LiTFSI/Imidazolium Ionic Liquid Electrolyte*. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. **122**(3): p. 1456-1465.
- Azib, T., et al., *Crystallinity of nano C-LiFePO₄ prepared by the polyol process*. Journal of Power Sources, 2012. **217**: p. 220-228.
- Suesca, C.E.A., Contribution to the synthesis and morphology control of LiCoPO₄-Pnma using polyol method, 2017(Tese de doutorado (Ciências). Universidade técnica de Munique.).
- Hsu, K.-F., S.-Y. Tsay, and B.-J. Hwang, *Synthesis and characterization of nano-sized LiFePO₄ cathode materials prepared by a citric acid-based sol-gel route*. J. Mater. Chem., 2004. **14**: p. 2690-2695.
- Saravanan, K., et al., *Li(Mn_xFe_{1-x})PO₄/C (x = 0.5, 0.75 and 1) nanoplates for lithium storage application*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**: p. 14925-14935.
- Ma, Z., et al., *Tunable Morphology Synthesis of LiFePO₄ Nanoparticles as Cathode Materials for Lithium Ion Batteries*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**(12): p. 9236-9244.
- Xu, X., et al., *The Surface Coating of Commercial LiFePO₄ by Utilizing ZIF-8 for High Electrochemical Performance Lithium Ion Battery*. Nanomicro Lett, 2018. **10**(1): p. 1.
- Yin-quan, H., et al., *Charging Method Research for Lithium Iron Phosphate Battery*. Procedia Engineering, 2011. **15**: p. 4367 - 4371.
- Lukatskaya, M.R., B. Dunn, and Y. Gogotsi, *Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage*. Nat Commun, 2016. **7**: p. 12647.
- Feng, J., et al., *Effect of electrode charge balance on the energy storage performance of hybrid supercapacitor cells based on LiFePO₄ as Li-ion battery electrode and activated carbon*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2018. **22**: p. 1063-1078.
- Liu, C., Z.G. Neale, and G. Cao, *Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries*. Materials Today, 2016(2): p. 109-123.
- Lin, Y., et al., *An optimized Mn-doped LiFePO₄/C Composite Synthesized by Carbonthermal Reduction Technique*. Int. J. Electrochem. Sci., 2011. **6**: p. 6653-6661.
- Rajoba, S.J., et al., *Electrochemical performance of LiFePO₄/GO composite for Li-ion batteries*. Ceramics International, 2018. **44**(6): p. 6886-6893.
- Xu, Y., et al., *Preparation and Electrochemical Properties of Homogeneous Carbon-Coated LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO₄ as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries*. J. Braz. Chem. Soc., 2012. **23**: p. 1298-1304.
- Chen, C., et al., *Preparation and electrochemical properties of LiFePO₄/C nanocomposite using FePO₄·2H₂O nanoparticles by introduction of Fe₃(PO₄)₂·8H₂O at low cost*. Electrochimica Acta, 2013. **113**: p. 464-469.
- Santos, M.C.G., et al., *Discussion on Operational Voltage and Efficiencies of Ionic-Liquid-Based Electrochemical Capacitors*. The Journal of Physical Chemistry C, 2019. **123**(14): p. 8541-8549.
- Arrebola, J.C., et al., *Improving the Performance of Lithium-Ion Batteries by Using Spinel Nanoparticles*. Journal of Nanomaterials, 2008: p. 659397.
- Ferrari, S., et al., *Influence of Particle Size and Crystal Orientation on the Electrochemical Behavior of Carbon-Coated LiFePO₄*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(29): p. 12598-12603.
- Kumar, A., et al., *Optimization of Electrochemical Performance of LiFePO₄/C by Indium Doping and High Temperature Annealing*. Inorganics, 2017. **5**(4): p. 67.
- Xu, Z., et al., *Review—Recent Developments in the Doped LiFePO₄ Cathode Materials for Power Lithium Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2016. **163**(13): p. A2600-A2610.
- Nakamura, T., et al., *Electrochemical study on Mn²⁺-substitution in LiFePO₄ olivine compound*. Journal of Power Sources, 2007. **174**(2): p. 435-441.

22. Kandhasamy, S., K. Nallathamby, and M. Minakshi, *Role of structural defects in olivine cathodes*. Progress in Solid State Chemistry, 2012. **40**: p. 1-5.
23. Hong, J., et al., *LiFe_{1-x}Mn_xPO₄: A cathode for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2011. **196**: p. 3659-3663.
24. Minakshi, M. and S. Kandhasamy, *Utilizing active multiple dopants (Co and Ni) in olivine LiMnPO₄*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2012. **16**: p. 163-167.
25. Kang, W., et al., *Ethylene glycol-assisted nanocrystallization of LiFePO₄ for a rechargeable lithium-ion battery cathode*. CrystEngComm, 2012. **14**(6): p. 2245-2250.
26. Saroha, R. and A.K. Panwar, *Effect of in situ pyrolysis of acetylene (C₂H₂) gas as a carbon source on the electrochemical performance of LiFePO₄ for rechargeable lithium-ion batteries*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017. **50**(25): p. 255501.
27. Ait Salah, A., et al., *Reduction Fe³⁺ of Impurities in LiFePO₄ from Pyrolysis of Organic Precursor Used for Carbon Deposition*. Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(9): p. A1692.
28. Shu, H., et al., *Improved electrochemical performance of LiFePO₄/C cathode via Ni and Mn co-doping for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2013. **237**: p. 149-155.
29. Liu, Y., et al., *Solvothermal Synthesis of a Hollow Micro-Sphere LiFePO₄/C Composite with a Porous Interior Structure as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries*. Nanomaterials, 2017. **7**: p. 368.
30. Huynh, L.T.N., et al., *Structure and Electrochemical Behavior of Minor Mn-Doped Olivine LiMn_{1-x}Fe_xPO₄*. Journal of Chemistry, 2019. **2019**: p. 1-10.
31. Triwibowo, J., et al., *Electrochemical performance of LiFe_{1-x}Mn_xPO₄ (x = 0, 0.10, 0.15, 0.2) synthesized by solid state process as cathode material for Li-ion battery*. 2016. **1712**: p. 050015.
32. Chen, Y.-W. and J.-S. Chen, *A Study of Electrochemical Performance of LiFePO₄/C Composites Doped with Na and V*. Int. J. Electrochem. Sci., 2012. **7**: p. 8128-8139.
33. Liu, R., et al., *Preparation of LiFePO₄/C Cathode Materials via a Green Synthesis Route for Lithium-Ion Battery Applications*. Materials (Basel), 2018. **11**(11).
34. Wang, Y., et al., *A joint experimental and theoretical study on the effect of manganese doping on the structural, electrochemical and physical properties of lithium iron phosphate*. RSC Adv., 2014. **4**(93): p. 51609-51614.
35. Yuan, H., et al., *Effects of Ni and Mn doping on physicochemical and electrochemical performances of LiFePO₄/C*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **675**: p. 187-194.
36. Hu, C.L., et al., *Boron doping at P-site to improve electrochemical performance of LiMnPO₄ as cathode for lithium ion battery*. Journal of Power Sources, 2014. **255**: p. 355-359.
37. Wang, Y.-g. and Y.-y. Xia, *A new concept hybrid electrochemical supercapacitor: Carbon/LiMn₂O₄ aqueous system*. Electrochemistry Communications, 2005. **7**(11): p. 1138-1142.
38. Luo, J.-Y. and Y.-Y. Xia, *Electrochemical profile of an asymmetric supercapacitor using carbon-coated LiTi₂(PO₄)₃ and active carbon electrodes*. Journal of Power Sources, 2009. **186**(1): p. 224-227.
39. Aravindan, V., et al., *Fabrication of High Energy-Density Hybrid Supercapacitors Using Electrospun V₂O₅ Nanofibers with a Self-Supported Carbon Nanotube Network*. ChemPlusChem, 2012. **77**(7): p. 570-575.
40. Aravindan, V., et al., *Carbon coated nano-LiTi₂(PO₄)₃ electrodes for non-aqueous hybrid supercapacitors*. Phys Chem Chem Phys, 2012. **14**(16): p. 5808-14.
41. Toprakci, O., et al., *LiFePO₄ nanoparticles encapsulated in graphene-containing carbon nanofibers for use as energy storage materials*. Journal of Renewable and Sustainable Energy, 2012. **4**(1): p. 013121.
42. Kim, H., et al., *A Novel High-Energy Hybrid Supercapacitor with an Anatase TiO₂-Reduced Graphene Oxide Anode and an Activated Carbon Cathode*. Advanced Energy Materials, 2013. **3**(11): p. 1500-1506.
43. Aswathy, R., et al., *Octahedral high voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel cathode: enhanced capacity retention of hybrid aqueous capacitors with nitrogen doped graphene*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(23): p. 12386-12395.
44. Wang, S., et al., *High performance Na₃V₂(PO₄)₃/C composite electrode for sodium-ion capacitors*. Ionics, 2015. **21**(9): p. 2633-2638.

45. Li, J., et al., *LiMn₂O₄/graphene composites as cathodes with enhanced electrochemical performance for lithium-ion capacitors*. RSC Advances, 2016. **6**(60): p. 54866-54873.
46. An, Y., et al., *A novel Lithium/Sodium hybrid aqueous electrolyte for hybrid supercapacitors based on LiFePO₄ and activated carbon*. Functional Materials Letters, 2017. **09**(06): p. 1642008.
47. Li, J., *Asymmetric Supercapacitors with High Energy and Power Density Fabricated Using LiMn₂O₄ Nano-rods and Activated Carbon Electrodes*. International Journal of Electrochemical Science, 2017: p. 1157-1166.
48. Chen, L., et al., *Nanostructured LiMn₂O₄ composite as high-rate cathode for high performance aqueous Li-ion hybrid supercapacitors*. Journal of Power Sources, 2018. **392**: p. 116-122.
49. Shellikeri, A., et al., *Hybrid lithium-ion capacitor with LiFePO₄/AC composite cathode - Long term cycle life study, rate effect and charge sharing analysis*. Journal of Power Sources, 2018. **392**: p. 285-295.
50. Sun, W., et al., *A facile strategy for the synthesis of graphene/V₂O₅ nanospheres and graphene/VN nanospheres derived from a single graphene oxide-wrapped VOx nanosphere precursor for hybrid supercapacitors*. RSC Advances, 2018. **8**(49): p. 27924-27934.
51. Xiao, H., et al., *High capacitance LiMn₂O₄ microspheres with different microstructures as cathode material for aqueous asymmetric supercapacitors*. Journal of Alloys and Compounds, 2018. **738**: p. 25-31.
52. Su, L., et al., *EG-Assisted Synthesis and Electrochemical Performance of Ultrathin Carbon-Coated LiMnPO₄ Nanoplates as Cathodes in Lithium Ion Batteries*. Journal of Nanomaterials, 2015. **2015**: p. 1-8.
53. Dai, Y., L. Cai, and R.E. White, *Capacity Fade Model for Spinel LiMn₂O₄ Electrode*. Journal of the Electrochemical Society, 2012. **160**: p. A182-A190.

Capítulo 6

Supercapacitores híbridos: LiMnPO_4 e $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$

Como discutido nos capítulos anteriores, a aplicação dos fosfatos de ferro e lítio nos supercapacitores híbridos mostrou ser eficiente. Entretanto, ainda existem certas deficiências a serem sanadas, principalmente em relação à *rate capability* e à ciclagem. Essas desvantagens também foram observadas em aplicações em baterias de íons-Li e são justificadas pela baixa condutividade elétrica intrínseca do material e a inserção de lítio em canais unidimensionais, que acabam acarretando em uma baixa condutividade iônica afetando diretamente a *rate capability*.¹ No entanto, deve-se ressaltar que a estratégia de dopagem com Mn permitiu que a célula construída com o $\text{LiMn}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4$ apresentasse melhorias na *rate capability* quando comparada ao dispositivo descrito anteriormente pelo nosso grupo² empregando um LiFePO_4 não dopado sintetizado por micro-ondas (com comportamento na ciclagem em 1000 ciclos semelhante).² Considerando os dados apresentados no capítulo anterior, o SCH-Li preparado com o $\text{LiMn}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4$ foi capaz de manter 75,5% da capacitância da célula (75,4% da densidade de energia) quando ensaiado a 100 mA g^{-1} , em relação ao valor obtido a 25 mA g^{-1} , enquanto que o supercapacitor híbrido descrito por Ortega e colaboradores² manteve 50,7% (59,3% da densidade de energia) da capacitância no mesmo intervalo de densidade de corrente.

Ainda em relação à densidade de energia do dispositivo, ela foi limitada em comparação com as densidades obtidas pelos espinélios de manganês, especialmente pelo potencial de oxirredução do par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (3,4 V vs Li/Li^+). Outro fosfato bastante estudado é o LiMnPO_4 (LMP) que apresenta maior potencial de trabalho do que o LFP, sendo 4,1 V vs. Li/Li^+ . Esse valor superior de potencial de trabalho leva o LMP a apresentar uma densidade de energia teórica ($171 \text{ mA h g}^{-1} \times 4,1 \text{ V} = 701 \text{ Wh kg}^{-1}$) de 1,2 vezes a do LFP ($170 \text{ mA h g}^{-1} \times 3,45 \text{ V} = 586,5 \text{ Wh kg}^{-1}$).³

Mais uma vez, como todos os materiais de eletrodo, o LiMnPO_4 apresenta limitações, dessa vez, bastante expressivas. O LMP sofre variações de volume durante os processos de carga e descarga, devido ao Mn^{3+} , que passa por distorções estruturais associadas ao efeito Jahn

Teller.¹ Essa distorção faz com que a fase deslitiada, MnPO_4 , torne-se instável.³ Isso leva à perda de capacidade de maneira irreversível.⁴ Além disso, o LMP apresenta uma condutividade eletrônica na ordem de $<10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$, sendo pelo menos uma ordem de grandeza inferior ao LFP.¹

Muitas estratégias vêm sendo assumidas a fim de melhorar essas deficiências como dopagem, revestimento de partículas,³ além da síntese de nanopartículas.⁵ Entretanto, de maneira geral, todas as metodologias citadas são adotadas ao mesmo tempo na síntese, com o propósito de garantir a extração das melhores propriedades do material catódico.⁵

Como o LiMnPO_4 e LiFePO_4 apresentam estruturas cristalinas similares, a substituições de Mn por Fe forma soluções sólidas do tipo $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ que podem melhorar a estabilidade da estrutura cristalina e aumentar a densidade de energia. Essas soluções sólidas são tidas como a melhor estratégia para melhorar as propriedades do LMP. O $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ é um candidato à substituição do LMP devido ao seu alto potencial de operação, capacidade específica e boa *rate capability*.^{1,4}

Vale ressaltar, nesse momento, o uso do termo “soluções sólidas” para a olivina com 50% de substituição Fe/Mn ($\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$), enquanto que, em momentos anteriores para $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ (com, $0,01 \leq x \leq 0,10$) com substituições de 1-10% Fe/Mn foram tratadas com o termo “dopagem”. As denominações citadas são muitas vezes utilizadas indiscriminadamente. Como descrito por West (2006),⁶ o termo dopagem é uma nomenclatura para adição/substituição de pequenas quantidades de impurezas que entrarão no retículo. Ele descreve ainda que o termo “solução sólida” refere a situações nas quais a concentração de dopante é significativamente maior. Porém, o autor também cita o uso dos dois termos como sinônimos e os utiliza de maneira intercambiável.

Tomando como referência as olivinas, temos os termos usados como sinônimos. Pode-se citar uso de “dopagem” para: $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ (0,05 e 0.1) – variações de 5-10%;⁷ $\text{C-LiMn}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{PO}_4$ – 15%;⁸ $\text{LiMn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{PO}_4$ – 50%- e $\text{LiMn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{PO}_4$ – tomando LMP como modificada, 66%;⁹ $\text{LiFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{PO}_4/\text{C}$ – 40%;¹⁰ $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x = 0,01, 0,03, 0,05$) – 1-5%;¹¹ $\text{LiFe}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{PO}_4$ – 5-20%.¹² Isso mostra que o termo é largamente utilizado para substituições que variam de 1-66%, dentro dos trabalhos citados.

Por outro lado, nota-se uma grande aderência ao uso do termo “solução sólida” para substituições catiônicas de 50%.^{3-5, 13-16} Para substituições superiores a 50% essa nomenclatura

também foi adotada por alguns autores, $\text{LiFe}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{PO}_4$ (70%) e $\text{LiFe}_{0,10}\text{Mn}_{0,9}\text{PO}_4/\text{C}$ (90%),¹⁷ $\text{LiFe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{C}$ (66%),¹⁸ assim como para $\text{LiMn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{PO}_4/\text{C}$ (75%).¹⁹

Levando em consideração todo exposto acima, as substituições de ferro por manganês nas olivinas, $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$, de 1-10% foram tratadas como dopagem e a substituição de Fe/Mn em 50%, $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$, será tratada como solução sólida.

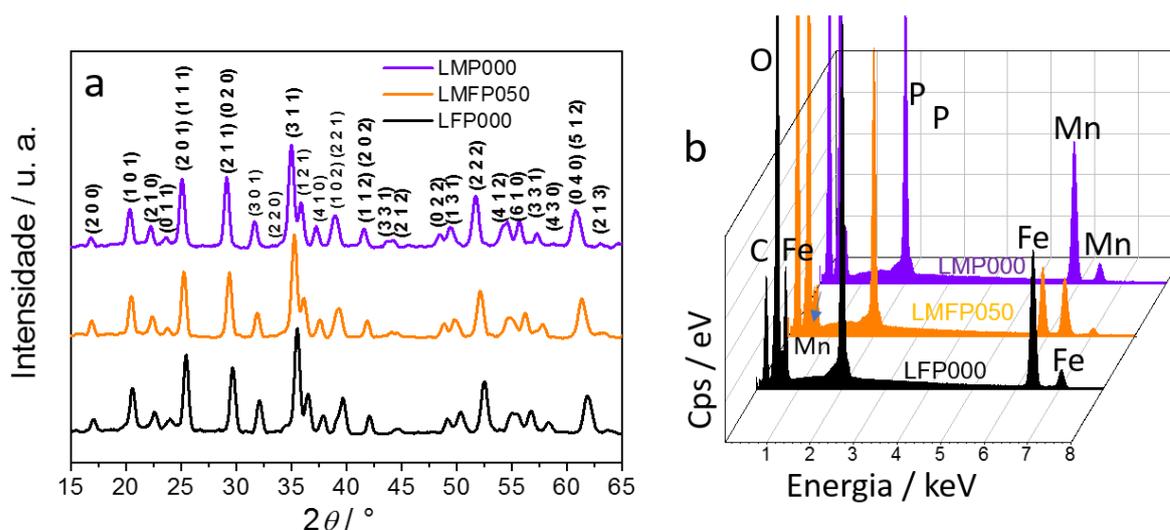
As próximas seções tratam da síntese e caracterização das olivinas LiMnPO_4 e $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$.

6.1. Fosfato de manganês litiado e solução sólida de fosfato de manganês/ferro - LiMnPO_4 e $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ Síntese e aplicação em supercapacitores híbridos

6.1.1. Síntese de LiMnPO_4 e $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ pelo método solvotermal

As olivinas LiMnPO_4 (LMP000) e $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ (LMFP050) foram sintetizadas pelo método solvotermal em solvente binário (glicerol + água, 1:1 v/v). A caracterização estrutural inicial dos materiais sintetizados foi feita por difratometria de raios X. A **Figura 6.1(a)** apresenta os difratogramas de raios X para LMP000, LMFP050 e LFP000 (o LiFePO_4 descrito no capítulo anterior foi utilizado para comparação).

Figura 6.1 - (a) Difratogramas de raios X e (b) espectros de EDS para LiMnPO_4 , $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$ e LiFePO_4

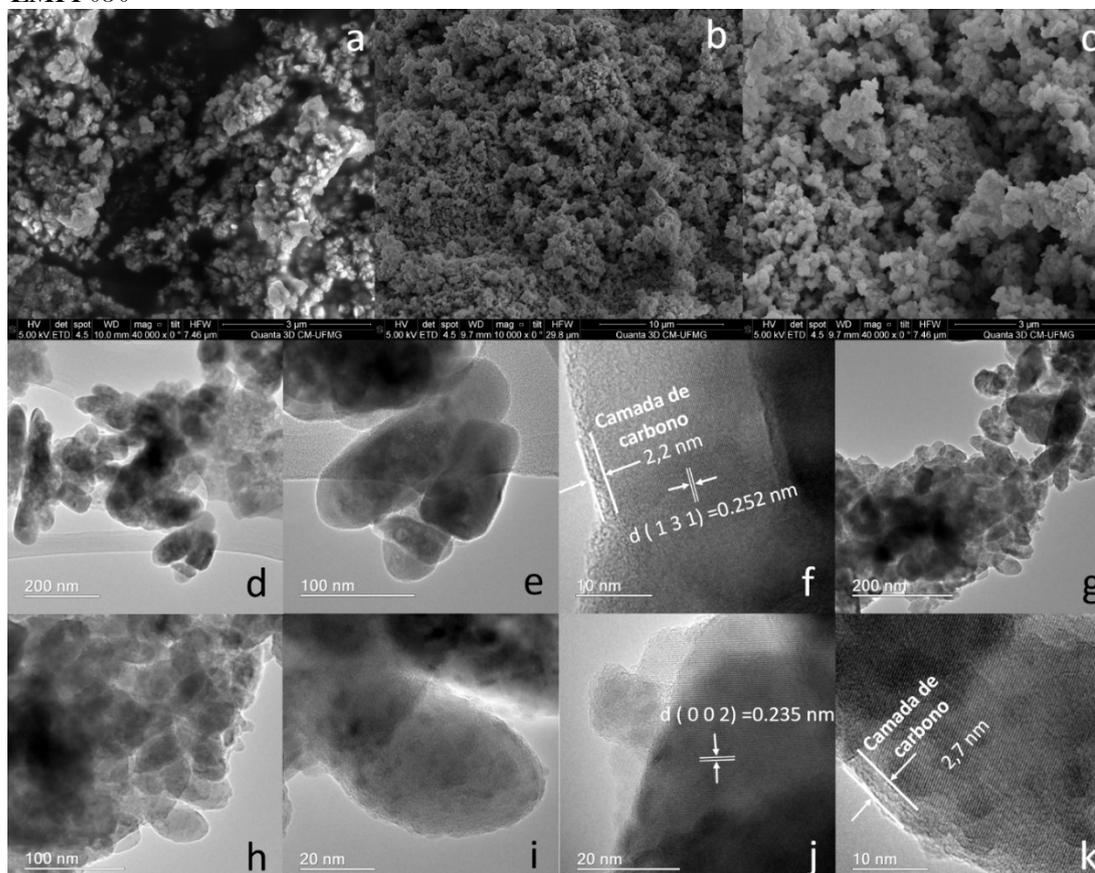


Como citado anteriormente, o LFP000 pode ser indexado à estrutura ortorrômbica de grupo espacial *Pnma* (JCPDS= 83-2092).²⁰ Por sua vez, a fase pura de LiMnPO_4 , tipo olivina, de grupo espacial *Pnmb* foi constatada, podendo ser indexada à ficha cristalográfica característica (JCPDS 33-0803)¹⁹ e a $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$ pode ser indexada à mesma estrutura cristalina (JCPDS 42-0585).¹⁵ Em nenhum caso foi evidenciado a presença de impurezas. Por fim, existe um deslocamento dos picos de difração para maiores ângulos a partir da substituição parcial dos átomos de manganês por ferro, indicando uma diminuição nos parâmetros da célula unitária que dependem do raio iônico: $\text{Mn}^{2+}=0,83 \text{ \AA}$ e $\text{Fe}^{2+}=0,78 \text{ \AA}$.^{21, 22}

O espectro EDS para as amostras, LFP000, LMFP050 e LMP000 é apresentado na Figura 6.1(b). Os materiais exibiram componentes similares em sua estrutura, C, P, O. Além disso, o LMP000 apresentou Mn, LFP000 Fe e LMFP050 mostrou Fe e Mn. Todos os elementos detectados pela técnica são condizentes com as respectivas estruturas estudadas. Já, as imagens de mapeamento para as amostras de LMP000 e LMFP050, **APÊNDICE O**, mostram a distribuição homogênea dos elementos analisados.

A Figura 6.2 mostra as imagens de MEV para o LMP e LMFP050.

Figura 6.2- Imagens de MEV para (a) LMP000 e (b,c) LMFP050. Imagens de MET para (d-f) LMP000 e (g-k) LMFP050



Nas imagens de MEV **Figura 6.2 (a-c)** podem ser vistas uma distribuição de partículas nanoestruturadas homogeneamente distribuídas. Esses dados demonstram que a metodologia de síntese aplicada na obtenção de olivinas de ferro e para a dopagem com até 10% de Mn, pode ser aplicada à olivina de manganês e para soluções sólidas de mesma estrutura. Para compreender melhor a morfologia das partículas, a **Figura 6.2 (d-k)** apresenta as imagens de MET.

Para o LMP, **Figura 6.2 (d, e)**, verifica-se partículas com largura entre 45-71 nm e comprimento de 80-204 nm. A imagem de alta resolução da MET, **Figura 6.2 (f)**, confirma a presença de um revestimento de carbono de 2,2 nm de carbono. Além disso, as distâncias entre os planos, **Figura 6.2 (f)**, de 0,252 nm corresponde à distância do plano (1 3 1).²³

Para a amostra de LMFP050, **Figura 6.2(g-i)**, as partículas se encontram em aglomerados com partículas primárias de comprimentos 60-70 e largura de 28-38 nm. Os espaçamentos de 0,235 nm, **Figura 6.2(j)**, são compatíveis com os espaços interplanares (0 0 2) da estrutura ortorrômbica.²⁴ Verifica-se um revestimento das partículas por carbono com espessura de 2,7 nm, **Figura 6.2(k)**.

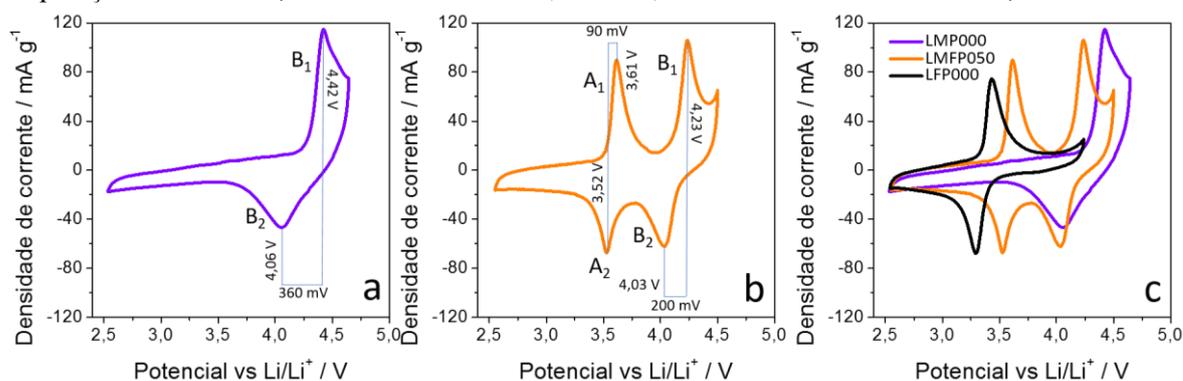
As partículas de LiMnPO_4 e $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ apresentaram a estrutura cristalina esperada, tipo olivina. Além disso, o tamanho de partícula reduzido, nanométrico, e a camada de carbono que reveste as partículas mostraram que as mesmas têm as características necessárias para serem aplicadas como material ativo em eletrodo em dispositivos eletroquímicos. Para caracterização eletroquímica antes de sua aplicação em células completas, o material foi aplicado como cátodo em meia célula de Li, contendo eletrólito orgânico e os resultados obtidos serão discutidos na próxima seção.

6.1.2. Caracterização eletroquímica em célula padrão de lítio

As amostras foram inicialmente caracterizadas pela técnica de voltametria cíclica. Os voltamogramas para LMP000 e LMFP050 são mostrados na **Figura 6.3**, bem como uma comparação com o LFP000. A **Figura 6.3(a)** mostra o voltamograma para LMP000 em uma janela de 2,55-4,65 V vs Li/Li^+ . É possível verificar que o material apresentou um par de picos definidos referentes ao processo de oxirredução do Mn. O pico em 4,42 V (A_1) corresponde à oxidação do Mn^{2+} a Mn^{3+} compensada pela extração de íons lítio da estrutura tipo olivina, levando a fase LiMnPO_4 à MnPO_4 , enquanto que, o pico de redução pode ser observado próximo de 4,06 V (A_2) referente ao processo de conversão das fases de MnPO_4 para LiMnPO_4 .

Os picos não são simétricos, o que está relacionado à alta resistividade intrínseca do fosfato de manganês.²⁵

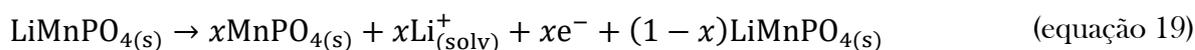
Figura 6.3- Voltamogramas cíclicos para (a) LiMnPO_4 (LMP), (b) $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ (LMFP050) e (c) comparação de LMP000, LMFP050 e LFP000 (LiFePO_4) a uma taxa de varredura de $0,1 \text{ mV s}^{-1}$



O processo pode ser descrito pelas equações 19 e 20.¹⁹

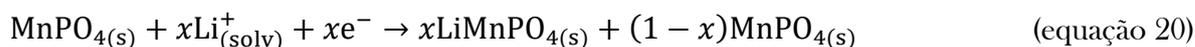
Extração de Li⁺

A₁



Inserção de Li⁺

A₂



Os processos eletroquímicos observados tiveram ΔE ($\Delta\phi_p = \phi_{pa} - \phi_c$) entre os picos de 360 mV, indicando que as etapas de oxirredução $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ são irreversíveis. Tomando como referência, os processos reversíveis até 59 mV, os quasi-reversíveis no intervalo de $59 \text{ mV} < E < 300 \text{ mV}$ e os superiores à 300 mV, como irreversíveis.¹

A **Figura 6.3(b)** traz o voltamograma para o LMFP050 em um intervalo de potencial de 2,55 – 4,50 V vs Li/Li⁺. São observados dois pares de picos. Observa-se pares em 3,61 (A₁) e 4,23 V (B₁) para $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, respectivamente. Outros picos são vistos em 3,52 (A₂) e 4,03 V (B₂)- redução do Fe^{3+} em Fe^{2+} e do Mn^{3+} para Mn^{2+} , respectivamente. Os valores de ΔE para os processos foram de 90 e 200 mV para o $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, respectivamente. Os dados estão de acordo com a literatura, que confirmaram que nesse sistemas os processos são quasi-reversíveis.^{3,4}

A **Figura 6.3(c)** traz a comparação entre os voltamogramas para LFP000, LMP000 e LMFP050. É possível notar que, para o LMFP050, os processos eletroquímicos, envolvendo os átomos de ferro, encontram-se com o mesmo perfil do LFP00, com um deslocamento para maiores potenciais. Entretanto, para os processos envolvendo o átomo de manganês, constata-se uma melhor definição dos picos, com o visível deslocamento dos processos para potenciais menores, o que indica uma diminuição de energia necessária para oxidação do Mn^{2+} .²⁶ Esses efeitos sugerem uma melhora nos processos difusionais de Li^+ na estrutura da olivina. Kwon & Kim (2019)²⁷ notaram que para a solução sólida de $LiMn_{0,8}Fe_{0,2}PO_4$, a presença de Mn^{n+} na estrutura da olivina também afeta a reação eletroquímica do Fe^{n+} , acarretando na oxidação e na redução para potenciais superiores (3,3-3,48 e 3,57-3,67, para as reações de oxidação e redução, respectivamente). Outro trabalho que constatou o deslocamento nos picos de oxidação foi o de Di Lecce & Hassoun (2015)²⁸ que estudaram a variação no comportamento de processos difusionais de Li^+ nas estruturas de $LiMnPO_4$, $LiFePO_4$ e $LiMn_{0,5}Fe_{0,5}PO_4$, justificando essas variações às mudanças nas distâncias médias das ligações M-O-P com as substituições Fe/Mn.

Os materiais foram então caracterizados por carga e descarga galvanostáticas e as curvas de descarga são apresentadas na **Figura 6.4**.

Figura 6.4 - Curvas de descarga galvanostáticas para (a) LMP000 e (b) LMFP050 em diferentes taxas-C

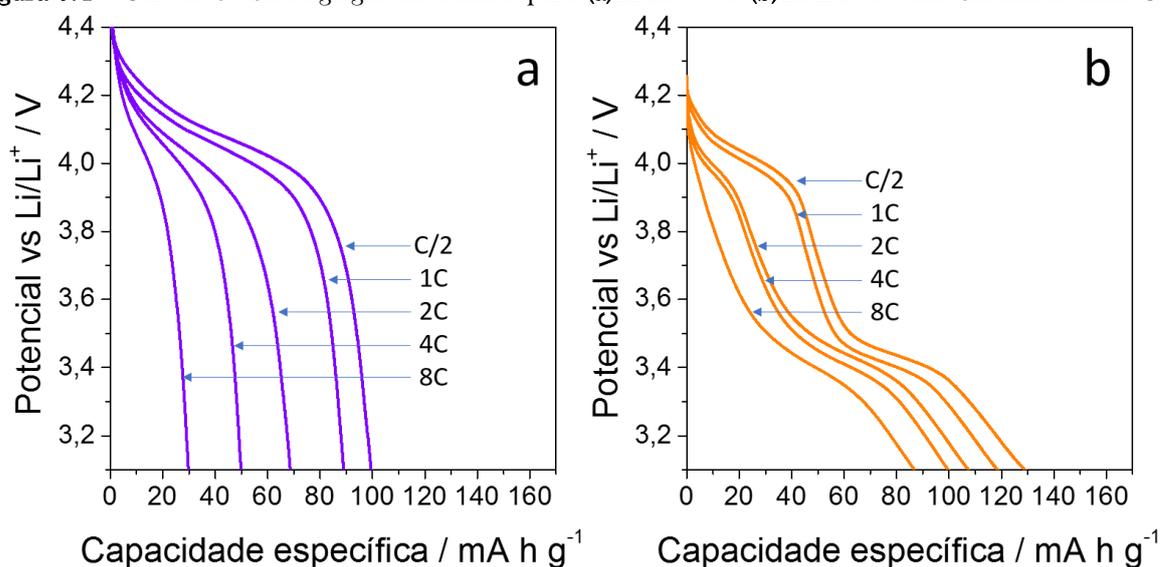


Figura 6.4(a) mostra as curvas de C/D para o LMP000 em várias taxas-C (C/2, 1C, 2C, 4C e 8C). As curvas exibem uma região de platô com considerável inclinação na região referente aos processos eletroquímicos dos átomos de manganês, indicando possível resistência. Essa etapa se refere à redução do Mn^{3+} na fase delitiada de $MnPO_4$ e consequente inserção de

lítio na estrutura da olivina, gerando a fase LiMnPO_4 . O LMP000 foi capaz de fornecer $100,8 \text{ mA h g}^{-1}$ na menor taxa-C (C/2), sendo 59% de seu valor teórico (171 mAh g^{-1}). Já a 8C, o sistema chegou a $30,7 \text{ mAh g}^{-1}$, 18% de seu valor teórico. Os demais valores são mostrados na **Tabela 6.1**, juntamente com os dados do LMFP050 e também para comparação do LFP000 e LFP005. Para o LMP000, esses valores mostram uma retenção de capacidade de 30%.

Tabela 6.1 – Capacidade específica em meia célula de lítio para LMP000, LMFP050, LFP005 e LFP000

Sistema	Capacidade / mA h g^{-1}					Rate capability / %	
	Taxa C	C/2	1C	2C	4C		8C
LMP000		100,8	90,5	70,2	50,8	30,7	30,5
LMFP050		134,3	125,8	111,3	105,2	90,1	67,1
LFP005		144,4	133,5	122,8	115,2	75,7	52,4
LFP000		138,3	125,1	113,1	72,5	50,1	36,2

Apesar dos baixos valores obtidos, eles correspondem aos resultados reportados na literatura. Ao comparar os resultados do presente trabalho com os dados presentes na literatura, pode-se verificar inúmeras estratégias de obtenção de uma capacidade específica condizente com a teórica para o material. Su *et al.* (2015)²⁵ apresentaram a síntese de nanopartículas de LMP, via processo em autoclave, alcançando uma capacidade de 16 mAh g^{-1} (C/10) para o material sem carbono e com adição de etilenoglicol. A síntese teve a capacidade aumentada para 67 mAh g^{-1} com rápida queda para 20 mAh g^{-1} em poucas ciclagens. Wang *et al.* (2011),²⁹ por sua vez, usaram a síntese modificada via poliol (com surfactante PVP), obtendo nanoplacas de LMP que tiveram desempenho de 55 mAh g^{-1} (C/5) e 65 mAh g^{-1} (C/10). Isso proporcionou, juntamente com o tratamento das nanopartículas para formação de *clusters*, melhorias que aperfeiçoaram o contato entre as partículas e permitiram alcançar os almejados 120 mAh g^{-1} (C/10) e, até $139,7 \text{ mAh g}^{-1}$ (C/ 20). Outros trabalhos, cujas sínteses são comparáveis aos materiais obtidos no trabalho são mostradas na **Tabela 6.2**.

Os materiais sintetizados no presente trabalho tiveram valores semelhantes aos obtidos pela metodologia sol-gel, por Liu *et al.* (2017),⁵ cujos materiais exibiram uma capacidade de 96 mA h g^{-1} (C/2) e 72 mA h g^{-1} (2C), enquanto o LMP000 (obtido via síntese solvotermal) mostrou resultados de 101 e $70,2 \text{ mA h g}^{-1}$ nas mesmas condições. Pode-se comparar os valores de capacidade do LMP000 com os obtidos por Di Lecce, *et al.* (2017), também pela metodologia sol gel.³⁰ Nessa publicação foram mostradas capacidades de 98 e 90 mA h g^{-1} sob uma taxa de C/2 e 1C, respectivamente.

Tabela 6.2- Comparação das capacidades específicas para LiMnPO_4 e $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ com dados obtidos na literatura

Material	Capacidade específica mA h g⁻¹ (taxa-C)	Ref
LiMnPO_4	96,2(C/2), 88,3 (1C), 72,0 (2C)	[5]
LiMnPO_4	135 (C/20), 100 (1C) e 60 (10C)	[31]
LiMnPO_4	127 (C/5), 112 (C/3), 98 (C/2) e 90 (1C)	[30]
LiMnPO_4	100,8 (C/2), 90,5 (1C), 70,2 (2C), 50,8 (4C) e 30,7 (8C)	*esse trabalho
$\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$	138(C/5), 135(C/2), 131(1C), 124(2C), 108(5C), e 62 (10C)	[4]
$\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$	143 (C/10), 123 (C/5), 110 (C/3), 96 (C/2) e 88 (1C)	[1]
$\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$	123 (C/10), 115(C/5), 108(C/3), 93(1C)	[14]
$\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$	138(C/10), 99(1C), 80(5C), 72(10C), 67(15C) e 55 (20C)	[32]
$\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$	153(C/50), 121(C/10), 91(5C) e 31 (18C)	[19]
$\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$	159,3 (C/10), 142,1(C/5), 128,8(C/2), 116,0(1C), 104,3(3C), 100,7(5C), 92,3(10C) e 81,5(20C)	[15]
$\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4@\text{LiAlO}_2$	137,6 (C/20), 136,1(C/10), 130,2(C/5), 128,7(C/2), 121,1(1C) e 113,2 (5C)	[3]
$\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$	134,3 (C/2), 125,8 (1C), 111,3 (2C), 105,2 (4C) e 90,1 (8C)	*esse trabalho

A explicação mais aceita atualmente para a baixa capacidade específica e a pobre *rate capability* do LMP, refere-se à alta barreira cinética para a conversão entre as fases de MnPO_4 (Mn^{3+}) para o LiMnPO_4 (Mn^{2+}), uma vez que o MnPO_4 sofre distorção do tipo Jahn Teller.²² Tomando como referência o campo fraco originado pelo contra-íon PO_4^{3-} ³³ quando a fase presente é o LiMnPO_4 , o Mn se encontra no estado de oxidação 2+ ($3d^5 = t_{2g}^3 e_g^2$), no qual o efeito J-T não é observado. Porém, a conversão para a fase MnPO_4 com o Mn^{3+} ($3d^4 = t_{2g}^3 e_g^1$) dá origem a uma forte distorção, que prejudica a “volta” da estrutura para a forma litiada. O efeito não é observado para a olivina de ferro, dado que no estado litiado, o Fe^{3+} ($3d^5 = t_{2g}^3 e_g^2$) não sofre distorção J-T e, no estado 2+ ($3d^6 = t_{2g}^4 e_g^2$), o efeito J-T é fraco e não prejudica a reversibilidade do processo.³⁴

É importante ressaltar que, quando o nível de energia de um orbital é ocupado de maneira assimétrica, então um estado orbital degenerado irá existir para o ambiente de coordenação. O teorema de Jahn Teller diz que um ambiente de coordenação irá distorcer para diminuir a simetria e remover a degenerescência. No caso das olivinas, que apresentam uma coordenação octaédrica, a sobreposição metal-ligante é mais forte para os orbitais do metal de simetria e_g , sendo assim, o efeito J-T é mais forte para o preenchimento assimétrico desses orbitais.³⁴ Essa distorção é tão forte para as olivinas de manganês, que a diferença entre o volume do estado distorcido para o ortorrômbico é de ~10 %.²⁵

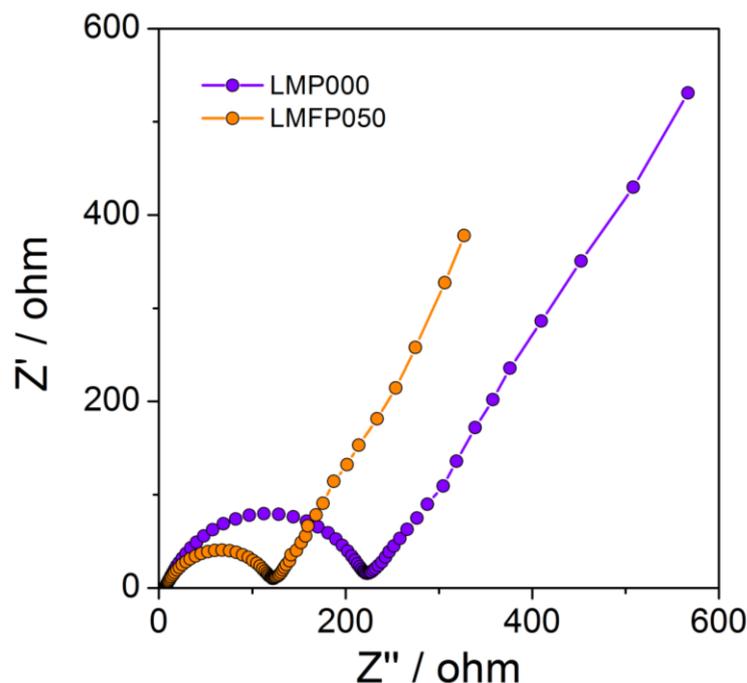
Também é sugerido na literatura que o baixo desempenho do LMP, mesmo com a diminuição do tamanho de partícula, advém da dificuldade dessas de apresentarem conexões iônicas e eletrônicas significativas com as partículas próximas e, essa conexão interpartículas frágil reflete em uma grande resistência interna durante os processos de C/D.²⁹

A **Figura 6.4(b)** mostra as curvas de descarga galvanostática para o LMFP050. Nele, observa-se a presença de dois platôs, nas regiões de ~3,3-3,5 V e 3,9-4,2 V vs Li/Li⁺, referentes aos processos de redução do Fe³⁺ e do Mn³⁺, respectivamente. O desempenho eletroquímico da meia célula de LMFP050 foi avaliado em diferentes taxas C (C/2, 1C, 2C, 4C e 8C) e os valores são exibidos na **Tabela 6.1**. Na menor taxa C o material foi capaz de fornecer 134,3 mA h g⁻¹. Esse valor pode ser comparado com os obtidos para alguns materiais em diferentes trabalhos, mostrados na **Tabela 6.2**, sendo até mesmo superior aos alcançados por alguns sistemas.^{1, 3, 15} Isso demonstra que a metodologia aplicada resultou em um material de bom desempenho eletroquímico.

Outro fator de destaque da solução sólida, LMFP050, obtida é sua *rate capability*. O material foi capaz de reter 67,1 % de sua capacidade nos intervalos de C/2 à 8C, mostrando ser superior até mesmo às olivinas previamente apresentadas no trabalho, como LMP000 (30,4%), LFP000 (36,2%) e LFP005 (52,4%). A *rate capability* também é superior a de trabalhos apresentados na **Tabela 6.2**, como a ref [4], que alcançou 46% de retenção nos intervalos de C/2 e 10C.

Para entender a contribuição da resistência à transferência de carga no desempenho dos materiais sintetizados, a **Figura 6.5** traz o diagrama de Nyquist, obtido pela técnica de EIE.

Figura 6.5 – Diagrama de Nyquist para LMP000 e LMFP050 em meia célula de Li metálico para o sistema descarregado, em 3,0 V



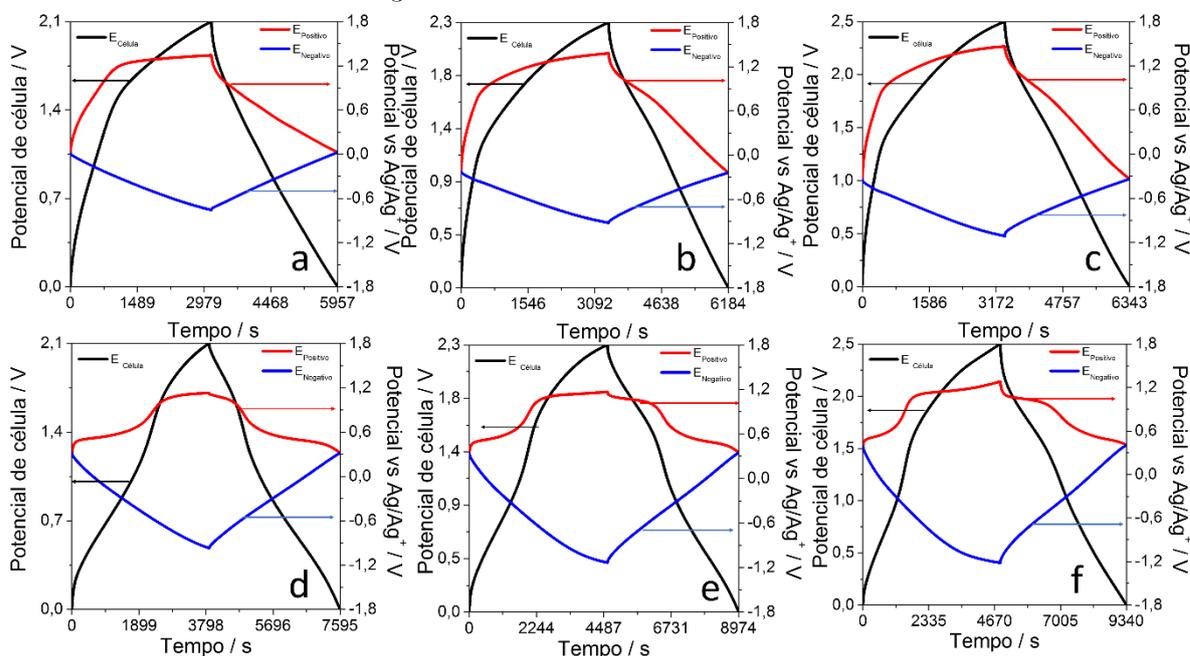
Os diagramas de Nyquist apresentam perfil semelhante aos demais materiais estudados até o momento. Assim, os dados mais relevantes são fornecidos pelo diâmetro do semicírculo, que corresponde à resistência de transferência de carga na interface eletrodo-eletrólito (R_{ct}) das amostras.³⁵ Os valores de R_{ct} variaram de 222,56 Ω para o LMP000 e 119,97 Ω para o LMFP050. Os resultados comprovam a melhora na transferência de carga com a formação da solução sólida de $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ comparado a LiMnPO_4 , com uma redução de 46% nessa resistência.

Os resultados discutidos acima mostram que a metodologia de síntese do LiMnPO_4 e $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ levou a formação de nanopartículas recobertas com uma camada de carbono. A formação da solução sólida permitiu uma redução considerável na resistência à transferência de carga da olivina, acarretando em uma melhora no desempenho dos cátodos estudados na meia célula de lítio. Dessa maneira, a solução sólida foi aplicada como eletrodo positivo em dispositivos híbridos usando LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI e esses resultados são discutidos na próxima seção. As células híbridas completas contendo LiMnPO_4 foram confeccionadas para permitir uma comparação dos sistemas.

6.1.3. Montagem e caracterização dos supercapacitores híbridos $\text{LiMnPO}_4/\text{MESO}$ e $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4/\text{MESO}$

Nos sistemas contendo LiMnPO_4 e $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$, a presença do par redox $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ exige maiores potenciais de trabalho, $\sim 4,2\text{-}4,4$ V vs Li/Li^+ (processo de oxidação), comparado ao sistema contendo LiFePO_4 , $3,4$ V vs Li/Li^+ . Dessa forma, os supercapacitores híbridos foram testados nas janelas de $2,1$, $2,3$ e $2,5$ V, a fim de garantir a “abertura” do potencial do eletrodo positivo até a completa oxidação do Mn^{2+} . Haja visto que para os capacitores $\text{LiFePO}_4/\text{MESO}$, os potenciais de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ surgiram em $\sim 0,3$ V vs Ag/Ag^+ , o potencial $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ é esperado em $\sim 1,3$ V vs Ag/Ag^+ para o híbrido $\text{LMP000}/\text{MESO}$ e $\sim 1,1$ V vs Ag/Ag^+ para o $\text{LMFP050}/\text{MESO}$. As curvas galvanostáticas para essas células completas estão apresentadas na Figura 6.6.

Figura 6.6 - Curvas de carga/descarga galvanostáticas obtidas para $\text{LMP000}|\text{LiTFSI}$ (1 mol L^{-1}), $\text{EMITFSI}|\text{MESO}$ com aplicação de (a) $2,1$ V, (b) $2,3$ V e (c) $2,5$ V e para a célula $\text{LMFP050}|\text{LiTFSI}$ (1 mol L^{-1}), $\text{EMITFSI}|\text{MESO}$ com aplicação de (d) $2,1$ V, (e) $2,3$ V e (f) $2,5$ V. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito). Todas as curvas são para a densidade de corrente de 25 mA g^{-1}



As Figuras 6.6 (a-c) apresentam as curvas galvanostáticas para os processos de carga e descarga da célula completa de $\text{LMP000}/\text{MESO}$ em LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI em diferentes potenciais de célula, $2,1$, $2,3$ e $2,5$ V. Nota-se diferentes comportamentos para o eletrodo positivo e negativo. Enquanto em todos os casos, o eletrodo negativo apresenta um

perfil triangular, característico de seu comportamento predominantemente capacitivo, o eletrodo positivo mostra a presença de processos faradáicos.

Para a célula com aplicação de 2,1 V, o processo de oxidação do Mn^{3+} da olivina é visto em potenciais próximos de 1,26 V vs Ag/Ag^+ e condiz com o potencial esperado. Nessa etapa, a oxidação do manganês leva a fase de LiMnPO_4 para a fase deslitiada MnPO_4 , a partir da extração de lítio da estrutura cristalina da olivina. Por outro lado, o processo de descarga não mostra a etapa de redução do Mn^{3+} , sugerindo que o potencial aplicado não foi o suficiente para a oxidação total do manganês na etapa de carga.

O aumento do potencial de trabalho para 2,3 V (**Figura 6.6 (b)**) e 2,5 V (**Figura 6.6 (c)**) mostram, entretanto, o surgimento desse platô apesar de polarizado, para a etapa de descarga do dispositivo. Esse platô de descarga indica a redução do Mn^{3+} e consequente inserção de Li^+ na estrutura do material, levando a fase MnPO_4 para LiMnPO_4 . Esses dados apontam que o uso do eletrólito de líquido iônico foi compatível com os processos de inserção/extração de Li^+ na estrutura do material ativo do eletrodo positivo, LMP000.

Para os dispositivos híbridos montados na configuração $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4/\text{MESO}$, as mesmas janelas de potencial de célula foram testadas, 2,1-2,5 V, **Figura 6.6 (d-f)**. Pode-se ver com clareza a presença dos dois platôs no eletrodo positivo, referentes às etapas de oxidação/redução do $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ nos processos de carga/descarga, em todas as janelas de trabalho do dispositivo. Inicialmente, pode-se comparar os sistemas operados à 2,1 V (**Figura 6.6 (d)**) e 2,3 V (**Figura 6.6 (e)**), nos quais constata-se que apesar da presença dos platôs das mudanças de fase do eletrodo positivo, já com a aplicação de 2,1 V, esse potencial não é suficiente para a completa oxidação do manganês, na etapa de carga. Enquanto, com a aplicação de 2,3V, o processo de carregamento parece ter sido completo. Por outro lado, a aplicação de 2,5 V (**Figura 6.6 (f)**) na célula completa levou a processos de degradação no eletrodo positivo e negativo, que podem prejudicar o desempenho do sistema. Como discutido pelo nosso grupo, a melhor janela de trabalho para a célula é aquela em que a eficiência coulômbica é igual ou superior a 95% e a eficiência energética é a maior possível.³⁶ Pelos dados apresentados abaixo (e nos anexos) isso é verificado para a janela de 2,3V.

Para compreender o efeito das janelas no desempenho dos sistemas, os supercapacitores híbridos foram testados em diferentes densidades de corrente, 25, 50, 100, 200 e 400 mA g^{-1} . As curvas para todas as densidades de corrente e janelas testadas para ambos os materiais, LMP000 e LMFP050 estão dispostas no **APÊNDICE P**. Os valores dos parâmetros para as células 2,3 V e 2,5 V, na menor e maior densidade de corrente (25 e 400 mA g^{-1}) para

LMP000/MESO e LMFP050/MESO são apresentados na Tabela 6.3, e por fim, as demais densidades de corrente e para a janela de 2,1 V constam no APÊNDICE P.

Tabela 6.3 - Dados dos parâmetros das células calculados a partir das curvas de C/D galvanostáticas para LMP000|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO e LMFP050|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO em diferentes densidades de corrente nos potenciais de célula de 2,3 e 2,5 V

	Densidade de corrente / mA g ⁻¹	C ₊ / F g ⁻¹	Capacidade específica / mA h g ^{-1*}	C ₋ / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	ε / %
LMP000/ /MESO 2,3 V	25	166,9	72,6	120,3	28,2	21,4	27,8	81,1
	400	23,8	10,8	27,2	4,5	2,9	374,2	91,0
LMP000/ /MESO 2,5 V	25	170,3	78,1	110,7	27,8	24,0	29,6	84,0
	400	26,9	12,2	59,2	5,7	3,4	406,2	92,8
LMFP05 0//MESO 2,3 V	25	425,5	106,8	141,6	70,0	51,2	42,0	96,4
	400	114,7	29,9	82,1	32,7	22,9	613,5	99,0
LMFP05 0//MESO 2,5 V	25	464,4	109,3	146,1	61,1	52,9	41,6	96,1
	400	126,9	42,3	87,5	35,2	29,2	630,5	98,7

*valor calculado pela massa de LiMnPO₄ ou LiMn_{0,5}Fe_{0,5}PO₄ no eletrodo positivo

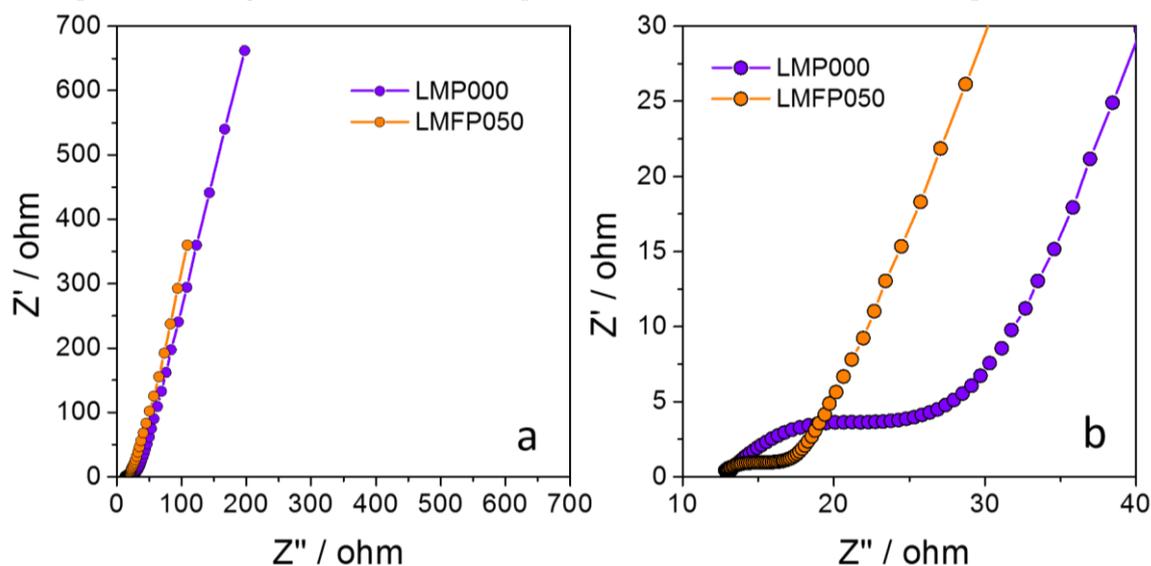
O sistema LMP000//MESO apresentou pouca variação da capacidade de célula nas janelas de 2,3 e 2,5 V, sendo de 28,2 e 27,8 F g⁻¹, respectivamente, para a densidade de 25 mA g⁻¹. Nessa mesma densidade de corrente, o eletrodo positivo forneceu 166,9 e 170,3 F g⁻¹, correspondentes a 72,6 (2,3 V) e 78,1 mAh g⁻¹ (2,5 V). Tais valores de capacidade específica correspondem a 72 e 77%, respectivamente dos valores obtidos nas meias células de lítio (C/2). Essas porcentagens estão próximas às das células de maior desempenho apresentadas até o momento nesse trabalho. Entretanto, as células mostraram uma baixa eficiência coulômbica em toda faixa de densidade de corrente, 81,1-91 % (janela de 2,3 V) e 84-92,8% (2,5 V). Os baixos valores sugerem que a resistência no eletrodo positivo, acarreta uma alta polarização desse eletrodo, como visto nas curvas, favorecendo o surgimento de reações paralelas indesejadas.

Os supercapacitores baseados em LMFP050//MESO, por sua vez, apresentaram valores de ε superiores, chegando a 96,4-99 % (janela de 2,3 V) e 96,1-98,7% (janela de 2,5V) e estão dentro dos valores necessários para um bom funcionamento do dispositivo. O eletrodo de

$\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ forneceu valores de capacitâncias de $425,5 \text{ F g}^{-1}$ (2,3 V) e $464,4 \text{ F g}^{-1}$ (2,5 V), na densidade de corrente de 25 mA g^{-1} . Nessa densidade de corrente, o eletrodo positivo opera a uma taxa de $C/2$, fornecendo $106,8 \text{ mA g}^{-1}$ (2,3 V) e $109,3 \text{ mA g}^{-1}$ (2,5 V), sendo 79 e 81% de sua capacidade na meia célula de Li. O supercapacitor híbrido ganha destaque na sua *rate capability*, com a extração de valores de capacitância de célula que variam de $32,7\text{-}70,0 \text{ F g}^{-1}$ (2,3V) e $61,1\text{-}35,2 \text{ F g}^{-1}$ (2,5V). Vale a pena lembrar os valores obtidos para os sistemas híbridos apresentados anteriormente, nos quais LFP000//MESO e LFP005//MESO exibiram respectivamente, $58,9\text{-}26,6 \text{ F g}^{-1}$ e $70,1\text{-}32,6 \text{ F g}^{-1}$. Isso mostra uma retenção de capacitância de 45 % (LFP000), 46 % (LFP005) e 47 % (LMFP050, janela de 2,3 V) e uma superior retenção para LMFP050 na janela de 2,5 V, alcançando 58%. Ainda para manter a comparação feita no início dessa seção, o SCH-Li preparado com o LMFP050 mantém 93,3% (81,3% a 2,3V) da capacitância da célula e 92,3% da densidade de energia (80,7% a 2,3V) quando ensaiado a 100 mA g^{-1} , em relação ao valor obtido a 25 mA g^{-1} . Essa é uma *rate capability* considerável (especialmente considerando que as janelas de 2,3V e 2,5V são superiores às das demais células de 2,1V) quando comparada às células construídas com todas as outras olivinas sintetizadas nesse trabalho e aquela descrita por Ortega e colaboradores² (ver valores no início da seção). A faixa de densidade de corrente de 10 mA g^{-1} a 100 mA g^{-1} foi destacada para permitir a comparação com os dados apresentados na referência [2].

O desempenho dos sistemas híbridos pode ser justificado pelas resistências dos materiais de eletrodos, visto que o LMP000 apresentou $222,56 \Omega$, enquanto o LMFP050 apenas $119,97 \Omega$. Para avaliar como essa resistência se apresenta no dispositivo completo e em eletrólito de líquido iônico, a **Figura 6.7** mostra os diagramas de Nyquist para as células completas de LMP000//MESO e LMFP050//MESO.

Figura 6.7- Diagrama de Nyquist para células híbridas contendo diferentes materiais de olivina como eletrodo positivo. As regiões de baixa e alta frequência são ressaltadas em (a) e (b), respectivamente



Os diagramas de Nyquist, para ambos os sistemas LMP0//MESO e LMFP050//MESO, apontam perfis semelhantes e já discutidos anteriormente. A R_{ct} , para o sistema contendo a LiMnPO_4 , exibiu alta resistência, no valor de $15,3 \Omega$. Vale a pena resaltar que, essa resistência é a maior dentro de todos os sistemas estudados até o momento, com as olivinas de ferro e sua dopagem com manganês. Por outro lado, a formação da solução sólida de $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ levou a uma diminuição na resistência R_{ct} , chegando a $4,2 \Omega$, redução de 72,7%. A célula preparada com a solução sólida mostra baixa resistência à transferência de carga, sendo inferior as dos SCH-Li construídos com as demais olivinas estudadas, como LFP005 ($5,9 \Omega$) e LFP000 ($7,6 \Omega$).

Apesar dos valores superiores para os parâmetros de célula para sistema híbrido LMFP050//MESO a 2,5 V, os processos de degradação observados nas curvas galvanostáticas sugerem que o sistema será afetado em função das ciclagens, e dessa maneira, as discussões seguintes se darão para as células completas de LMFP050//MESO na janela de 2,3 V ($\epsilon > 95\%$ e maiores EE), que também, como mostrado anteriormente, apresentam valores comparáveis de *rate capability*. Sendo assim, as curvas para o supercapacitor híbrido de LMFP050//MESO na janela de 2,3 V com aplicação de densidades de correntes entre 25-400 mA g^{-1} são apresentadas na **Figura 6.8** e os valores dos parâmetros de células para o mesmo sistema são apresentados na **Tabela 6.4**.

Figura 6.8 - Curvas de carga/descarga galvanostáticas obtidas para LMFP050|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|LMFP050 com aplicação de (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹ e (e) 400 mA g⁻¹. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito)

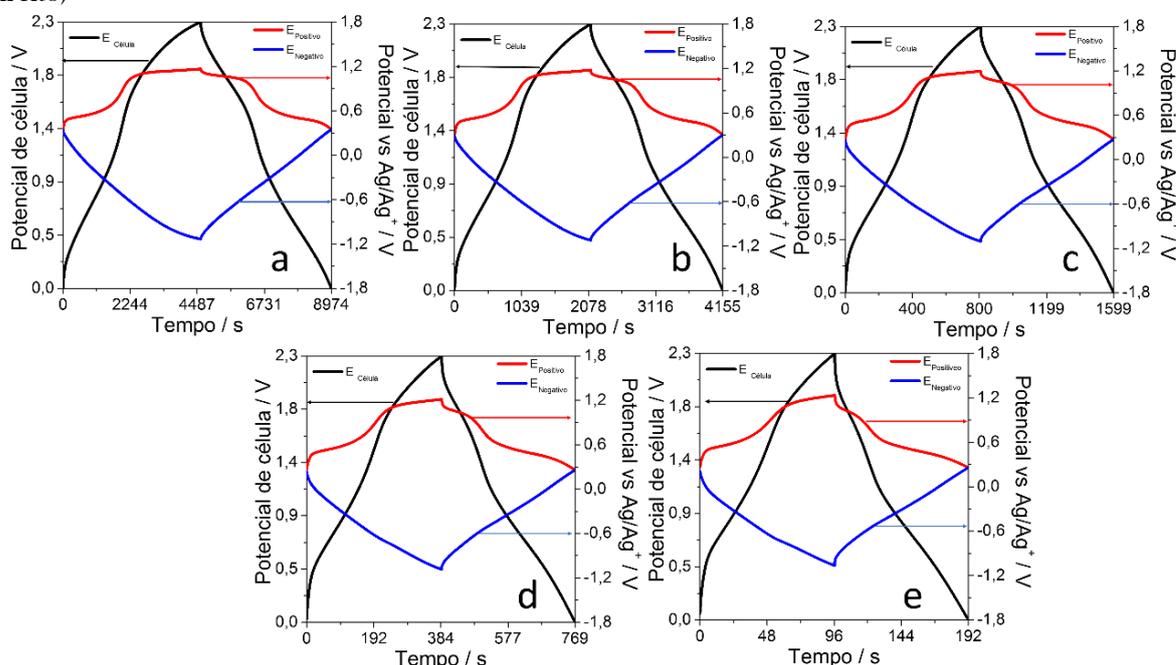


Tabela 6.4 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostáticas para LMFP050|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,3 V

Densidade de corrente / mA g ⁻¹	C ₊ / F g ⁻¹	Capacidade específica / mA h g ⁻¹	C ₋ / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	Capacidade específica / mA h g ⁻¹	E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	E / %	EE / %
25	425,5	106,8	141,6	70,0	43,5	51,2	42,0	96,4	70,9
50	370,5	95,2	130,8	69,3	43,0	50,5	88,8	97,3	72,5
100	298,3	74,0	127,9	56,9	35,3	41,3	187,9	98,0	71,4
200	212,0	54,3	106,7	45,1	28,0	32,3	305,0	98,6	68,3
400	114,7	29,9	82,1	32,7	20,3	22,9	613,5	99,0	63,3

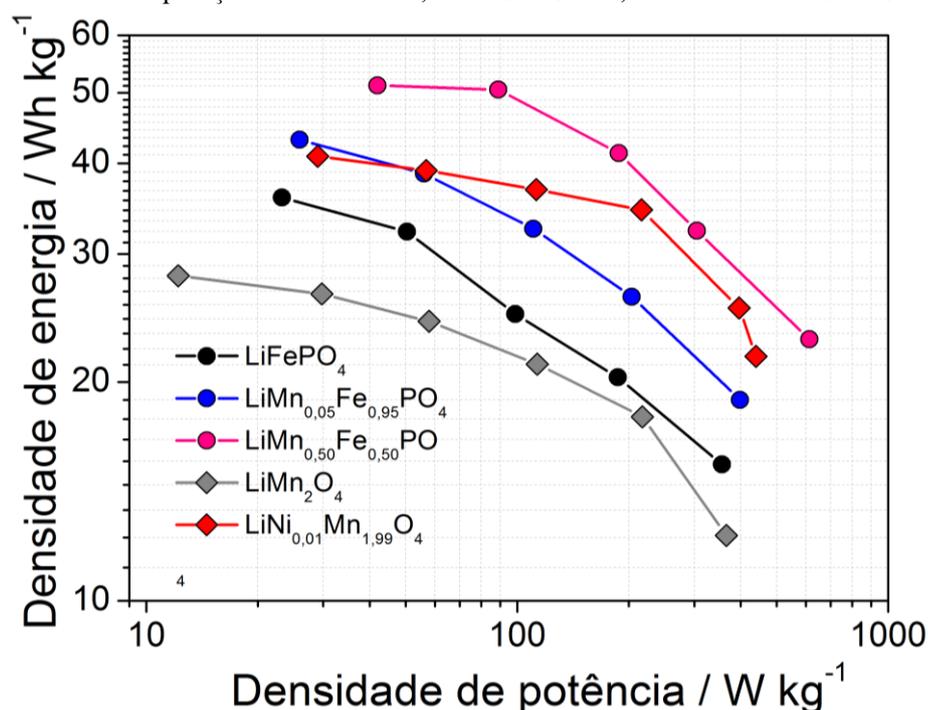
*Taxa C relativa à massa de LMFP050 no eletrodo positivo

Os dispositivos confeccionados foram capazes de fornecer uma capacitância de célula de 70,0-32,7 F g⁻¹ nos intervalos de 25-400 mA g⁻¹. Esses valores de capacitância foram alcançados a partir das altas contribuições de capacitância do eletrodo de LMFP050, que variaram de 425,5-114,7 F g⁻¹. Na menor densidade de corrente, o eletrodo fornece 106,8 mAh g⁻¹, sendo 79% do seu desempenho na meia célula de Li, já na densidade de 400 mA g⁻¹, o sistema contribui com 29,9 mAh g⁻¹ correspondendo a 33% do obtido na célula de lítio. Apesar do LMFP050 fornecer esse valor na densidade de 400 mA g⁻¹, tal valor (114,7 F g⁻¹) é suficiente para superar o eletrodo capacitivo (82,1 F g⁻¹) em quase 40%. Essas porcentagens de capacidade

obtidas, comparando-se a meia célula de lítio são próximas às obtidas para os demais sistemas estudados até o momento que atingiram LFP000//MESO 74-47% LFP005//MESO 83-45%

Por fim, pode-se discutir o desempenho dos dispositivos em relação às densidades de energia e de potência. Para isso, a **Figura 6.9** apresenta o diagrama de Ragone para os sistemas $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ e sua comparação com LiFePO_4 , $\text{LiMn}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4$, LiMn_2O_4 e $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$.

Figura 6.9 - Diagrama de Ragone para as células completas baseadas no eletrodo positivo de $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ e sua comparação com LiFePO_4 , $\text{LiMn}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4$, LiMn_2O_4 e $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$



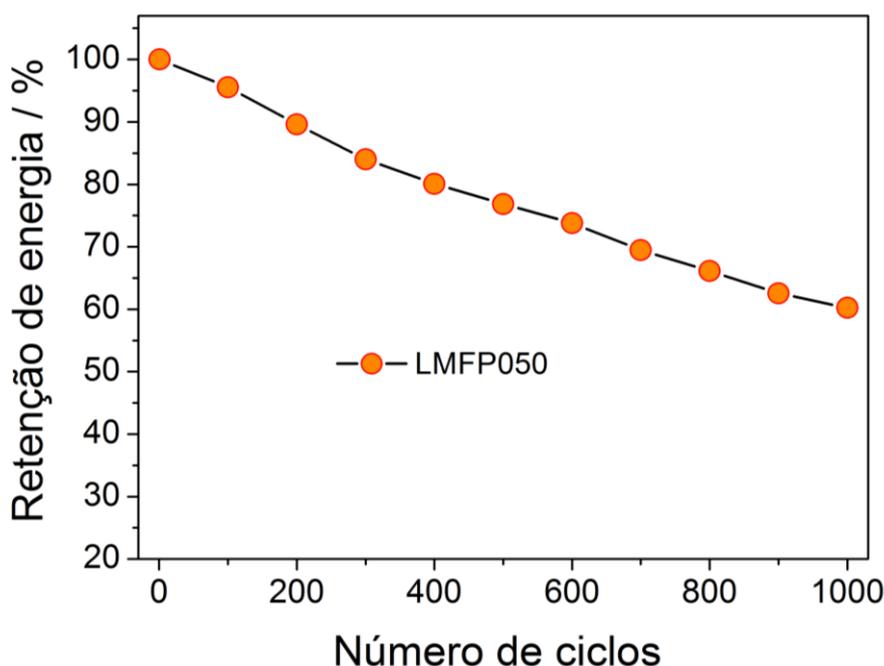
A célula completa de LMFP050//MESO foi capaz de operar na janela de 2,3V, fornecendo valores de 51,2-22,9 W h kg^{-1} (densidade de energia) e 42-613,5 W kg^{-1} . Esses valores são superiores aos de todos os sistemas confeccionados até o momento, como mostra a **Figura 6.9**.

Comparando o LMFP050//MESO com o LFP000//MESO, nota-se que a solução sólida foi capaz de fornecer um incremento de 46% no valor de energia na densidade de corrente de 25 mA g^{-1} , no entanto, para o LFP005//MESO esse aumento, na mesma densidade de corrente, foi de 19%. Vale a pena notar que, esse incremento também ocorreu nas densidades de potência. Sua *rate capability*, de 43%, é comparável aos demais sistemas baseados nas olivinas, LFP000 (43%), LFP005(44%).

A notória superioridade do supercapacitor híbrido com a solução sólida também é vista frente ao óxido de manganês litiado, dado que, o LMFP050//MESO apresentou melhora de 82% de energia comparado ao LiMn_2O_4 //MESO e 25% frente ao $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ //MESO. Apesar do sistema LMFP050//MESO ter apresentado *rate capability* similar com o LiMn_2O_4 (43%), o sistema contendo $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ manteve sua *rate capability* superior a todos os demais sistemas, com valor de 53%.

A célula completa de LMFP050//MESO foi ciclada (400 mA g^{-1}) por 1000 ciclos, e a retenção de energia em função dessa ciclagem é mostrada na **Figura 6.10**.

Figura 6.10 - Retenção de energia em função de 1000 ciclos para o sistema LMFP050//MESO na janela de 2,3 V e aplicação de 400 mA g^{-1}



A célula híbrida de LMFP050//MESO exibiu uma retenção de energia de 77% após 500 ciclos e 60% após 1000 ciclos. Esses resultados são superiores aos da célula LP000//MESO, que foi capaz de reter somente 54% de seu desempenho após 1000 ciclos, mas ao mesmo tempo são inferiores as do LFP005//MESO, que reteve 67% após 1000 ciclos. Essa retenção de energia inferior aos demais sistemas pode estar ligado com o possível aumento de resistência do eletrodo positivo em função das ciclagens. Isso faz com que o potencial de oxidação do manganês aumente, com o efeito de polarização, e deixe de contribuir para a energia do supercapacitor híbrido ao longo da ciclagem.

Referências Bibliográficas

1. Lu, C.-H., et al., *Facile sol-gel synthesis of $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ cathode materials fostered by bio-derived natural agar*. Ionics, 2019. **26**(2): p. 1051-1056.
2. Ortega, P.F.R., et al., *$\text{LiFePO}_4/\text{Mesoporous Carbon Hybrid Supercapacitor Based on LiTFSI/Imidazolium Ionic Liquid Electrolyte}$* . The Journal of Physical Chemistry C, 2018. **122**(3): p. 1456-1465.
3. Yi, T.-F., et al., *Improving the cycling stability and rate capability of $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ nanorod as cathode materials by LiAlO_2 modification*. Journal of Materiomics, 2020. **6**(1): p. 33-44.
4. Wang, L., et al., *Synthesis mechanism and characterization of $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ composite cathode material for lithium-ion batteries*. Journal of Alloys and Compounds, 2020: p. 155653.
5. Liu, L., et al., *Nano-sized cathode material $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ synthesized via improved sol-gel routine and its magnetic and electrochemical properties*. Electrochimica Acta, 2017. **255**: p. 205-211.
6. West, A.R., *Inorganic functional materials: optimization of properties by structural and compositional control*. Chem Rec, 2006. **6**(4): p. 206-16.
7. Li, C., et al., *Effect of Mn^{2+} -doping in LiFePO_4 and the low temperature electrochemical performances*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(5): p. 1897-1900.
8. Oh, S.-M., et al., *Enhanced electrochemical performance of carbon- $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ nanocomposite cathode for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(16): p. 6924-6928.
9. Minakshi, M. and S. Kandhasamy, *Utilizing active multiple dopants (Co and Ni) in olivine LiMnPO_4* . Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2012. **16**(4): p. 163-167.
10. Chen, J., et al., *High-rate and long-term cycling capabilities of $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4/\text{C}$ composite for lithium-ion batteries*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2015. **19**(5): p. 1535-1540.
11. Chen, M., et al., *Vanadium-doping of $\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$ composite cathode materials synthesized with organophosphorus source*. Electrochimica Acta, 2015. **167**: p. 278-286.
12. Gupta, R., et al., *Effect of manganese doping on conduction in olivine LiFePO_4* . Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016. **28**(7): p. 5192-5199.
13. Zong, J., et al., *Novel precursor of $\text{Mn}(\text{PO}_3(\text{OH})) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ for synthesizing $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ cathode material*. Journal of Power Sources, 2013. **228**: p. 214-219.
14. Di Lecce, D., et al., *A Gel-Polymer $\text{Sn-C}/\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ Battery Using a Fluorine-Free Salt*. ACS Appl Mater Interfaces, 2015. **7**(38): p. 21198-207.
15. Xiang, W., et al., *Hierarchical structured $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ spheres synthesized by template-engaged reaction as cathodes for high power Li-ion batteries*. Electrochimica Acta, 2015. **178**: p. 353-360.
16. Xiang, W., et al., *Confined synthesis of graphene wrapped $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ composite via two step solution phase method as high performance cathode for Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2016. **329**: p. 94-103.
17. Zhang, B., et al., *Electrochemical performances of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ with high Mn content*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(16): p. 6992-6996.
18. Li, H., et al., *Improved cycling and high rate performance of core-shell $\text{LiFe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4/\text{carbon}$ nanocomposites for lithium-ion batteries: Effect of the carbon source*. Electrochimica Acta, 2014. **143**: p. 407-414.
19. Saravanan, K., et al., *$\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{PO}_4/\text{C}$ ($x = 0.5, 0.75$ and 1) nanoplates for lithium storage application*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(38): p. 14925-14935.
20. Kong, W.-L., *Effect of Annealing on Crystal Orientation and Electrochemical Performance of Nanocrystalline LiFePO_4* . International Journal of Electrochemical Science, 2018: p. 2596-2605.
21. Kandhasamy, S., K. Nallathamby, and M. Minakshi, *Role of structural defects in olivine cathodes*. Progress in Solid State Chemistry, 2012. **40**: p. 1-5.
22. Hong, J., et al., *$\text{LiFeMn}_{1-x}\text{PO}_4$: A cathode for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2011. **196**: p. 3659-3663.
23. Duan, J., et al., *Enhanced electrochemical performance and thermal stability of $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ via nano-sized LiMnPO_4 coating*. Electrochimica Acta, 2016. **221**: p. 14-22.
24. Zheng, J., et al., *High-performance LiMnPO_4/C nanoplates synthesized by negative pressure immersion and a solid state reaction using nanoporous Mn_2O_3 precursors*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(29): p. 15299-15306.

25. Su, L., et al., *EG-Assisted Synthesis and Electrochemical Performance of Ultrathin Carbon-Coated LiMnPO₄ Nanoplates as Cathodes in Lithium Ion Batteries*. Journal of Nanomaterials, 2015. **2015**: p. 1-8.
26. Liu, X., et al., *CaF₂-coated Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂ as cathode materials for Li-ion batteries*. Electrochimica Acta, 2013. **109**: p. 52-58.
27. Kwon, O.H. and J.-K. Kim, *Electrochemical Performance of High-Voltage LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄ Cathode with polyacrylonitrile (PAN)-Based Gel Polymer Electrolyte*. Korean Chem. Eng. Res., 2019. **57**(4): p. 547-552.
28. Di Lecce, D. and J. Hassoun, *Lithium Transport Properties in LiMn_{1-α}Fe_αPO₄ Olivine Cathodes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(36): p. 20855-20863.
29. Wang, L., et al., *Synthesis of Nano-LiMnPO₄ from MnPO₄·H₂O Prepared by Mechanochemistry*. Int. J. Electrochem. Sci., 2011. **6**: p. 2022 - 2030.
30. Di Lecce, D., T. Hu, and J. Hassoun, *Electrochemical features of LiMnPO₄ olivine prepared by sol-gel pathway*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **693**: p. 730-737.
31. Kwon, N.H., et al., *Nanoparticle shapes of LiMnPO₄, Li diffusion orientation and diffusion coefficients for high volumetric energy Li⁺ ion cathodes*. Journal of Power Sources, 2017. **342**: p. 231-240.
32. Zhong, Y.-J., et al., *LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄ solid solution materials synthesized by rheological phase reaction and their excellent electrochemical performances as cathode of lithium ion battery*. Journal of Power Sources, 2013. **234**: p. 217-222.
33. Liu, C., Z.G. Neale, and G. Cao, *Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries*. Materials Today, 2016(2): p. 109-123.
34. Kyono, A., et al., *High-pressure behavior of cuprospinel CuFe₂O₄: Influence of the Jahn-Teller effect on the spinel structure*. American Mineralogist, 2015. **100**: p. 1752-1761.
35. Guo, H.-L., et al., *Modification of LiCoO₂ through rough coating with lithium lanthanum zirconium tantalum oxide for high-voltage performance in lithium ion batteries*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2020.
36. Bi, Z., et al., *Surface coating of LiMn₂O₄ cathodes with garnet electrolytes for improving cycling stability of solid lithium batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2020. **8**(8): p. 4252-4256.

Capítulo 7

Conclusões e perspectivas futuras

O presente trabalho apresentou a avaliação do desempenho de supercapacitores híbridos do tipo bateria contendo diferentes materiais de inserção de Li^+ como componentes ativos do eletrodo positivo: LiMn_2O_4 , LiFePO_4 e LiMnPO_4 . Também foram estudados alterações no comportamento da célula completa com: (i) utilização de misturas físicas de LiMn_2O_4 e LiFePO_4 com diferentes quantidades de carbono mesoporoso (ii) dopagem dos materiais com níquel ou manganês, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ e $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0,01, 0,03, 0,05, 0,08$ e $0,10$); (iii) emprego de uma solução sólida: $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$. Todas essas caracterizações foram feitas com o uso da mistura de LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI como eletrólito e eletrodo negativo de carbono mesoporoso (MESO) na temperatura ambiente.

Abaixo são apresentadas as conclusões parciais dos sistemas estudados:

- O estudo dos supercapacitores híbridos iniciou-se com $\text{LiMn}_2\text{O}_4//\text{MESO}$. O sistema apresentou baixa eficiência coulômbica, superada pela adição, por mistura física, de MESO em diferentes composições mássicas no eletrodo. O melhor dispositivo foi o $\text{LiMn}_2\text{O}_4+20\%\text{MESO}/\text{MESO}$ (em janela de 2,0V), que forneceu uma densidade de energia nos intervalos de 28-12,3 W h kg^{-1} e densidade de potência de 12,2-366,5 W h kg^{-1} . Os resultados obtidos apontaram a compatibilidade do eletrólito de LI com os processos de inserção/extração de lítio na estrutura do óxido. Esses valores refletem a boa *rate capability* do espinélio, associado à inserção/extração de lítio, que ocorre por caminhos tridimensionais. Entretanto o efeito Jahn Teller, associado à uma distorção irreversível da estrutura cristalina do LiMn_2O_4 , levou o dispositivo a uma queda de 57% de seu desempenho após 2500 ciclos, a 400 mA g^{-1} . Dessa maneira, numa segunda abordagem, foi avaliado o efeito da dopagem do óxido com níquel, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,10$). Isso permitiu minimizar a queda no desempenho do material, no SCH-Li, na qual o $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ e o $\text{LiNi}_{0,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$ foram capazes de reter 73 e 71% de sua energia (após 2500 ciclos), respectivamente. Além disso, o

SCH-Li construído com o $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ apresentou uma melhora significativa nos parâmetros de célula, 40,9-21,7W h kg^{-1} e 29-440,1 W kg^{-1} .

○ A aplicação da olivina LiFePO_4 nanoestruturada em células híbridas foi utilizada com a finalidade de melhorar o desempenho no dispositivo baseado nos óxidos de manganês litiados, ao substituir o material, de 148 mAh g^{-1} pelo LiFePO_4 , com capacidade específica superior de 170 mAh g^{-1} . O SCH-Li construído com o LiFePO_4 //MESO (janela de 2,1V) forneceu uma densidade de energia de 35,9-15,4 W h kg^{-1} e densidade de potência de 23,2-356,6 W kg^{-1} . Seu desempenho foi superior ao do obtido pelo LiMn_2O_4 +20%MESO//MESO, como esperado, porém inferior ao $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ //MESO. Esses resultados associam-se à menor condutividade iônica da olivina e maior dificuldade difusional do Li^+ em caminhos unidimensionais. Com isso, avaliou-se o efeito da dopagem no desempenho dos dispositivos contendo $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$. A dopagem levou ao aumento da condutividade iônica da olivina e consequente facilitação da difusão de Li^+ na sua estrutura cristalina, destacando-se a célula híbrida construída com o $\text{LiMn}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4$, com 43,1-18,9W h kg^{-1} e 25-9-358,8W kg^{-1} .

○ A contribuição do eletrodo positivo de LiFePO_4 limita-se aos processos de oxirredução do par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ que ocorrem em potenciais moderados, 3,4 V vs Li/Li^+ . Dessa forma, a troca do eletrodo positivo pela olivina de manganês, LiMnPO_4 , cujo potencial de trabalho é superior ao do ferro, 4,1 V vs Li/Li^+ , foi estudada, a fim de proporcionar uma melhora nas densidades de energia do sistema. Os híbridos baseados em LiMnPO_4 //MESO apresentaram um desempenho eletroquímico pobre ligado às propriedades intrínsecas desse material, principalmente à alta resistência desse fosfato. Essa limitação foi superada a partir do uso da solução sólida de $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$. Esse material mostrou uma melhora significativa na condutividade eletrônica. Além disso, a adição de um segundo platô, devido ao processo $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ permitiu que a célula híbrida trabalhasse em uma janela superior, de 2,3 V, possibilitando ao sistema um desempenho de 51,2-22,9 W h kg^{-1} e 42-613,5 W kg^{-1} . Esse dispositivo foi o que apresentou as maiores densidades de energia e potência obtidos no trabalho.

Os resultados aqui discutidos mostraram que o uso do LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI, como eletrólito em dispositivos híbridos, permite o funcionamento adequado do eletrodo capacitivo, através da formação da dupla camada elétrica, ao mesmo tempo que fornece Li^+ para os processos de inserção no eletrodo positivo associado ao armazenamento faradáico de

energia. Devido à baixa volatilidade desse eletrólito, não foram observados problemas associados a vazamento do mesmo nas células, o que poderia comprometer o seu desempenho em aplicações reais.

Além disso, foi possível confirmar que os efeitos da dopagem vistos nas caracterizações de meia célula são refletidos de maneira semelhante na célula completa. Os supercapacitores preparados com os materiais $\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4+20\%\text{MESO}$, $\text{LiMn}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{PO}_4$ e $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ apresentaram comportamento eletroquímico comparáveis (e em alguns casos superiores) a outros sistemas descritos na literatura.

A construção e caracterização de supercapacitores híbridos em temperatura ambiente baseados em olivinas de lítio e manganês e óxidos de manganês litiados (com diferentes modificações, como misturas físicas com carbono mesoporoso, dopagem e preparo de soluções sólidas), carbono mesoporoso e um eletrólito baseado em sal de lítio/líquido iônico é uma contribuição inédita do presente trabalho ao estado da arte dos supercapacitores.

Perspectivas futuras

De maneira geral, os resultados insatisfatórios que podem ser pontuados no trabalho se baseiam na limitação da janela de trabalho, que por sua vez, impede o aumento da densidade de energia e a densidade de potência dos sistemas híbridos. Essas limitações podem ser minimizadas em trabalhos futuros pela:

Limitação da janela de trabalho do dispositivo: necessidade de estudo de outros materiais para aplicação como eletrodo negativo, que permitam uma maior abertura de janela, contribuindo com maior valor de capacitância e densidade de energia. Dentre as possibilidades pode-se destacar o titanato de estrutura espinélio, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Vale ressaltar que diferentes composições de material de inserção de Li/material capacitivo podem ser estudados no eletrodo negativo, a fim de configurar um SCH-Li.

Limitação de potência: o aumento da *rate capability* do material de bateria pode ser conquistado através de compósitos de material de bateria/material carbonáceo. Sendo assim, estratégias para obtenção de compósitos por via química ou materiais híbridos podem ser uma saída para trabalhos futuros para obter células completas que sejam capazes de operar em maiores densidades de potência.

Capítulo 8

Produção Científica

Artigos publicados em periódicos (relacionados à tese e em colaboração no tema de supercapacitores)

ORTEGA, PAULO F.R. ;**DOS SANTOS JUNIOR, GARBAS ANACLETO** ; TRIGUEIRO, JOÃO PAULO C. ; SILVA, GLAURA G. ; QUINTANAL, NOEMÍ ; BLANCO, CLARA ; LAVALL, RODRIGO LASSAROTE ; SANTAMARIA, RICARDO . Insights on the Behavior of Imidazolium Ionic Liquids as Electrolytes in Carbon-Based Supercapacitors: an Applied Electrochemical Approach. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 124, p. 15818-15830, 2020.

LACERDA, GLENDA RIBEIRO DE BARROS SILVEIRA ; **DOS SANTOS JUNIOR, GARBAS ANACLETO** ; ROCCO, MARIA LUIZA MIRANDA ; LAVALL, RODRIGO LASSAROTE ; MATENCIO, TULIO ; CALADO, HÁLLEN DANIEL REZENDE . Development of a new hybrid CNT-TEPA@poly(3,4-ethylenedioxythiophene-co-3-(pyrrol-1-methyl) pyridine) for application as electrode active material in supercapacitors. *POLYMER*, v. 13, p. 122368, 2020.

LACERDA, GLENDA RIBEIRO DE BARROS SILVEIRA ; **DOS SANTOS JUNIOR, GARBAS ANACLETO** ; ROCCO, MARIA LUIZA MIRANDA ; LAVALL, RODRIGO LASSAROTE ; MATENCIO, TULIO ; CALADO, HÁLLEN DANIEL REZENDE . Development of nanohybrids based on carbon nanotubes/P(EDOT-co-MPy) and P(EDOT-co-PyMP) copolymers as electrode materials for aqueous supercapacitors. *ELECTROCHIMICA ACTA*, v. 335, p. 135637, 2020.

DOS SANTOS JUNIOR, GARBAS A.; FORTUNATO, VICTOR D.S. ; SILVA, GLAURA G. ; ORTEGA, PAULO F.R. ; LAVALL, RODRIGO L. . High-performance Li-Ion hybrid supercapacitor based on LiMn_2O_4 in ionic liquid electrolyte. *ELECTROCHIMICA ACTA*, v. 325, p. 134900, 2019.

ORTEGA, PAULO F. R. ; **DOS SANTOS JUNIOR, GARBAS A.** ; MONTORO, LUCIANO A. ; SILVA, GLAURA G. ; BLANCO, CLARA ; SANTAMARÍA, RICARDO ; LAVALL, RODRIGO L. . LiFePO_4 /Mesoporous Carbon Hybrid Supercapacitor Based on LiTFSI/Imidazolium Ionic Liquid Electrolyte. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, p. 1456-1465, 2018.

1. Artigos submetidos

DOS SANTOS JUNIOR, GARBAS A.; FORTUNATO, VICTOR D.S. ; BASTOS, GRASIELLI A. A. SILVA, GLAURA G. ; ORTEGA, PAULO F.R. ; LAVALL, RODRIGO L. High-Performance Lithium-Ion Hybrid Supercapacitors Based on Lithium Salt/Imidazolium

Ionic Liquid Electrolyte and Ni-doped LiMn_2O_4 Cathode Materials. *Submetido para o Chemical Engineering Journal*

2. Artigos em fase de redação

DOS SANTOS JUNIOR, GARBAS A.; FORTUNATO, VICTOR D.S.; SILVA, GLAURA G.; ORTEGA, PAULO F.R.; LAVALL, RODRIGO L. Study of the effects of Mn-doping on nanostructured LiFePO_4 in the performance of hybrid supercapacitors based on Ionic liquid.

DOS SANTOS JUNIOR, GARBAS A.; FORTUNATO, VICTOR D.S.; BASTOS, SILVA, GLAURA G.; ORTEGA, PAULO F.R.; LAVALL, RODRIGO L. High-energy density hybrid supercapacitor based on $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ and lithium salt/imidazolium ionic liquid electrolyte.

SANTOS, MAYARA, C. G.; **DOS SANTOS JUNIOR, GARBAS A.**; DA SILVA, DÉBORA, R.; ORTEGA, PAULO, F. R.; LAVALL, RODRIGO, L. High-performance symmetric supercapacitor based on carbonaceous nanocomposite electrodes and ionic liquid.

3. Trabalhos apresentados em Congressos

SANTOS JUNIOR, G. A.; FORTUNATO, VICTOR D.S. ; SILVA, GLAURA G. ; LAVALL, RODRIGO L. . Desenvolvimento e caracterização de supercapacitor híbrido tipo bateria com configuração carbono mesoporoso|EMITFSI+LiTFSI| LiMn_2O_4 +NTC. In: 7o Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, 2019, São Paulo. livro de Resumos, 2019.

FORTUNATO, VICTOR D.S. ; SANTOS, M. C. ; **SANTOS JUNIOR, G. A.** ; SILVA, GLAURA G. ; LAVALL, RODRIGO L. . Avaliação do desempenho de supercapacitores simétricos contendo eletrodos de nanotubos de carbono em diferentes eletrólitos. In: 7o Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, 2019, São Paulo. Livro de resumos, 2019.

LACERDA, G. R. B. S. ; **SANTOS JUNIOR, G. A.** ; LAVALL, RODRIGO L. . Development of a new hybrid MWCNT@poly (3,4-ethylenedioxythiophene-co-3- (pyrrol-1-methyl) pyridine) for application in supercapacitors. In: XXII SIBEE - XXII Congresso Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2019, Ribeirão Preto. XXII SIBEE, 2019.

SANTOS, M. C. ; ORTEGA, P. ; **SANTOS JUNIOR, G. A.** ; SILVA, D. R. ; LAVALL, RODRIGO L. . High performance symmetric supercapacitors based on carbonaceous nanocomposite electrodes and ionic liquid. In: XXII SIBEE - XXII Congresso Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2019, Ribeirão Preto. XXII SIBEE, 2019.

FORTUNATO, VICTOR D.S. ; **SANTOS JUNIOR, G. A.** ; LAVALL, RODRIGO L. Estudo do efeito da metodologia de síntese empregada para obtenção de nanopartículas de LiFePO_4 e de sua aplicação como eletrodo de inserção de íons Li em supercapacitores híbridos empregando utilizando líquido iônico como eletrólito. Semana do Conhecimento UFMG. 2019

FORTUNATO, VICTOR D.S. ; **SANTOS JUNIOR, G. A.** ; LAVALL, RODRIGO L. Desenvolvimento de um supercapacitor híbrido baseado em eletrodos de Carbono Mesoporoso e LiFePO_4 em líquido iônico. Semana do Conhecimento UFMG. 2018

A PÊNDICES

A PÊNDICE

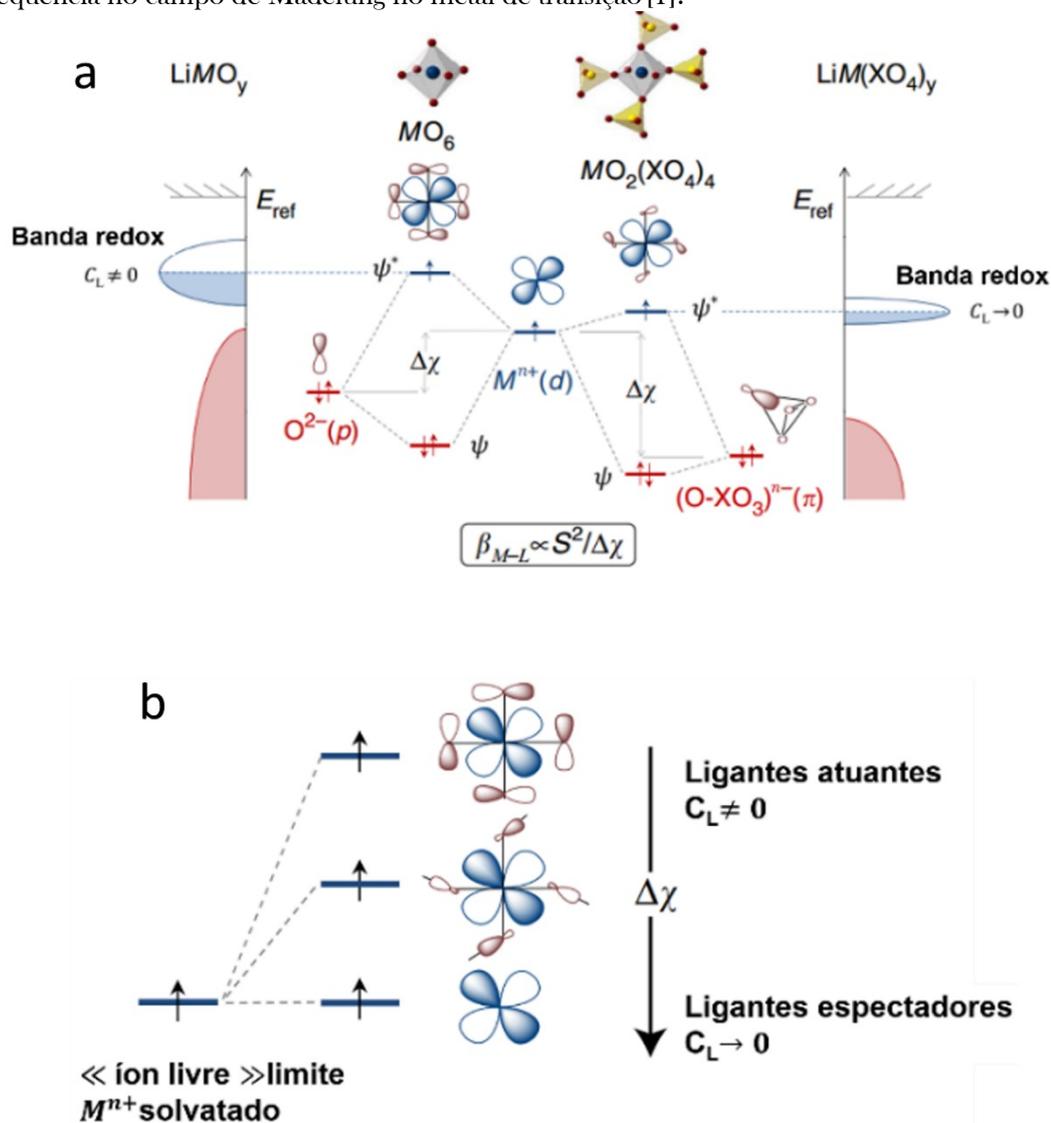


Introdução

Materiais de inserção de íons lítio e fatores que influenciam seu potencial redox

Nos sistemas iônicos envolvendo metais de transição, como em materiais de eletrodo, as bandas envolvidas no processo redox podem ser deduzidas (por estudos teóricos) a partir dos orbitais atômicos (MO_s) das entidades que constituem o sistema redox, ML_n . Isso é possível com uma aproximação orbital do campo ligante, a β_{M-L} , entre o metal carregado positivamente e os ligantes, carregados negativamente, sendo proporcional a S^2/Δ_χ , - tal que, S é a sobreposição de interação entre o metal e o ligante e Δ_χ é a eletronegatividade do ligante em comparação ao metal central. Então, a interação efetiva β_{M-L} permite determinar a contribuição dos orbitais atômicos do metal (C_M) e dos ligantes (C_L) na composição dos orbitais moleculares ligantes (ψ) e antiligantes (ψ^*). Os diagramas de orbitais moleculares simplificados, para óxidos e poliânions de metais de transição usados como materiais de eletrodo de bateria de íons-lítio são apresentados na **Figura A.1(a)**.¹

Figura A.1 - (a) Esquema da densidade de estados de óxidos metálicos e poliânions de metais de transição deduzida pela interação local de orbitais atômicos do metal e dos ligantes e **(b)** efeito do campo ligante e sua consequência no campo de Madelung no metal de transição [1].



Os orbitais ψ^* são mais próximos em energia do metal ($C_M \gg C_L$) e os orbitais ψ mais próximos dos ligantes ($C_M \ll C_L$). A efetividade de β_{M-L} diminui tanto com o aumento da eletronegatividade dos ligantes – como exemplo, a substituição de O^{2-} por $(\text{XO}_4)^{n-}$ ou com a polarização dos orbitais dos ligantes participantes da ligação, O_{2p} , frente à coordenação tetraédrica de X. Esse último diminui a contribuição de C_L em ψ^* e C_M no ψ . A banda participante no processo de redução do material é formada por orbitais moleculares ψ^* (LUMO), ou seja, aquela capaz de receber elétrons durante o processo de redução. Sendo assim, a participação do ligante na reação eletroquímica depende diretamente da sua contribuição na formação de ψ^* e será responsável na determinação do potencial do centro redox ativo (CRA),

como mostrado na **Figura A.1(b)**. A energia do LUMO depende da contribuição do ligante para a formação desse orbital, tendo dois casos extremos – ligantes atuantes e espectadores – e possibilidades intermediárias. Portanto, $CRA = M - L$ quando os ligantes têm contribuição ($C_L \neq 0$) ou totalmente deslocado no metal de transição ($CRA = M$) quando os ligantes são espectadores ($C_L \rightarrow 0$). Quando o ligante é espectador, a energia redox da redução eletrônica $CRA + e^- \rightarrow CRA^-$ tende ao par redox do íon solvatado e recebe o nome de limite do íon livre.¹

O potencial da célula é determinado pela compatibilidade de todo sistema, cátodo, ânodo e eletrólito. Entretanto, o mais importante é a diferença entre o potencial eletroquímico do ânodo (μ_A) e do cátodo (μ_C), conhecida como potencial de circuito aberto, V_{oc} (*open circuit potential*). O potencial de trabalho da célula também é limitado pela janela eletroquímica do eletrólito. A escolha dos componentes deve ser feita a fim de que o μ_A esteja abaixo do orbital molecular vazio de menor energia - LUMO (*lowest unoccupied orbital*) do eletrólito - E_{LUMO} - e que o μ_C esteja acima do orbital molecular preenchido de maior energia – HOMO (*highest occupied molecular orbital*) do eletrólito – E_{HOMO} .²

Como abordado anteriormente, a estabilidade termodinâmica exige que μ_A esteja abaixo do E_{LUMO} e o μ_C acima do E_{HOMO} . Caso contrário, o eletrólito será reduzido pelo ânodo e oxidado pelo cátodo.³ Algumas estratégias para aumentar o potencial vs Li/Li⁺ dos materiais catódicos se dão: **(i)** em óxidos, pela substituição do Co por cátions metálicos, como o de Mn⁴⁺, que formam ligações mais fortes com o O, que também diminuirá a banda de elétrons *d* não ligantes do metal pelo efeito indutivo ou **(ii)** diminuição da banda de O_{2p} utilizando a substituição aniônica, de O²⁻ por poliânions, como (XO₄)ⁿ⁻ - com X=Si, P ou S.⁴

Referências Bibliográficas

1. Saubanere, M., et al., *An intuitive and efficient method for cell voltage prediction of lithium and sodium-ion batteries*. Nature Communications, 2014: p. 1-7.
2. Liu, C., Z.G. Neale, and G. Cao, *Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries*. Materials Today, 2016(2): p. 109-123.
3. Yuan, L.-X., et al., *Development and challenges of LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries*. Energy Environ. Sci., 2011. 4: p. 269-284.
4. Goodenough, J.B. and K.-S. Park, *The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective*. J. Am. Chem. Soc. , 2013: p. 1167–1176.

A PÊNDICE B

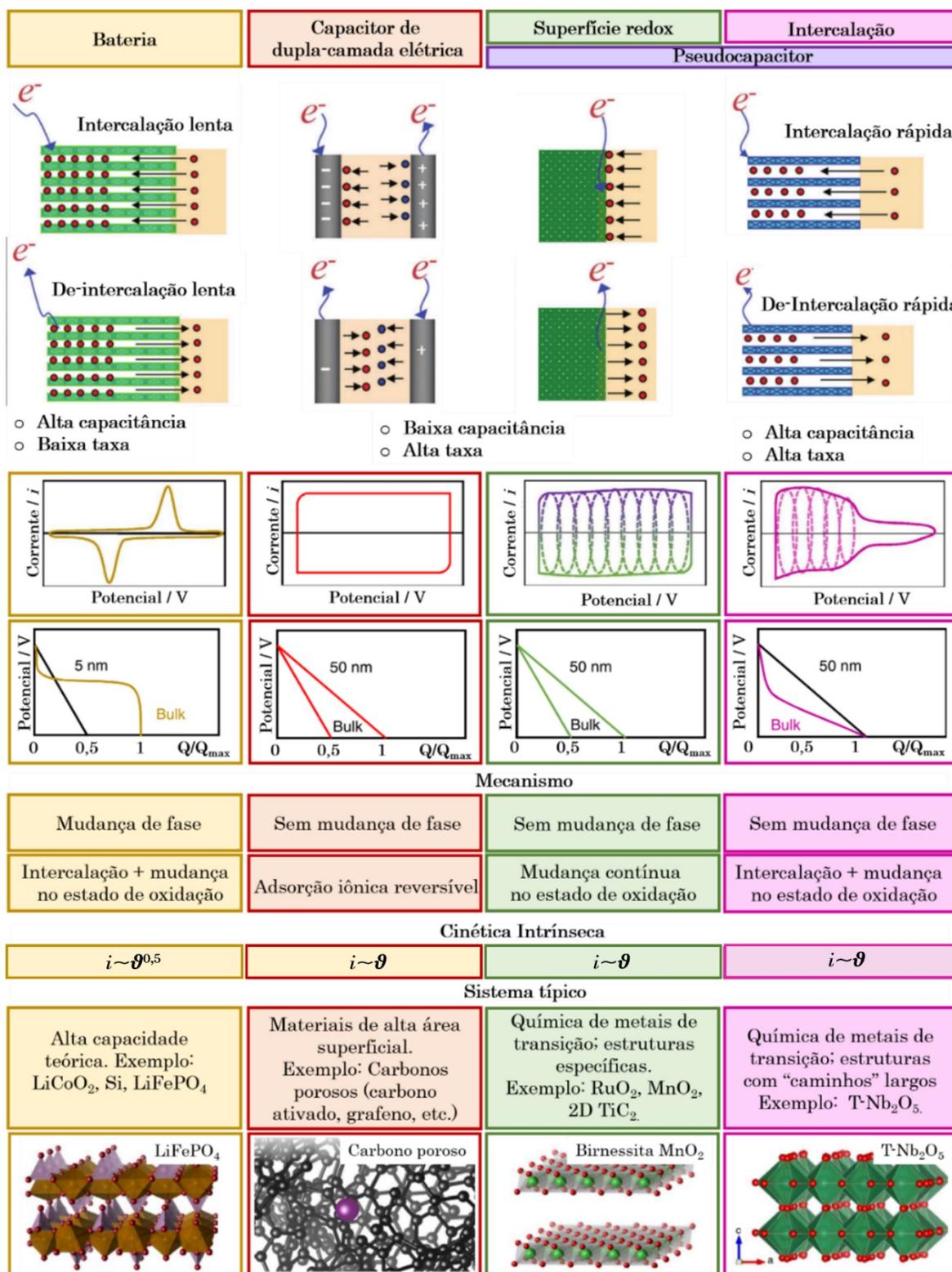
Introdução

Uma visão dos mecanismos de armazenamento em supercapacitores e sua distinção dos processos de bateria

Os SCs apresentam mecanismos de armazenamento que diferem das baterias, o que gera dispositivos com propriedades distintas entre si. Os mecanismos podem ser identificados por diferentes técnicas eletroquímicas, como as técnicas voltamétricas e galvonostáticas. A **Figura B.1** mostra diferentes tipos de mecanismos de armazenamento de energia presentes em baterias, SCS e pseudocapacitores (redox e de intercalação) e seus respectivos perfis obtidos por diferentes técnicas eletroquímicas.

A **Figura B.1 (a)** mostra o mecanismo de armazenamento de uma bateria de íons-lítio, já discutido anteriormente. De maneira complementar, o processo de oxirredução em uma bateria é puramente faradáico e caracterizado pela presença de um pico no voltamograma e um platô no perfil de carga e descarga. Em teoria, a resposta voltamétrica para diferentes materiais ativos em diferentes velocidades de varredura depende de $i = a\vartheta^b$, tal que i é a corrente aplicada em um potencial fixo em uma velocidade de varredura específica (ϑ).² Para comportamento de bateria, a relação entre a corrente de pico (i_p) e a velocidade de varredura (ϑ) é representada por $i_p = a\vartheta^{0,5}$. Assim, nas baterias, a cinética dos processos eletroquímicos intrínsecos é caracterizada por uma difusão semi infinita ($i \sim v^{0,5}$). Isso ocorre pois existem considerações estruturais e cinéticas associadas à transformação de fase. Já que mudanças dimensionais ocorrem com a inserção de íons que levam a uma tensão, essas transformações de fase ocorrem para relaxar a tensão e são acompanhadas por mudanças de volume, que afetam negativamente na integridade do eletrodo o que leva a uma pobre ciclabilidade.^{1,2}

Figura B.1 – Representação esquemática dos principais tipos de mecanismos de armazenamento de energia em SC: **(A)** dupla camada elétrica, **(B)** redox de superfície, **(C)** intercalação e sua comparação com **(D)** as baterias (adaptado de [1, 2])



Os EDLCs, **Figura B.1(b)**, utilizam o mecanismo de adsorção de íons na superfície ou dentro dos poros, para armazenamento de energia. Para o melhor desempenho, esse tipo de

sistema necessita de um material de alta área superficial, de forma a apresenta excelente ciclabilidade e densidade de potência. De maneira similar às baterias podem ser caracterizados por voltametria cíclica, porém apresentam um perfil próximo ao retangular com dependência linear (i vs V) e perfil de carga e descarga galvanostático linear. Em contraste com o processo puramente faradáico, um comportamento capacitivo ou pseudocapacitivo – discutido na sequência – não é controlado por difusão e ambos variam linearmente com a velocidade de varredura ($b=1$) de acordo com a equação $i = C_d A \nu$, sendo C_d a capacitância e A a área superficial do material.²

Os materiais carbonáceos são materiais mais utilizados como eletrodo em supercapacitores devido sua abundância, fácil processamento, alta área superficial, atoxicidade, alta estabilidade química e vasta janela térmica. Geralmente, o valor de capacitância é influenciado pela área superficial do material, entretanto também depende do tamanho de distribuição de poros. Isso ocorre pela a necessidade de compatibilidade do tamanho dos poros e do tamanho dos íons do eletrólito. Os materiais são caracterizados de acordo com o tamanho de poro: macroporoso (>50nm), mesoporoso (2-50nm) e microporoso (<2 nm).²

A última classe de mecanismos de armazenamento ocorre em pseudocapacitores e pode ser classificada em pseudocapacitores de superfície redox - **Figura B.1 (c)** - e pseudocapacitores de intercalação - **Figura B.1(d)**. Nesses tipos de materiais o armazenamento ocorre via processo faradaico, mas diferente do comportamento das baterias, o processo de carga/descarga não é acompanhado pela mudança de fase. Assim, materiais pseudocapacitivos apresentam uma mudança contínua e altamente reversível no estado de oxidação durante o processo de carga/descarga e seus voltamogramas podem apresentar: **(i)** redox de superfície com: pequena separação na posição do pico na voltametria, quase perfeitamente retangulares e **(ii)** intercalação com: picos significativamente largos.¹

As propriedades pseudocapacitivas de óxidos metálicos decorrem da capacidade de armazenar energia tanto pelos processos de oxirredução como na adsorção/dessorção de íons na interface eletrodo/eletrólito, apresentando capacitância superior aos encontrados para materiais carbonáceos: $RuO_2 \cdot H_2O$, $IrO_2 \cdot H_2O$, $MnO_2 \cdot H_2O$, V_2O_5 , NiO , Co_3O_4 , SnO_2 e Fe_2O_3 , $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$.³

O mecanismo de intercalação pseudocapacitiva depende da intercalação de (Li^+ , Na^+ , K^+ , H^+) no *bulk* do material ativo, não sendo limitado pela difusão de cátion na estrutura cristalina, como observado em materiais puramente faradáicos. Dessa maneira, assim como nos materiais capacitivos a corrente varia linearmente com a velocidade de varredura ($i_p = C_d A \nu$) além disso, apresenta cinética próxima do pseudocapacitores com largos picos na voltametria e

cinética de $b=1$, com reversibilidade maior do que em baterias, se aproximando à dos pseudocapacitores. Alguns exemplos são: TiO_2 , $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e Nb_2O_5 .²

Com o avanço dos materiais de eletrodo de supercapacitores, além do desenvolvimento de eletrólitos de alto potencial de degradação – como orgânico e líquidos iônicos – nas últimas décadas novos sistemas baseados na tecnologia de SCs foram desenvolvidos. Esses sistemas são formados a partir de diferentes *designs* de célula, materiais de eletrodo e princípios fundamentais de funcionamento (processos químicos ou físicos e até mesmo a combinação dos dois).⁴

Referências Bibliográficas _____

1. Lukatskaya, M.R., B. Dunn, and Y. Gogotsi, *Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage*. Nat Commun, 2016. **7**: p. 12647.
2. Wang, Y., Y. Song, and Y. Xia, *Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications*. Chem Soc Rev, 2016. **45**: p. 5925-5950.
3. Rajkumar, M., et al., *Advanced materials for aqueous supercapacitors in the asymmetric design*. Progress in Natural Science: Materials International, 2015. **25**: p. 527-544.
4. Conte, M., *Supercapacitors Technical Requirements for New Applications*. Fuel Cells, 2010. **5**: p. 806-818.

A PÊNDICE



Introdução

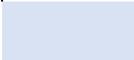
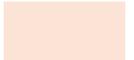
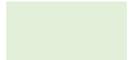
Desempenho eletroquímico de alguns supercapacitores

Tabela C.1- Panorama atual dos dispositivos híbridos em eletrólito aquoso, orgânico, polimérico e líquido iônico ou sua combinação

Eletródo negativo	Eletródo positivo	Eletrólito	V _{cel} (V)	E (Wh kg ⁻¹)	P (kW kg ⁻¹)	Ciclos	Ref
CA (1799 m ² g ⁻¹)	Filme fino PbO ₂	H ₂ SO ₄ / H ₂ O	1,0	11,7 / 7,8	0,022 / 0,258	3000 (83%)	[1]
C-Aq (anthraquinone)	Óxido de Ru	H ₂ SO ₄ / H ₂ O	1,3	12,7	17,3		[2]
Polipirrol	Pb-PbSO ₄	H ₂ SO ₄ / (NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	58 / 40	0,040 / 1,35		[3]
Grafeno	PANI	HCl/H ₂ O	1,0	4,86	8,75		[4]
CA (1500 m ² g ⁻¹)	Nanofios de PbO ₂	CH ₃ SO ₃ H, Pb(NO ₃) ₂ , NaNO ₃ / H ₂ O	1,0	29		3000 (83%)	[5]
CA	Co(OH) ₂ – zeólita	KOH/H ₂ O	1,5	30,6	0,520	500 (81%)	[6]
CA	PANI	KOH/H ₂ O	0,8	18	1,25	4000	[7]
Ni ₃ (PO ₄) ₂ 8H ₂ O	rGO (óxido de grafeno reduzido)	KOH/H ₂ O	1,5	25,48	0,75		[8]
Co ₃ (PO ₄) ₂ 8H ₂ O	CA	NaOH/ H ₂ O	1,5	29,29	0,47	1000 (78%)	[9]
FeVO ₄	LiCoPO ₄	KOH/ H ₂ O	1,6	21	1,32	1000 (90%)	[10]
CFY/rGO Fibras C	CFY/Azul da Prússia	KCl/ H ₂ O	1,8	52,1 / 26,5	3,1 / 14,4	4000 (62%)	[11]
CA (2546 m ² g ⁻¹)	LiMn ₂ O ₄	Li ₂ SO ₄ / H ₂ O	1,6	29,5	0,1	10000 (81%)	[12]
CA (1500 m ² g ⁻¹)	Li _{1,1} Mn _{1,9} O ₄	Li ₂ SO ₄ / H ₂ O	1,8	35 / 10	0,1 / 2,0	20000 (95%)	[13]
LiTi ₂ (PO ₄) ₃ /C	CA (1500 m ² g ⁻¹)	Li ₂ SO ₄ / H ₂ O	1,6	24 / 15	0,20 / 1,0	1000 (85%)	[14]
Grafeno/C +N	LiMn ₂ O ₄	Li ₂ SO ₄ / H ₂ O	1,8	44,3 / 12,4	0,595/ 12,4	2000* (93%)	[15]
MnFe ₂ O ₄	LiMn ₂ O ₄	LiNO ₃ / H ₂ O	1,0	5,5	1,8	5000 (90%)	[16]
CA	LiMn ₂ O ₄ /CNT	LiNO ₃ / H ₂ O	1,3	36 / 31	0,275 / 1,1	3500 (71%)	[17]
Li ₂ FeSiO ₄	CA (1676 m ² g ⁻¹)	LiPF ₆ / CE:CDM	3,0	43 / 33	0,2 / 1,4	1000 (99%)	[18]
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	LiMn ₂ O ₄ +CA (30%LMO)	LiFP ₆ /EC:DMC:EMC	1,6	16,47		5000 (92%)	[19]
CA (1500 m ² g ⁻¹)	LiFePO ₄	LiPF ₆ / CE:CDM	2,0	17	1,69		[20]

CA (1724 m ² g ⁻¹)	Li metálico	Li – bmpYRRfap+γ- GBL+LiClO ₄	2,6	230			[21]
Carbano Mesoporoso	LiFePO ₄	EMITFSI+LiTFS I	2,1	43,3	0,011	(1000)	[22] **
				30,2	0,029	94,6	
				22,3	0,053	98,2	
				17,9	0,1	98,4	
CA	Nanofolhas de MnO ₂ - Nanopartículas de Pd-NTCS- em espuma de Ni	BMIM-PF ₆ /DMF	3,0	78,4	12,7		[23]
*caracterização em 3 eletrodos	Naofios de α- MnO ₂	LiClO ₄ -OZO (2-oxazolidione)	2,5	304	0,25	1000	[24]
ZnFe ₂ O ₄	*caracterização em 3 eletrodos	[EMIM][SCN] [EMIM][SCN] [MIM][SCN]	1,2	156 78 50	62,5	(96%)	[25]
CA	NiO	PVA-KOH-H ₂ O	1,6	21,9		800 (86%)	[26]

LEGENDA

	Eletrólito aquoso		Eletrólito orgânico		Líquido iônico		Eletrólito polimérico
---	--------------------------	---	----------------------------	---	-----------------------	---	------------------------------

*VC 50 mVs⁻¹ ** nosso grupo de pesquisa

Referências Bibliográficas

1. Yu, N., et al., *Electrodeposited PbO₂ thin film as positive electrode in PbO₂/AC hybrid capacitor*. *Electrochimica Acta*, 2009. **54**: p. 3835–3841.
2. Algharaibeh, Z., X. Liu, and P.G. Pickup, *An asymmetric anthraquinone-modified carbon/ruthenium oxide supercapacitor*. *Journal of Power Sources*, 2009. **187**: p. 640–643.
3. Alguail, A.A., et al., *Battery type hybrid supercapacitor based on polypyrrole and lead-lead sulfate*. *Journal of Power Sources*, 2016. **313**: p. 240–246.
4. Hung, P.-J., et al., *Ideal asymmetric supercapacitors consisting of polyaniline nanofibers and graphene nanosheets with proper complementary potential windows*. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**: p. 6015–6021.
5. Perret, P., et al., *Carbon/PbO₂ asymmetric electrochemical capacitor based on methanesulfonic acid electrolyte*. *Electrochimica Acta*, 2011. **56**: p. 8122–8128.
6. Liang, Y.-Y., H.-L. Li, and X.-G. Zhang, *A novel asymmetric capacitor based on Co(OH)₂/USY composite and activated carbon electrodes*. *Materials Science and Engineering A*, 2008. **473**: p. 317–322.
7. Park, J.H. and O.O. Park, *Hybrid electrochemical capacitors based on polyaniline and activated carbon electrodes*. *Journal of Power Sources*, 2002. **111**: p. 185–190.
8. Peng, X., et al., *Facile synthesis of cost-effective Ni₃(PO₄)₂·8H₂O microstructures as a supercapattery electrode material*. *Materials Today Energy*, 2018. **7**: p. 129–135.
9. Shao, H., et al., *Supercapattery Based on Binder-Free Co₃(PO₄)₂·8H₂O Multilayer Nano/Microflakes on Nickel Foam*. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016. **8**(42): p. 28592–28598.
10. Nithya, V.D., et al., *Synthesis, characterization and electrochemical performances of nanocrystalline FeVO₄ as negative and LiCoPO₄ as positive electrode for asymmetric supercapacitor*. *Electrochimica Acta* 2015. **167**: p. 97–104.

11. Khalid, M. and A.M.B. Honorato, *Bendable tube-shaped supercapacitor based on reduced graphene oxide and Prussian blue coated carbon fiber yarns for energy storage*. Journal of Energy Chemistry, 2018. **27**: p. 866-873.
12. Rong, C., et al., *Hybrid supercapacitors integrated rice husk based activated carbon with LiMn_2O_4* . Journal of Renewable and Sustainable Energy, 2015. **7**: p. 023104.
13. Wang, Y.-g. and Y.-y. Xia, *A new concept hybrid electrochemical supercapacitor: Carbon/ LiMn_2O_4 aqueous system*. Electrochemistry Communications 7, 2005. **7**: p. 1138-1142.
14. Luo, J.-Y. and Y.-Y. Xia, *Electrochemical profile of an asymmetric supercapacitor using carbon-coated $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and active carbon electrodes*. Journal of Power Sources 2009. **186** p. 224-227.
15. Yang, X., et al., *High-performance aqueous asymmetric supercapacitor based on spinel LiMn_2O_4 and nitrogen-doped graphene/porous carbon composite*. Electrochimica Acta, 2015. **180**: p. 287-294.
16. Lin, Y.-P. and N.-L. Wu, *Characterization of $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ aqueous asymmetric supercapacitor*. Journal of Power Sources, 2011. **196**: p. 851-854.
17. Tang, M., et al., *High-performance LiMn_2O_4 with enwrapped segmented carbon nanotubes as cathode material for energy storage*. Journal of Power Sources, 2013. **235**: p. 5-13.
18. Karthikeyan, K., et al., *A novel asymmetric hybrid supercapacitor based on $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ and activated carbon electrodes*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **504**: p. 224-227.
19. Hu, X., et al., *A high rate, high capacity and long life ($\text{LiMn}_2\text{O}_4+\text{AC}$)/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hybrid battery-supercapacitor*. Journal of Power Sources, 2009. **187**: p. 635-639.
20. Feng, J., et al., *Effect of electrode charge balance on the energy storage performance of hybrid supercapacitor cells based on LiFePO_4 as Li-ion battery electrode and activated carbon*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2018. **22**: p. 1063-1078.
21. Yu, L. and G.Z. Chen, *High energy supercapattery with an ionic liquid solution of LiClO_4* . Faraday Discuss, 2016. **190**: p. 231-240.
22. Ortega, P.F.R., et al., *LiFePO_4 /Mesoporous Carbon Hybrid Supercapacitor Based on $\text{LiTFSI}/\text{Imidazolium}$ Ionic Liquid Electrolyte*. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. **122**: p. 1456-1465.
23. Zhao, D., et al., *Application of high-performance MnO_2 nanocomposite electrodes in ionic liquid hybrid supercapacitors*. Materials Letters, 2013. **107**: p. 115-118.
24. Deng, M.-J., et al., *High-performance electrochemical pseudo-capacitor based on MnO_2 nanowires/ Ni foam as electrode with a novel Li-ion quasi-ionic liquid as electrolyte*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**: p. 3942.
25. Vadiyar, M.M., et al., *Improved Electrochemical Performance of a ZnFe_2O_4 Nanoflake-Based Supercapacitor Electrode by Using Thiocyanate-Functionalized Ionic Liquid Electrolytes*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2015. **2015**: p. 5832-5838.
26. Yuan, C., et al., *Effect of temperature on the hybrid supercapacitor based on NiO and activated carbon with alkaline polymer gel electrolyte*. Solid State Ionics, 2006. **177**: p. 1237-1242.

A PÊNDICE D

Supercapacitores híbridos: LiMn_2O_4 e $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

Curvas galvanostáticas e parâmetros de célula para o sistema MESO|LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI|MESO nas janelas de 1,5, 1,8, 2,1, 2,3 e 2,5 V e densidades de corrente de 25, 50, 100, 200, 400 e 600 mA g^{-1}

Figura D.1 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 1,5 V para MESO|LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito): (a) 25 mA g^{-1} , (b) 50 mA g^{-1} , (c) 100 mA g^{-1} , (d) 200 mA g^{-1} , (e) 400 mA g^{-1} and (f) 600 mA g^{-1}

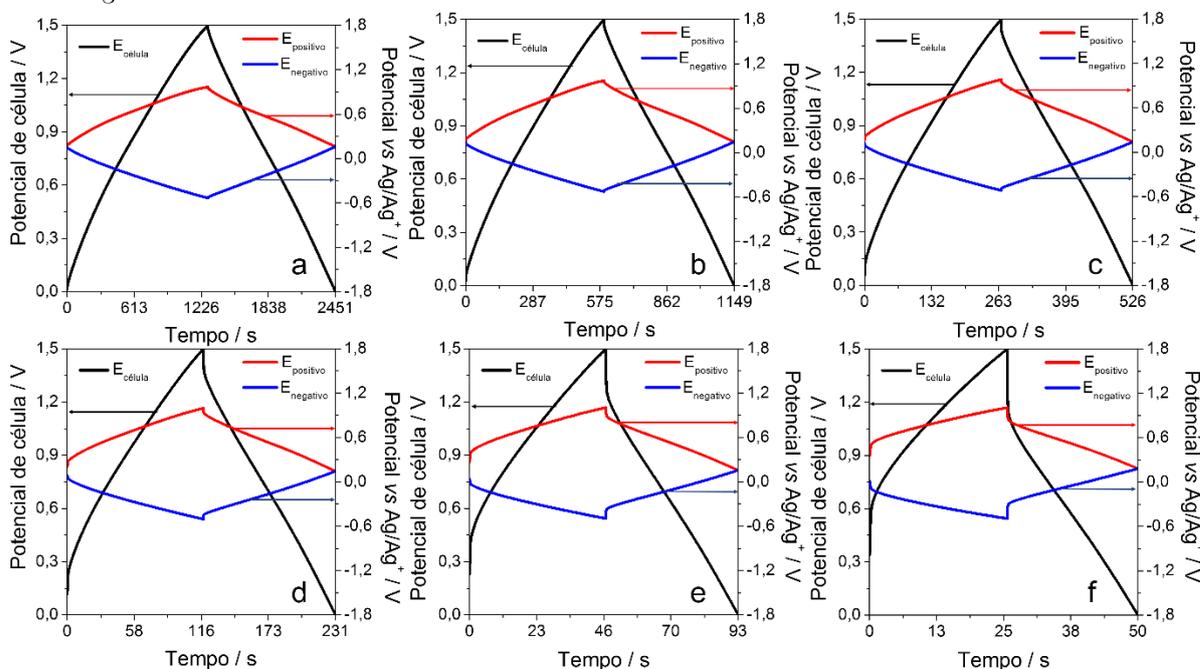


Figura D.2 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 1,8 V para MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹ and (f) 600 mA g⁻¹

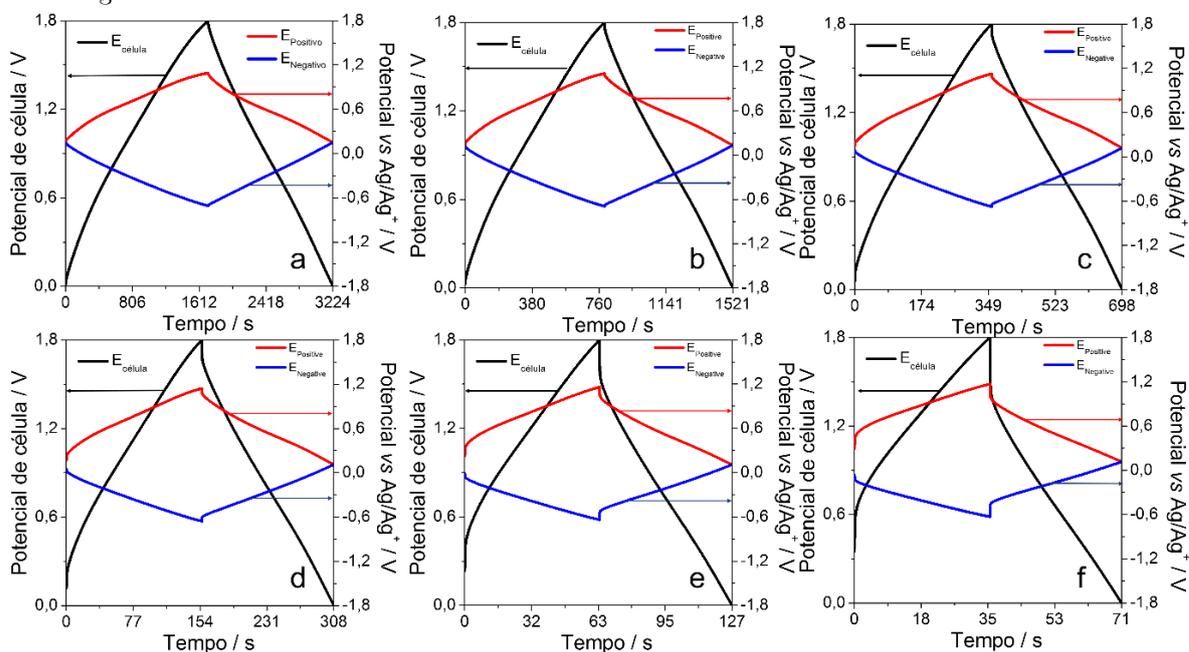


Figura D.3 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹ and (f) 600 mA g⁻¹

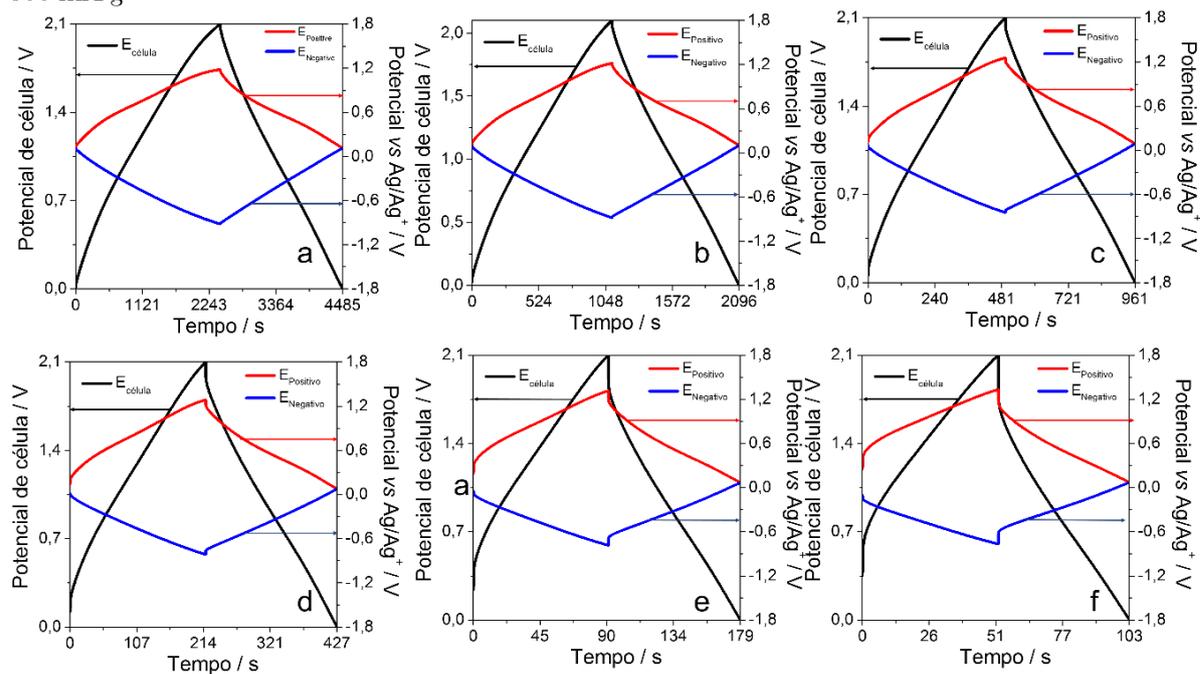


Figura D.4 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,3 V para MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹ and (f) 600 mA g⁻¹

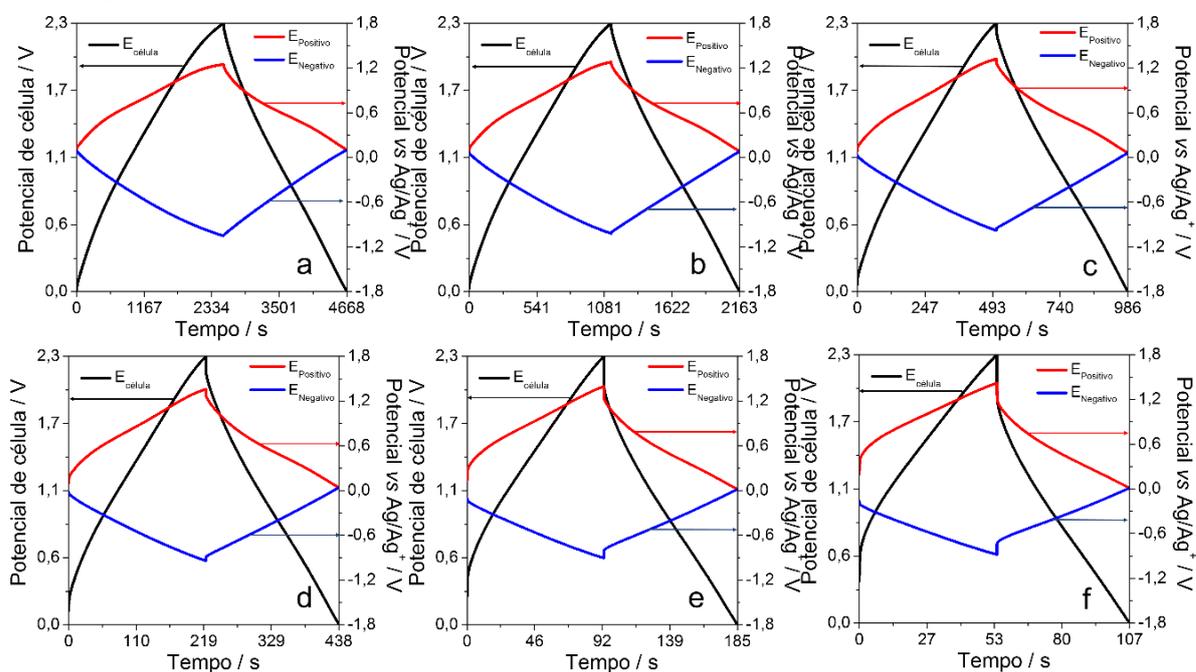


Figura D.5 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,5 V para MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹ and (f) 600 mA g⁻¹

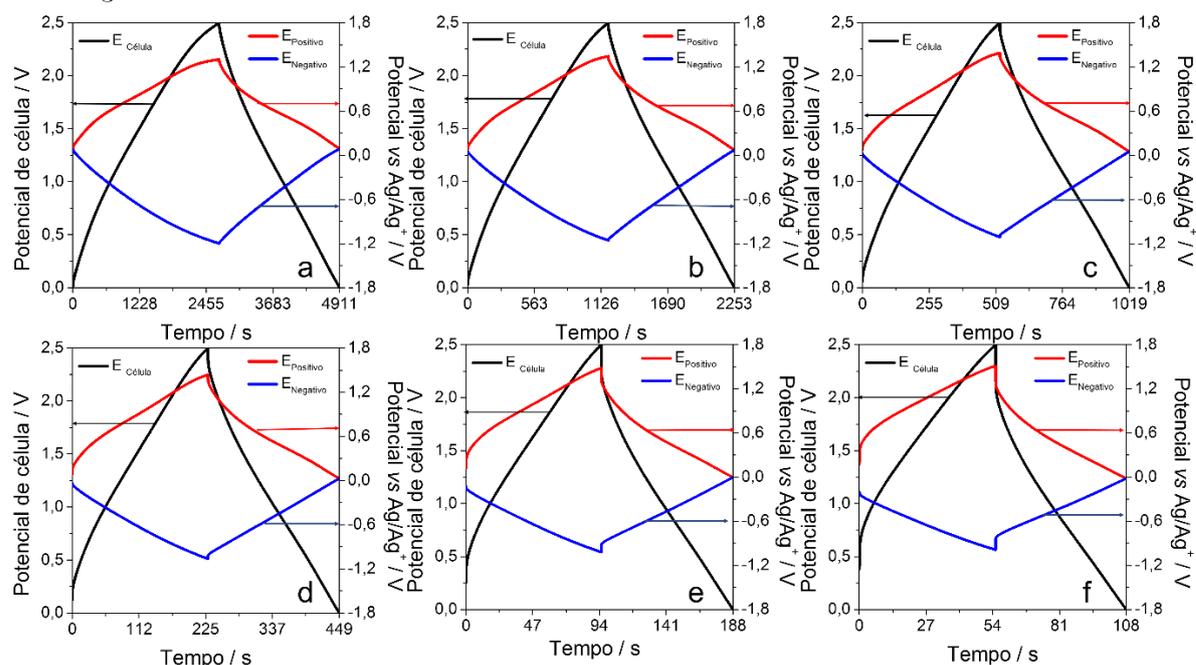


Tabela D.1 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para MESO|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 1,5 V

Densidade								
de	C₊/	C₋/	C_{cell} /	RSE/	E /	P /	ε /	EE /
corrente/	F g⁻¹	F g⁻¹	F g⁻¹	Ω	Wh g⁻¹	W g⁻¹	%	%
mA g⁻¹								
25	69,1	87,1	19,3	50,7	5,9	18,2	90,7	75,6
50	64,7	86,9	18,5	40,6	5,6	36,2	94,1	77,3
100	59,6	83,1	17,3	37,4	5,0	71,0	96,1	75,4
200	53,1	75,1	15,5	35,0	4,3	136,1	96,6	69,0
400	44,6	60,8	12,8	34,0	3,1	247,4	96,6	57,4
600	38,4	47,4	10,6	33,8	2,2	333,7	94,8	47,1

Tabela D.2 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para MESO|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 1,8 V

Densidade								
de	C₊/	C₋/	C_{cell} /	RSE/	E /	P /	ε /	EE /
corrente/	F g⁻¹	F g⁻¹	F g⁻¹	Ω	Wh g⁻¹	W g⁻¹	%	%
mA g⁻¹								
25	73,3	88,7	20,1	49,5	8,9	21,2	87,5	70,4
50	68,9	91,5	19,7	41,3	8,6	42,5	92,0	74,0
100	62,8	90,1	18,5	37,6	7,9	83,7	95,2	74,3
200	54,9	84,1	16,7	35,2	6,7	160,7	97,1	70,2
400	44,9	73,9	14,0	34,6	5,1	294,0	97,9	60,1
600	37,7	63,6	11,8	34,8	3,8	399,1	96,9	50,4

Tabela D.3 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V

Densidade								
de	C₊/	C₋/	C_{cell} /	RSE/	E /	P /	ε /	EE /
corrente/	F g⁻¹	F g⁻¹	F g⁻¹	Ω	Wh g⁻¹	W g⁻¹	%	%
mA g⁻¹								
25	85,2	107,1	22,8	51,0	13,7	24,0	84,9	65,3
50	78,9	103,8	22,5	44,3	13,4	48,5	90,8	71,1
100	71,0	104,8	21,3	38,9	12,4	95,8	94,6	72,8
200	61,8	101,1	19,3	36,4	10,8	184,9	96,8	69,9
400	50,4	91,8	16,4	35,4	8,3	341,2	97,6	61,1
600	42,7	81,9	14,1	35,4	6,5	469,0	96,5	52,0

Tabela D.4 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,3 V

Densidade								
de	C₊/	C₋/	C_{cell} /	RSE/	E /	P /	ε /	EE /
corrente/	F g⁻¹	F g⁻¹	F g⁻¹	Ω	Wh g⁻¹	W g⁻¹	%	%
mA g⁻¹								
25	80,2	87,7	21,0	54,7	15,1	25,6	83,9	62,2
50	73,8	92,6	20,6	46,4	14,7	51,8	90,3	68,8
100	62,5	90,3	18,6	40,4	13,6	102,6	94,6	71,3
200	55,9	92,7	17,6	38,4	11,8	198,1	96,9	68,8
400	45,0	87,0	15,0	37,4	9,2	366,0	97,6	60,4
600	37,7	80,6	13,0	37,3	7,3	504,7	96,2	51,6

Tabela D.5 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para MESO|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,5 V

Densidade								
de	C₊/	C₋/	C_{cell} /	RSE/	E /	P /	ε /	EE /
corrente/	F g⁻¹	F g⁻¹	F g⁻¹	Ω	Wh g⁻¹	W g⁻¹	%	%
mA g⁻¹								
25	77,2	79,5	19,6	61,0	16,7	27,4	82,3	58,5
50	70,4	83,7	19,2	49,9	16,2	55,0	89,5	65,6
100	61,7	84,9	18,0	43,9	14,9	108,8	94,1	68,5
200	51,8	83,6	16,2	41,3	12,8	210,1	96,6	66,6
400	40,8	79,7	13,7	40,2	10,0	388,5	97,4	58,7
600	33,7	75,0	11,8	40,1	7,9	536,7	95,9	50,2

A PÊNDICE E

Supercapacitores híbridos: LiMn_2O_4 e $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

Curvas galvanostáticas e parâmetros de célula para os sistemas

MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

LiMn_2O_4 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

LiMn_2O_4 + 20%MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

LiMn_2O_4 + 40%MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

LiMn_2O_4 + 60%MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

LiMn_2O_4 + 80%MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

na janela de 2,0 V e densidades de corrente de 25, 50, 100, 200 e 400 mA g⁻¹

Figura E.1 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,0 V para LiMn_2O_4 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

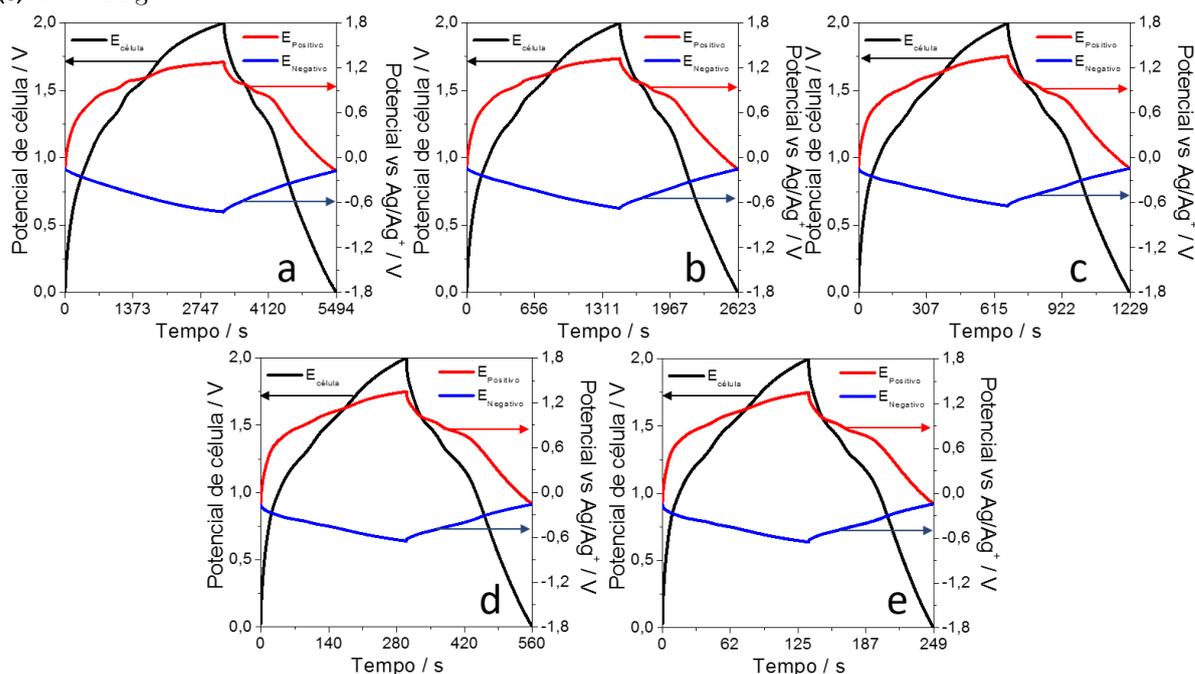


Figura E.2 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,0 V para $\text{LiMn}_2\text{O}_4+20\%\text{MESO}|\text{LiTFSI} (1 \text{ mol L}^{-1}), \text{EMITFSI}|\text{MESO}$. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g^{-1} , (b) 50 mA g^{-1} , (c) 100 mA g^{-1} , (d) 200 mA g^{-1} , (e) 400 mA g^{-1}

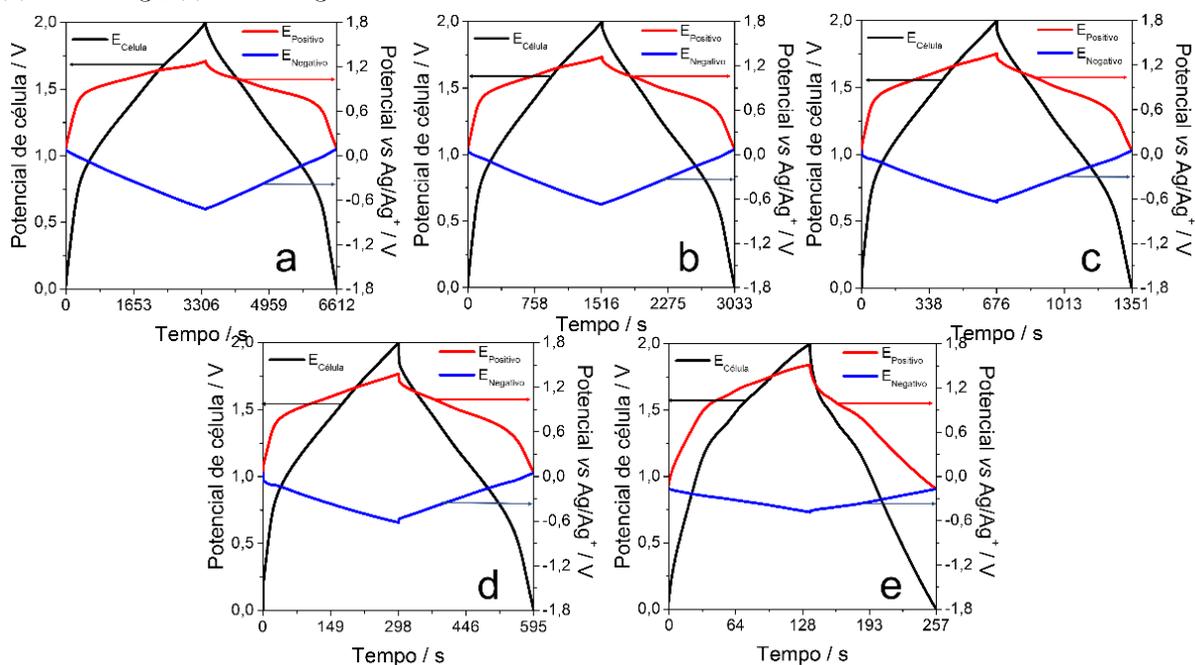


Figura E.3 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,0 V para $\text{LiMn}_2\text{O}_4+20\%\text{MESO}|\text{LiTFSI} (1 \text{ mol L}^{-1}), \text{EMITFSI}|\text{MESO}$. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g^{-1} , (b) 50 mA g^{-1} , (c) 100 mA g^{-1} , (d) 200 mA g^{-1} , (e) 400 mA g^{-1}

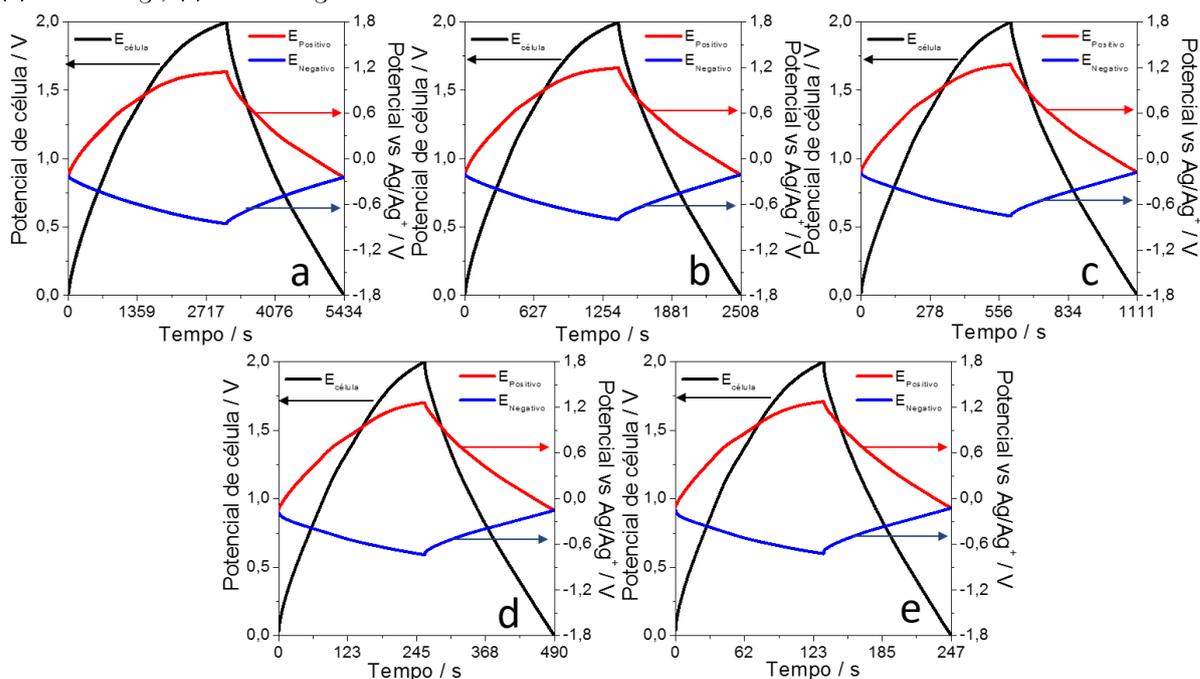


Figura E.4 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,0 V para $\text{LiMn}_2\text{O}_4+60\%\text{MESO}|\text{LiTFSI}$ (1 mol L^{-1}), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g^{-1} , (b) 50 mA g^{-1} , (c) 100 mA g^{-1} , (d) 200 mA g^{-1} , (e) 400 mA g^{-1}

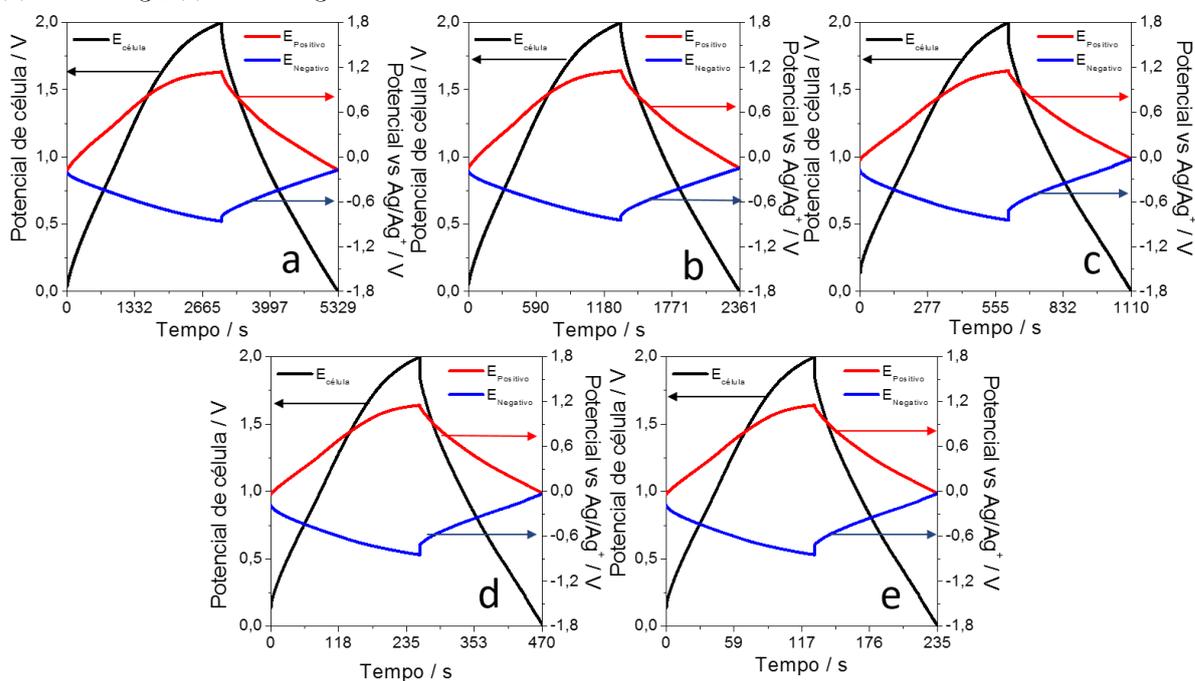


Figura E.5 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,0 V para $\text{LiMn}_2\text{O}_4+80\%\text{MESO}|\text{LiTFSI}$ (1 mol L^{-1}), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g^{-1} , (b) 50 mA g^{-1} , (c) 100 mA g^{-1} , (d) 200 mA g^{-1} , (e) 400 mA g^{-1}

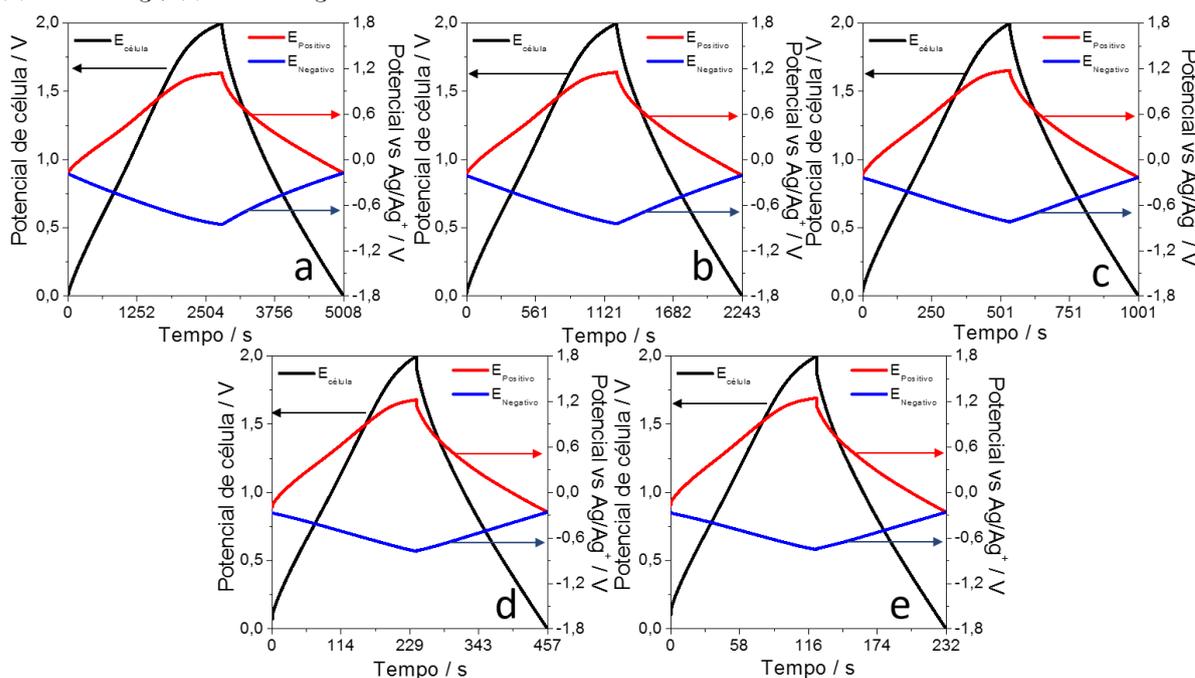


Figura E.6 – Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,0 V para MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

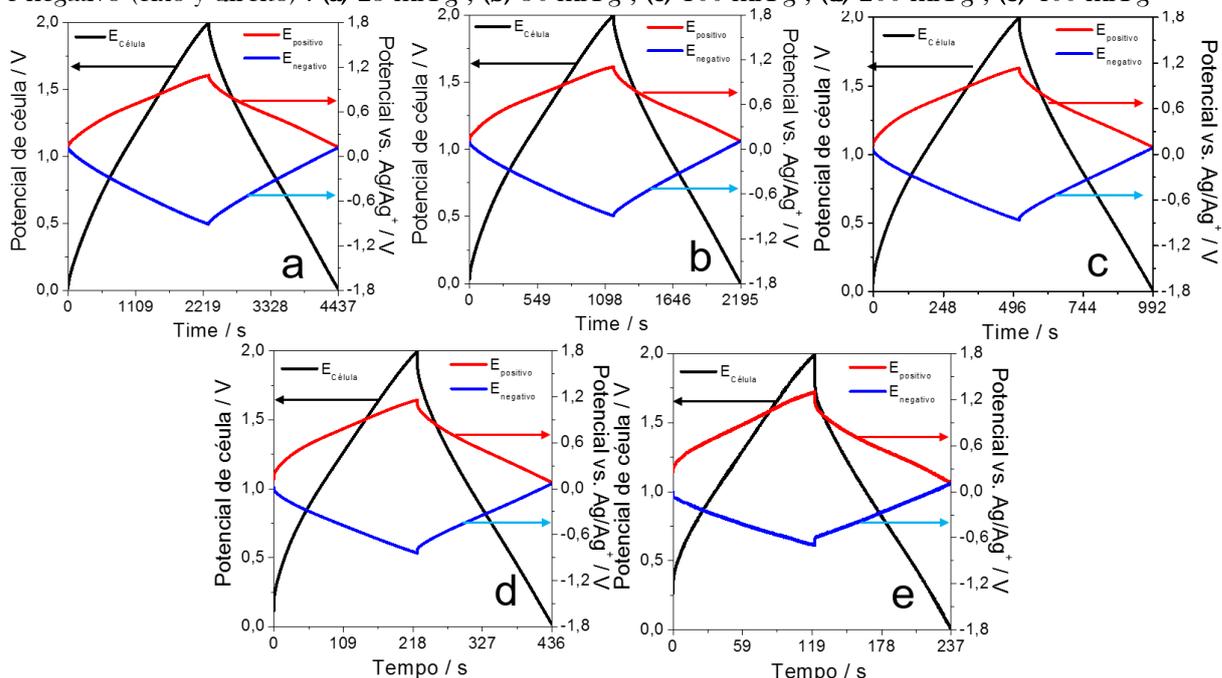


Tabela E.1 – Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LiMn₂O₄ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V

Densidade								
de	C ₊ /	C ₋ /	C _{cell} /	RSE/	E /	P /	ε /	EE /
corrente/ mA g ⁻¹	F g ⁻¹	F g ⁻¹	F g ⁻¹	Ω	Wh g ⁻¹	W g ⁻¹	%	%
25	137,2	120,3	27,0	13,1	14,9	23,6	70,8	45,0
50	135,7	133,4	27,5	13,9	15,2	48,0	77,0	49,9
100	129,5	138,3	26,9	12,4	14,7	96,3	81,6	53,1
200	122,8	137,1	25,8	11,5	14,0	194,1	86,6	56,8
400	110,2	119,4	22,9	7,8	12,4	390,0	85,3	55,9

Tabela E.2 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para $\text{LiMn}_2\text{O}_4+20\%\text{MESO}|\text{LiTFSI}$ (1 mol L^{-1}), $\text{EMITFSI}|\text{MESO}$ em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V

Densidade								
de	C₊/	C₋/	C_{cell}/	RSE/	E /	P /	ε /	EE /
corrente/	F g⁻¹	F g⁻¹	F g⁻¹	Ω	Wh g⁻¹	W g⁻¹	%	%
mA g⁻¹								
25	263,5	143,3	48,2	24,0	26,4	29,7	93,9	81,5
50	226,0	159,5	44,7	24,7	24,2	57,8	99,1	83,6
100	191,0	155,4	39,9	24,4	21,2	113,2	99,3	81,6
200	164,9	144,0	35,5	24,0	18,0	217,5	99,3	77,5
400	89,9	135,0	23,4	22,3	12,3	366,5	97,2	58,0

Tabela E.3 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para $\text{LiMn}_2\text{O}_4+40\%\text{MESO}|\text{LiTFSI}$ (1 mol L^{-1}), $\text{EMITFSI}|\text{MESO}$ em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V

Densidade								
de	C₊/	C₋/	C_{cell}/	RSE/	E /	P /	ε /	EE /
corrente/	F g⁻¹	F g⁻¹	F g⁻¹	Ω	Wh g⁻¹	W g⁻¹	%	%
mA g⁻¹								
25	114,1	110,9	23,0	20,6	12,7	19,8	74,1	43,6
50	110,1	114,3	22,6	17,5	12,4	40,4	79,6	48,4
100	100,8	108,5	20,9	15,7	11,4	81,2	84,3	52,4
200	94,0	98,2	19,3	15,5	10,4	163,2	88,7	56,0
400	95,1	95,4	17,9	9,3	9,3	335,7	85,9	53,2

Tabela E.4 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para $\text{LiMn}_2\text{O}_4+60\%\text{MESO}$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V

Densidade								
de	C₊/	C₋/	C_{cell}/	RSE/	E /	P /	ε /	EE /
corrente/	F g⁻¹	F g⁻¹	F g⁻¹	Ω	Wh g⁻¹	W g⁻¹	%	%
mA g⁻¹								
25	121,1	107,4	23,8	21,6	12,5	19,7	75,4	46,7
50	113,2	96,9	22,0	12,5	11,5	40,1	77,7	48,6
100	123,6	91,4	22,9	14,8	11,0	78,8	82,6	50,9
200	113,9	84,3	21,1	9,3	10,1	158,2	85,4	52,2
400	104,9	77,6	19,4	9,2	9,3	316,5	82,7	50,2

Tabela E.5 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para $\text{LiMn}_2\text{O}_4+80\%\text{MESO}$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V

Densidade								
de	C₊/	C₋/	C_{cell}/	RSE/	E /	P /	ε /	EE /
corrente/	F g⁻¹	F g⁻¹	F g⁻¹	Ω	Wh g⁻¹	W g⁻¹	%	%
mA g⁻¹								
25	112,9	100,9	22,3	24,3	12,2	20,0	79,1	53,5
50	102,2	105,4	21,1	22,9	11,5	40,7	83,5	58,2
100	90,7	111,3	19,7	20,2	10,5	81,6	87,4	61,4
200	82,0	123,7	18,7	18,4	9,7	161,6	90,9	62,9
400	43,9	70,2	16,1	13,1	8,3	321,6	89,1	59,3

Tabela E.6 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para MESO|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V

Densidade								
de	C₊/	C₋/	C_{cell}/	RSE/	E /	P /	ε /	EE /
corrente/	F g⁻¹	F g⁻¹	F g⁻¹	Ω	Wh g⁻¹	W g⁻¹	%	%
mA g⁻¹								
25	96,2	94,6	23,8	13,0	13,0	21,9	92,7	69,8
50	87,4	95,5	22,8	12,3	12,3	43,3	88,2	63,8
100	76,8	95,0	21,3	11,2	11,2	85,1	92,2	64,2
200	67,9	91,0	19,5	9,9	9,9	168,0	94,5	63,1
400	54,2	89,1	16,6	8,5	8,5	328,1	96,0	60,8

A PÊNDICE F

Supercapacitores híbridos: LiMn_2O_4 e $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

Curvas galvanostáticas e parâmetros de célula para os sistemas

LiMn_2O_4 + 20%MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

na janela de 2,00, 2,1 e 2,3 V e densidades de corrente de 10, 25, 50, 100 e 200 mA g⁻¹

Figura F.1 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,0 V para LiMn_2O_4 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 10 mA g⁻¹, (b) 25 mA g⁻¹, (c) 50 mA g⁻¹, (d) 100 mA g⁻¹, (e) 200 mA g⁻¹

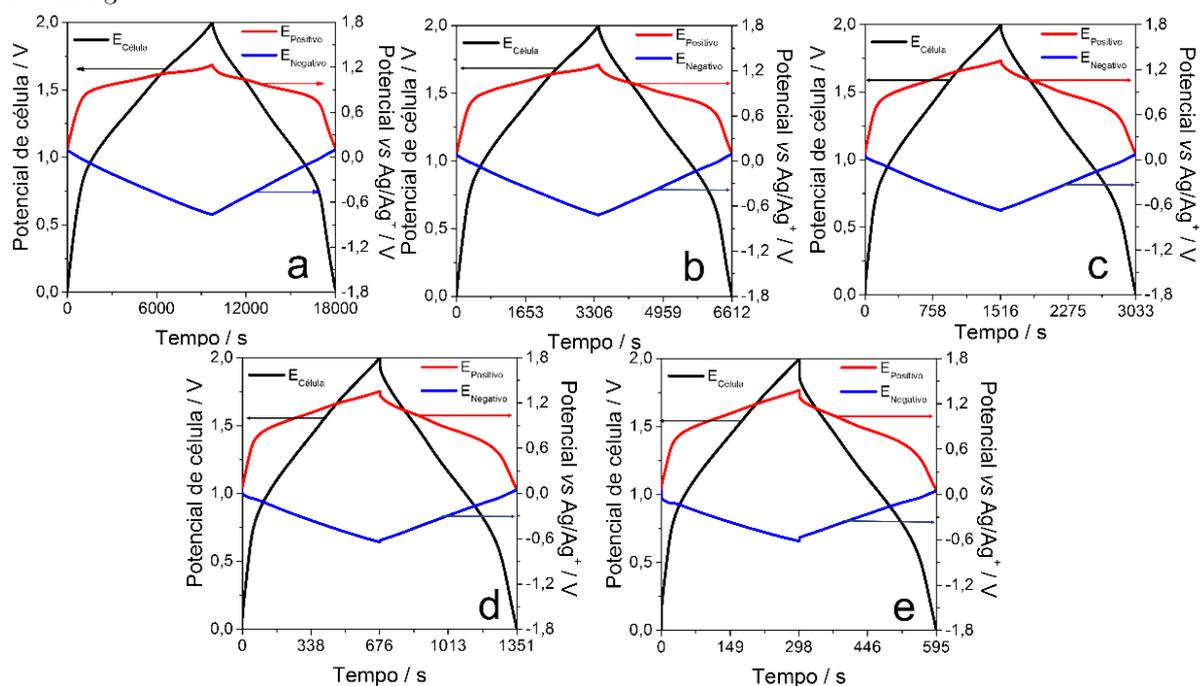


Figura F.2 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para $\text{LiMn}_2\text{O}_4|\text{LiTFSI}$ (1 mol L^{-1}), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 10 mA g^{-1} , (b) 25 mA g^{-1} , (c) 50 mA g^{-1} , (d) 100 mA g^{-1} , (e) 200 mA g^{-1}

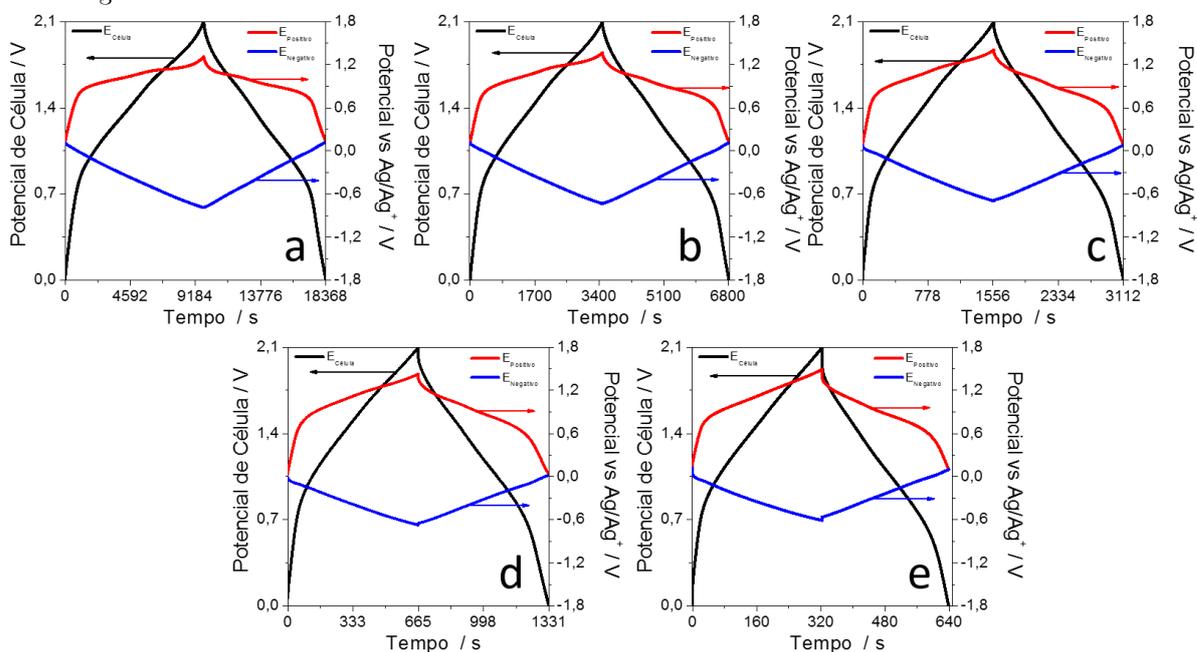


Figura F.3 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,3 V para $\text{LiMn}_2\text{O}_4|\text{LiTFSI}$ (1 mol L^{-1}), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 10 mA g^{-1} , (b) 25 mA g^{-1} , (c) 50 mA g^{-1} , (d) 100 mA g^{-1} , (e) 200 mA g^{-1}

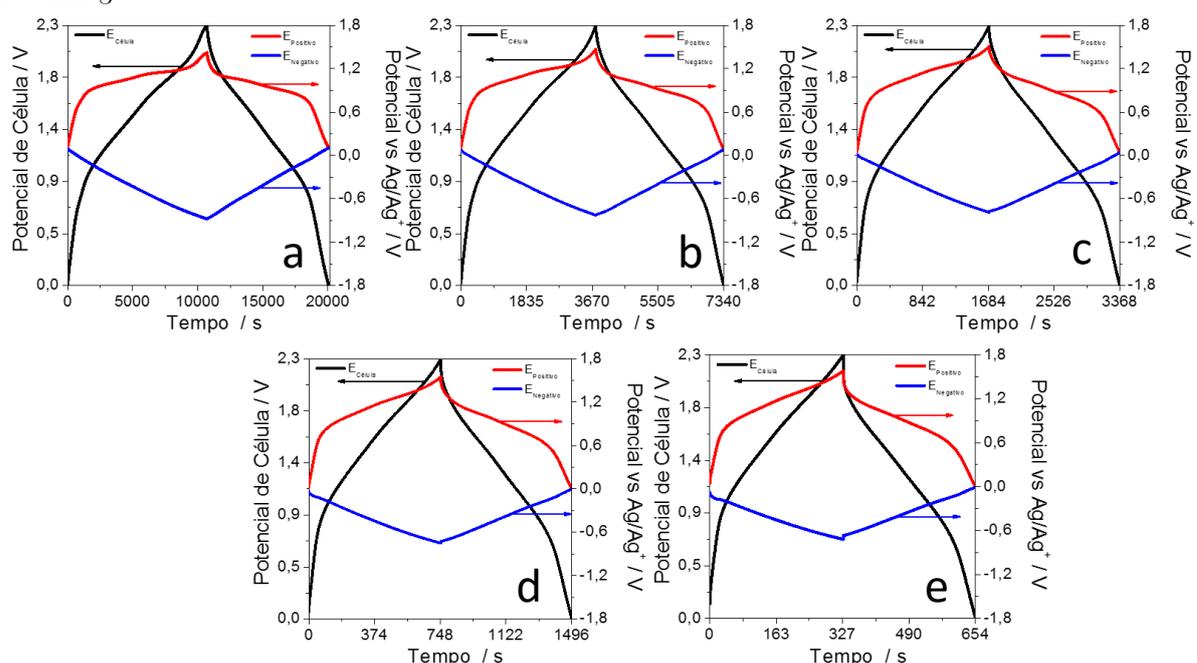


Tabela F.1 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para $\text{LiMn}_2\text{O}_4|\text{LiTFSI}$ (1 mol L^{-1}), EMITFSI|MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V

Densidade								
de	C₊/	C₋/	C_{cell}/	RSE/	E /	P /	ε /	EE /
corrente/	F g⁻¹	F g⁻¹	F g⁻¹	Ω	Wh g⁻¹	W g⁻¹	%	%
mA g⁻¹								
10	303,2	413,8	50,7	21,5	28,0	12,2	85,3	75,6
25	263,5	143,3	48,2	24,0	26,4	29,7	93,9	81,5
50	226,0	159,5	44,7	24,7	24,2	57,8	99,1	83,6
100	191,0	155,4	39,9	24,4	21,2	113,2	99,3	81,6
200	164,9	144,0	35,5	24,0	18,0	217,5	99,3	77,5

Tabela F.2 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para $\text{LiMn}_2\text{O}_4|\text{LiTFSI}$ (1 mol L^{-1}), EMITFSI|MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V

Densidade								
de	C₊/	C₋/	C_{cell}	RSE/	E /	P /	ε /	EE /
corrente/	F g⁻¹	F g⁻¹	/	Ω	Wh g⁻¹	W g⁻¹	%	%
mA g⁻¹			F g⁻¹					
			1					
10	280,5	141,8	48,0	25,4	29,2	12,2	88,0	77,5
25	243,1	154,1	45,8	26,9	27,7	29,9	95,6	82,0
50	206,3	158,4	42,0	27,3	25,1	58,4	98,7	81,9
100	168,9	153,9	36,7	29,4	21,3	115,4	99,8	79,7
200	157,2	147,9	34,5	26,7	19,1	218,3	97,6	74,5

Tabela F.3 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para $\text{LiMn}_2\text{O}_4|\text{LiTFSI}$ (1 mol L^{-1}), EMITFSI|MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,3 V

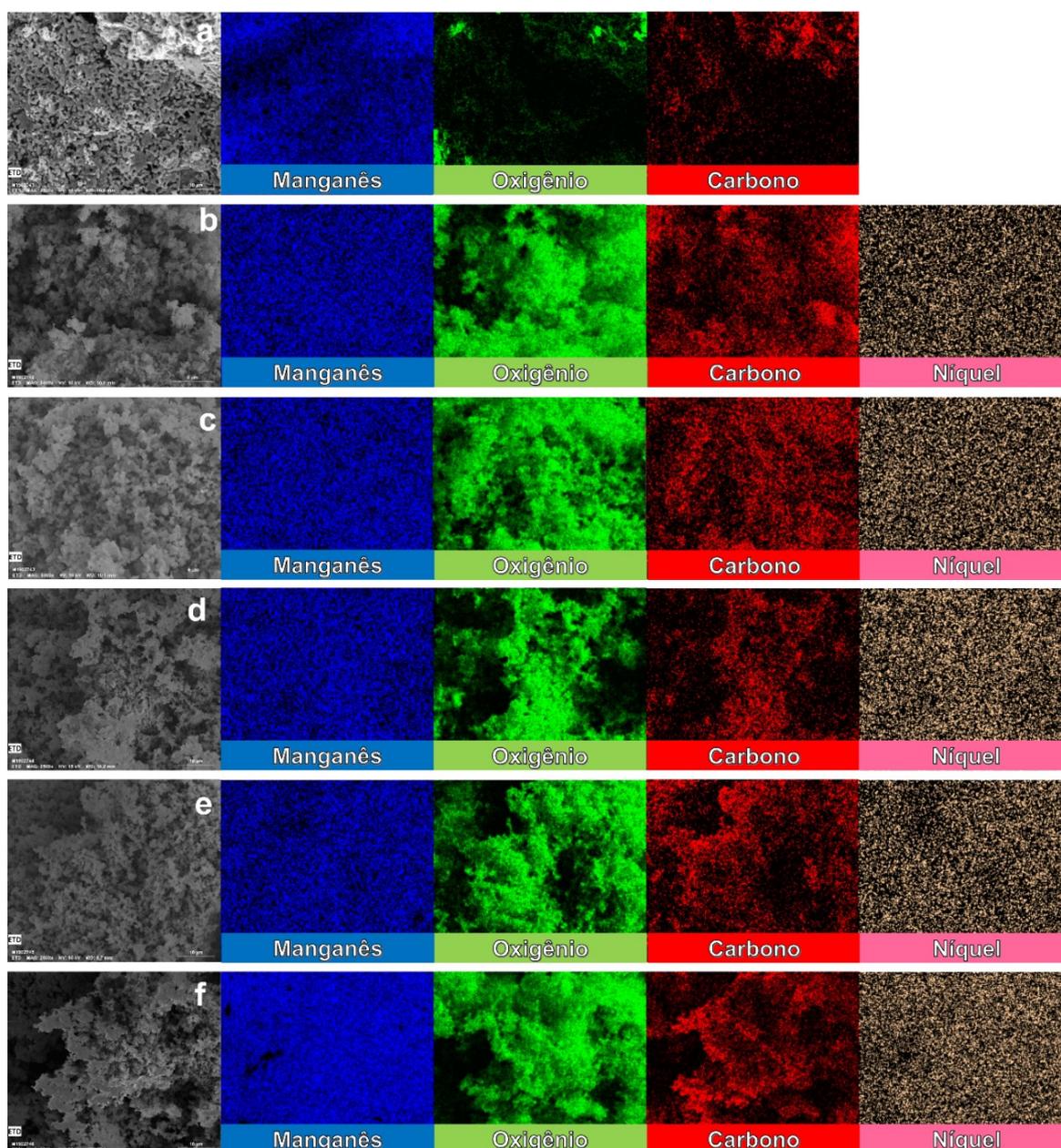
Densidade de corrente/ mA g^{-1}	$C_{+}/$ F g^{-1}	$C_{-}/$ F g^{-1}	$C_{\text{cell}} /$ F g^{-1}	$RSE/$ Ω	$E /$ Wh g^{-1}	$P /$ W g^{-1}	$\varepsilon /$ %	$EE /$ %
10	254,1	141,3	45,2	26,3	33,09	12,7	87,1	74,8
25	219,3	153,3	42,9	29,6	31,1	31,4	94,7	79,9
50	189,5	163,2	40,2	30,6	28,8	61,9	98,8	80,7
100	161,4	161,6	36,1	28,7	25,3	122,3	99,0	78,5
200	137,2	152,6	31,8	27,7	21,2	235,3	99,0	74,2

A PÊNDICE G

Supercapacitores híbridos: LiMn_2O_4 e $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

Imagens de mapeamento por EDS para $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

Figura G.1- Imagens de mapeamento por EDS para $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, (a) $x=0,00$, (b) $x=0,01$, (c) $x=0,03$, (d) $x=0,05$, (e) $x=0,08$ e (f) $x=0,10$



A PÊNDICE H

Supercapacitores híbridos: LiMn_2O_4 e $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

Tabela de comparação de óxidos tipo espinélio dopados

Tabela H.1 - Comparação do desempenho eletroquímico dos óxidos LNMO sintetizados com outros $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ apresentados na literatura. M indica o dopante utilizado

Material	Capacidade esp / taxa-C	Ref	Capacidade esp / taxa-C	Ref	Capacidade esp / taxa-C
LiMn_2O_4	137 (C/5) 70 (10 C)	[1]	LiMn_2O_4	138.5 (C/2)	
			$\text{LiTi}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$	138.1 (C/2)	[2]
			$\text{LiTi}_{0.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$	136.8 (C/2)	
MoO_3 -coated- LiMn_2O_4	128 (C/5), 110 (5C)	[3]	$\text{LiMn}_2\text{O}_{3.99}\text{S}_{0.01}$	121 (1C) 115 (5C)	[4]
LiMn_2O_4	103 (1C), 87 (5C)		$\text{LiAl}_{0.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$	122 (at 0.5 mAcm^{-2})	
$\text{LiSc}_{0.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$	111 (1C), 103 (5C)	[5]	$\text{LiAl}_{0.10}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{1.80}\text{O}_4$	140 (at 0.5 mAcm^{-2})	[6]
LiMn_2O_4	108(1C), 89 (5C)				
$\text{LiCe}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$	101 (1C), 85 (C)	[7]	$\text{LiNi}_{0.01}\text{Cr}_{0.01}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$	102 (1C) 94 (5C)	[8].
LiMn_2O_4	133.2 (C/2)	[9]	LiMn_2O_4	95.6 (1C)	
$\text{LiEr}_{0.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$	140.5 (C/2)		$\text{LiAl}_{0.15}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$	103.2 (1C)	[10]
			$\text{LiAl}_{0.15}\text{Ni}_{0.03}\text{Mn}_{1.82}\text{O}_4$	102 (1C)	
LiMn_2O_4	146.3 (C/10), 121 (1C)		LiMn_2O_4	131 (C/5), 122 (C/2),	
$\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$	134.7 (C/10), 114 (1C)	[11]		112 (1C), 88 (5C)	Esse trabalho
				135(C/2),133 (1C), 119 (5C)	
$\text{LiY}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$	120 (1C)		$\text{LiNi}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$		Esse trabalho
$\text{LiY}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$	110 (5C)	[12]	$\text{LiNi}_{0.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$	132 (C/2), 130 (1C), 113 (5C)	

Referências Bibliográficas

1. Chen, Y., et al., *Effect of calcination temperature on the electrochemical performance of nanocrystalline LiMn_2O_4 prepared by a modified resorcinol-formaldehyde route*. Solid State Ionics, 2010. **181**(31-32): p. 1445-1450.
2. Xiong, L., et al., *Electrochemical properties of tetravalent Ti-doped spinel LiMn_2O_4* . Journal of Solid State Electrochemistry, 2010. **15**(6): p. 1263-1269.
3. Tao, S., et al., *Enhanced electrochemical performance of MoO_3 -coated LiMn_2O_4 cathode for rechargeable lithium-ion batteries*. Materials Chemistry and Physics, 2017. **199**: p. 203-208.
4. Chudzik, K., et al., *Improving the performance of sulphur doped LiMn_2O_4 by carbon coating*. Journal of Power Sources, 2019. **434**: p. 226725.
5. Bhuvaneshwari, S., et al., *Structural stability and superior electrochemical performance of Sc-doped LiMn_2O_4 spinel as cathode for lithium ion batteries*. Electrochimica Acta, 2019. **301**: p. 342-351.
6. Mukherjee, S., et al., *Novel mesoporous microspheres of Al and Ni doped LMO spinels and their performance as cathodes in secondary lithium ion batteries*. International Journal of Green Energy, 2017. **14**(7): p. 656-664.
7. Michalska, M., et al., *Improved electrochemical performance of LiMn_2O_4 cathode material by Ce doping*. Electrochimica Acta, 2018. **276**: p. 37-46.
8. Iqbal, A., et al., *Low content Ni and Cr co-doped LiMn_2O_4 with enhanced capacity retention*. Ionics, 2017. **23**(8): p. 1995-2003.
9. Zhao, H., et al., *Enhanced Cycling Stability through Erbium Doping of LiMn_2O_4 Cathode Material Synthesized by Sol-Gel Technique*. Materials (Basel), 2018. **11**(9).
10. Wang, S., et al., *Facile solid-state combustion synthesis of Al-Ni dual-doped LiMn_2O_4 cathode materials*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020.
11. Liu, H., et al., *On the drastically improved performance of Fe - doped LiMn_2O_4 nanoparticles prepared by a facile solution - gelation route*. Electrochimica Acta, 2015. **180**: p. 138-146.
12. Xu, J., et al., *Yttrium-doped LiMn_2O_4 spheres with long cycle life as Lithium-Ion Battery Cathode*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019. **30**(21): p. 19450-19456.

A PÊNDICE

Supercapacitores híbridos: LiMn_2O_4 e $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

Curvas galvanostáticas e parâmetros de célula para os sistemas

MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

LiMn_2O_4 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

$\text{LiNi}_{0,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

$\text{LiNi}_{0,08}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

$\text{LiNi}_{0,05}\text{Mn}_{1,95}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

$\text{LiNi}_{0,08}\text{Mn}_{1,92}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

$\text{LiNi}_{0,10}\text{Mn}_{1,90}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

na janela de 2,0 V e densidades de corrente de 25, 50, 100, 200 e 400 e 450 mA g⁻¹

*todos os eletrodos positivos foram preparadas com 20% de MESO (m/m)

Figura I.1 – Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,0 V para MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹ and (f) 450 mA g⁻¹

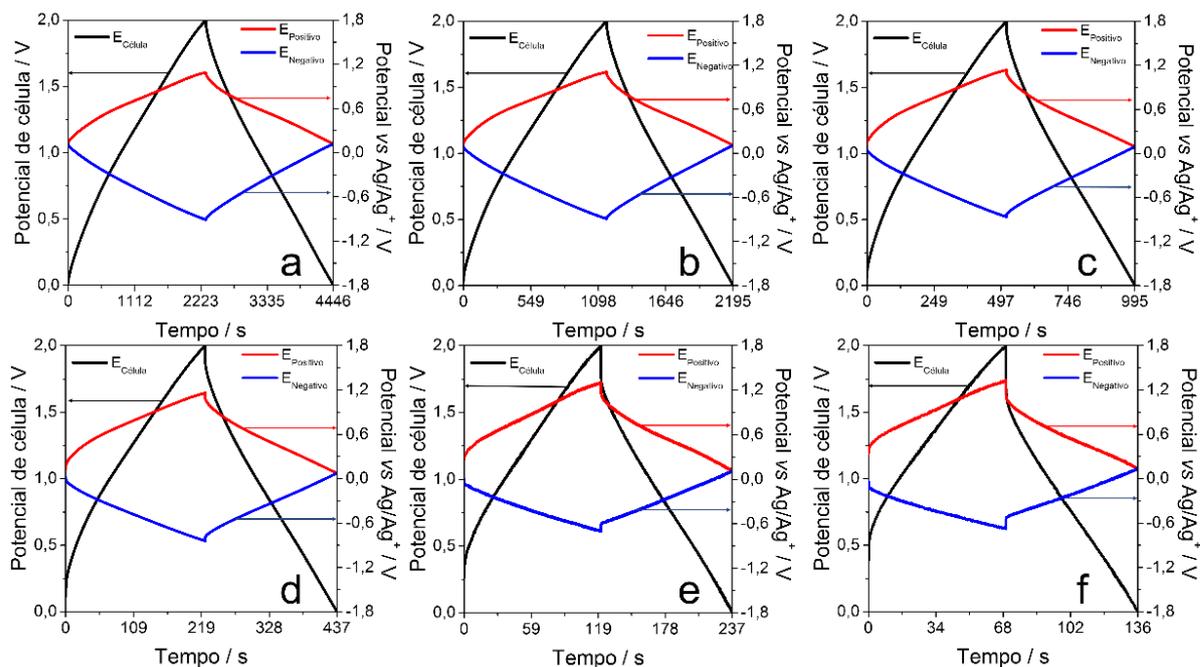


Figura I.2 – Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,0 V para $\text{LiMn}_2\text{O}_4 | \text{LiTFSI}$ (1 mol L^{-1}), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g^{-1} , (b) 50 mA g^{-1} , (c) 100 mA g^{-1} , (d) 200 mA g^{-1} , (e) 400 mA g^{-1} and (f) 450 mA g^{-1}

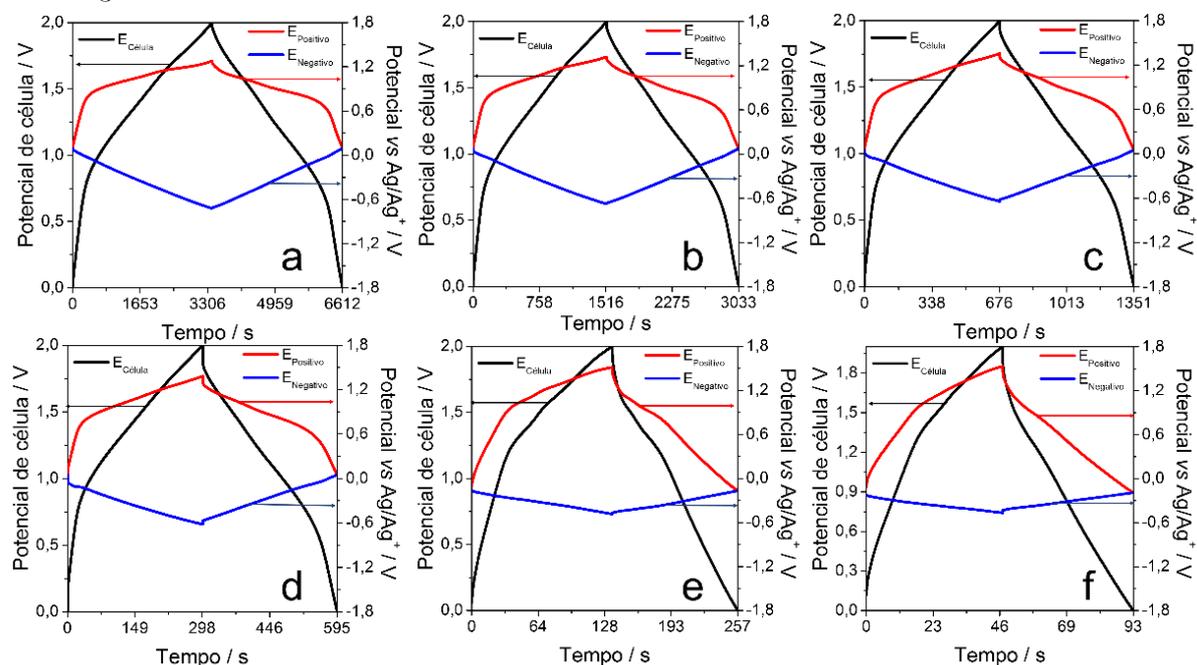


Figura I.3 – Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,0 V para $\text{LiNi}_{0.01}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_4 | \text{LiTFSI}$ (1 mol L^{-1}), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g^{-1} , (b) 50 mA g^{-1} , (c) 100 mA g^{-1} , (d) 200 mA g^{-1} , (e) 400 mA g^{-1} and (f) 450 mA g^{-1}

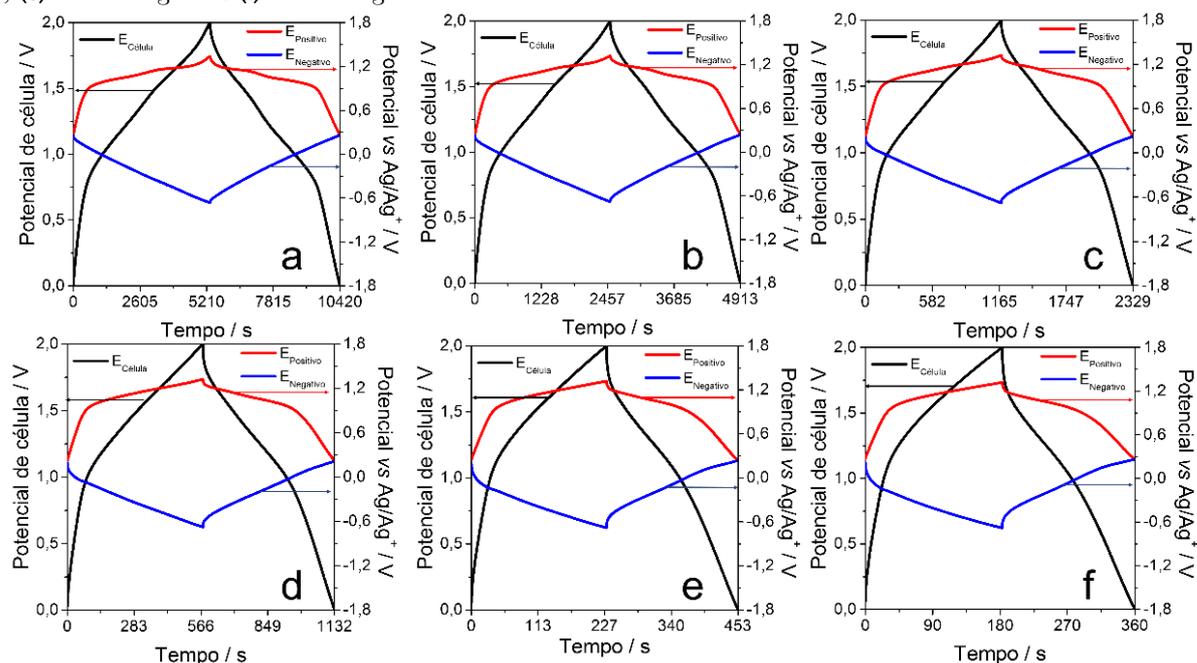


Figura I.4 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para $\text{LiNi}_{0,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4 | \text{LiTFSI}$ (1 mol L^{-1}), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g^{-1} , (b) 50 mA g^{-1} , (c) 100 mA g^{-1} , (d) 200 mA g^{-1} , (e) 400 mA g^{-1} and (f) 450 mA g^{-1}

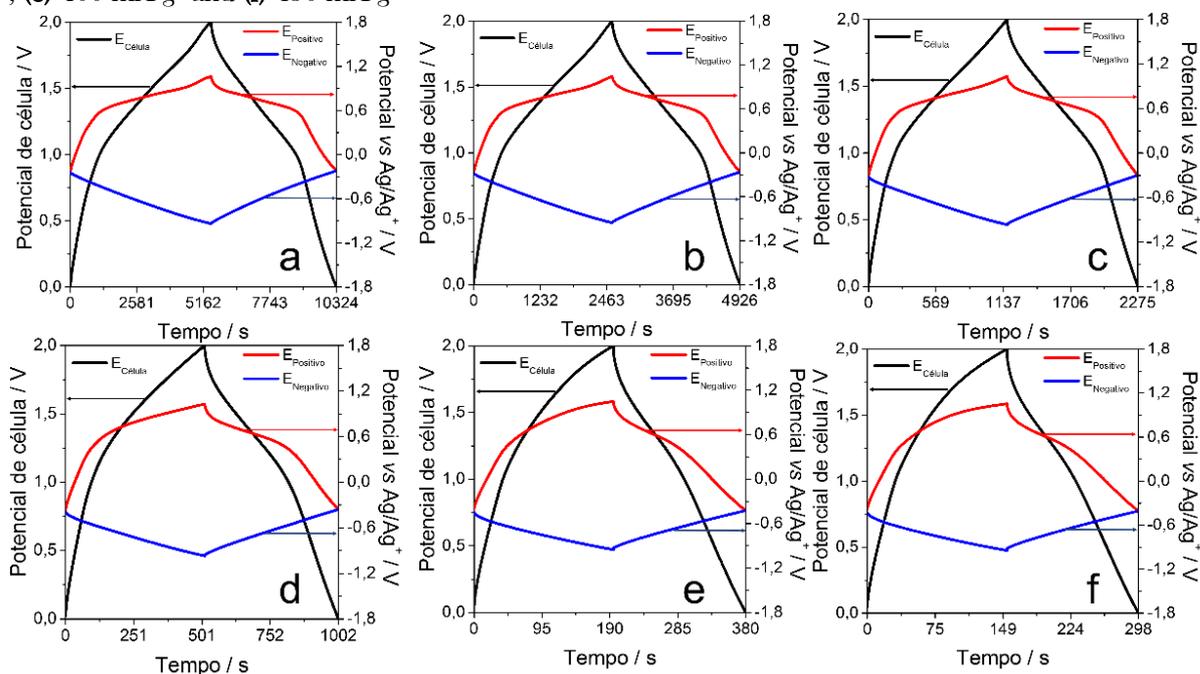


Figura I.5 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,3 V para $\text{LiNi}_{0,05}\text{Mn}_{1,95}\text{O}_4 | \text{LiTFSI}$ (1 mol L^{-1}), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g^{-1} , (b) 50 mA g^{-1} , (c) 100 mA g^{-1} , (d) 200 mA g^{-1} , (e) 400 mA g^{-1} and (f) 450 mA g^{-1}

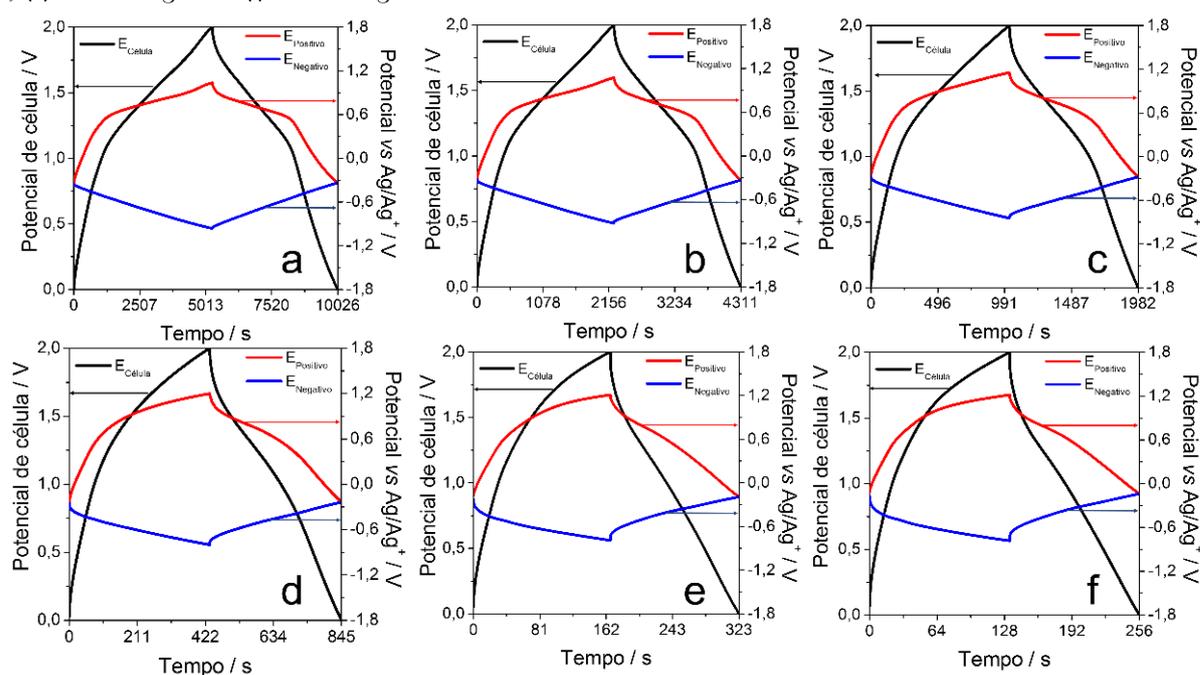


Figura I.6 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,5 V para $\text{LiNi}_{0,08}\text{Mn}_{1,92}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹ and (f) 450 mA g⁻¹

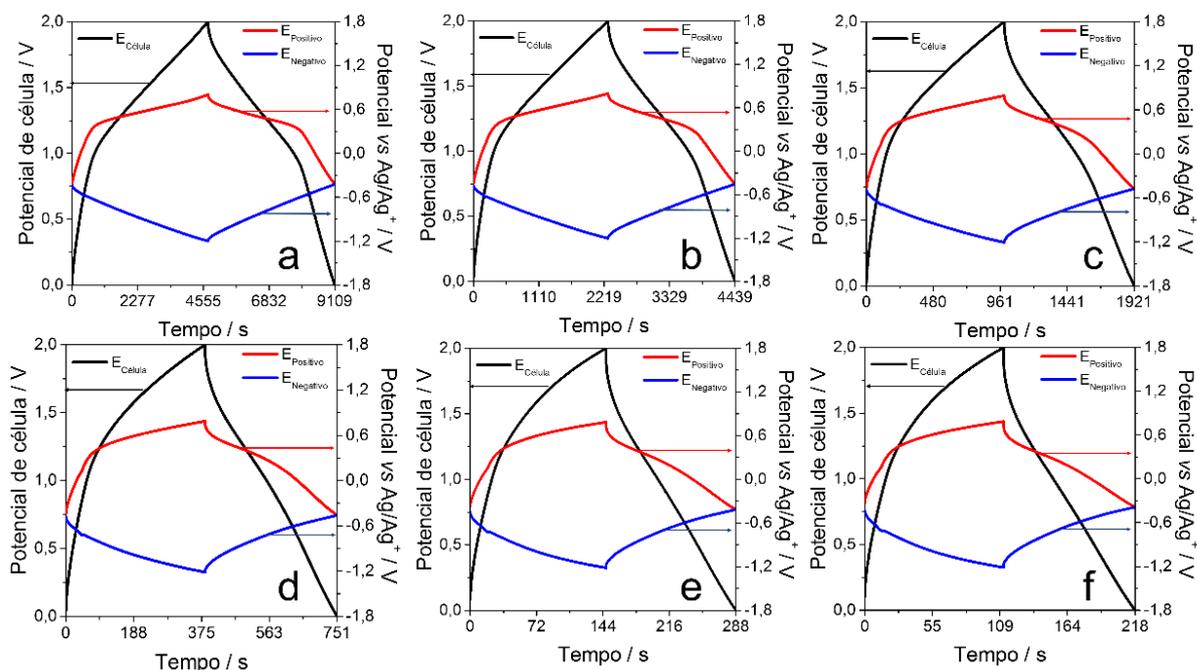


Figura I.7 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,5 V para $\text{LiNi}_{0,10}\text{Mn}_{1,90}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹ and (f) 450 mA g⁻¹

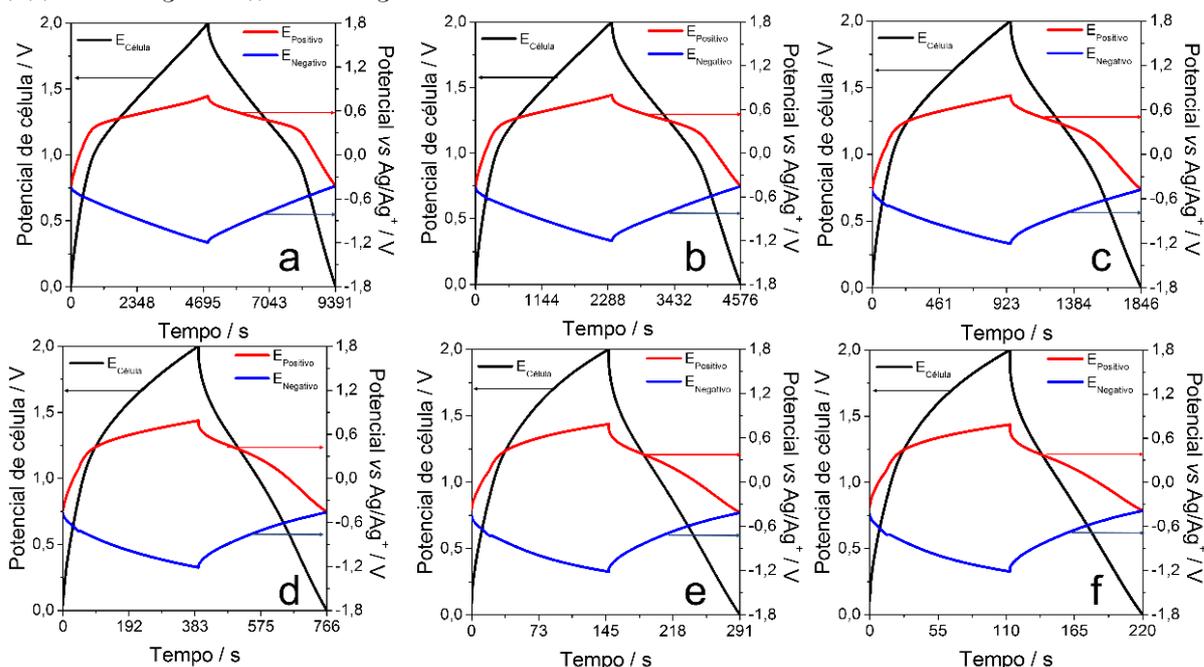


Tabela I.1 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para MESO|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V

Densidade de corrente / mA g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	Capacidade específica / mA h g ⁻¹	*Capacidade		E / Wh kg ⁻¹	P / W kg ⁻¹	ε / %	EE / %	
			C ₊ / F g ⁻¹	Capacidade específica do LNMO / mA h g ⁻¹					C ₋ / F g ⁻¹
25	23,8		96,2		94,6	13,0	21,9	92,7	69,8
50	22,8		87,4		95,5	12,3	43,3	88,2	63,8
100	21,3		76,8		95,0	11,2	85,1	92,2	64,2
200	19,5		67,9		91,0	9,9	168,0	94,5	63,1
400	16,6		54,2		89,1	8,5	328,1	96,0	60,8
450	14,7		49,7		86,0	6,3	342,6	95,9	53,2

Tabela I.2 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LiMn₂O₄|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V

Densidade de corrente / mA g ⁻¹	C ₊ / F g ⁻¹	Capacidade específica / mA h g ⁻¹	C ₋ / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	Capacidade específica de célula / mA h g ⁻¹	E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	E / %	EE / %
50	44,7	24,8	226,0	77,7	159,5	24,2	57,8	99,1	83,6
100	39,9	22,2	191,0	68,1	155,4	21,2	113,2	99,3	81,6
200	35,5	19,7	164,9	59,0	144,0	18,0	217,5	99,3	77,5
400	23,4	12,6	89,9	26,7	135,0	12,3	366,5	97,2	58,0
450	9,48	5,1	35,3	14,3	122,7	4,7	373,7	95,8	57,9

*Taxa C relativa a massa de LNMO no eletrodo positivo

Tabela I.3 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para $\text{LiNi}_{0,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V

Densidade de corrente / mA g ⁻¹	C ⁺ / F g ⁻¹	Capacidade específica / mA h g ⁻¹	C ⁻ / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	Capacidade				
					específica de célula / mA h g ⁻¹	E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	E / %	EE / %
25	62,4	33,7	457,3	106,1	181,2	34,5	24,5	95,9	66,9
50	59,6	32,2	442,3	102,5	182,3	33,9	49,8	99,3	77,9
100	56,6	30,6	413,7	95,4	178,0	32,2	100,2	99,5	84,4
200	45,9	24,7	317,7	79,9	155,4	26,8	193,4	99,4	81,8
400	34,2	19,3	201,6	50,9	160,2	18,4	350,5	98,9	78,3
450	29,8	16,1	176,3	34,1	138,2	15,9	388,2	97,8	68,7

*Taxa C relativa a massa de LNMO no eletrodo positivo

Tabela I.4 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para $\text{LiNi}_{0,05}\text{Mn}_{1,95}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V

Densidade de corrente / mA g ⁻¹	C ⁺ / F g ⁻¹	Capacidade específica / mA h g ⁻¹	C ⁻ / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	Capacidade				
					específica de célula / mA h g ⁻¹	E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	E / %	EE / %
25	62,4	33,7	438,6	106,4	181,1	34,5	24,9	90,6	74,4
50	58,6	31,7	375,1	102,1	178,8	32,3	48,1	97,9	80,7
100	46,4	25,04	312,6	93,2	165,5	25,3	92,7	98,4	80,3
200	34,5	18,6	252,0	76,1	142,7	20,1	172,7	98,8	77,6
400	25,4	13,7	180,8	52,6	96,0	13,8	308,9	99,5	56,6
450	22,5	12,2	164,3	46,6	78,2	12,0	341,9	97,3	53,4

*Taxa C relativa a massa de LNMO no eletrodo positivo

Tabela I.5 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para $\text{LiNi}_{0,08}\text{Mn}_{1,92}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V

Densidade de corrente / mA g ⁻¹	C ⁺ / F g ⁻¹	Capacidade			Capacidade				
		específica / mA h g ⁻¹	C ⁻ / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	específica de célula / mA h g ⁻¹	E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	E / %	EE / %
25	56,9	30,7	405,5	103,9	177,1	32,9	28,3	93,3	76,7
50	51,4	27,7	371,2	87,1	172,7	28,5	54,2	94,2	72,6
100	44,5	24,03	288,1	75,8	139,6	25,3	94,8	99,0	65,5
200	30,7	16,6	217,4	55,7	102,9	15,4	172,6	99,8	58,6
400	25,8	13,9	163,4	39,4	75,3	13,2	320,0	99,6	54,0
450	21,3	11,5	139,7	32,8	62,5	10,7	360,4	95,5	51,4

*Taxa C relativa a massa de LNMO no eletrodo positivo

Tabela I.6 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para $\text{LiNi}_{0,10}\text{Mn}_{1,90}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,0 V

Densidade de corrente / mA g ⁻¹	C ⁺ / F g ⁻¹	Capacidade			Capacidade				
		específica / mA h g ⁻¹	C ⁻ / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	específica de célula / mA h g ⁻¹	E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	E / %	EE / %
25	44,30	23,9	320,48	97,7	158,1	24,7	21,9	89,6	68,1
50	38,42	20,7	251,1	75,9	169,1	21,2	42,5	91,7	66,6
100	32,83	17,7	199,9	57,4	176,1	18,3	81,7	92,6	64,5
200	27,09	14,6	156,6	52,3	176,8	15,1	153,8	94,2	61,4
400	18,55	10,01	101,8	31,0	155,0	9,9	285,3	95,8	57,9
450	15,63	8,4	84,9	29,9	138,0	8,2	312,4	94,6	54,7

*Taxa C relativa a massa de LNMO no eletrodo positivo

A PÊNDICE J

Supercapacitores híbridos: LiFePO_4 e $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

Curvas galvanostáticas e parâmetros de célula para o sistema nano-LFP|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO e MESO|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO nas janelas de 1,8 e 2,1 V e densidades de corrente de 25, 50, 100, 200 e 400 mA g⁻¹

Figura J.1 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 1,8 V para nano-LFP|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

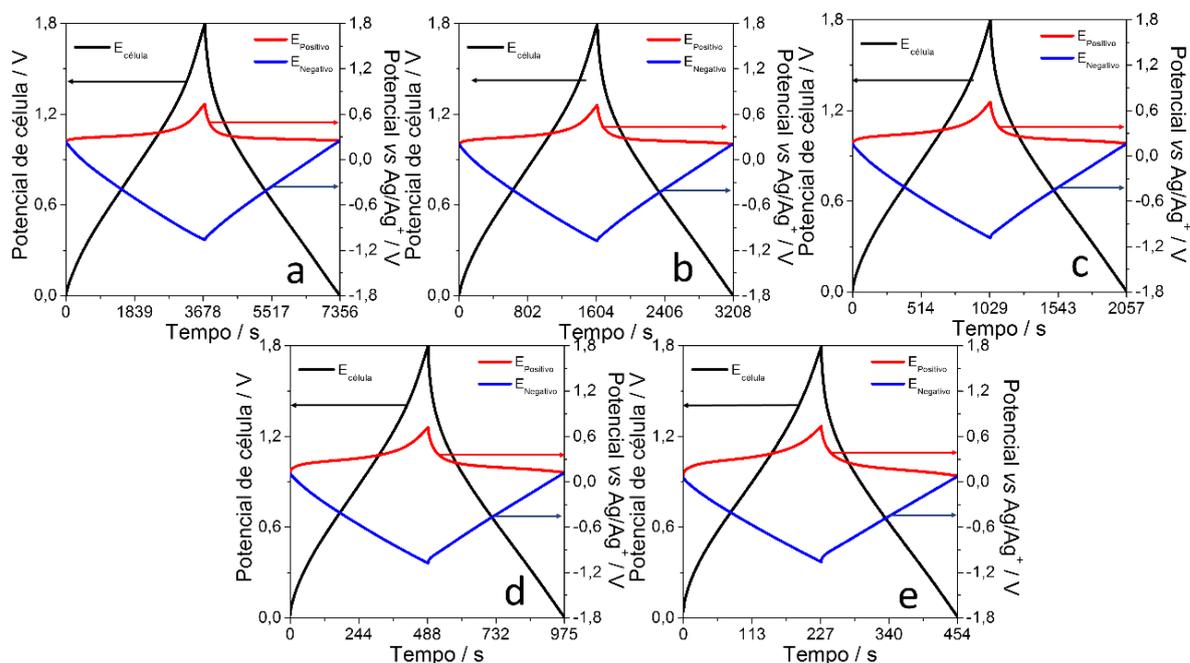


Figura J.2 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para nano-LFP|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

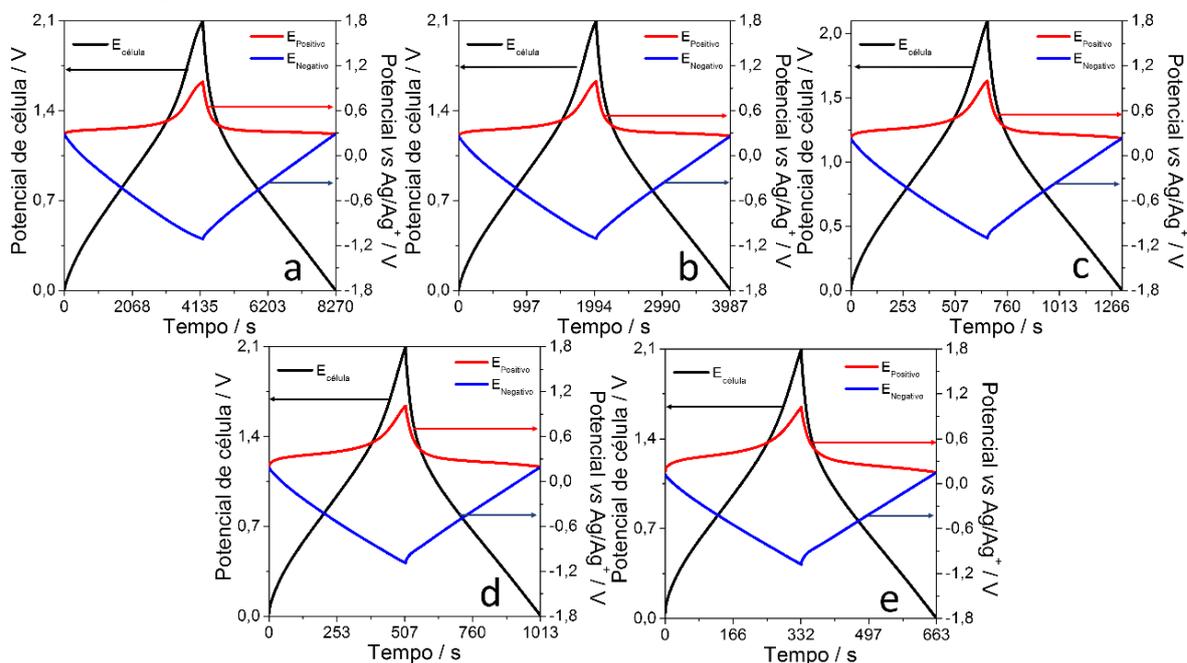


Figura J.3 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 1,8 V para MESO|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

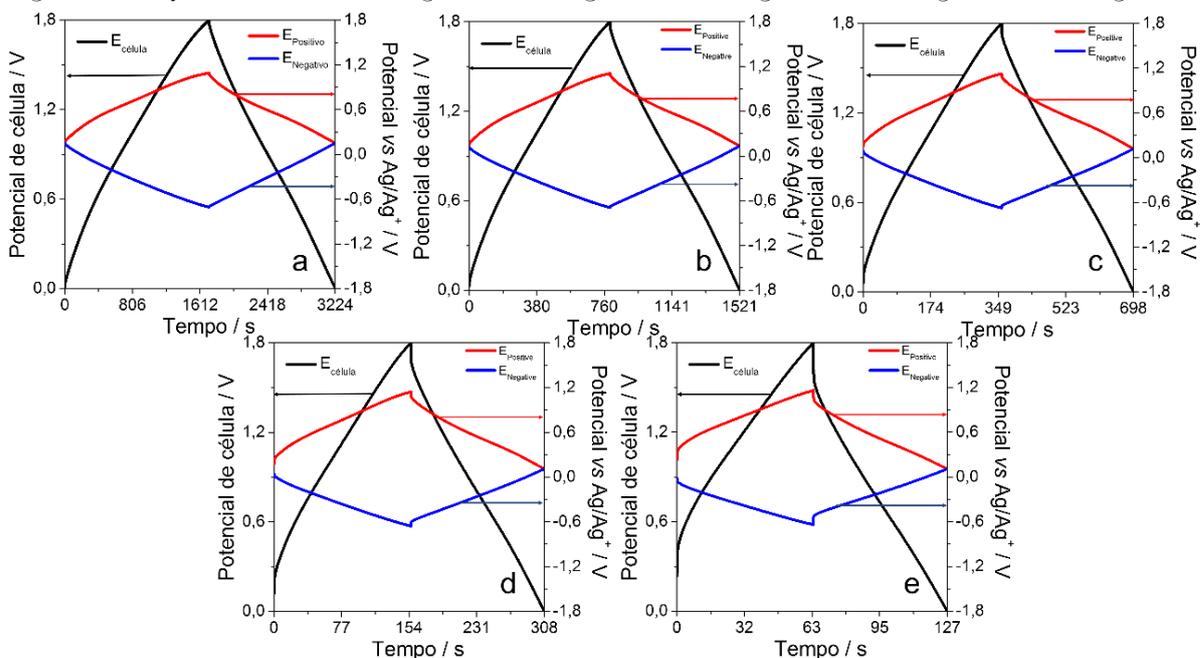


Figura J.4 – Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

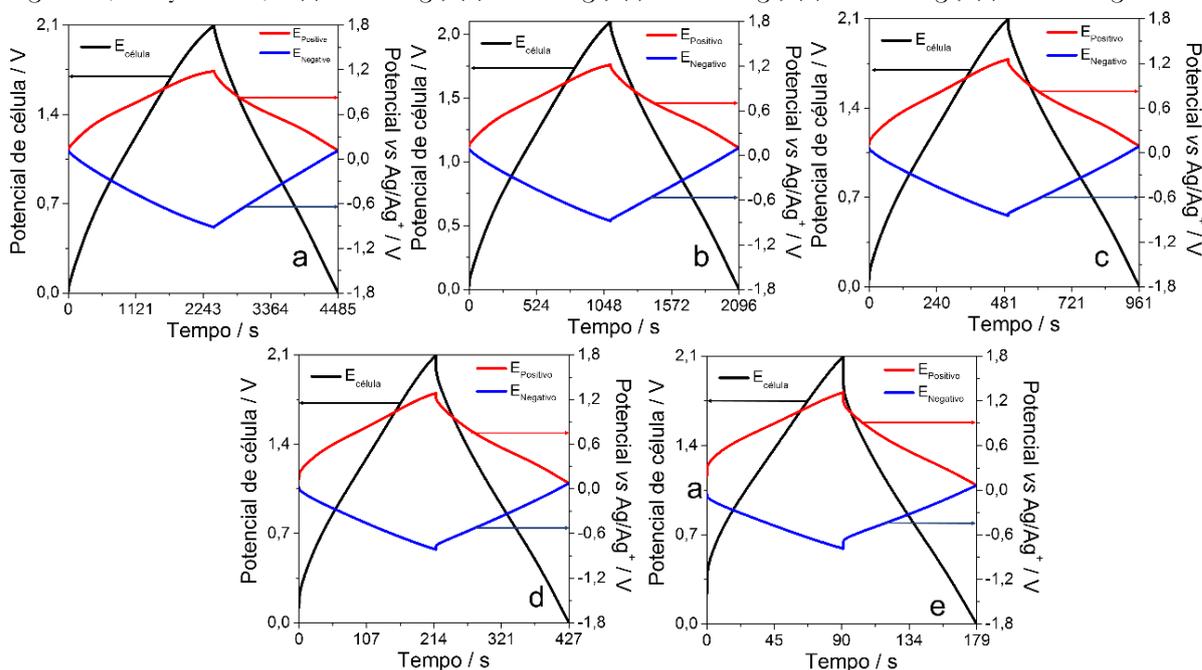


Tabela J.1 – Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para nano-LFP | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 1,8 V

Densidade de corrente / mA g ⁻¹	Capacidade				Capacidade específica de célula / mA h g ⁻¹	E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	E / %	EE / %
	C ₊ / F g ⁻¹	Capacidade específica / mA h g ⁻¹	C ₋ / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹					
25	375,5	102,1	138,4	43,6	21,8	30,7	17,5	97,3	75,0
50	290,5	83,7	130,7	38,4	19,2	23,7	42,3	98,5	75,4
100	165,1	53,1	115,3	30,3	15,1	17,5	85,3	98,7	72,3
200	130,3	32,1	105,3	25,1	12,5	15,3	167,5	98,2	72,1
400	79,4	25,3	80,1	20,5	1,2	12,4	344,5	99,1	69,3

*Taxa C relativa a massa de LFP no eletrodo positivo

Tabela J.2 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para nano-LFP|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO. Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V

Densidade de corrente / mA g ⁻¹	Capacidade		Capacidade						
	C+ / F g ⁻¹	específica / mA h g ⁻¹	C- / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	específica de célula / mA h g ⁻¹	E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	E / %	EE / %
25	353,6	104,1(0,5C)	144,3	58,9	33,4	35,9	23,2	96,2	70,3
50	275,9	87,3(1C)	132,9	52,9	29,9	32,2	50,4	98,1	72,2
100	159,9	55,1(2C)	117,5	40,9	23,2	24,8	98,8	98,7	72,1
200	121,9	36,0(4C)	107,0	33,9	19,2	20,3	186,9	99,1	71,1
400	79,4	23,4(8C)	74,8	26,2	14,8	15,4	356,6	99,3	69,2

*Taxa C relativa a massa de LFP no eletrodo positivo

Tabela J.3 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para MESO|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 1,8 V

Densidade de corrente / mA g ⁻¹	C+ / F g ⁻¹	C- / F g ⁻¹	C _{cell} / F g ⁻¹	E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	ε / %	EE / %
25	73,3	88,7	20,1	8,9	21,2	87,5	70,4
50	68,9	91,5	19,7	8,6	42,5	92,0	74,0
100	62,8	90,1	18,5	7,9	83,7	95,2	74,3
200	54,9	84,1	16,7	6,7	160,7	97,1	70,2
400	44,9	73,9	14,0	5,1	294,0	97,9	60,1

Tabela J.4 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para MESO|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V

Densidade de corrente/ mA g⁻¹	C₊ / F g⁻¹	C₋ / F g⁻¹	C_{cell} / F g⁻¹	E / Wh g⁻¹	P / W g⁻¹	ε / %	EE / %
25	85,2	107,1	22,8	13,7	24,0	84,9	65,3
50	78,9	103,8	22,5	13,4	48,5	90,8	71,1
100	71,0	104,8	21,3	12,4	95,8	94,6	72,8
200	61,8	101,1	19,3	10,8	184,9	96,8	69,9
400	50,4	91,8	16,4	8,3	341,2	97,6	61,1

A PÊNDICE K

Supercapacitores híbridos: LiFePO_4 e $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

Curvas galvanostáticas e parâmetros de célula para os sistemas

MESO | LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI | MESO

LiFePO_4 | LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI | MESO

$\text{LiFePO}_4 + 20\% \text{MESO}$ | LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI | MESO

$\text{LiFePO}_4 + 40\% \text{MESO}$ | LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI | MESO

$\text{LiFePO}_4 + 60\% \text{MESO}$ | LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI | MESO

$\text{LiFePO}_4 + 80\% \text{MESO}$ | LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI | MESO

na janela de 2,1 V e densidades de corrente de 25, 50, 100, 200 e 400 mA g^{-1}

Figura K.1 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP | LiTFSI (1 mol L^{-1}), EMITFSI | MESO Potencial Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g^{-1} , (b) 50 mA g^{-1} , (c) 100 mA g^{-1} , (d) 200 mA g^{-1} , (e) 400 mA g^{-1}

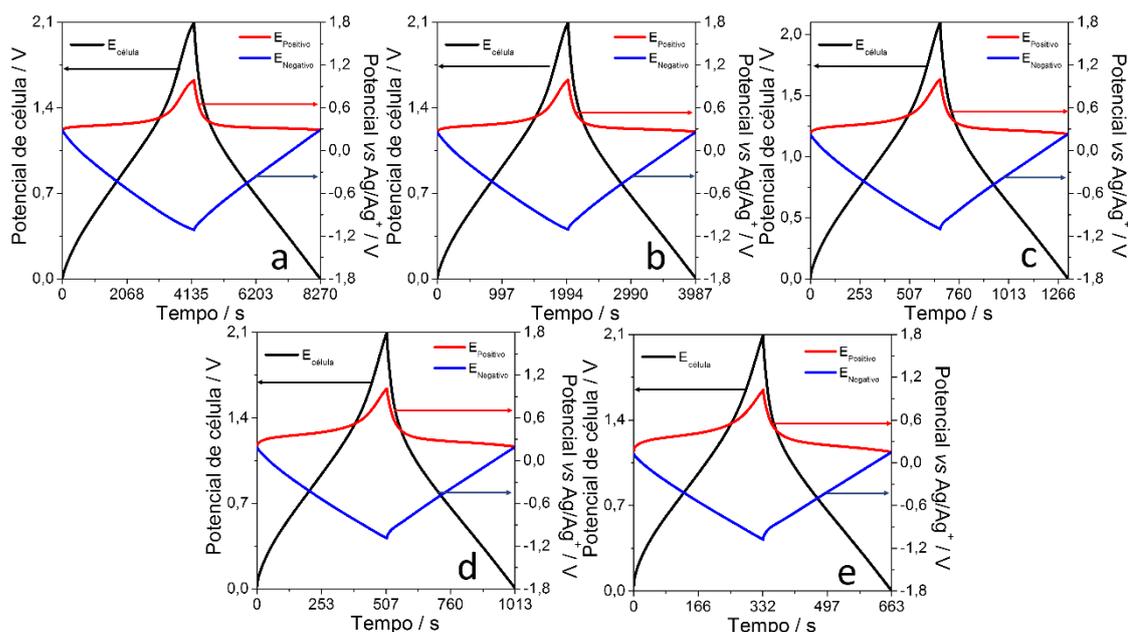


Figura K.2 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP + 20% MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

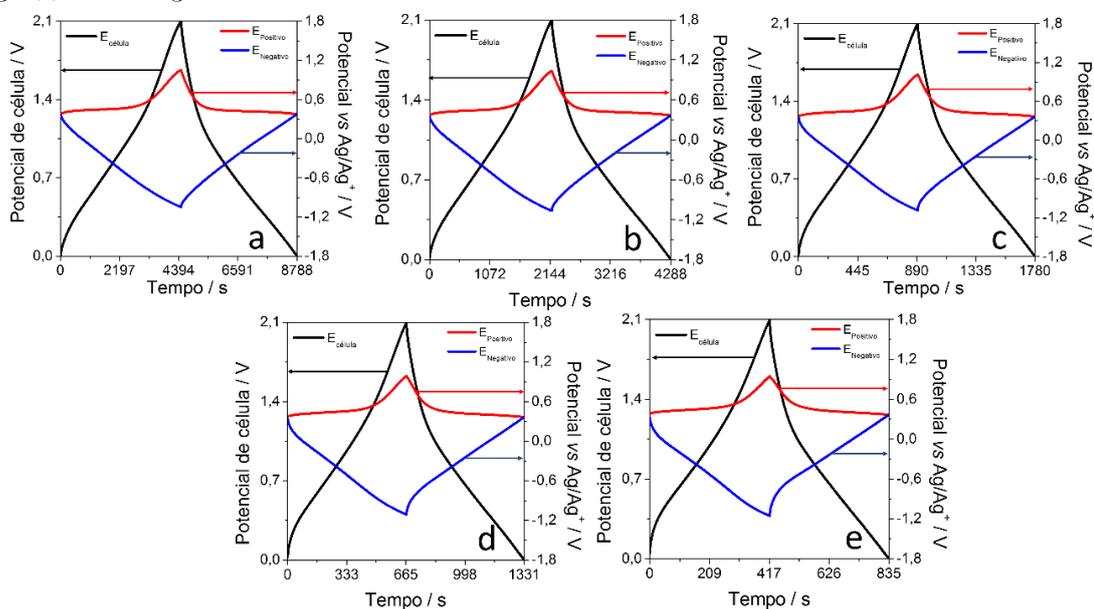


Figura K.3 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP + 40% MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

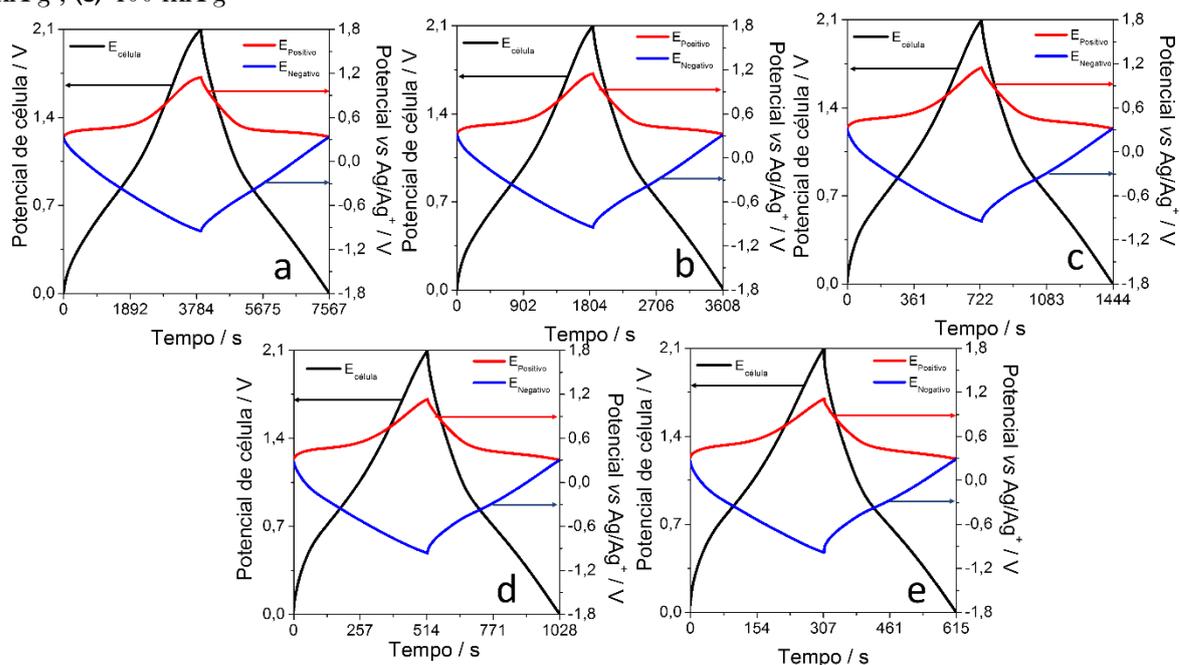


Figura K.4 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP + 60% MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

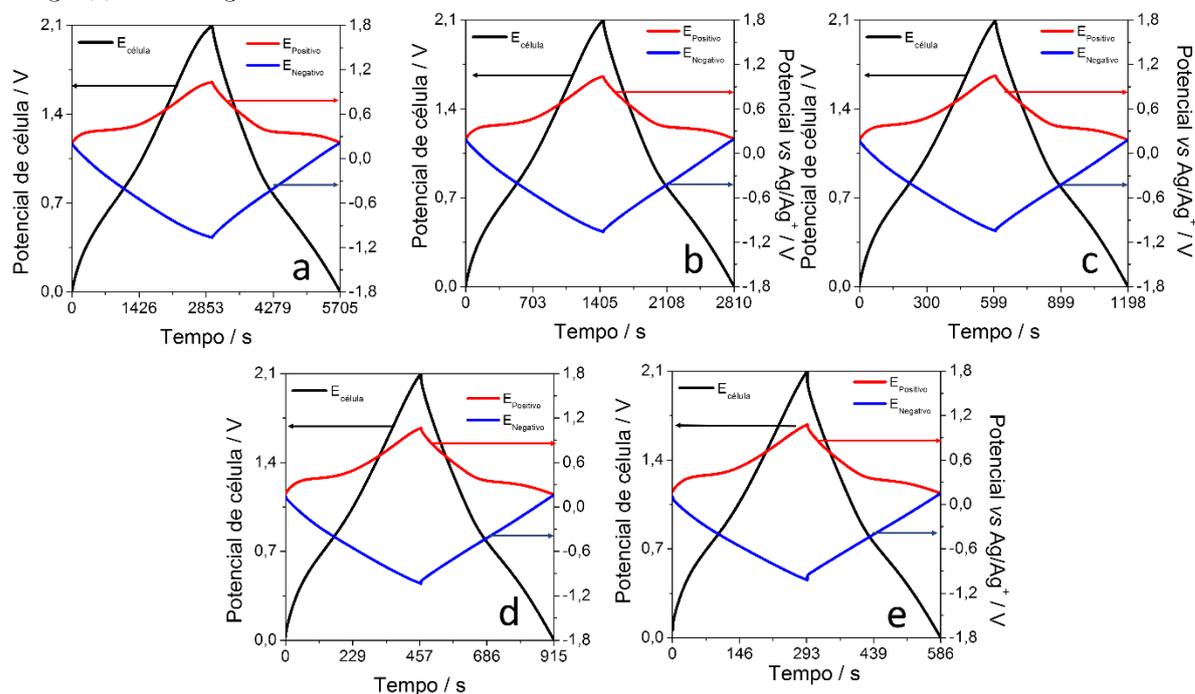


Figura K.5 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP + 80% MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

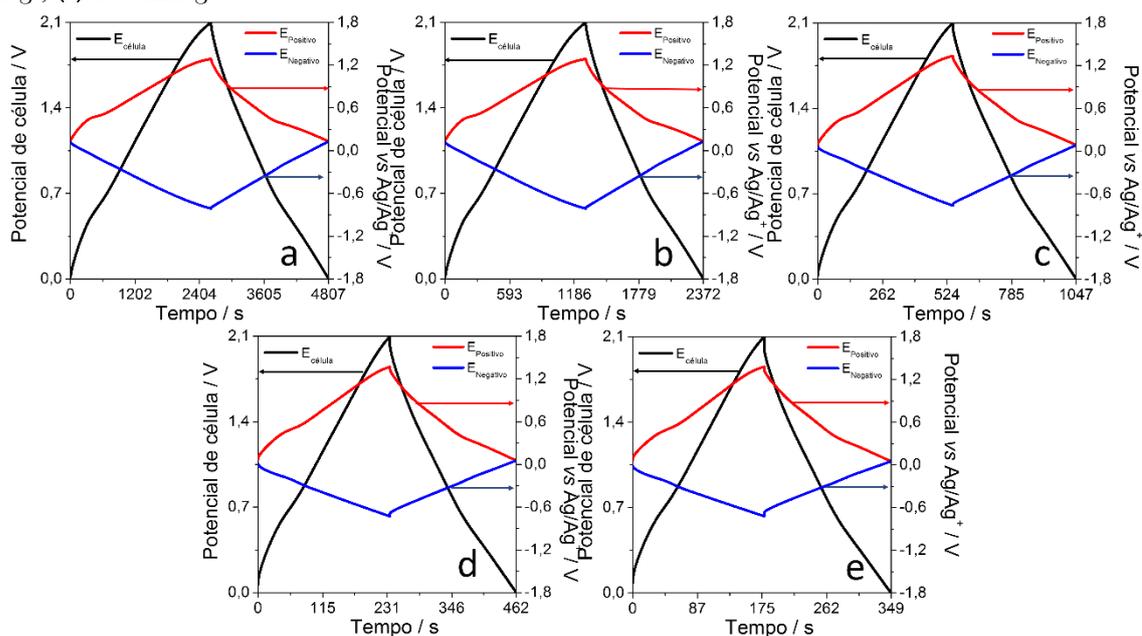


Figura K.6 – Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

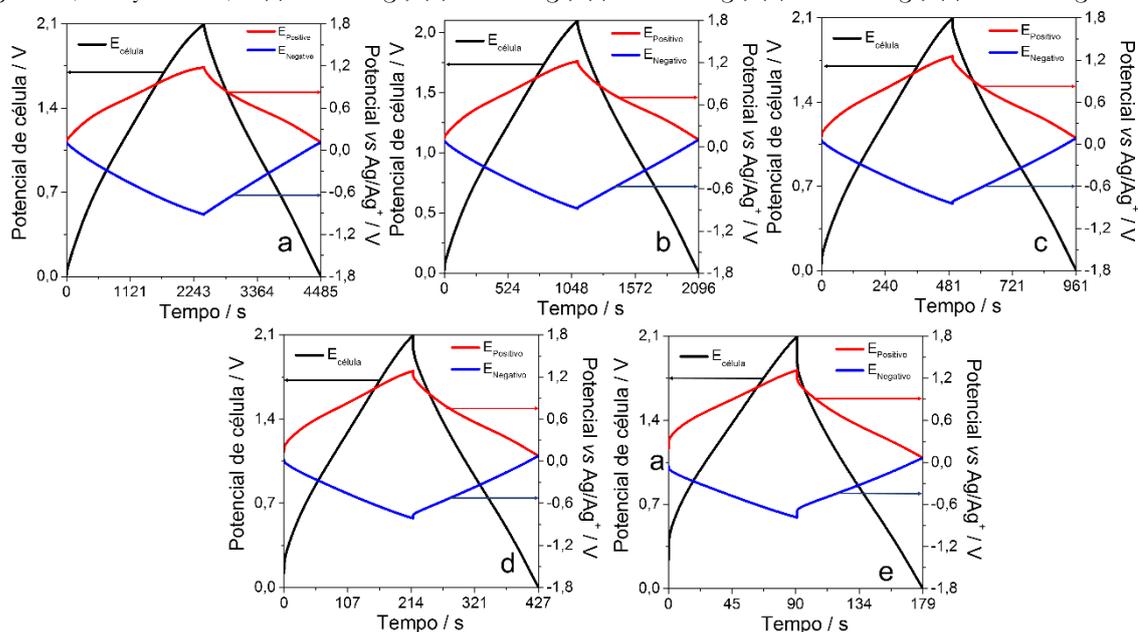


Tabela K.1 – Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V

Densidade de corrente/ mA g ⁻¹	C ₊ /	C ₋ /	C _{célula} /	E /	P /	ε /	EE /
	F g ⁻¹	F g ⁻¹	F g ⁻¹	Wh g ⁻¹	W g ⁻¹	%	%
25	353,6	144,3	58,9	35,9	23,2	96,2	70,3
50	275,9	132,9	52,9	32,2	50,4	98,1	72,2
100	159,9	117,5	40,9	24,8	98,8	98,7	72,1
200	121,9	107,0	33,9	20,3	186,9	99,1	71,1
400	79,4	74,8	26,2	15,4	356,6	99,3	69,2

*Taxa C relativa a massa de LFP no eletrodo positivo

Tabela K.2 – Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP + 20% MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V

Densidade de corrente/ mA g ⁻¹	C ₊ / F g ⁻¹	C ₋ / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	ε / %	EE / %
25	352,5	164,4	62,8	38,2	21,3	96,2	70,0
50	301,3	140,7	57,5	35,0	48,7	97,4	70,9
100	189,6	135,9	48,8	29,6	96,8	98,3	71,0
200	153,4	111,2	41,7	25,1	182,9	98,8	70,0
400	90,0	94,0	35,0	20,6	351,0	99,0	67,4

Tabela K.3 – Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP + 40% MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V

Densidade de corrente/ mA g ⁻¹	C ₊ / F g ⁻¹	C ₋ / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	ε / %	EE / %
25	291,2	157,6	57,1	35,0	25,5	93,4	68,8
50	185,1	136,1	48,2	30,2	50,0	95,9	70,5
100	146,0	128,6	37,2	22,6	103,2	97,3	69,4
200	110,8	102,0	31,2	19,7	192,8	98,4	67,1
400	87,6	85,1	29,8	17,3	365,3	98,7	64,0

Tabela K.4 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP + 60% MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V

Densidade de corrente/ mA g ⁻¹	C ₊ / F g ⁻¹	C ₋ / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	ε / %	EE / %
25	234,6	130,2	44,2	27,1	25,1	91,2	68,8
50	174,4	124,0	42,0	25,7	49,7	95,2	74,7
100	120,7	110,6	33,4	20,5	101,2	97,1	76,7
200	90,8	108,0	27,6	17,6	191,3	98,3	76,3
400	82,4	83,8	25,5	15,0	353,7	98,9	73,9

Tabela K.5 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP + 80% MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V

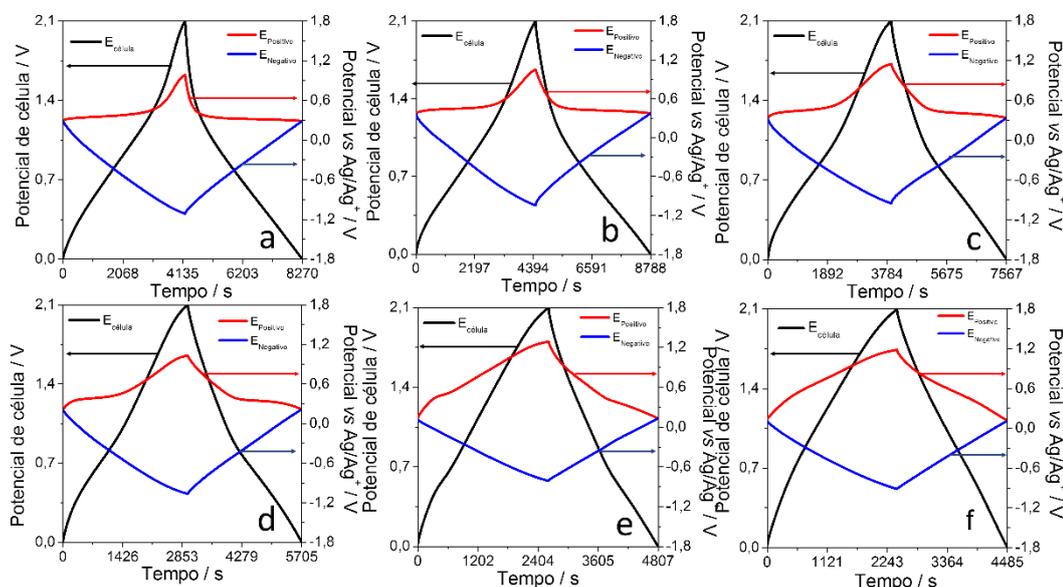
Densidade de corrente/ mA g ⁻¹	C ₊ / F g ⁻¹	C ₋ / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	ε / %	EE / %
25	167,3	110,8	39,0	23,8	24,2	81,9	57,9
50	121,8	115,4	33,8	20,6	48,9	83,6	59,9
100	105,8	107,1	29,0	17,6	147,0	91,4	66,7
200	85,1	90,7	23,9	14,3	268,3	95,7	68,5
400	75,6	87,1	21,3	12,3	405,3	96,6	67,5

Tabela K.6 – Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V

Densidade de corrente/ mA g ⁻¹	C ₊ / F g ⁻¹	C ₋ / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	ε / %	EE / %
25	85,2	107,1	22,8	13,7	24,0	84,9	65,3
50	78,9	103,8	22,5	13,4	48,5	90,8	71,1
100	71,0	104,8	21,3	12,4	95,8	94,6	72,8
200	61,8	101,1	19,3	10,8	184,9	96,8	69,9
400	50,4	91,8	16,4	8,3	341,2	97,6	61,1

A **Figura K.7** apresenta as curvas de carga e descarga galvanostáticas para os sistemas híbridos baseados em eletrodos com misturas de LFP+MESO com diferentes quantidades de MESO, além das curvas para o sistema LFP//MESO e MESO//MESO para comparação, todas elas, a 25 mA g⁻¹. As demais curvas (50, 100, 200 e 400 mA g⁻¹ são apresentadas no **APÊNDICE K**).

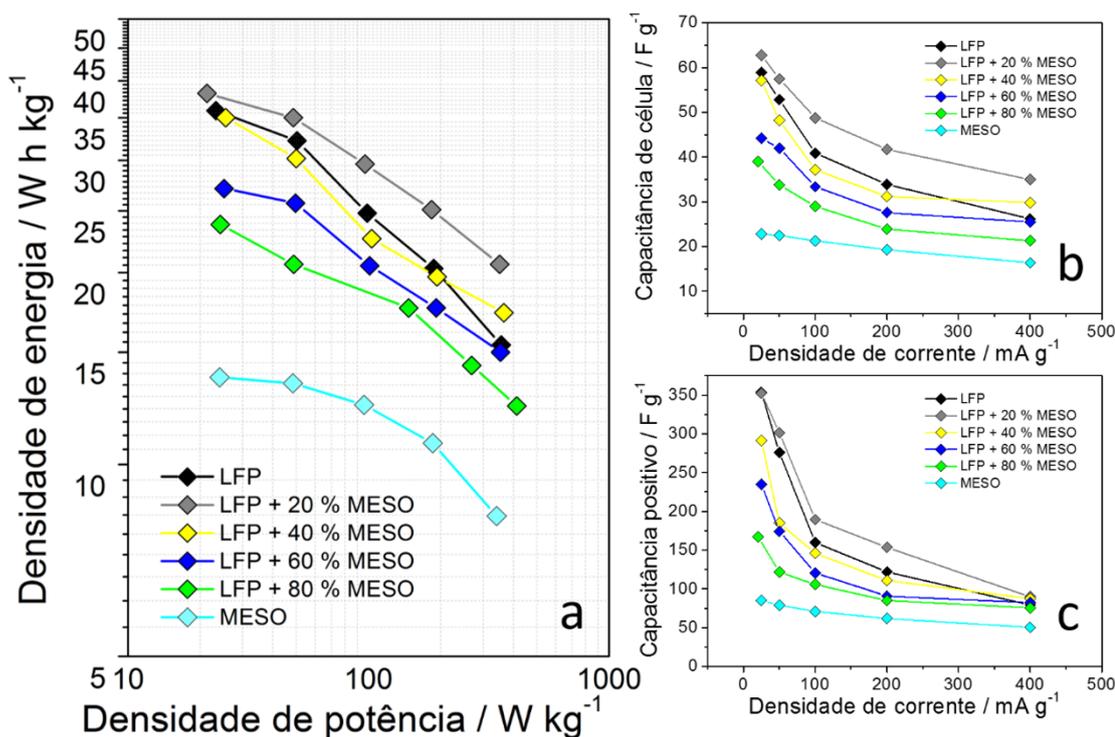
Figura K.7 – Curvas de C/D galvanostáticas com a aplicação de 25 mA g^{-1} para os sistemas contendo como material ativo no eletrodo positivo: (a) LFP, (b) LFP + 20% MESO, (c) LFP + 40% MESO, (d) LFP + 60% MESO, (e) LFP + 80% MESO e (f) MESO



As curvas mostram diferentes perfis ao aumentar a massa de MESO no eletrodo positivo. A contribuição capacitiva do material de carbono faz com que na região de polarização da olivina, surja uma contribuição de armazenamento de energia por processo de dupla camada. Esse resultado pode ser visto pelo incremento da área triangular acima dos platôs de processo faradáico. Da mesma maneira que o processo de dupla camada aumenta, com o aumento de MESO, a contribuição faradáica diminui, até que se torna mínima para o sistema LFP + 80% MESO.

Como esperado, a adição da contribuição de processos de armazenamento por dupla camada elétrica não prejudica a eficiência coulômbica em nenhuma das porcentagens de MESO, dado que as curvas se mostram bastante simétricas. Para a curva de LFP + 20% MESO também houve um aumento nos tempos de carga e descarga, um indício de uma melhora nos parâmetros de célula para esse sistema. Então para a avaliação desses parâmetros, a **Figura K.8** apresenta esses dados na forma de diagrama de Ragone, e capacitância de célula e de eletrodo positivo em função da densidade de corrente. Os valores específicos são apresentados em tabelas no **APÊNDICE K**.

Figura K.8 - Parâmetros de (a) densidades de energia e potência, (b) capacitância de célula e (c) capacitância de eletrodo positivo para as células contendo composto de LFP//MESO em diferentes concentrações



O Ragone, **Figura K.8(a)** mostra que dentro dos compostos estudados, o LFP + 20% MESO tem os melhores valores de densidade de energia, 20,6 -38,2 W h kg^{-1} , comparado ao LFP 15,4-35,9 W h kg^{-1} . Apesar do pequeno aumento da densidade de energia em baixas densidades de corrente, aproximadamente 6,5%, o efeito da adição de MESO no eletrodo positivo ganha destaque nas densidades de corrente mais altas e frente a sua *rate capability*. Enquanto o supercapacitor híbrido com LFP + 20% MESO consegue manter 54% de sua densidade de energia a 400 mA g^{-1} , comparada a densidade de energia a 25 mA g^{-1} , esse valor para o LFP puro é de 42%.

Mesmo nas mais altas adições de MESO, 80%, a *rate capability* se mostra superior ao material puro, chegando a 52% de retenção de energia. Esse fato, é oriundo da contribuição do armazenamento de energia pelo efeito da dupla camada elétrica do MESO, que é independente de processos difusionais,¹ ao passo que o LFP tem seu funcionamento intrinsecamente dependente desses processos.² Essa *rate capability* superior do MESO é claramente observada para o sistema simétrico, que apresenta retenção de densidade de energia de 61% quando operado no intervalo de 25-400 mA g^{-1}

Na análise do eletrodo positivo, **Figura K.8(b)**, verifica-se que a adição de MESO em maiores densidades de corrente, leva a capacitância do eletrodo positivo aumentar em 9, 19, 26

e 13% nas densidades de 50, 100, 200 e 400 mA g⁻¹, respectivamente. Isso sugere que, como esperado, a contribuição dos processos faradáicos do LFP são mais pronunciados nas densidades de corrente mais baixas, diminuindo na maior densidade de corrente (400 mA g⁻¹, processo comum em materiais de inserção de íons-Li. Em baixa densidades de corrente, há tempo para que ocorra os processos de oxirredução do metal de transição na estrutura e a difusão de estado sólido do Li⁺ na estrutura do hospedeiro. Já para o material capacitivo, o efeito da densidade de corrente é menos pronunciado, especialmente para aqueles com porosidade adequada.^{2, 3} Da mesma maneira, um comportamento similar à variação da capacitância do eletrodo positivo ocorre para a capacitância da célula, **Figura K.8(c)**. Entretanto, com uma variação menor, uma vez que a capacitância da célula também é depende da capacitância fornecida pelo eletrodo negativo ($1/C_{\text{célula}} = 1/C_{+} + 1/C_{-}$).

Referências Bibliográficas_____

1. Lacerda, G.R.d.B.S., et al., *Development of nanohybrids based on carbon nanotubes/P(EDOT-co-MPy) and P(EDOT-co-PyMP) copolymers as electrode materials for aqueous supercapacitors*. *Electrochimica Acta*, 2020. **335**: p. 135637.
2. Wang, Y., Y. Song, and Y. Xia, *Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications*. *Chem Soc Rev*, 2016. **45**: p. 5925-5950.
3. Lukatskaya, M.R., B. Dunn, and Y. Gogotsi, *Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage*. *Nat Commun*, 2016. **7**: p. 12647.

A PÊNDICE L

Supercapacitores híbridos: LiFePO_4 e $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

Tabela de valores de comprimento de onda obtido por espectroscopia de infravermelho para LFP000, LFP001, LFP003, LFP005, LFP008 e LFP010.

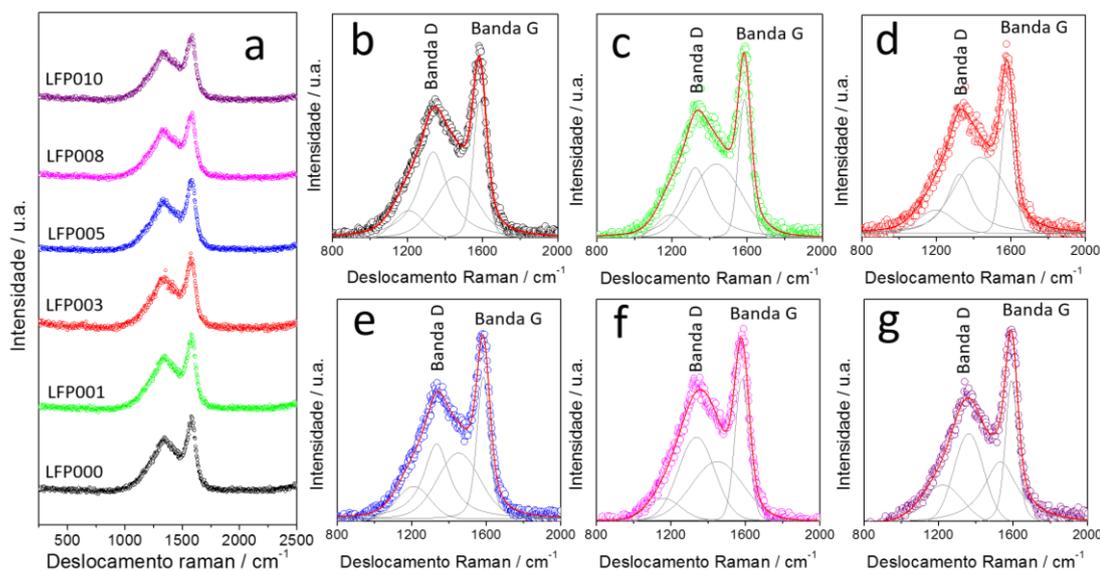
Discussão da análise de espectroscopia Raman e de termogravimetria para LFP000, LFP001, LFP003, LFP005, LFP008 e LFP010.

Tabela L.1 - Comprimentos de ondas das bandas obtidas para as olivinas pela técnica de espectroscopia no infravermelho

		Material					
		LFP000	LFP001	LFP003	LFP005	LFP008	LFP010
Comprimento de onda / cm^{-1}	Li	468,22	468,75	468,32	468,65	467,47	466,44
		502,96	502,23	502,21	503,03	503,05	501,99
		547,65	548,46	549,35	549,47	548,55	549,12
	O-P-O	579,77	579,28	579,28	582,16	580,02	579,60
		633,17	634,83	634,73	634,63	634,45	634,70
		647,59	648,83	649,20	649,55	648,85	648,43
	P-O	963,59	964,48	966,26	968,31	965,74	967,98
		1069,4	1069,63	1068,01	1068,94	1069,62	1066,74
		1083,60	1098,12	1090,20	1100,25	1092,84	1107,18
		1141,30	1137,55	1141,30	1138,51	1139,66	1142,26

Para melhor compreender as propriedades estruturais das olivinas sintetizadas foi utilizada a espectroscopia Raman. Os espectros são apresentados na **Figura L.1(a)**.

Figura L.1- (a) Espectros Raman para todas as olivinas $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$. Espectro Raman da região das bandas D e G do carbono de recobrimento das olivinas e suas deconvoluções para $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ com $x=$ (b) 0,00, (c) 0,01, (d) 0,03, (e) 0,05, (f) 0,08 e (g) 0,10



Nos espectros Raman das amostras não há nenhuma banda referente a olivina, isso também foi notado na literatura, quando as olivinas são recobertas por uma camada de carbono.¹ Nos espectros, observa-se somente duas bandas largas na região de 800-2000 cm^{-1} que se referem ao carbono amorfo.²

As **Figura L.1(b-g)** mostram cada uma das regiões das bandas de carbono amorfo ampliadas. Para a amostra sem dopagem, LFP000, na **Figura L.1(b)** as bandas de carbono estão em 1336,17 e 1584,13 cm^{-1} , denominadas banda D (banda denominada como de “Desordem”) e G (banda do “Grafite”), respectivamente. Os valores estão de acordo com os reportados na literatura.³ A banda D é relacionada à banda de desordem ou defeito dos carbonos sp^3 ligados do grafite, e se referem ao modo vibracional no plano, A_{1g} .⁴ A banda G, por sua vez, refere-se aos carbonos ligados sp^2 ⁵ e se origina do estiramento C-C, no plano E_{2g} .⁴ Habitualmente, para melhor compreensão das características do revestimento de carbono nas olivinas, as curvas de Raman na região da banda D e G são deconvoluídas.⁶ No presente trabalho, o ajuste foi feito com curvas gaussianas, como mostrado na literatura³ e são mostradas na **Figura L.1(b-g)**.

Para a amostra de LFP000, com a deconvolução, além das bandas D (1336,17 cm^{-1}) e banda G (1584,13 cm^{-1}) nota-se mais duas bandas, em 1188,26 cm^{-1} (D1) e 1436,37 cm^{-1} (D2), também observadas em outras amostras de olivina recobertas com carbono.^{3, 6} A banda D1

$\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ é um modo vibracional de simetria A_{1g} originada da desordem do carbono e de impurezas, enquanto a banda D2, $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ é devido a carbono hibridizado sp^3 .⁴ Para os demais materiais dopados as mesmas bandas podem ser observadas, o valor dos deslocamentos Raman e as áreas dos picos são mostradas na **Tabela L.2**.

Tabela L.2- Parâmetros obtidos através da deconvolução dos picos oriundos dos espectros de Raman para as amostras de $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

LFP000	LFP001	LFP003	LFP005	LFP008	LFP010
Máximo dos picos / cm^{-1} (especificação da banda)					
1207,05 (D1)	1188,26 (D1)	1196,58(D1)	1210,10 (D1)	1194,82 (D1)	1221,54 (D1)
1336,17 (D)	1324,13 (D)	1324,40 (D)	1332,9(D)	1345,6 (D)	1361,69 (D)
1584,13 (D2)	1436,27 (D2)	1435,57 (D2)	1451,3 (D2)	1477,9 (D2)	1532,23 (D2)
1584,13 (G)	1586,02 (G)	1581,09 (G)	1583,44 (G)	1581,75 (G)	1591,38 (G)
Área dos picos / u.a. (especificação da banda)					
2177,2 (D1)	1105,36 (D1)	1549,59 (D1)	3326,11 (D1)	3772,9 (D1)	5285,3 (D1)
9760,02 (D)	5270,54 (D)	4313,71 (D)	9154,48 (D)	8537,6 (D)	9496,88 (D)
5221,46 (D2)	1105,36 (D2)	8151,08 (D2)	9534,9 (D2)	4259,3 (D2)	10758,98 (D2)
5221,468 (G)	3320,74 (G)	3167,99 (G)	6740,53 (G)	7882,78 (G)	7083,13 (G)
R= A_D/A_G (área dos picos) [6]					
1,86	1,58	1,36	1,35	1,08	1,34
I_D/I_G (intensidade dos picos) [7]					
0,97	0,97	0,97	0,95	0,96	0,96

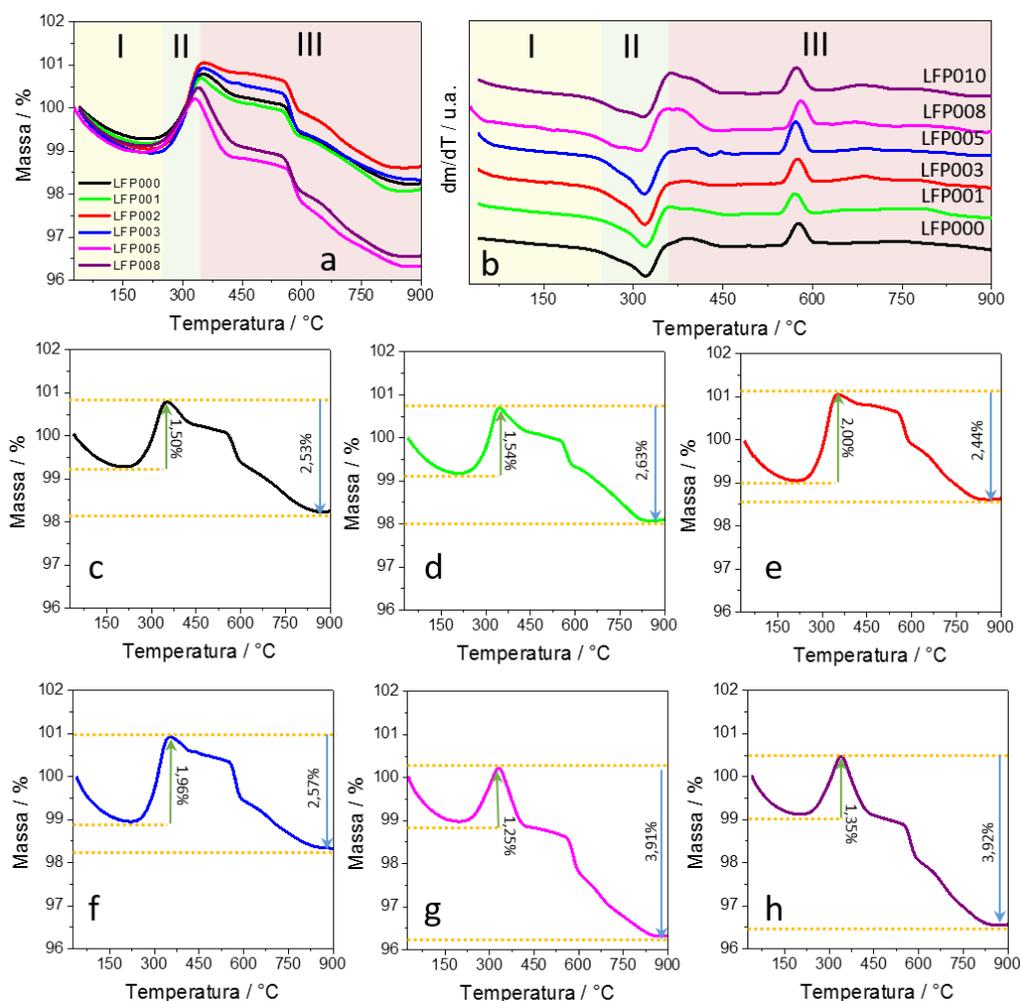
O parâmetro R é dado pela razão de A_D/A_G (A sendo a área dos picos)⁶ e é comumente utilizado para correlacionar o espectro do revestimento de carbono das olivinas com sua condutividade eletrônica. Os menores valores de R refletem em uma maior ordenação na camada de carbono, implicando em uma maior condutividade. Na análise dos valores de R, para todas as olivinas, é possível notar que para todos os materiais dopados, o valor de R é inferior comparado ao do material sem dopante. Também se observa que até a dopagem de LFP008, a ordenação dos materiais de carbono aumenta e então, volta a diminuir em LFP010. Esse fator pode indicar que as propriedades elétricas da camada de carbono são similares para os LFP003,

LFP005 e LFP010 e superior para o LFP008.⁶ Os valores de 1,86 e 1,58 são similares aos encontrados na referência⁶ e inferiores a outra literaturas (2,14-2,18).¹

Por outro lado, algumas referências^{7,8} utilizam a intensidade das bandas no cálculo de R ($R = I_D/I_G$),⁸ o que gera valores próximos de 0,96, para todos os materiais, apresentando somente uma pequena variação, o que leva LFP005 para os menores valores de R. Esses valores são similares aos encontrados na referência,⁷ mas não são muito uteis para diferenciar as amostras

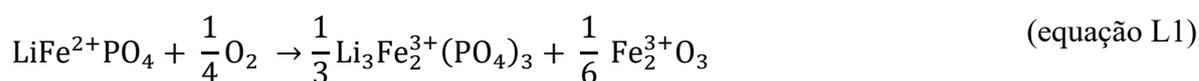
A análise térmica foi utilizada com o intuito de avaliar o comportamento térmico dos materiais, assim como estimar a porcentagem de carbono nas amostras sintetizadas. As curvas termogravimétricas (TGA) – em atmosfera oxidativa- e sua primeira derivada (DTG) para os fosfatos de ferro sintetizados são apresentadas na **Figura L.2(a,b)**.

Figura L.2 – Curvas **(a)** termogravimétrica e **(b)** primeira derivada da termogravimetria (curva DTG) para as amostras de $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$. Curvas de TG para $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ com x = **(c)** 0,00, **(d)** 0,01, **(e)** 0,03, **(f)** 0,05, **(g)** 0,08 e **(h)** 0,10



A **Figura L.2 (a)** apresenta as curvas termogravimétricas para as olivinas sintetizadas, onde os processos térmicos podem ser separados em três regiões distintas (I, II e III), como também observado na literatura.⁹ Para melhor visualização, as curvas de dm/dT são mostradas na **L.2(b)**. Nessas etapas, tem-se duas (I e III) relacionadas a processos de perda de massa e uma (II) relacionada a reação do material com a atmosfera oxidativa (gás utilizado na análise), resultando em um ganho de massa.

A primeira região de perda de massa (etapa I) ocorre até 200°C e está relacionada à perda de água de adsorção nas amostras,⁸ sendo que as porcentagens de perda estão na média de ~0,80%. A etapa II ocorre nos intervalos de 240-360°C com um processo relacionado a ganho de massa, sendo devido à oxidação do Fe que acarreta a formação de $\text{Li}_3\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3$ (equação L1).^{10, 11}



Nessa etapa, será atribuído esse ganho de massa somente à oxidação dos íons de Fe^{2+} , já que Hu *et al.*, (2014)¹² não observaram nos termogramas do LiMnPO_4 a etapa de ganho de massa, em amostras de LiMnPO_4 com carbono. Da mesma maneira, Su *et al.*, (2015) e Cheng *et al.*, (2015),¹³ notaram que o Mn^{2+} na estrutura da olivina não sofre oxidação à Mn^{3+} em atmosfera oxidativa.

Por fim, a terceira etapa de degradação se relaciona à degradação de carbono nas amostras e ocorre logo após o término da oxidação dos íons metálicos na estrutura da olivina,⁹ atingindo uma massa constante próximo de 850 °C. Para as amostras sintetizadas, a porcentagem de carbono foi determinada a partir da perda de massa após a etapa de oxidação da olivina até a temperatura de 900 °C, onde a amostra adquiriu massa constante. As porcentagens de carbono encontrado nas amostras foram de 2,53% (LFP000), 2,63% (LFP001), 2,44% (LFP003), 2,57% (LFP005), 3,91% (LFP008) e 3,92% (LFP010). Esses valores são comparáveis aos obtidos por Liu *et al.* (2017)¹⁰ que realizaram a síntese de LFP em autoclave a 180°C por 6h, seguida da calcinação em atmosfera de H_2 /argônio por 2h, em meio de LiOH , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ em 60% de etilenoglicol e obtiveram 2,87% de C.

Referências Bibliográficas

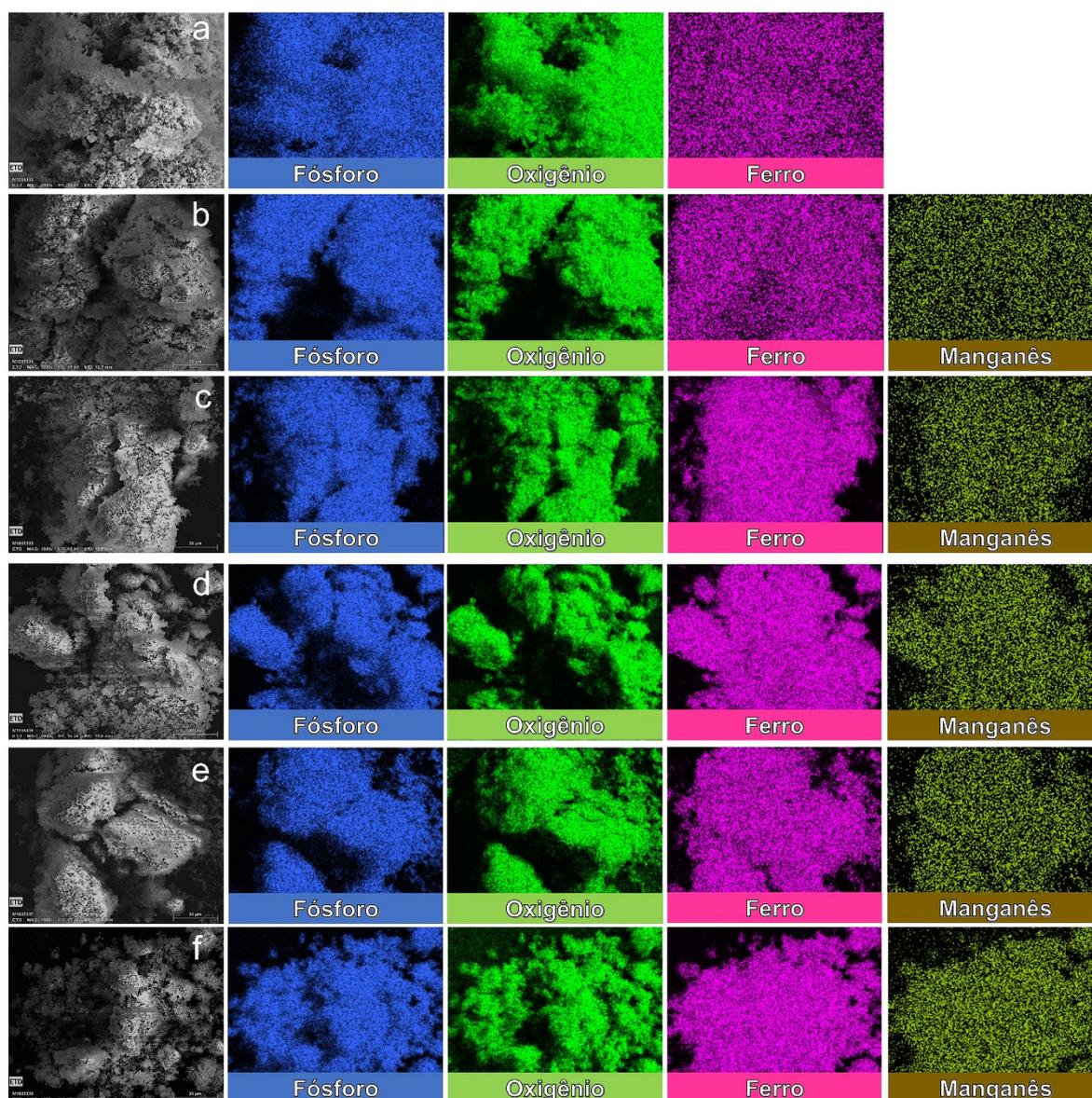
1. Song, J., et al., *Synthesis of hierarchical conductive C/LiFePO₄/carbon nanotubes composite with less antisite defects for high power lithium-ion batteries*. *Electrochimica Acta*, 2015. **178**: p. 504-510.
2. Ait Salah, A., et al., *Reduction Fe³⁺ of Impurities in LiFePO₄ from Pyrolysis of Organic Precursor Used for Carbon Deposition*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006. **153**(9): p. A1692.
3. Gao, C., et al., *Microwave-assisted synthesis and surface decoration of LiFePO₄ hexagonal nanoplates for lithium-ion batteries with excellent electrochemical performance*. *Journal of Materials Science*, 2017. **52**(3): p. 1590-1602.
4. Nowak, A.P., et al., *Lignin-based carbon fibers for renewable and multifunctional lithium-ion battery electrodes*. *Holzforschung*, 2018. **72**(2): p. 81-90.
5. Tsai, F.-Y., et al., *Dispersion, agglomeration, and gelation of LiFePO₄ in water-based slurry*. *Journal of Power Sources*, 2016. **310**: p. 47-53.
6. Vranken, T., et al., *Aqueous solution-gel precursors for LiFePO₄ lithium ion battery cathodes, their decomposition and phase formation*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2017. **84**(1): p. 198-205.
7. Saroha, R. and A.K. Panwar, *Effect of in situ pyrolysis of acetylene (C₂H₂) gas as a carbon source on the electrochemical performance of LiFePO₄ for rechargeable lithium-ion batteries*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017. **50**(25): p. 255501.
8. Ma, X., *Hierarchically Structured LiFePO₄/C with Enhanced Electrochemical Performance for Lithium-Ion Batteries*. *International Journal of Electrochemical Science*, 2018: p. 1376-1389.
9. Ha, J., et al., *A chemically activated graphene-encapsulated LiFePO₄ composite for high-performance lithium ion batteries*. *Nanoscale*, 2013. **5**(18): p. 8647-8655.
10. Liu, Y., et al., *Solvothermal Synthesis of a Hollow Micro-Sphere LiFePO₄/C Composite with a Porous Interior Structure as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries*. *Nanomaterials*, 2017. **7**: p. 368.
11. Tu, X., Y. Zhou, and Y. Song, *Freeze-drying synthesis of three-dimensional porous LiFePO₄ modified with well-dispersed nitrogen-doped carbon nanotubes for high-performance lithium-ion batteries*. *Applied Surface Science*, 2017. **400**: p. 329-338.
12. Hu, C.L., et al., *Boron doping at P-site to improve electrochemical performance of LiMnPO₄ as cathode for lithium ion battery*. *Journal of Power Sources*, 2014. **255**: p. 355-359.
13. Cheng, G., et al., *High-performance carbon-coated LiMnPO₄ nanocomposites by facile two-step solid-state synthesis for lithium-ion battery*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014. **19**(1): p. 281-288.

A PÊNDICE M

Supercapacitores híbridos: LiFePO_4 e $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

Mapeamento EDS para as amostras de $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

Figura M.1 - Imagens de mapeamento de P, O, Fe e Mn para (a) LFP000, (b) LFP001, (c) LFP003, (d) LFP005, (e) LFP008 e (f) LFP010



A PÊNDICE N

Supercapacitores híbridos: LiFePO_4 e $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

Curvas galvanostáticas e parâmetros de célula para os sistemas

MESO | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

LiFePO_4 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

$\text{LiMn}_{0,01}\text{Fe}_{0,99}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

$\text{LiMn}_{0,03}\text{Fe}_{0,97}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

$\text{LiMn}_{0,05}\text{Fe}_{0,95}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

$\text{LiMn}_{0,08}\text{Fe}_{0,92}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

$\text{LiMn}_{0,10}\text{Fe}_{0,90}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

na janela de 2,1 V e densidades de corrente de 25, 50, 100, 200 e 400 mA g⁻¹

Figura N.1 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP000 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

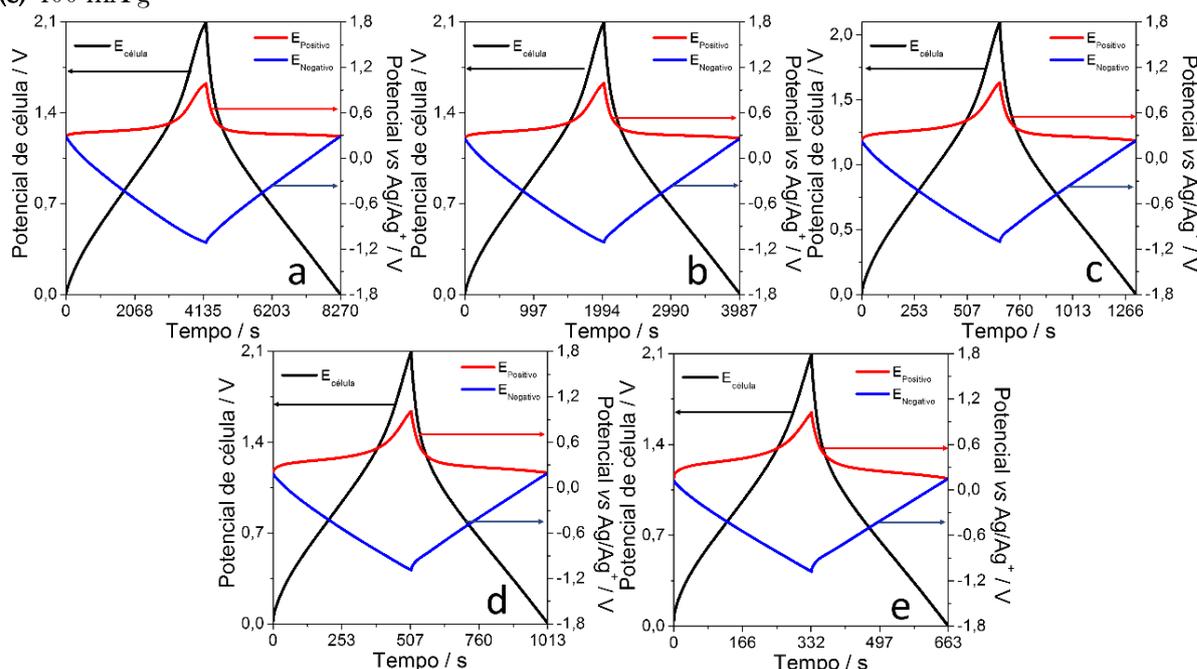


Figura N.2 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP001 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

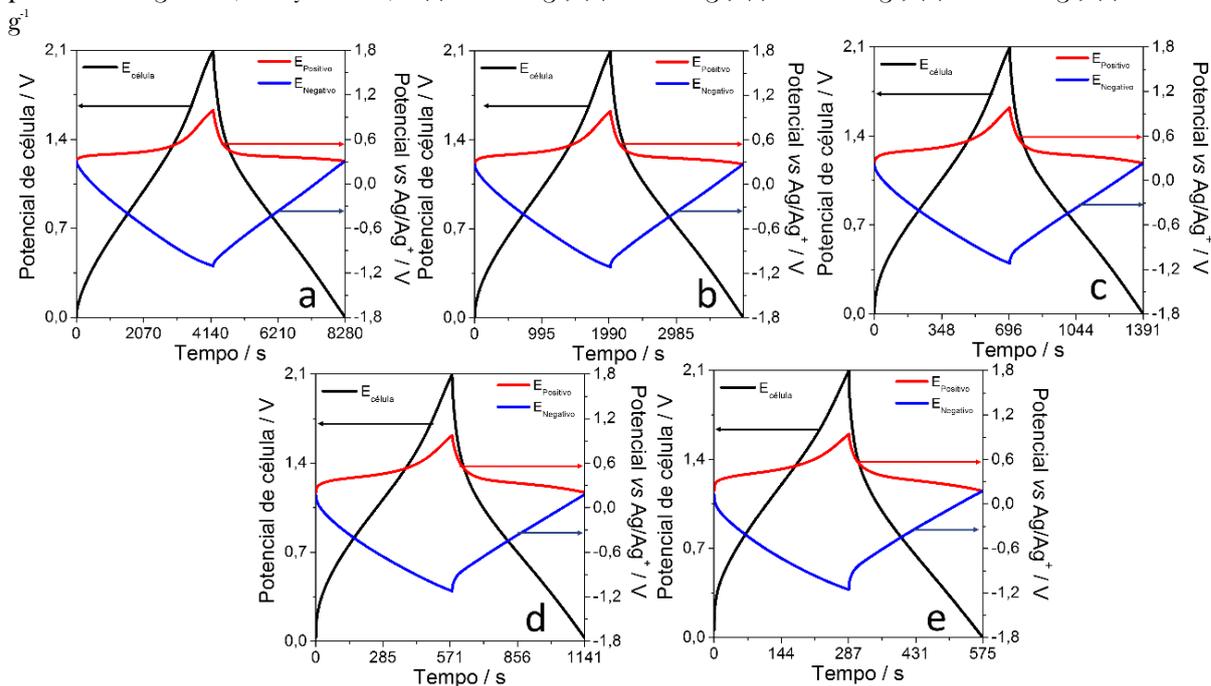


Figura N.3 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP003 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

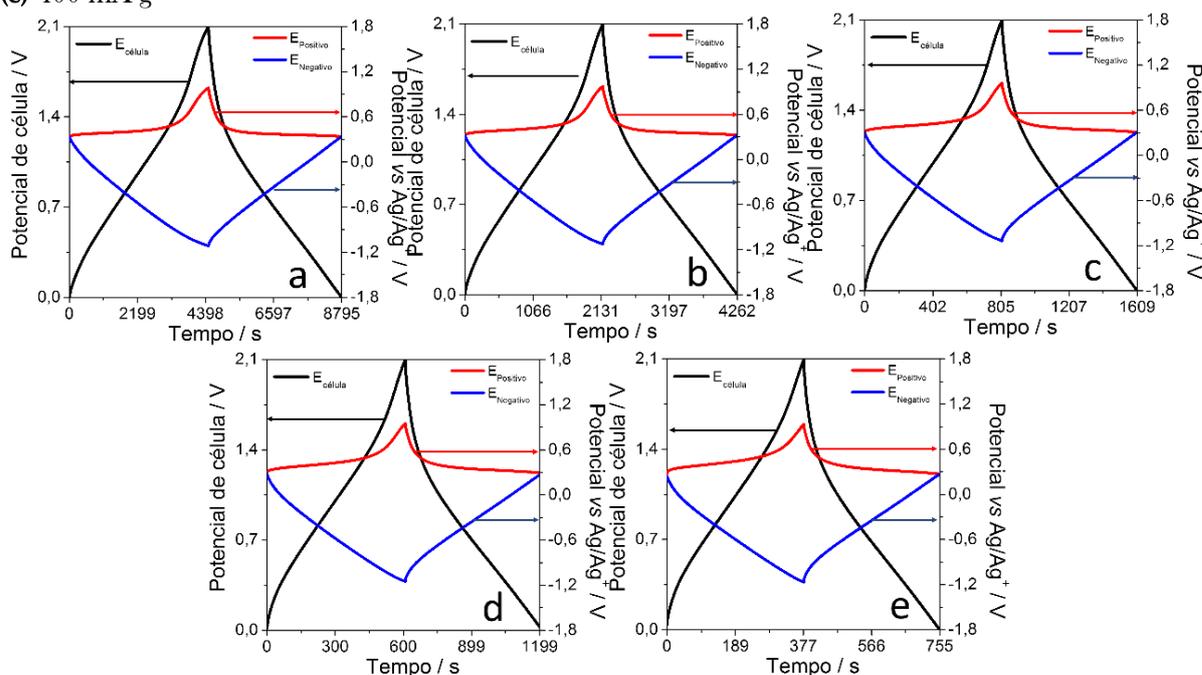


Figura N.4 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP005 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

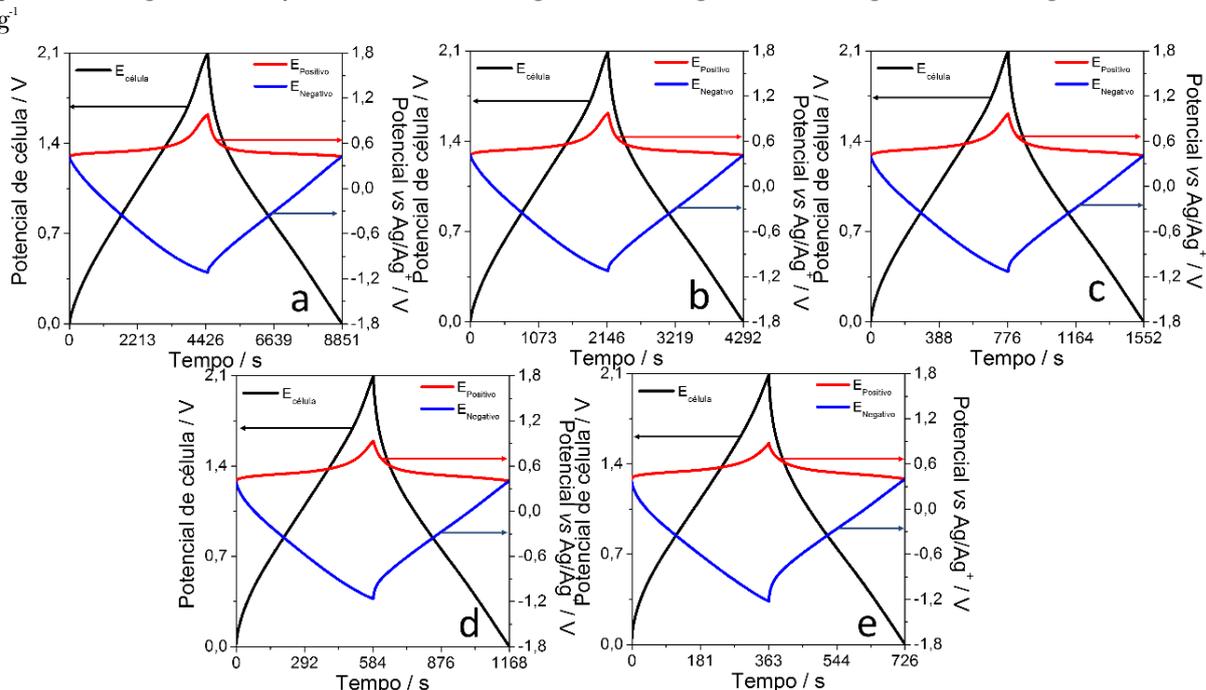


Figura N.5 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP008 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

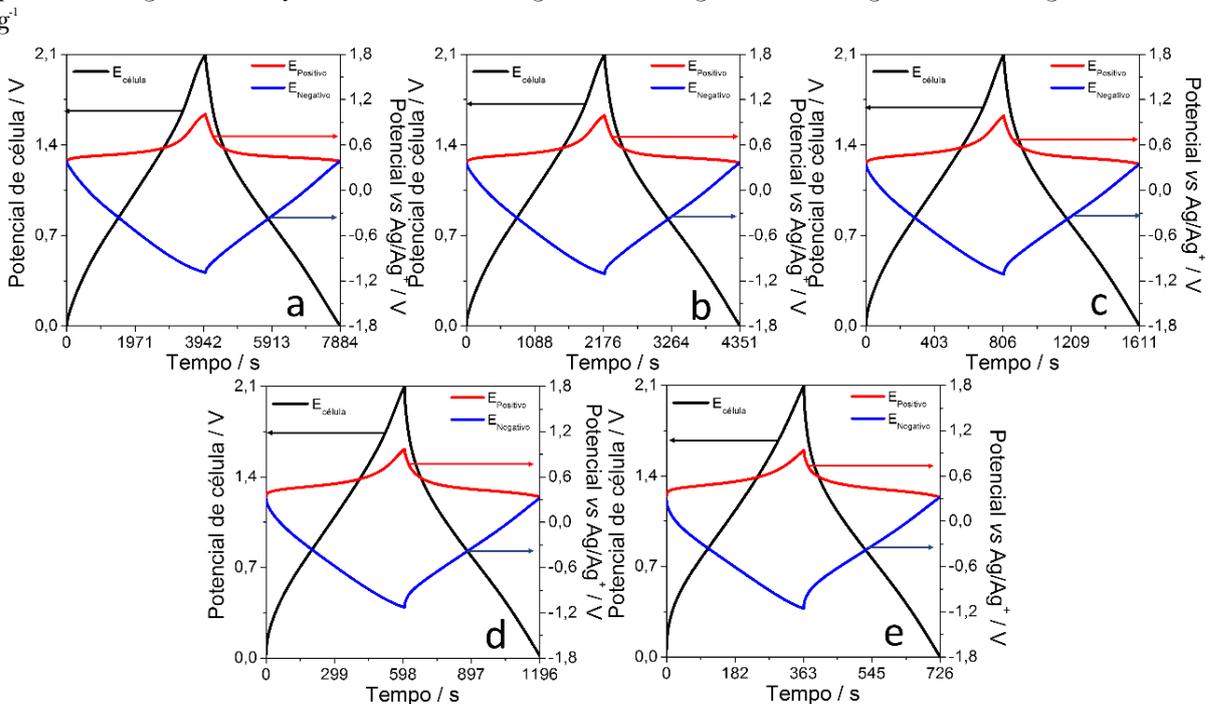


Figura N.6 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LFP010 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

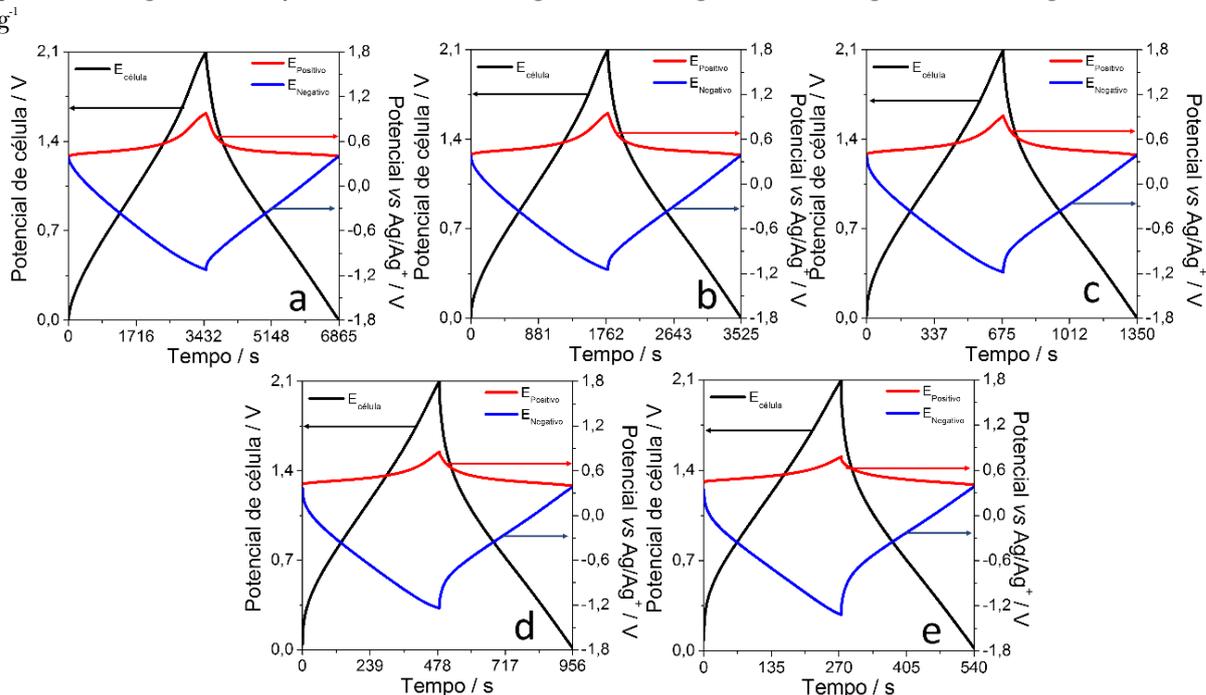


Tabela N.1 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP000 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V

Densidade de corrente/ mA g ⁻¹	C ₊ /	C ₋ /	C _{célula} /	E /	P /	ε /	EE /
	F g ⁻¹	F g ⁻¹	F g ⁻¹	Wh g ⁻¹	W g ⁻¹	%	%
25	353,6	144,3	58,9	35,9	23,2	96,2	70,3
50	275,9	132,9	52,9	32,2	50,4	98,1	72,2
100	159,9	117,5	40,9	24,8	98,8	98,7	72,1
200	121,9	107,0	33,9	20,3	186,9	99,1	71,1
400	79,4	74,8	26,2	15,4	356,6	99,3	69,2

*Taxa C relativa a massa de LFP no eletrodo positivo

Tabela N.2 – Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP001 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI |MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V

Densidade de corrente / mA g ⁻¹	C ₊ / F g ⁻¹	Capacidade específica / mA h g ⁻¹	C ₋ / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	Capacidade		E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	ε / %	EE / %
					específica de célula / mA h g ⁻¹	RSE / Ω				
25	398,1	116,7 (0,5C)	147,3	62,1	35,2	22,8	37,9	24,4	96,3	69,1
50	324,9	92,7 (1C)	131,3	55,4	31,4	19,9	33,7	52,9	97,8	68,8
100	255,9	75,9 (2C)	118,9	44,9	25,4	19,0	27,2	102,7	98,5	66,1
200	199,3	58,7 (4C)	94,0	35,6	20,2	19,0	21,2	199,5	98,9	61,6
400	68,5	20,6 (8C)	76,6	22,5	12,7	18,6	13,1	349,3	99,2	56,3

Tabela N.3 – Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP003 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI |MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V

Densidade de corrente / mA g ⁻¹	C ₊ / F g ⁻¹	Capacidade específica / mA h g ⁻¹	C ₋ / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	Capacidade		E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	ε / %	EE / %
					específica de célula / mA h g ⁻¹	RSE / Ω				
25	372,1	109,5(0,5C)	146,7	64,4	36,5	16,0	39,3	23,9	95,9	70,1
50	325,4	95,9(1C)	131,9	58,2	33,0	14,6	35,4	51,9	97,8	71,5
100	245,4	72,4(2C)	123,7	51,6	29,2	13,4	31,3	102,2	98,6	64,4
200	210,6	62,1(4C)	108,2	40,9	23,2	19,0	24,4	199,5	98,9	61,6
400	94,5	28,2(8C)	72,1	30,7	17,4	13,1	18,2	368,9	99,2	67,7

Tabela N.4 – Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP005 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI |MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V

Densidade de corrente / mA g ⁻¹	C ₊ / F g ⁻¹	Capacidade específica / mA h g ⁻¹	C ₋ / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	Capacidade		E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	ε / %	EE / %
					específica	de célula / mA h g ⁻¹				
25	439,9	121,3(0,5C)	153,1	70,1	39,7	14,8	43,1	25,9	97,2	73,1
50	411,2	105,5 (1C)	141,8	63,8	36,2	19,0	38,7	56,1	98,3	73,6
100	322,7	94,6 (2C)	129,4	53,1	30,1	16,4	32,5	110,5	98,8	72,6
200	292,4	86,6(4C)	113,7	43,5	24,7	13,4	26,2	203,7	99,0	69,6
400	135,5	34,1 (8C)	84,7	32,6	18,5	17,3	18,9	398,8	99,2	67,9

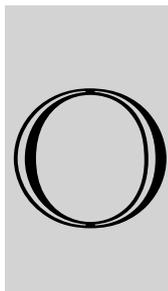
Tabela N.5 – Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP008 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI |MESO Potencial em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V

Densidade de corrente / mA g ⁻¹	C ₊ / F g ⁻¹	Capacidade específica / mA h g ⁻¹	C ₋ / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	Capacidade		E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	ε / %	EE / %
					específica	de célula / mA h g ⁻¹				
25	403,6	119,1(0,5C)	147,8	64,2	36,4	20,3	39,2	26,4	97,1	74,1
50	387,4	100,3 (1C)	138,7	60,1	34,1	21,7	35,1	57,5	97,9	74,5
100	320,6	94,3 (2C)	121,7	53,0	30,0	20,2	32,0	105,0	98,6	73,3
200	254,2	75,1 (4C)	94,7	37,3	21,1	18,0	25,2	198,2	98,2	70,8
400	130,1	33,5 (8C)	76,8	32,1	18,2	20,1	18,7	395,7	99,0	39,0

Tabela N.6 – Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LFP010 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V

Densidade de corrente / mA g ⁻¹	C ₊ / F g ⁻¹	Capacidade específica/ mA h g ⁻¹	C ₋ / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	Capacidade		E / Wh g ⁻¹	P/ W g ⁻¹	ε/ %	EE / %
					específica de célula / mA h g ⁻¹	RSE / Ω				
25	342,4	100,7(0,5C)	130,3	54,2	30,7	28,8	33,0	25,7	96,8	70,9
50	320,2	93,5(1C)	125,5	51,1	28,9	28,2	31,0	55,2	97,5	69,4
100	283,8	82,9 (2C)	113,5	45,2	25,6	26,9	27,1	106,6	98,0	65,8
200	199,3	58,7 (4C)	99,6	35,9	20,3	28,5	21,2	208,2	98,3	61,7
400	68,9	20,7 (8C)	78,8	22,8	12,9	28,4	12,9	365,4	98,3	56,9

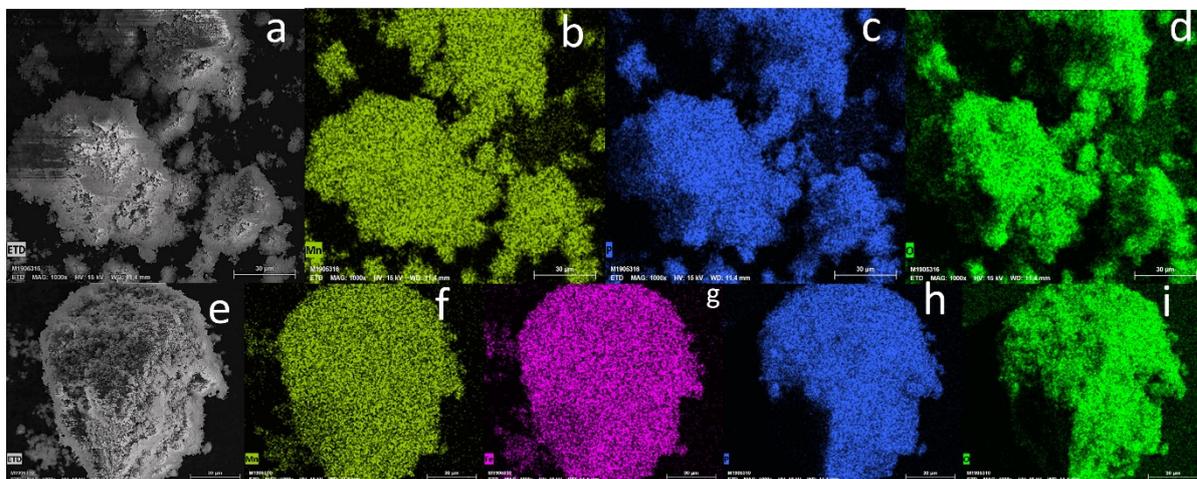
A PÊNDICE



Supercapacitores híbridos: LiMnPO_4 e $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$

Mapeamento EDS para as amostras de $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

Figura O.1 - Imagens de para o LMP000 (a) e mapeamento de (b) Mn, (c) P e (d) O. Imagens de para o LMFP050 (e) e mapeamento de (b) Mn, (c) Fe, (d) P e (e) O



A PÊNDICE P

Supercapacitores híbridos: LiMnPO_4 e $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$

LiMnPO_4 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

$\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO

na janela de 2,1, 2,3 e 2,5 V e densidades de corrente de 25, 50, 100, 200 e 400 mA g⁻¹

Figura P.1 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LMP000 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

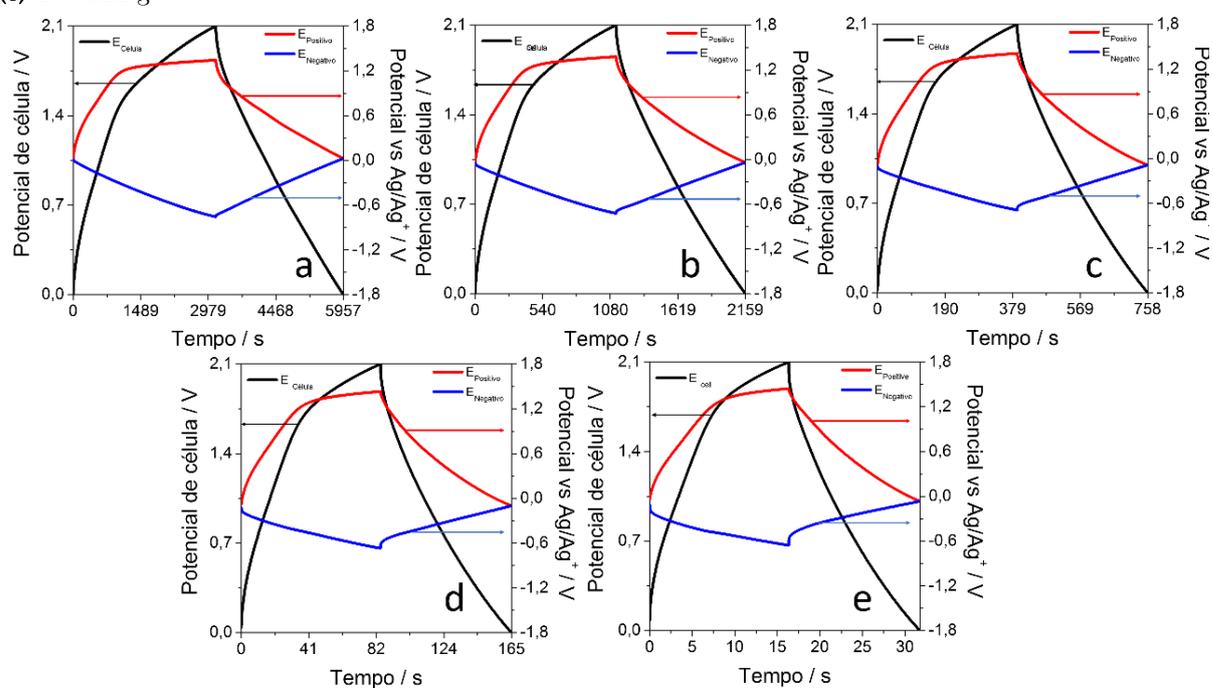


Figura P.2 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,3 V para LMP000 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

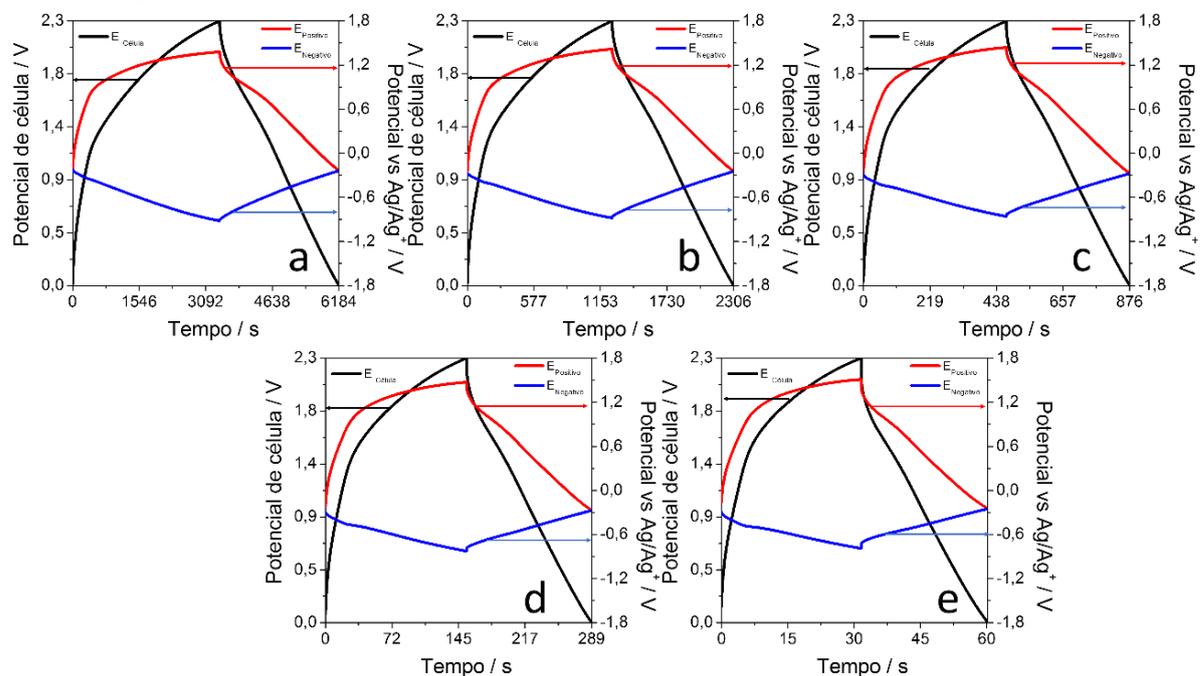


Figura P.3 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,5 V para LMP000 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO. Potencial Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

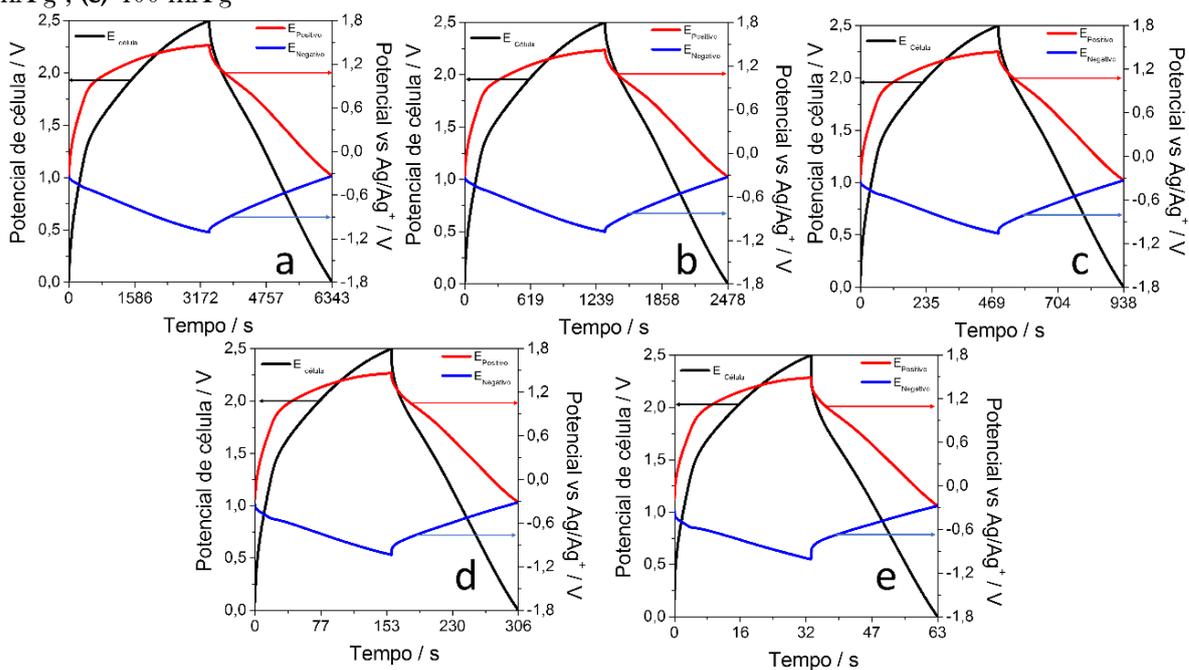


Figura P.4 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,1 V para LMFP050 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

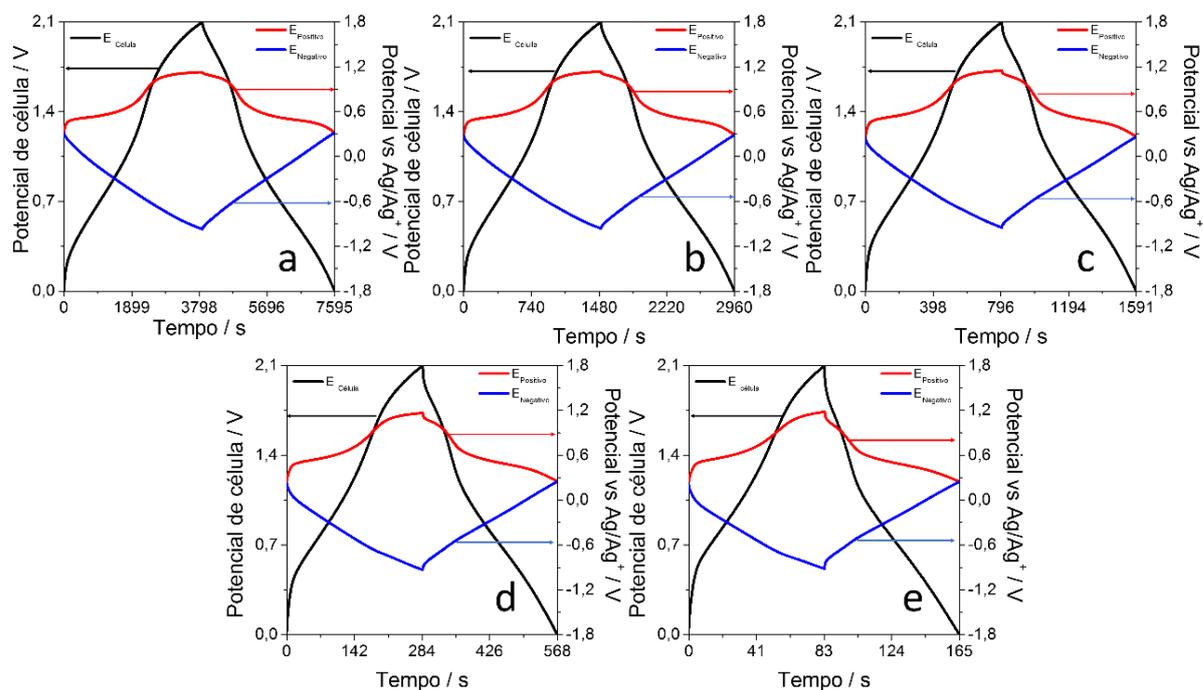


Figura P.5 - Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,3 V para LMFP050 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

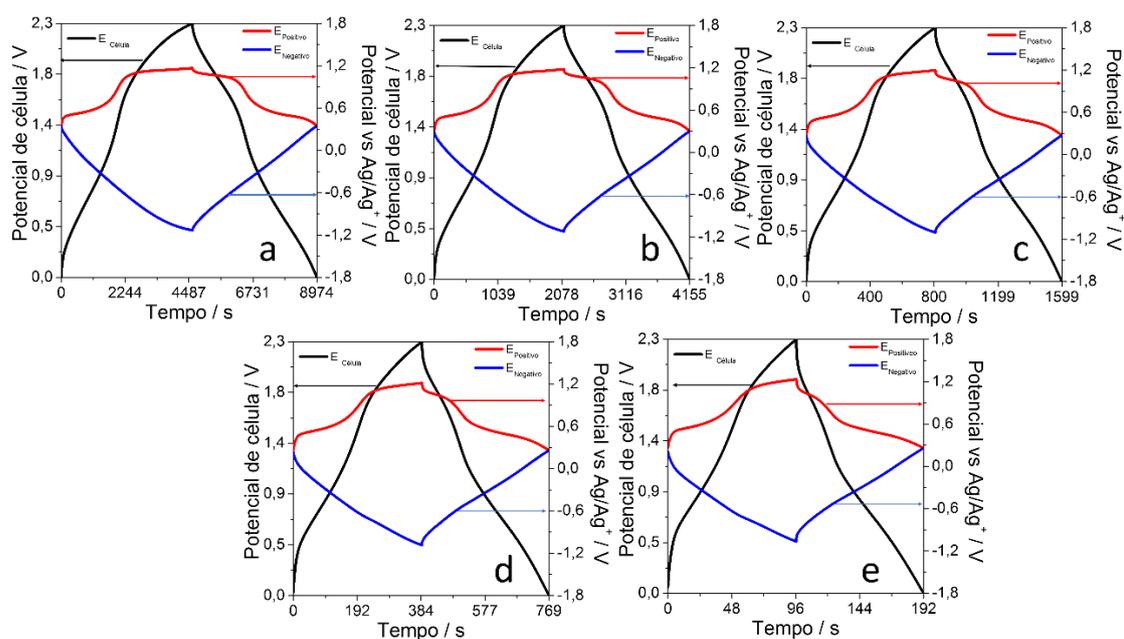


Figura P.6 – Curvas de carga/descarga galvanostática obtidas com aplicação de 2,5 V para LMP050|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO. Potencial de célula (eixo y esquerdo) e curvas para os eletrodos positivo e negativo (eixo y direito) : (a) 25 mA g⁻¹, (b) 50 mA g⁻¹, (c) 100 mA g⁻¹, (d) 200 mA g⁻¹, (e) 400 mA g⁻¹

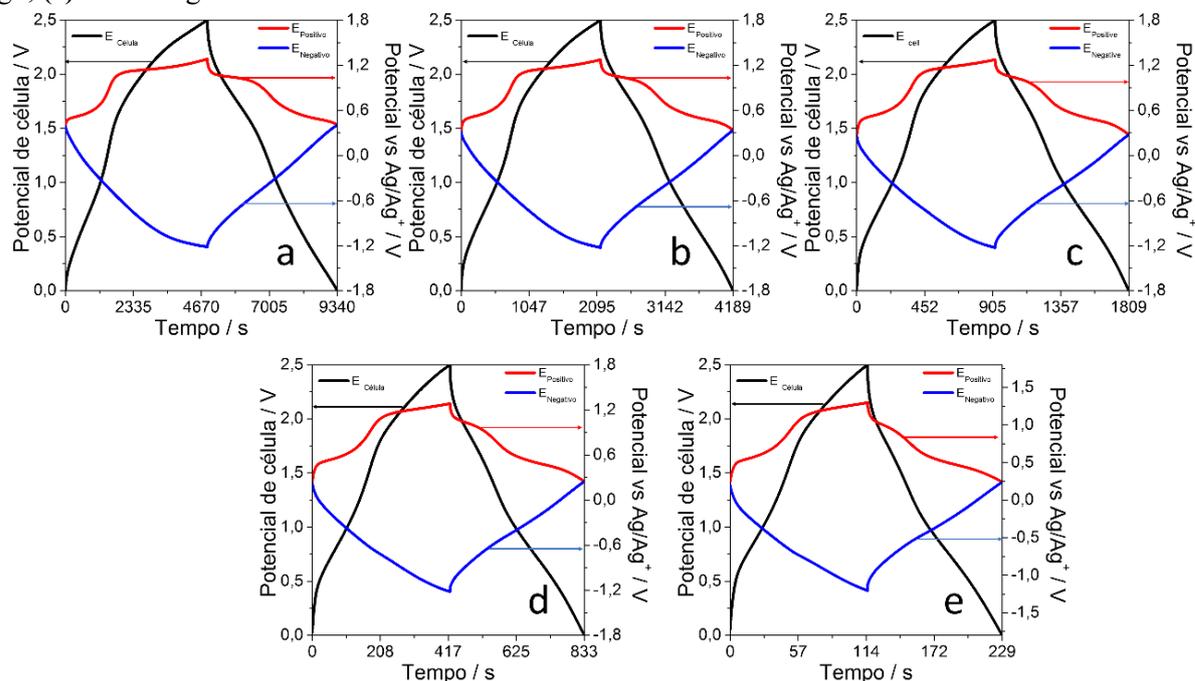


Tabela P.1 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LMP000|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V

Densidade de corrente / mA g ⁻¹	Capacidade				Capacidade específica de célula / mA h g ⁻¹	E/ Wh g ⁻¹	P/ W g ⁻¹	ε / %	EE/ %
	C+/ F g ⁻¹	Capacidade específica / mA h g ⁻¹	C-/ F g ⁻¹	C_célula / F g ⁻¹					
25	178,5	63,6	119,9	29,5	16,7	24,1	18,5	85,2	51,0
50	108,1	41,1	94,0	19,3	10,9	17,8	30,3	91,9	50,4
100	54,0	22,2	55,0	10,0	5,7	10,4	41,6	93,5	49,5
200	31,3	12,0	31,2	5,8	3,3	7,6	98,8	94,5	48,7
400	13,0	5,2	16,3	2,5	1,4	5,7	169,5	94,3	48,0

*Taxa C relativa a massa de LMP no eletrodo positivo

Tabela P.2 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LMP000|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI|MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,3 V

Densidade de corrente / mA g ⁻¹	C+/ F g ⁻¹	Capacidade específica / mA h g ⁻¹	C-/ F g ⁻¹	C _{célula} /F g ⁻¹	Capacidade específica de célula / mA h g ⁻¹	E/ Wh g ⁻¹	P/ W g ⁻¹	ε / %	EE/ %
25	166,9	72,6	120,3	28,2	17,5	21,4	27,8	81,1	49,0
50	116,8	52,2	97,1	20,6	12,8	14,9	51,1	83,7	49,9
100	93,3	42,7	89,5	17,1	10,6	12,1	108,0	86,4	50,7
200	57,1	26,2	60,5	10,7	6,6	8,7	161,8	88,8	50,6
400	23,8	10,8	27,2	4,5	2,84	2,9	374,2	91,0	48,4

*Taxa C relativa a massa de LMP no eletrodo positivo

Tabela P.3 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LMP000|LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI |MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,5 V

Densidade de corrente / mA g ⁻¹	C+/ F g ⁻¹	Capacidade específica / mA h g ⁻¹	C-/ F g ⁻¹	C _{célula} /F g ⁻¹	Capacidade específica de célula / mA h g ⁻¹	E/ Wh g ⁻¹	P/ W g ⁻¹	ε / %	EE/ %
25	170,3	78,1	110,7	27,8	18,4	24,0	29,6	84,0	49,80
50	122,5	57,4	85,5	20,5	13,8	17,5	54,7	87,4	51,71
100	101,2	47,8	72,7	17,0	11,5	14,4	116,4	90,7	53,0
200	63,3	29,7	67,4	11,9	8,05	8,7	212,9	92,8	52,8
400	26,9	12,2	59,2	5,7	3,9	3,4	406,2	92,8	49,5

*Taxa C relativa a massa de LMP no eletrodo positivo

Tabela P.4 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LMFP050 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,1 V

Densidade de corrente / mA g ⁻¹	C+/ F g ⁻¹	Capacidade específica / mA h g ⁻¹	C-/ F g ⁻¹	C _{célula} /F g ⁻¹	Capacidade específica de célula / mA h g ⁻¹	E/ Wh g ⁻¹	P/ W g ⁻¹	ε / %	EE/ %
25	391,5	79,2	141,0	50,5	28,6	37,5	36,8	93,6	69,2
50	296,8	67,8	120,5	40,4	22,9	31,5	77,7	97,4	74,1
100	259,6	61,9	135,1	39,4	19,8	27,90	139,2	98,1	72,2
200	181,8	44,8	90,6	27,0	11,3	21,2	270,5	98,8	68,5
400	79,9	19,4	81,2	14,8	8,4	17,5	476,7	98,6	63,0

*Taxa C relativa a massa de LMFP050 no eletrodo positivo

Tabela P.5 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LMFP050 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,3 V

Densidade de corrente / mA g ⁻¹	C+/ F g ⁻¹	Capacidade específica / mA h g ⁻¹	C-/ F g ⁻¹	C _{célula} /F g ⁻¹	Capacidade específica de célula / mA h g ⁻¹	E/ Wh g ⁻¹	P/ W g ⁻¹	ε / %	EE/ %
25	425,5	106,8	141,6	70,0	43,5	51,2	42,0	96,4	70,9
50	320,5	95,2	130,8	69,3	43,0	50,5	88,8	97,3	72,5
100	298,3	74,0	127,9	56,9	35,3	41,3	187,9	98,0	71,4
200	212,0	54,3	106,7	45,1	28,0	32,3	305,0	98,6	68,3
400	114,7	29,9	82,1	32,7	20,3	22,9	613,5	99,0	63,3

*Taxa C relativa a massa de LMFP050 no eletrodo positivo

Tabela P.6 - Parâmetros de célula calculados pelas curvas de carga/descarga galvanostática para LMFP050 | LiTFSI (1 mol L⁻¹), EMITFSI | MESO em diferentes densidades de corrente com a aplicação de uma janela de 2,5 V

Densidade de corrente / mA g ⁻¹	C ₊ / F g ⁻¹	Capacidade específica / mA h g ⁻¹	C ₋ / F g ⁻¹	C _{célula} / F g ⁻¹	Capacidade específica de célula / mA h g ⁻¹	E / Wh g ⁻¹	P / W g ⁻¹	ε / %	EE / %
25	464,4	109,3	146,1	61,1	41,3	52,9	41,6	96,1	60,9
50	369,6	97,8	132,2	60,5	40,8	52,2	91,1	96,1	64,5
100	322,4	86,0	129,7	57,0	38,5	48,8	197,6	96,8	65,3
200	255,4	74,6	103,9	43,7	29,5	37,14	324,8	97,6	63,8
400	126,9	42,3	87,5	35,2	23,8	29,2	630,5	98,7	60,3

*Taxa C relativa a massa de LMFP050 no eletrodo positivo