

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

RAQUEL SILVEIRA BORGES

**MATERIAIS NANOESTRUTURADOS PARA ELETRODO E
ELETRÓLITO DE SUPERCAPACITORES**

Belo Horizonte
2013

UFMG/ICE_x/DQ 945
T. 423

RAQUEL SILVEIRA BORGES

MATERIAIS NANOESTRUTURADOS PARA ELETRODO E
ELETRÓLITO DE SUPERCAPACITORES

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.

Belo Horizonte
2013

B732m Borges, Raquel Silveira
2013 Materiais nanoestruturados para eletrodo e
T eletrólito de supercapacitores [manuscrito] / Raquel
Silveira Borges. 2013.
[x], 117 f. : il.

Orientadora: Glaura Goulart Silva.

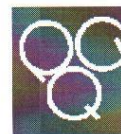
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico-Química - Teses 2. Capacitores - Teses 3.
Nanotecnologia - Teses 4. Nanotubos de carbono - Teses
5. Eletrólitos - Teses I. Silva, Glaura Goulart,
Orientadora II. Título.

CDU 043

UFMG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br




"Materiais Nanoestruturados para Eletrodo e Eletrólito de Supercapacitores"

Raquel Silveira Borges


Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Profa. Glaura Goulart Silva - Orientadora
UFMG


Prof. José Maurício Rosolen
USP


Prof. Mariane Cristina Schnitzler
UFOP


Prof. Rodrigo Gribel Lacerda
UFMG


Prof. Fabiano Vargas Pereira
UFMG

Belo Horizonte, 26 de fevereiro de 2013.

Este trabalho foi desenvolvido sob orientação da
Prof^a. Dr^a. Glaura Goulart Silva.

“A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o mistério. É essa emoção fundamental que está na raiz de toda ciência e toda arte”.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

- À Deus, pela vida e direção.
- À Prof^a. Dr^a. Glaura Goulart Silva, pela orientação em mais este trabalho e pela grande contribuição para a minha formação científica.
- Ao Prof. Dr. P. M. Ajayan por me receber em seu grupo de pesquisa e pelas discussões científicas sempre ricas em novas ideias.
- Aos demais membros do grupo de pesquisa do Prof. Ajayan, em especial ao Kaushik, Leela e Robert pela ajuda não só no laboratório como na universidade.
- Ao Prof. Rodrigo L. Lavall pela colaboração nos trabalhos e discussões científicas, além da amizade duradoura.
- Ao CNPq e AEC pelas bolsas de pesquisa fornecidas para a realização deste trabalho.
- Aos profissionais do Centro de Microscopia da UFMG, Douglas Miquita, Breno Barbosa, Luciana Seara, que além de me ajudarem nas imagens de microscopia estão sempre dispostos a contribuir para o aprendizado.
- Aos amigos e colegas do Laboratório de Materiais Poliméricos Multicomponentes por proporcionarem um ambiente não só de crescimento científico como de agradável convivência.
- Aos amigos Dani, Felipe, Júnia, Luis, Marco, Vinícius, Roberta e Taiane pelas “sextas do desabafo” que nos deixam descansar a cabeça e pelo carinho por todos esses anos de convivência.
- Aos demais amigos por fazerem parte da minha caminhada.
- Ao Luis pelo amor e companheirismo ao longo destes anos.
- Aos meus pais e irmãos pela paciência, carinho, compreensão e imensa ajuda em todos os anos deste doutorado.
- A todos os familiares pelo carinho, confiança e apoio.

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	viii
ABREVIATURAS	ix
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	
INTRODUÇÃO	2
1 Capacitores eletroquímicos	2
Eletrodos	9
Eletrólitos	10
2 Líquidos iônicos	11
Estrutura dos cátions e ânions	12
Principais métodos de síntese	13
Propriedades e aplicações	14
3 Argilas minerais	18
4 Nanotubos de carbono	21
Classificação de nanotubos de carbono	24
Principais métodos de síntese e funcionalização	25
Propriedades e aplicações	26
5 Grafeno	27
Principais métodos de síntese	28
Propriedades e aplicações	30
OBJETIVOS	32
CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS	
1 Materiais	34
1.1 Líquidos iônicos	34
1.2 Argilas minerais e eletrólito compósito	35
1.3 Eletrodos	35
1.4 Capacitores eletroquímicos	38
1.5 Capacitores eletroquímicos – altas temperaturas	38

2 Métodos	38
2.1 Análise térmica	38
2.2 Voltametria cíclica e espectroscopia de impedância – LI	39
2.3 Microscopia	40
2.4 Espectroscopia de espalhamento Raman	41
2.5 Difração de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho	41
2.6 Espectroscopia de impedância – Eletrólito compósito	41
2.7 Espectroscopia de impedância – Capacitores eletroquímicos	41
2.8 Voltametria cíclica – Capacitores eletroquímicos	42
2.9 Ciclos galvanostáticos de carga/descarga	42
CAPÍTULO 3 - ELETRÓLITOS	
1 Líquidos iônicos	44
Análise térmica	44
Voltametria cíclica	48
Espectroscopia de impedância	50
2 Eletrólitos compósitos	54
Microscopia eletrônica de varredura – Argila MMT	55
Tratamentos térmicos do eletrólito compósito	56
Análise térmica	57
Microscopia eletrônica de varredura – Eletrólito compósito	59
Espectroscopia na região do infravermelho	60
Difração de raios-X	61
Espectroscopia de impedância	62
CAPÍTULO 4 - ELETRODOS	
1 Materiais nanoestruturados de carbono	66
Termogravimetria	67
Microscopia eletrônica de transmissão	71
Espectroscopia de espalhamento Raman	73
2 Preparo de eletrodos	74
CAPÍTULO 5 – CAPACITORES ELETROQUÍMICOS	
Espectroscopia de impedância	83
Voltametria cíclica	86
Ciclos galvanostáticos de carga e descarga	89

**CAPÍTULO 6 – CAPACITORES ELETROQUÍMICOS: ALTAS
TEMPERATURAS**

Espectroscopia de impedância	93
Voltametria cíclica	95
Ciclos galvanostáticos de carga e descarga	97
Tempo de vida dos capacitores eletroquímicos	101

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES

Conclusões	105
Perspectivas	106

CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANEXOS	A
---------------	----------

RESUMO

Neste trabalho capacitores eletroquímicos baseados em materiais nanoestruturados de carbono e líquidos iônicos foram estudados por espectroscopia de impedância, voltametria cíclica e ciclos galvanostáticos de carga e descarga. Previamente ao estudo dos capacitores eletroquímicos, líquidos iônicos com diferentes cátions foram caracterizados para a seleção de uma classe destes materiais com propriedades mais promissoras para o uso como eletrólito em dispositivos de armazenamento de energia. O líquido iônico 1-Butil-2,3-dimetilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida foi escolhido, entre as amostras estudadas, por apresentar condutividade iônica na ordem de $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, em temperatura ambiente e apresentar elevada estabilidade eletroquímica. Após a escolha do líquido iônico mais promissor seguiu-se com o preparo de um eletrólito compósito baseado no líquido iônico e em uma argila mineral do tipo montmorilonita. O eletrólito compósito apresentou uma pequena redução nos valores de condutividade, em relação ao líquido iônico separadamente. Porém, esta redução foi compensada pelo aumento na temperatura máxima de trabalho e na estabilidade mecânica deste eletrólito. Eletrodos produzidos com nanotubos de carbono funcionalizados de paredes duplas, nanofolhas de grafeno oxidado e nanofolhas de grafeno reduzido foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, mostrando as diferenças morfológicas geradas pela escolha dos diferentes nanomateriais. Capacitores eletroquímicos usando o líquido iônico selecionado foram estudados com o líquido iônico suportado em papel de filtro e com o novo eletrólito compósito (líquido iônico:argila). Os resultados do capacitor eletroquímico, completamente sólido, que utiliza o eletrólito compósito se mostraram os mais promissores. Valores de capacitância específica de 104 F/g são atingidos a 200°C e 4V de potencial. Além disso, o comportamento capacitivo deste dispositivo foi mantido em 200°C, valor máximo de temperatura de trabalho duas vezes maior que os capacitores eletroquímicos atuais. Valores de densidade de energia de 17 Wh/Kg foram atingidos para estes capacitores em temperaturas de 120°C e 200°C, comparáveis aos resultados reportados na literatura.

ABSTRACT

Electrochemical capacitors based on carbon nanostructured materials and ionic liquids were studied by impedance spectroscopy, cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge cycles. Previously to the capacitor studies ionic liquids with different cations were characterized in order to select the best type of ionic liquid to use as electrolyte in energy storage devices. The ionic liquid 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide was chosen due to its high ionic conductivity, $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ at room temperature, and its elevated electrochemical stability. This ionic liquid was used to prepare a new type of composite electrolyte based on the ionic liquid and montmorillonite clay. The composite electrolyte presented a slightly reduction in ionic conductivity values compared to neat ionic liquid. However, this conductivity reduction was compensated to improvement of work temperature and mechanical stability of this composite electrolyte. Different kinds of carbon materials were used to prepare electrodes: functionalized double-walled carbon nanotubes, graphene oxide nanosheets and reduced graphene oxide nanosheets. Electrodes were analyzed by scanning electron microscopy showing morphological differences for each kind of nanomaterial used. Electrochemical capacitors using the best ionic liquid were studied with the ionic liquid supported in a filter paper and with the new composite electrolyte (ionic liquid:clay). Solid electrochemical capacitor results were promising. Specific capacitance of 104 F/g was reached at 200°C and 4V potential. Furthermore the capacitor behavior of the devices working at 200°C was established. The maximum temperature work to electrochemical capacitors previously reported was 100°C. Energy density of 17 Wh/Kg was reached at 120°C and 200°C, those values are in the same range of results reported in literature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação do armazenamento de cargas em diferentes dispositivos: (a) capacitor convencional, onde as cargas são fisicamente separadas por um material dielétrico e (b) capacitor eletroquímico de dupla camada, onde a separação de cargas ocorre na interface eletrodo/eletrólito.	3
Figura 2	Representação do modelo da dupla camada elétrica descrito por Stern, Grahame e Bockris. Os círculos azuis representam ânions, os círculos vermelhos cátions e os círculos verdes moléculas de solvente. O plano de Helmholtz interno é identificado por PHI e o plano de Helmholtz externo por PHE	5
Figura 3	Diagrama de Ragone para diferentes dispositivos de armazenamento de energia. Os tempos mostrados correspondem as constantes de tempo dos dispositivos, obtidas pela razão entre a densidade de energia e densidade de potência.	6
Figura 4	Número de publicações sobre supercapacitores que usam líquidos iônicos como eletrólitos. As barras azuis representam os supercapacitores com eletrodos de materiais carbonosos e as barras vermelhas representam eletrodos de grafeno.	9
Figura 5	Estruturas químicas gerais dos cátions dos líquidos iônicos estudados neste trabalho. R, R ₁ , R ₂ , R ₃ e R ₄ são generalizações para grupos alquila.	12
Figura 6	Estrutura química do ânion usado nos líquidos iônicos estudados neste trabalho, bis(trifluorometilsulfonil)imida ou TFSI.	12
Figura 7	Esquema de síntese de obtenção de um líquido iônico através da reação de dupla troca usando como precursores um sal haleto e o sal de lítio LiTFSI.	14
Figura 8	Estrutura química da montmorilonita (MMT) contendo íons sódio entre suas camadas para o equilíbrio de cargas.	19
Figura 9	Representação das diversas estruturas possíveis de se obter uma argila mineral. (a) Camada de argila mineral, (b) partícula de argila formada pelo empilhamento de suas camadas de maneira organizada ou com translações entre as camadas, (c) agregado de argila, mostrando o espaço entre as camadas e o espaço entre as partículas, (d) a organização de agregados de argila levando ao aparecimento de poros.	20
Figura 10	Representação de algumas formas alotrópicas do carbono, construídas a partir de uma célula unitária arranjada em uma folha de grafeno: fulereno (0D), SWNT (1D), grafeno (2D) e grafite (3D).	23

Figura 11	Estruturas dos tipos de nanotubos de carbono: (a) SWNT, (b) DWNT e (c) MWNT.	24
Figura 12	Representação das diferenças estruturais entre os materiais baseados no grafite durante o processo de síntese do óxido de grafeno. A mudança na cor do grafite em relação aos demais materiais indica que houve a quebra da aromaticidade devido à inserção dos grupos oxigenados.	29
Figura 13	Estruturas químicas dos líquidos iônicos: (a) LI1 [BuMe ₂ Im(TFSI)], (b) LI2 [He ₃ TdP(TFSI)], (c) LI3[BuMePi(TFSI)], (d) LI4 [MeOc ₃ N(TFSI)].	35
Figura 14	Fluxograma dos métodos de síntese para a obtenção das nanofolhas de grafeno oxidado (NGO e GO) e nanofolhas de grafeno reduzido (GR).	37
Figura 15	Esquema das montagens experimentais para as medidas eletroquímicas de LI: (a) espectroscopia de impedância e (b) voltametria cíclica.	40
Figura 16	(a) Curvas de TG e (b) DTG para as amostras de líquidos iônicos. As medidas foram feitas em atmosfera de Nitrogênio, com razão de aquecimento de 10°C/min.	45
Figura 17	Curvas de DSC, do segundo aquecimento entre -150°C e 150°C, para os diferentes LI: faixa completa de temperatura estudada para os líquidos iônicos (a) 1, 2 e 4 e (b) 3. (c) ampliação da faixa entre -100°C e -65°C para todos os líquidos iônicos.	47
Figura 18	Curvas de voltametria cíclica, a 50 mV/s, em diferentes faixas de potencial, com referência a um fio de prata, para os líquidos iônicos (a) LI1: BuMe ₂ Im, (b) LI2: He ₃ TdP, (c) LI3: BuMePi e (d) LI4: MeOc ₃ N. As setas indicam os limites de potencial para cada amostra.	49
Figura 19	Diagramas de Nyquist para o líquido iônico 3 na faixa de temperatura entre 25°C e 110°C, (a) região de baixa frequência e (b) região de alta frequência.	51
Figura 20	Diagrama de Arrhenius para os líquidos iônicos.	52
Figura 21	Imagem de microscopia eletrônica de varredura da argila. A imagem mostra a estrutura de plaquetas do material.	56
Figura 22	Fotografias do eletrólito compósito (argila:LI) após tratamento térmico durante uma hora em diferentes temperaturas. (a) temperatura ambiente, (b) 100°C, (c) 200°C e (d) 300°C.	57

Figura 23	(a) Curvas de termogravimetria (TG) e (b) derivada da TG para as amostras de argila, líquido iônico e eletrólito compósito. As medidas foram feitas sob atmosfera de ar sintético, com razão de aquecimento de 10°C/min.	59
Figura 24	Imagem de microscopia eletrônica de varredura do eletrólito compósito. A comparação entre as Figuras 21 e 24 indica que não houve mudanças morfológicas significativas, mesmo após o preparo do eletrólito.	59
Figura 25	Espectroscopia na Região do Infravermelho para a argila (preto), o líquido iônico (vermelho) e o eletrólito compósito após sucessivas lavagens (azul). As setas indicam picos referentes ao anel imidazólio do líquido iônico, mostrando que este permanece na amostra do compósito mesmo após lavagens com água destilada.	60
Figura 26	Difração de Raios-X para a argila (preto) e o eletrólito compósito (vermelho).	62
Figura 27	Diagrama de Nyquist, na região de altas frequências, para o eletrólito compósito em diferentes temperaturas. (a) entre 25°C e 100°C e (b) entre 120°C e 210°C.	63
Figura 28	Diagrama de Arrhenius para o líquido iônico puro e para o eletrólito compósito.	64
Figura 29	Curvas de TG (à esquerda) e DTG (à direita) para os nanotubos de carbono de paredes duplas com diferentes funcionalizações: grupos carboxílicos (preta) e grupos amina (vermelho). As curvas foram medidas em atmosfera de ar sintético e com razão de aquecimento de 5°C/min.	67
Figura 30	Curvas de (a) TG e (b) DTG para as nanofolhas de grafeno oxidado (NGO) sintetizadas pelo método de Hummers modificado. As curvas foram medidas sob atmosfera de ar sintético e com razão de aquecimento de 5°C/min.	69
Figura 31	Curvas de (a) TG e (b) DTG para as nanofolhas de grafeno oxidado sintetizadas pelo método melhorado de Hummers (preto) e para as nanofolhas de grafeno reduzido (vermelho). As curvas foram medidas sob atmosfera de ar sintético e com razão de aquecimento de 5°C/min.	70
Figura 32	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão: (a) DWNT-NH ₂ , (b) DWNT-COOH, (c) e (d) NGO, (e) GO e (f) GR, em diferentes aumentos.	72
Figura 33	Espectro de espalhamento Raman para o grafite (preto), GO (vermelho) e GR (azul).	74

Figura 34	Imagens de microscopia eletrônica de varredura com aumentos distintos para eletrodos de DWNT, depositados por gotejamento.	76
Figura 35	Imagens de microscopia eletrônica de varredura com aumentos distintos de eletrodos preparados por gotejamento: (a) e (b) eletrodo de NGO, (c) e (d) eletrodo de DWNTNGO.	77
Figura 36	Imagens de microscopia eletrônica de varredura com aumentos distintos de eletrodos de GR preparados por gotejamento.	78
Figura 37	Imagens de microscopia de força atômica para os eletrodos de GR com diferentes aumentos. (a) e (b) imagens com maiores ampliações. (c) e (d) imagens com menores ampliações sobre as quais foi realizado o estudo da espessura do filme reportado nos histogramas.	80
Figura 38	Célula eletroquímica usada para a caracterização dos capacitores.	83
Figura 39	Diagrama de Nyquist nas temperaturas de 25, 60 e 100°C, para os diferentes capacitores (a) DWNTE, (b) NGOE, (c) DWNTNGOE. (d) Circuito equivalente proposto para estes capacitores eletroquímicos.	84
Figura 40	Curvas de voltametria cíclica para os três capacitores, com velocidade de varredura de 100mV/s, usando diferentes janelas de potencial e temperaturas: (a) 1V e 25°C, (b) 1V e 100°C, (c) 4V e 25°C, (d) 4V e 100°C.	87
Figura 41	Medidas galvanostáticas do capacitor DWNTE, a 60°C: (a) ciclo típico de carga/descarga e (b) capacitância de descarga em função do número de ciclos.	90
Figura 42	Representação da célula eletroquímica usada para a caracterização dos capacitores.	92
Figura 43	Diagrama de Nyquist nas temperaturas de 25°C e 100°C para o capacitor GR LI GR: (a) região de baixas frequências e (b) região de altas frequências.	93
Figura 44	Diagrama de Nyquist nas temperaturas de 25°C, 120°C e 200°C para o capacitor GR argila:LI GR: (a) região de baixas frequências e (b) região de altas frequências.	94
Figura 45	Curvas de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 60 mV/s, medidas em temperatura ambiente e 100°C, para o capacitor GR LI GR em (a) janela de potencial de 1V e (b) janela de potencial de 5V.	95

- Figura 46** Curvas de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 60 mV/s, usando diferentes temperaturas, para o capacitor GR|argila:LI|GR em (a) janela de potencial de 1V e (b) janela de potencial de 5V. 96
- Figura 47** Capacitância específica em função das janelas de potencial para os capacitores (a) GR|LI|GR e (b) GR|argila:LI|GR. As capacitâncias foram calculadas a partir das curvas de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 60mV/s. 97
- Figura 48** Ciclos galvanostáticos de carga e descarga, em 100°C, para o capacitor GR|LI|GR (a) usando densidade de corrente de 4,5 A/g e (b) ampliação do décimo ciclo mostrado em (a), enfatizando a presença da queda ôhmica. Ciclos galvanostáticos de carga e descarga para o capacitor GR|argila:LI|GR em (c) 120°C, com densidade de corrente de 5 A/g e (d) 200°C, com densidade de corrente de 7 A/g. 98
- Figura 49** Capacitância específica em diferentes densidades de corrente e temperaturas para (a) o capacitor GR|LI|GR e (b) o capacitor GR|argila:LI|GR. 99
- Figura 50** Capacitância específica em função do número de ciclos para o capacitor do tipo GR|Argila:LI|GR em altas temperaturas (180°C e 200°C) e diferentes faixas de potencial de trabalho. 102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Dados de degradação térmica dos diferentes líquidos iônicos, obtidos das curvas de TG e DTG.	45
Tabela 2	Dados de DSC dos diferentes líquidos iônicos, obtidos através da etapa de aquecimento entre -150 e 150°C.	48
Tabela 3	Valores de potencial limite anódico e catódico e potencial de estabilidade eletroquímica total da célula, para os diferentes líquidos iônicos.	50
Tabela 4	Valores de condutividade para os quatro líquidos iônicos, nas temperaturas de 25, 60 e 100°C.	53
Tabela 5	Energia de ativação para a condutividade dos diferentes líquidos iônicos.	54
Tabela 6	Principais estiramentos para a argila pura e o anel imidazólio do líquido iônico na região do infravermelho.	61
Tabela 7	Dados de degradação térmica dos nanotubos de carbono, das nanofolhas de grafeno oxidado e das nanofolhas de grafeno reduzido, obtidos pelas curvas de TG e DTG.	69
Tabela 8	Valores de capacitância específica para os três capacitores, em diferentes temperaturas. Valores obtidos através da simulação dos circuitos equivalentes nos diagramas de Nyquist.	85
Tabela 9	Valores de capacitância específica para os três capacitores, em diferentes temperaturas e janelas de potencial. Valores obtidos através da área sob os voltamogramas.	88
Tabela 10	Valores de capacitância específica, densidade de energia, densidade de potência e eficiência para os dois tipos de capacitores, em temperatura ambiente e altas temperaturas.	100

ABREVIATURAS

EDLC: Capacitores eletroquímicos de dupla camada.

LI: líquidos iônicos.

TFSI: bis(trifluorometilsulfonil)imida.

LiTFSI: bis(trifluorometilsulfonil)imida de lítio.

MMT: montmorilonita.

CVD: deposição química de vapor.

SWNT: nanotubos de carbono de parede única ou simples.

DWNT: nanotubos de carbono de paredes duplas.

MWNT: nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

TG: termogravimetria.

DTG: derivada da termogravimetria.

DSC: calorimetria exploratória diferencial.

VC: voltametria cíclica.

EI: espectroscopia de impedância.

MEV: microscopia eletrônica de varredura.

MET: microscopia eletrônica de transmissão.

AFM: microscopia de força atômica.

LbL: Layer-by-Layer.

LI1 ou BuMe₂Im: 1-Butil-2,3-dimetilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida.

LI2 ou He₃TdP: Trihexiltetradecilfosfônio bis(trifluorometilsulfonil)imida.

LI3 ou BuMePi: 1-Butil-1-metilpirrolidínio bis(trifluorometilsulfonil)imida.

LI4 ou MeOc₃N: Metiltriocetilamônio bis(trifluorometilsulfonil)imida.

DWNT-COOH : nanotubos de carbono de paredes duplas, funcionalizados com grupos carboxílicos.

DWNT-NH₂: nanotubos de carbono de paredes duplas, funcionalizados com grupos amina.

NGO: nanofolhas de grafeno oxidado, sintetizadas pelo método de Hummers modificado.

GO: nanofolhas de grafeno oxidado, sintetizadas pelo método melhorado de Hummers.

GR: nanofolhas de grafeno reduzido, obtidas pela redução química do GO.

DWNTe: capacitor em que os eletrodos apresentam apenas os nanotubos de carbono de paredes duplas, funcionalizados, como componentes.

NGOE: capacitor em que os eletrodos são compostos apenas pelas nanofolhas de grafeno oxidado, sintetizadas pelo método de Hummers modificado.

DWNTNGOE: capacitor em que os eletrodos foram produzidos pela mistura dos dois tipos de nanomateriais: nanotubos de carbono e nanofolhas de grafeno oxidado.

Capítulo 1

Introdução

INTRODUÇÃO

Atualmente a busca por novas fontes de energia e meios eficientes de armazená-la são temas de amplas discussões científicas, envolvendo o desenvolvimento de novas tecnologias, estudos de novos materiais, redução de custos de produção de dispositivos e aprimoramento de tecnologias já estabelecidas [1-5].

Neste contexto, o presente trabalho se destina ao estudo dos materiais mais recentemente usados como eletrólitos e eletrodos em capacitores eletroquímicos de dupla camada, os líquidos iônicos, nanotubos de carbono funcionalizados e nanofolhas de grafeno oxidado e reduzido. Tais classes de materiais são temas recorrentes na literatura para a melhoria de dispositivos aplicados na produção e estocagem de energia.

Apesar de um número significativo de trabalhos sobre a síntese e caracterização de líquidos iônicos, assim como de nanotubos de carbono [6-9] e o uso destes em capacitores eletroquímicos, ainda existe a demanda por otimização destes materiais. Além disso, faz-se necessário hoje direcionar esforços para estudos de dispositivos que empreguem as nanofolhas de grafeno, de maneira a aproveitar efetivamente suas propriedades únicas [10,11]. Um desafio adicional a ser enfrentado é a incorporação de líquidos iônicos em matrizes para a produção de eletrólitos sólidos eficazes, ou seja, que apresentem estabilidade ampliada em conjunto com bom desempenho eletroquímico [12].

A seguir será apresentada uma revisão do estado da arte dos capacitores eletroquímicos de dupla camada, sua contextualização em relação aos demais dispositivos de estocagem de energia e suas principais características e áreas de aplicação. Posteriormente os líquidos iônicos serão discutidos, assim como a necessidade de incorporá-los em matrizes orgânicas ou inorgânicas para a produção de compósitos. Finalmente os nanomateriais de carbono, empregados como eletrodos neste trabalho, serão apresentados com enfoque em seus processos de síntese e principais propriedades.

1. CAPACITORES ELETROQUÍMICOS

Os capacitores eletroquímicos, conhecidos também pelos nomes de supercapacitores, ultracapacitores e capacitores eletroquímicos de dupla camada, são dispositivos de armazenamento de energia que surgiram comercialmente nos anos de 1950 [13]. Estes capacitores chamaram a atenção devido aos valores de capacitância

atingidos pelos mesmos serem de seis a nove ordens de grandeza superiores aos capacitores dielétricos convencionais [1].

Os elevados valores de capacitância são possíveis devido ao mecanismo de separação de cargas diferenciado entre os capacitores convencionais e os de dupla camada. Nos capacitores eletrolíticos convencionais as cargas são fisicamente separadas por um material dielétrico, usado entre dois coletores de corrente metálicos, a carga é armazenada, portanto, apenas na superfície do condutor. Os capacitores eletroquímicos de dupla camada, por sua vez, separam as cargas na interface formada entre o eletrodo e o eletrólito. Esta separação, conhecida como dupla camada elétrica, foi descrita pela primeira vez pelo modelo de Helmholtz em 1853 [13], e é caracterizada por a carga elétrica ser separada através da adsorção de íons que são atraídos eletrostaticamente por eletrodos porosos de elevada área superficial. Apesar do conceito de dupla camada elétrica datar de meados do século 19 [14], a primeira patente de capacitor eletroquímico só foi reportada um século mais tarde, em 1957, por Becker [15]. A Figura 1 ilustra as diferenças no mecanismo de acúmulo de carga nos capacitores convencionais e nos capacitores eletroquímicos.

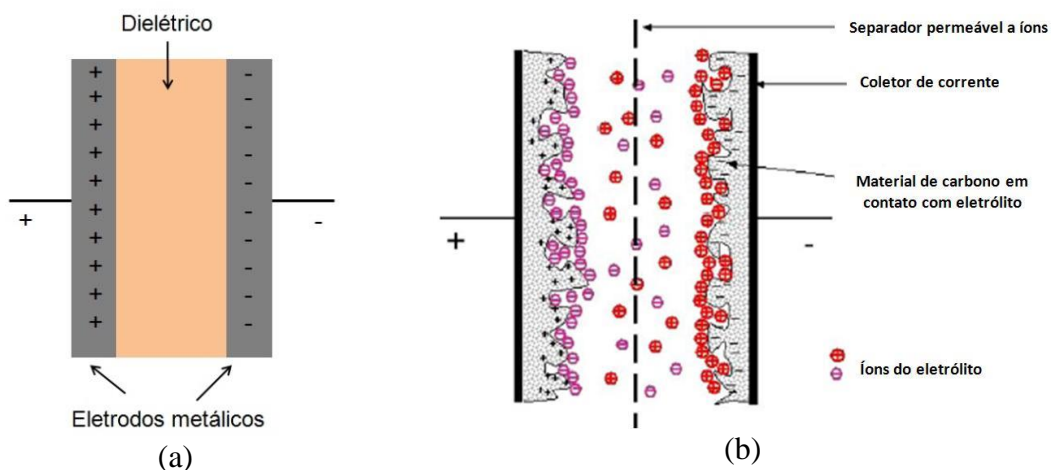


Figura 1: Representação do armazenamento de cargas em diferentes dispositivos: (a) capacitor convencional, onde as cargas são fisicamente separadas por um material dielétrico e (b) capacitor eletroquímico de dupla camada, onde a separação de cargas ocorre na interface eletrodo/eletrólito. Figura adaptada da referência [14].

O fenômeno do acúmulo de carga na interface eletrodo/eletrólito, conhecido como dupla camada elétrica, foi descrito por diferentes modelos sendo cada um deles acrescido de novos conceitos para a explicação mais completa do fenômeno [16]. Como dito anteriormente, o primeiro modelo da dupla camada foi descrito por Helmholtz e este

modelo ainda é amplamente usado para se tratar da dupla camada elétrica. Seu modelo ficou conhecido como capacitor de placas paralelas, em que íons de uma mesma carga se localizam a uma certa distância da superfície carregada, como foi mostrado na Figura 1(b). Outros modelos que seguiram o do capacitor de placa paralelas são brevemente descritos a seguir.

O modelo proposto por Gouy-Chapman, conhecido como camada difusa, insere o fato de que os íons não se encontram a uma distância fixa do eletrodo, mas na verdade formam uma camada volumétrica difusa [16,17]. Apesar desta importante consideração, outras descrições mais completas seguiram a da camada difusa, como o modelo descrito por Stern, Grahame e Bockris onde a solvatação dos íons foi considerada. A solvatação iônica implica em algumas alterações descritas pelos modelos anteriores, como a distância de aproximação dos íons em relação à superfície do eletrodo. Dois valores de aproximação máxima dos íons em relação ao eletrodo foram determinados: no caso dos íons solvatados esta aproximação ficou conhecida como o plano de Helmholtz externo e no caso dos íons não-solvatados a distância é conhecida como o plano da Helmholtz interno [16,17]. A Figura abaixo mostra uma representação esquemática da dupla camada elétrica descrita pelo modelo de Stern, Grahame e Bockris. Posteriormente, Bockris descreveu um modelo reunindo a camada difusa e os planos de Helmholtz externo e interno. Este modelo é atualmente o mais aceito para a descrição da dupla camada elétrica.

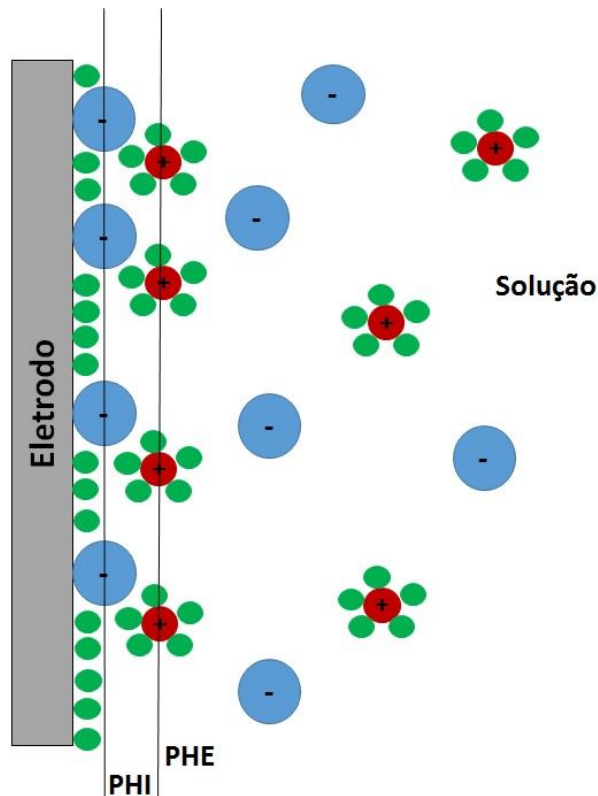


Figura 2: Representação do modelo da dupla camada elétrica descrito por Stern, Grahame e Bockris. Os círculos azuis representam ânions, os círculos vermelhos cátions e os círculos verdes moléculas de solvente. O plano de Helmholtz interno é identificado por PHI e o plano de Helmholtz externo por PHE.

Os capacitores eletroquímicos são divididos em duas grandes classes: os capacitores eletroquímicos de dupla camada (EDLC) e os pseudocapacitores. Como descrito anteriormente, os EDLC separam cargas através da dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito, sendo este um processo físico, sem a associação com mudanças químicas ou mudanças de fases ao longo da evolução de ciclos de carga e descarga. Já nos pseudocapacitores ocorrem reações de transferência de carga na superfície dos eletrodos, estas reações são rápidas e dependentes do potencial aplicado no dispositivo. Elas são termodinamicamente favoráveis em determinadas faixas de potencial onde ocorrem variações no estado de oxidação dos materiais componentes dos eletrodos. Na verdade, os capacitores eletroquímicos normalmente apresentam os dois tipos de capacitância, variando a extensão em que cada uma delas ocorre, permitindo a classificação do dispositivo de acordo com o mecanismo majoritário de acúmulo de carga.

Os capacitores de dupla camada são conhecidos por seu longo ciclo de vida e elevados valores de densidade de potência, porém são dispositivos em que a melhoria dos

valores de densidade de energia é tema de pesquisas na literatura científica [11,18]. Uma forma simplificada de entender a importância das densidades de energia e potência é fazendo uma analogia com o funcionamento de um carro elétrico, onde a densidade de energia reflete a capacidade de armazenamento e está associada à distância que um carro elétrico é capaz de percorrer com a energia fornecida por uma única carga. A densidade de potência por sua vez é relacionada com a velocidade das etapas de carga e descarga e está associada com quão rápido este carro elétrico pode se deslocar [2]. Normalmente estes parâmetros se correlacionam com um “trade off”, ou seja, a melhoria nos valores de densidade de energia resulta em perdas na densidade de potência e ciclo de vida.

Além do mecanismo de estocagem de energia, as ordens de grandeza da densidade de energia, densidade de potência e ciclo de vida, são as principais diferenças entre os diversos tipos de dispositivos usados para o armazenamento de energia, os capacitores e as baterias [1,19]. As ordens de grandeza das densidades de energia e potência para os diferentes dispositivos são sumarizadas através dos diagramas de Ragone. Um exemplo deste diagrama é mostrado na Figura 3. Este diagrama contextualiza de forma mais clara a contribuição de cada tipo de dispositivo no cenário de estocagem de energia.

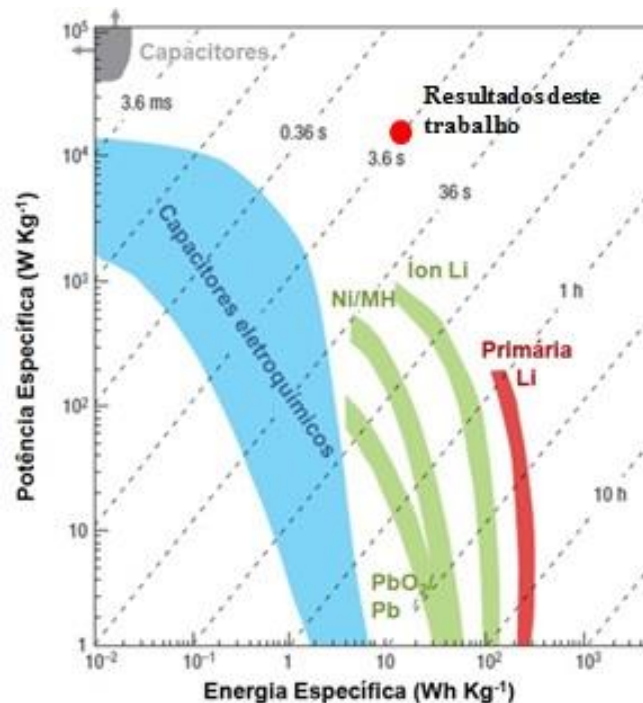


Figura 3: Diagrama de Ragone para diferentes dispositivos de armazenamento de energia. Os tempos mostrados correspondem as constantes de tempo dos dispositivos, obtidas pela razão entre a densidade de energia e densidade de potência. Figura adaptada da referência [19].

Como mostrado na figura acima, as baterias compõem outra classe de dispositivos de armazenamento de energia muito relevante e amplamente discutida na literatura [5,20-22]. Durante algum tempo os capacitores e baterias foram considerados dispositivos concorrentes quanto aos seus campos de atuação, porém as demandas atuais de armazenamento de energia são tão exigentes que há a necessidade de integração destes dois dispositivos, para que as propriedades específicas de cada um sejam utilizadas de forma otimizada durante o seu emprego.

As baterias armazenam energia através do potencial químico envolvido em reações de redução e oxidação de espécies eletroativas que compõe os eletrodos deste tipo de dispositivo. Estas reações provocam transformações nos eletrodos e são responsáveis pelos altos valores de densidade de energia usualmente observados para baterias e, como consequência, existem limitações no ciclo de vida e na velocidade com que estas reações se desenvolvem.

Uma classe de dispositivo de armazenamento de energia que tem ganhado destaque na literatura são os chamados dispositivos híbridos [23], em que os materiais que compõem cada um dos eletrodos são diferentes entre si. Estes dispositivos são agrupados em dois grandes sistemas, sendo que em ambos um eletrodo é baseado em materiais de carbono, caracterizados pelo comportamento capacitivo superficial. O que difere os dois sistemas é a composição do segundo eletrodo, uma das classes utiliza eletrodos baseados em óxidos metálicos, como MnO_2 , RuO_2 e PbO_2 , adicionando um caráter de pseudocapacitância à capacitância de dupla camada elétrica do eletrodo de carbono [24]. Um interesse crescente e resultados promissores estão associados a uma nova classe de dispositivos híbridos, conhecidos como capacitores de lítio nos quais o segundo eletrodo, com a capacidade de intercalar e desintercalar íon lítio, é usado para somar ao comportamento capacitivo um comportamento semelhante ao acúmulo de cargas em baterias [25]. Estas novas classes de dispositivos visam o desenvolvimento de sistemas que são intermediários entre os capacitores e as baterias, atingindo valores médios de densidade de energia e densidade de potência.

Atualmente as aplicações dos capacitores eletroquímicos são divididas em três diferentes campos de atuação e as propriedades mais relevantes para cada aplicação também são distintas [1,2]. O primeiro grande campo de atuação utiliza sistemas em que capacitores e baterias trabalham em conjunto, a bateria fornece uma média de energia

necessária para o funcionamento da aplicação específica e o capacitor contribui com picos extras de energia para o sistema, sempre que requisitado, preservando desta forma o ciclo de vida das baterias já que estas não são solicitadas a trabalhar no extremo de suas condições. Algumas demandas que podem utilizar estes sistemas compostos por capacitores e baterias compreendem os veículos elétricos, empilhadeiras, celulares, câmeras fotográficas, entre outros.

Além do amplo campo de atuação descrito acima os capacitores eletroquímicos são empregados também para a proteção de sistemas industriais e comerciais que não podem ter sua energia interrompida e para o backup de informações essenciais quando a fonte principal de energia do sistema é alternada.

As pesquisas em supercapacitores passaram por diversos desafios e avanços envolvendo cada um dos seus componentes separadamente, assim como a interface eletrodo/eletrólito e o contato entre o coletor de corrente e o eletrodo. Nos últimos anos o emprego de líquidos iônicos em capacitores eletroquímicos vem ganhando relevância na literatura, devido às melhorias que tais materiais eletrólitos podem fornecer para estes dispositivos no que diz respeito, principalmente, aos valores de densidade de energia. O aumento do emprego de líquidos iônicos em supercapacitores é mostrado na figura abaixo, onde é evidenciado que nos últimos três anos o número de publicações referentes à supercapacitores usando líquidos iônicos em seus eletrólitos e eletrodos de carbono cresceram mais de 200% em relação ao triênio anterior. O emprego de grafeno e seus derivados como eletrodo é um desafio atual no campo de estocagem de energia. Diversas pesquisas demonstraram a potencialidade do grafeno como eletrodo, entretanto o seu desempenho em capacitores eletroquímicos com líquidos iônicos ainda é um tema em desenvolvimento, como mostrado pelo número de publicações inferior a 40 nos últimos três anos. Estes dados relacionados aos números de publicações enfatizam a motivação e importância do presente trabalho.

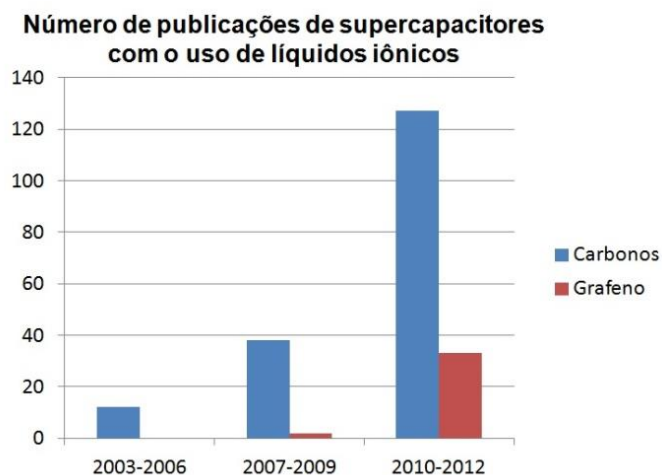


Figura 4: Número de publicações sobre supercapacitores que usam líquidos iônicos como eletrólitos. As barras azuis representam os supercapacitores com eletrodos de materiais carbonosos e as barras vermelhas representam eletrodos de grafeno. Base de dados: web of science.

A apresentação dos diversos tipos de dispositivos de armazenamento de energia teve como objetivo uma contextualização do cenário em que o presente trabalho se encontra. Entretanto, no restante deste capítulo serão apresentadas e discutidas propriedades e materiais empregados no desenvolvimento de capacitores eletroquímicos de dupla camada ou, como muitas vezes denominados neste trabalho, apenas capacitores eletroquímicos, pela simplicidade da nomenclatura.

As características finais de um capacitor eletroquímico são reflexos das propriedades individuais dos materiais escolhidos como eletrodo e eletrólito e de como estes se comportam em conjunto. Uma breve descrição da relevância dos eletrodos e eletrólitos é feita a seguir e, em seguida, será apresentada uma descrição detalhada dos materiais usados neste trabalho.

- **Eletrodos**

Os eletrodos influenciam diretamente os valores de densidade de energia e potência, portanto, eles são amplamente estudados para este tipo de dispositivo.

As principais características dos eletrodos, responsáveis por um aumento nos valores de capacitância, são a morfologia porosa controlável, elevada área superficial e baixa resistência elétrica [1,14]. Os materiais de carbono são os mais utilizados para o preparo de eletrodos em capacitores eletroquímicos uma vez que além das propriedades listadas acima, que são requisito para um material ser aplicado em eletrodos, apresentam a vantagem de possuírem baixas densidades, apresentarem facilidade de processamento,

relativamente baixo custo, boa estabilidade química e térmica. Dentre os diferentes materiais de carbono destaca-se o uso de carvão ativado, principalmente pelo seu baixo custo comparado aos demais sistemas disponíveis [26]. Porém, existem diversos tipos de carvão ativado e suas propriedades como, por exemplo, a área superficial e o tamanho de poro, são dependentes do material de partida e das condições experimentais utilizadas em sua produção. Limitações do carvão ativado quanto aos seus valores de capacitância, principalmente quando eletrólitos não aquosos são utilizados nas células, incentivaram o estudo de novas formas de carbono para o emprego como eletrodos de capacitores. Nanotubos de carbono, grafeno, nanofibras e carbono derivados de carbetos são os principais exemplos [1]. Cada uma destas classes se destaca com melhoria de determinada propriedade como, por exemplo, a distribuição dos poros, contrapondo a limitações que envolvem deste aumento de resistência até inviabilidade econômica para a produção em maiores escalas. As classes de materiais de carbono usadas no presente trabalho serão discutidas ao longo desta introdução.

- **Eletrólitos**

Os eletrólitos usados para capacitores eletroquímicos são usualmente soluções iônicas que apresentam valores elevados de condutividade. Diversos materiais são estudados, englobando desde soluções aquosas convencionais, como sais, ácidos e bases, até eletrólitos formados por matrizes poliméricas [27-29] e matrizes inorgânicas.

O eletrólito influencia diretamente a voltagem de trabalho do dispositivo [30], já que a sua decomposição limita o valor máximo de potencial que pode ser empregado. Como os valores de densidade de energia e potência são dependentes do potencial do capacitor [31], estas propriedades são fortemente correlacionadas com a estabilidade do eletrólito.

Eletrólitos líquidos convencionais, como por exemplo, uma solução aquosa de KOH (6M), apresentam valores de condutividade da ordem de centenas de $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à temperatura ambiente e possuem baixa viscosidade. Estas propriedades são fundamentais para a obtenção de bons valores de capacitância e de processos rápidos de carga e descarga dos capacitores. Porém, estes eletrólitos são limitados em relação ao seu potencial de trabalho pela hidrólise da água, aproximadamente em 1,23V. Com o objetivo de aumentar a estabilidade eletroquímica dos capacitores e conseqüentemente seus valores de densidade e energia e potência, os eletrólitos orgânicos tiveram boa aceitação

na literatura relativa ao armazenamento de energia [28,30]. Os eletrólitos orgânicos são compostos por sais dissolvidos em solventes orgânicos, sendo os mais usados a acetonitrila (AN) e o carbonato de propileno (PC). Estes solventes possibilitam o uso dos capacitores eletroquímicos em voltagens próximas a 2,5V, sem degradações. Porém, a condutividade destes eletrólitos é menor em uma ordem de grandeza em relação aos eletrólitos aquosos, além de ocorrer um aumento na viscosidade dos eletrólitos orgânicos. Tais características resultam em um aumento na resistência total do capacitor e dificuldades na molhabilidade dos eletrodos pelo eletrólito, reduzindo a capacitância.

Recentemente o uso dos líquidos iônicos como eletrólitos em dispositivos de estocagem de energia tem sido explorado por vários autores [32-34], esta classe de eletrólitos é tema de estudo deste trabalho e é discutida a seguir.

2. LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos são substâncias constituídas exclusivamente ou quase exclusivamente de íons, apresentando, portanto, condutividade iônica e com possível aplicação como eletrólito em supercapacitores. Esta classe de material é composta tipicamente por sais orgânicos que se encontram na fase líquida abaixo de 100°C. Este comportamento é possível uma vez que os líquidos iônicos são formados por cátions e ânions volumosos e assimétricos, reduzindo desta forma a interação entre eles e a energia de rede do sal.

Diversos sinônimos são recorrentes para se tratar dos líquidos iônicos (LI), como, por exemplo, líquidos iônicos a temperatura ambiente, líquido iônico não aquoso, sal orgânico fundido e sal de baixa temperatura de fusão.

Os líquidos iônicos foram observados desde a metade do século 19, mas nesta data este nome era atribuído a um óleo vermelho que compunha uma fase separada que aparecia nas reações orgânicas de Fiedel-Crafts. Posteriormente a estrutura deste óleo foi determinada, como sendo um cátion aromático com ramificações de grupos alquila e um ânion do tipo cloroaluminato [35]. Apesar da observação prévia dos líquidos iônicos, seu interesse crescente no meio científico data do início nos anos 90, devido às suas propriedades únicas e conseqüentemente sua ampla área de aplicação.

- **Estrutura dos cátions e ânions**

Os cátions dos líquidos iônicos normalmente são orgânicos e volumosos, com a presença de átomos de nitrogênio ou fósforo e com ramificações compostas principalmente por cadeias alquílicas. A Figura 5, adaptada da referência [36], ilustra as estruturas químicas gerais das classes de cátions dos líquidos iônicos estudados neste trabalho: cátions do tipo imidazólio, fosfônio, pirrolidínio e amônio.

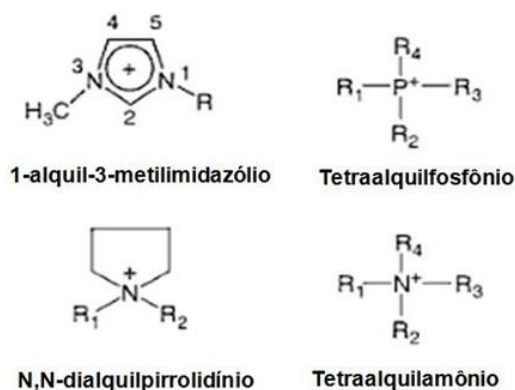


Figura 5: Estruturas químicas gerais dos cátions dos líquidos iônicos estudados neste trabalho. R, R₁, R₂, R₃ e R₄ são generalizações para grupos alquila. Figura adaptada da referência [36].

Diversos tipos de ânions são amplamente usados nos líquidos iônicos, estes englobam haleto, nitrato, cloroaluminato, alquilsulfato, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, alquilcarboxilato, trifalato, bis(trifluorometilsulfonyl)imida, entre outros. Apenas um ânion foi escolhido para o estudo neste trabalho, o bis(trifluorometilsulfonyl)imida ou TFSI, devido ao fato de ser um ânion bastante estável, e com propriedades já estudadas previamente pelo nosso grupo [37]. O ânion TFSI possibilita condutividade iônica superior em seus sais, quando comparado a ânions similares. A estrutura química do ânion é mostrada abaixo.

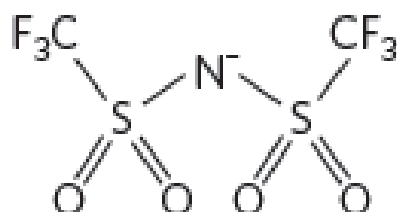


Figura 6: Estrutura química do ânion usado nos líquidos iônicos estudados neste trabalho, bis(trifluorometilsulfonyl)imida ou TFSI.

De acordo com as estruturas dos íons, os líquidos iônicos são divididos historicamente em três gerações: haloaluminatos, não haloaluminatos e líquidos iônicos específicos. A primeira geração, os haloaluminatos, teve início através da mistura eutética de cloreto de alumínio e haletos do tipo etilpiridínio, desenvolvida em 1951 por Hurley e Wier [36]. Naquela época os LI eram usados como solventes e catalisadores em algumas reações orgânicas e tinham como principal limitação a elevada reatividade com água, por isso eram sempre usados em câmaras secas.

A segunda geração foi pensada para apresentar estabilidade ao ar e à água e os estudos tiveram início com o trabalho de Wilkes e Zaworotko [38]. Nesta linha de trabalho cátions do tipo dialquil imidazólio e ânions fracamente coordenados, como o hexafluorofosfato, foram estudados. Porém, estes líquidos iônicos sofrem hidrólise em algumas condições específicas, levando à formação de produtos tóxicos. Estudos posteriores, ainda na segunda geração, permitiram a síntese de diferentes líquidos iônicos que se mostraram estáveis na presença de água e ar. Esta melhoria foi possível por alterações na estrutura dos ânions. A terceira geração compreende os líquidos iônicos específicos, que são sintetizados visando uma aplicação diferenciada como eletrólitos em dispositivos e sensores.

- **Principais métodos de síntese**

Devido à extensa pesquisa, visando o desenvolvimento dos diferentes tipos de líquidos iônicos, de terceira geração, estes passaram a ser sintetizados também para a comercialização, e se tornaram materiais mais acessíveis. Entre os métodos de síntese, a alquilação, seguida por possíveis modificações nos ânions apresenta destaque [36].

Normalmente os cátions dos líquidos iônicos são sintetizados a partir de um precursor adequado, um nucleófilo, que é reagido com um halogenoalcano. Esta etapa da síntese resulta na introdução de ramificações na estrutura original do cátion, levando à formação do cátion de interesse. Até este momento, normalmente os líquidos iônicos são sais haletos com o cátion desejado e grande parte destes líquidos iônicos apresentam temperaturas de fusão abaixo de 100°C, no entanto, são sólidos a temperatura ambiente.

Posteriormente estes sais haletos são usados como precursores para outras sínteses até a obtenção do produto final desejado. Uma das reações mais usadas para a substituição do ânion halogênio pelo ânion de interesse é a metátese ou dupla troca. Nesta síntese o

sal haleto precursor é reagido com um sal contendo o ânion desejado para o líquido iônico como, por exemplo, o sal bis(trifluorometilsulfonyl)imida de lítio ou LiTFSI. Ocorre então a dupla troca das espécies iônicas resultando no líquido iônico final e a produção de um haleto. A figura abaixo mostra um exemplo de reagentes e produtos de uma reação de dupla troca.

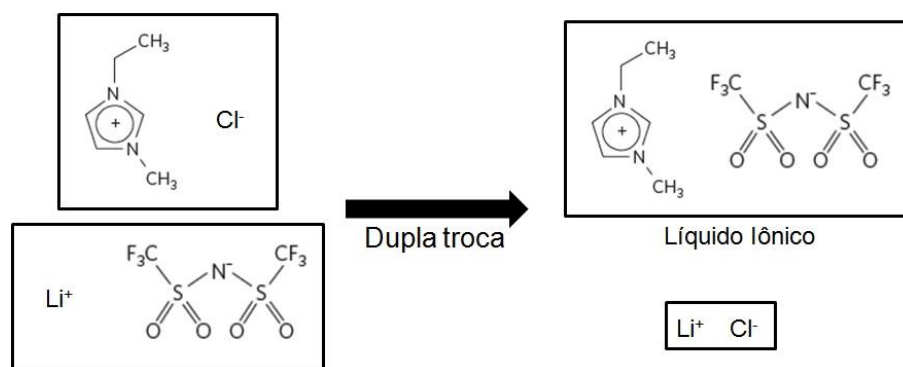


Figura 7: Esquema de síntese de obtenção de um líquido iônico através da reação de dupla troca usando como precursores um sal haleto e o sal de lítio LiTFSI.

Os processos síntese de diversos líquidos iônicos utilizam refluxo em solventes orgânicos, por várias horas [39], além de ser necessário o uso de excesso de reagentes. Neste cenário, alguns trabalhos de pesquisa são guiados pela necessidade de aprimoramento de rotas de síntese alternativas, mais eficazes e limpas. Entre estas rotas estão as sínteses assistidas por micro-ondas [40] e aquelas desenvolvidas em reatores de ultrassom [41]. Resultados preliminares destas rotas alternativas mostraram que bons rendimentos, redução de tempo e reagentes de síntese, foram obtidos, sem perda da qualidade dos produtos.

Após as etapas de síntese frequentemente são necessárias etapas de purificação dos líquidos iônicos finais. A purificação consiste em sucessivas etapas de destilação e cristalização, visto que pequenas quantidades de impurezas podem alterar de forma significativa as propriedades destes materiais.

Propriedades e aplicações

Dentre as propriedades de cada líquido iônico, a primeira que deve ser observada para uma aplicação específica deste material, é se ele é prótico ou aprótico. A maioria das pesquisas no campo de capacitores eletroquímicos e baterias [42] usa líquidos iônicos apróticos, que não possuem a capacidade de transferir prótons, uma vez que nestas aplicações não é desejável a ocorrência de reações do tipo ácido/base de Bronsted. Por

outro lado, na área de desenvolvimento de células à combustível a transferência de prótons é necessária e neste caso, os líquidos iônicos práticos despontam como bons candidatos [12].

Como mencionado acima, os líquidos iônicos são estudados como eletrólitos para dispositivos de produção e armazenamento de energia, como capacitores, baterias, células à combustível e células fotovoltaicas. Porém, eles possuem uma ampla gama de outras aplicações que compreendem sua utilização em processos de catálise, como eletrólitos em sensores eletroquímicos e biosensores, como solventes em reações, como meio em novos processos de liberação de fármacos, entre outros.

Os processos de síntese das inúmeras classes de líquidos iônicos têm por objetivo controlar as propriedades destes materiais, uma vez que estas determinarão a área em que os LI serão aplicados. Os líquidos iônicos, de modo geral, apresentam propriedades únicas como baixas temperaturas de fusão, se comparados a sais inorgânicos e valores de calor específico comparáveis aos solventes normalmente usados em processos industriais [36], viabilizando que tais materiais sejam bons candidatos à substituição de solventes muitas vezes perigosos devido a sua elevada volatilidade.

Outras propriedades específicas tornam esta classe de material promissora para o uso em capacitores eletroquímicos, como a pressão de vapor não mensurável, elevada estabilidade térmica e eletroquímica e bons valores de condutividade mesmo a temperatura ambiente. Estas propriedades de interesse para o uso em capacitores eletroquímicos serão detalhadas abaixo.

(a) Pressão de vapor:

A pressão de vapor dos líquidos iônicos não é mensurável até valores de temperatura próximos ao início da decomposição destes materiais, devido a esta característica os líquidos iônicos são ditos não voláteis. Esta propriedade surge das fortes interações Coulombicas entre os íons presentes, que dificultam a evaporação. Como consequência o uso de LI evita problemas relacionados à saúde advindos da manipulação dos mesmos e também diminui contaminações ambientais.

A pressão de vapor não mensurável rendeu aos líquidos iônicos, logo no início de suas aplicações, o título de solventes “verdes” e materiais não tóxicos [12,42]. Porém, o baixo impacto na saúde dos usuários e a alta compatibilidade com o meio ambiente têm

sido alvos de discussões na literatura [43-45]. Recentemente Cvjetko e colaboradores [43] mostraram que algumas classes de líquidos iônicos podem apresentar efeitos citotóxicos em células de peixes e humanas e que a citotoxicidade apresenta correlação com a natureza do ânion e com os tamanhos das ramificações dos cátions. Este e outros trabalhos são importantes para discussões quanto aos cuidados que devem ser tomados na manipulação e descarte destes materiais.

(b) Elevada estabilidade térmica e eletroquímica:

As altas estabilidades térmica e eletroquímica dos líquidos iônicos são características de grande interesse para o uso destes materiais como eletrólitos em capacitores. A natureza dos íons influencia nos valores de estabilidade térmica dos diferentes líquidos iônicos, porém mesmo com diferenças estruturais esta classe de material apresenta valores de decomposição acima de 250°C [22,46]. Este elevado limite de estabilidade é um atrativo para considerar o uso de LI em dispositivos que podem funcionar em condições extremas de temperatura.

A faixa de estabilidade do potencial eletroquímico de um líquido iônico é a região de voltagem sob a qual o material não reduz nem oxida, ou seja, é eletroquimicamente inerte. Esta faixa depende, principalmente, da resistência do cátion em reduzir e do ânion em oxidar. Como discutido na sessão de capacitores eletroquímicos no início deste capítulo, a estabilidade eletroquímica do eletrólito é um dos fatores determinantes para a voltagem de operação do dispositivo e ela afeta diretamente suas características finais: capacitância, densidade de energia e potência e ciclo de vida.

De maneira geral, líquidos iônicos não haloaluminatos apresentam ampla faixa de potencial, podendo atingir 6V [46]. Impurezas, como por exemplo, os íons haletos e a água [47] podem ter um forte impacto nesta faixa de potencial, reduzindo significativamente o potencial útil de uso destes líquidos iônicos.

(c) Condutividade iônica:

A condutividade dos líquidos iônicos ocorre através do transporte de íons que são os carregadores de carga nesta classe de material. Uma ampla faixa de valores de condutividade é observada (de 10^{-4} a 10^{-2} S.cm⁻¹) a temperatura ambiente, dependendo na natureza dos íons [46]. É conhecido da literatura [48], por exemplo, que cátions cíclicos apresentam valores de condutividade mais elevados que os demais cátions.

Esta propriedade é muito relevante para o uso de líquidos iônicos em capacitores eletroquímicos, uma vez que este tipo de dispositivo necessita de eletrólitos com altos valores de condutividade.

O uso dos líquidos iônicos, desde que apresentem as propriedades descritas acima, em dispositivos de armazenamento de energia teve seu potencial demonstrado em diversos trabalhos [32-34]. Porém, para o desenvolvimento de eletrólitos mais seguros, que podem ser moldados em formatos específicos e que tenham seu volume reduzido na célula final é necessário que se obtenha sistemas sólidos. Para alcançar tal objetivo, existe o desafio de incorporar os líquidos iônicos em matrizes sólidas para que o material eletrólito final se encontre no estado sólido ou gel [12], sem a perda das propriedades únicas dos líquidos iônicos.

Os materiais compósitos formados pela incorporação dos líquidos iônicos em outro componente são conhecidos como ionogel e eles são classificados de acordo com o componente usado como matriz. Portanto, o ionogel pode ser classificado como orgânico [49], inorgânico [50] ou orgânico-inorgânico [51], dependendo da natureza química de sua matriz. Diversas estratégias são estudadas com o objetivo de unir o líquido iônico e a matriz, levando à formação de um sistema sólido, sem perdas de significativas de propriedades.

Na área de capacitores e baterias existe a demanda por dispositivos que sejam estáveis em altas temperaturas de trabalho, atualmente os capacitores são limitados a temperaturas de 100°C [52] e as baterias a temperaturas próximas a 60°C [53]. Como já mencionado anteriormente neste capítulo, estas limitações são devido à natureza dos eletrólitos, visto que na maioria dos casos eles são aquosos ou utilizam solventes orgânicos, que não podem ser aquecidos a temperaturas maiores que as mencionadas acima. Apesar dos líquidos iônicos apresentarem elevada estabilidade térmica, eles precisam de um separador para que se tornem adequados ao uso nestes dispositivos, visto que se encontram no estado líquido. Os separadores disponíveis atualmente são membranas de diversos componentes, porém nenhum deles suporta temperaturas superiores a 100°C.

Um dos objetivos do presente trabalho é o desenvolvimento de eletrólitos sólidos baseados em líquidos iônicos que possibilitem o funcionamento de capacitores a temperaturas superiores a 100°C. O sistema proposto para tal objetivo, que até o momento

é inédito para aplicações como eletrólito em capacitores eletroquímicos, consiste na produção de compósitos em que o líquido iônico é incorporado a uma matriz inorgânica de uma argila mineral. Para auxiliar nas discussões sobre este compósito, que serão apresentadas nos capítulos seguintes, algumas características sobre argilas são introduzidas a seguir.

3. ARGILAS MINERAIS

As argilas são conhecidas e usadas desde a antiguidade em diferentes tipos de cerâmicas, podendo citar as porcelanas, tijolos e azulejos. Materiais argilosos são encontrados também como componentes de plásticos, tintas, papéis e cosméticos. Apesar do seu conhecimento e uso datar de muitos anos no passado, o estudo científico de argilas é relativamente recente, começando em meados dos anos 1930 [54].

A definição de argila mineral é um pouco controversa e sofreu algumas alterações ao longo do tempo, uma das definições apresentadas é que a argila é um material composto principalmente de minerais finamente moídos, que apresentam propriedades plásticas quando possuem uma quantidade adequada de água e propriedades de endurecimento quando são secos ou queimados. A plasticidade destes materiais pode ser afetada por diversos fatores, entre eles a composição química e o grau de aglomeração das partículas.

As argilas minerais se dividem em diversos grupos de acordo com propriedades específicas de composição, arranjo cristalino e ocorrência natural. Porém, algumas propriedades são comuns a todos os tipos de argilas minerais como, por exemplo, apresentarem estruturas em camadas com uma de suas dimensões nanométrica, facilidade de modificação da superfície externa, plasticidade e endurecimento em condições adequadas.

Neste trabalho o tipo de argila mineral estudado é a montmorilonita (MMT), que é uma argila originária de alterações de rochas vulcânicas e que possui como propriedades específicas a capacidade de inchamento em água, podendo inclusive apresentar suas camadas completamente dissociadas, elevada área superficial, elevada capacidade de troca catiônica, separação entre suas camadas variável e dependente do ambiente e da umidade [54-57].

A montmorilonita é composta por filossilicatos que se organizam em folhas de tetraedros e octaedros em proporção de 2:1, como é mostrado na Figura 8, onde uma folha de octaedro encontra-se no meio de duas folhas de tetraedros, invertidas entre si. Os tetraedros são formados por um cátion coordenado com quatro átomos de oxigênio e estes são ligados ao tetraedro adjacente por compartilhamento de átomos de oxigênio. Os octaedros também possuem um cátion na estrutura, mas coordenado ao mesmo existem grupos hidroxila e átomos de oxigênio. No espaço entre as camadas tetraedro:octaedro:tetraedro (TOT) cátions alcalinos ou alcalinos terrosos são encontrados com o objetivo de balancear a carga negativa das camadas TOT. Além destes cátions, moléculas de água ou solventes podem ser encontradas.

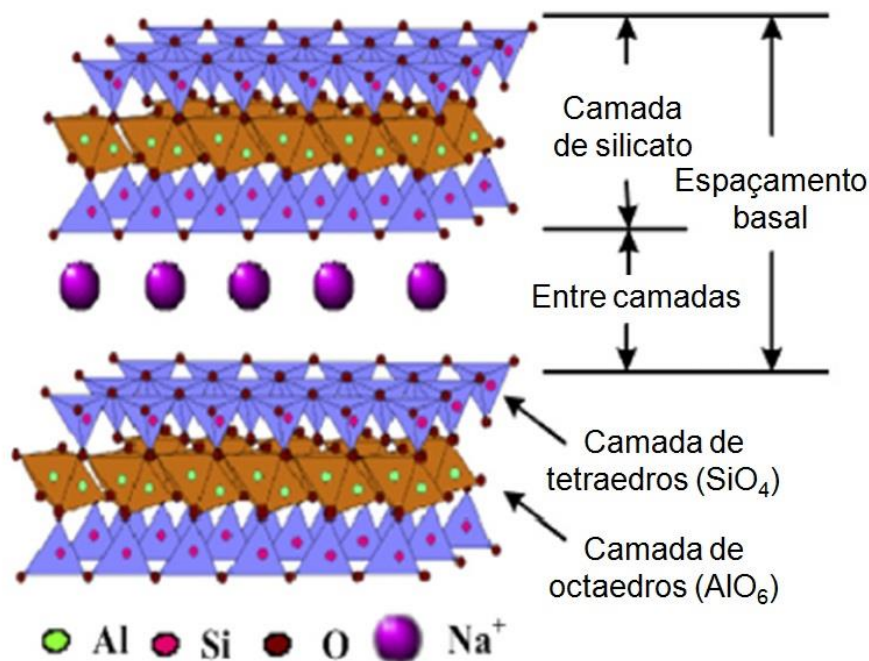
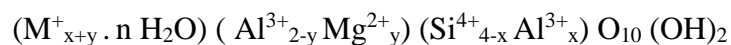


Figura 8: Estrutura química da montmorilonita (MMT) contendo íons sódio entre suas camadas para o equilíbrio de cargas. Figura adaptada da referência [57].

A fórmula geral da montmorilonita é mostrada abaixo, onde M⁺ é um cátion monovalente genérico, n é a quantidade de moléculas de água de hidratação entre as camadas da argila, x e y são resultantes de sítios de substituição nos tetraedros e octaedros, respectivamente.



A estrutura de camadas das argilas minerais permite que estas se encontrem em diferentes formas de acordo com o tratamento ao qual foram submetidas: podem ser encontradas camadas completamente dissociadas, diversas camadas com a presença de interações que levam a formação de partículas ou ainda diversas partículas agrupadas levando a obtenção de agregados. Quando a argila encontra-se na forma de agregados é possível observar, além dos espaços entre as camadas de argila, o surgimento de poros na estrutura, que são os espaços entre os agregados. A Figura 9 ilustra cada forma descrita acima para as argilas. Estes poros entre os agregados podem ser interessantes para a produção de um compósito com líquido iônico e a aplicação deste em dispositivos de armazenamento de energia.

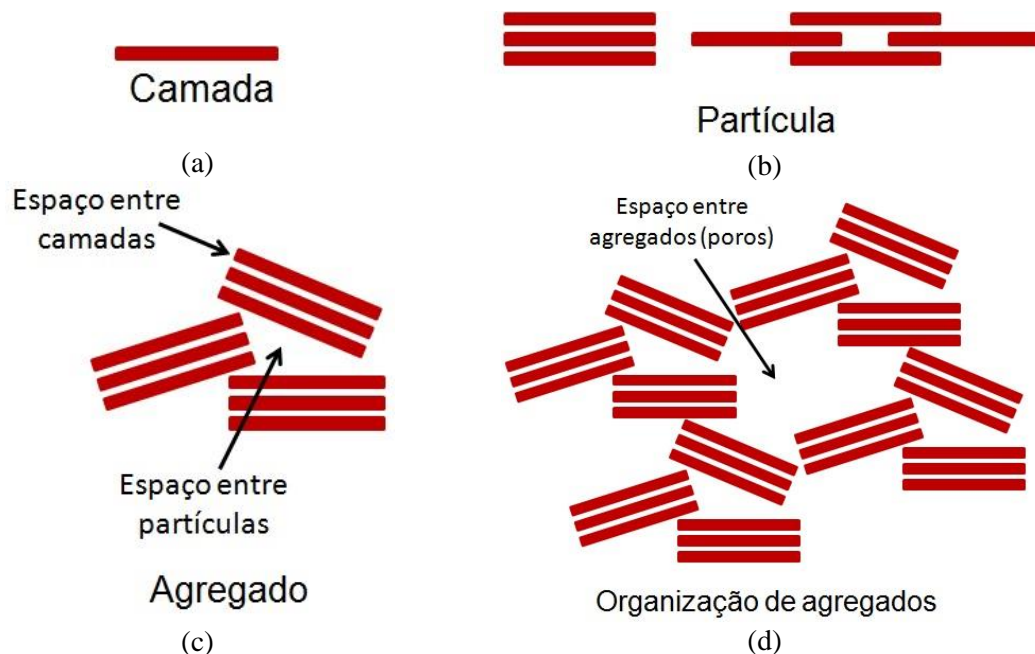


Figura 9: Representação das diversas estruturas possíveis de se obter uma argila mineral. (a) Camada de argila mineral, (b) partícula de argila formada pelo empilhamento de suas camadas de maneira organizada ou com translações entre as camadas, (c) agregado de argila, mostrando o espaço entre as camadas e o espaço entre as partículas, (d) a organização de agregados de argila levando ao aparecimento de poros. Figura baseada na referência [54].

Uma das propriedades das argilas minerais que atrai a atenção de pesquisadores é a sua capacidade de troca de cátion [58,59]. Os cátions presentes entre as camadas de argila podem ser substituídos por processos de troca iônica ou refluxo com substância de interesse, sendo que esta troca pode ser obtida pela inserção de cátions similares ou mesmo substâncias quimicamente diferentes, como compostos orgânicos e macromoléculas. As trocas de cátions são muito exploradas com o objetivo de mudar as

propriedades da argila como, por exemplo, a área superficial, porosidade e acidez. A possibilidade de alterar propriedades da argila resulta no crescimento de aplicações que podem ser estudadas para esta classe de materiais.

Dentre as diversas aplicações, as argilas são usadas para melhorar propriedades de eletrólitos poliméricos [60,61]. Deka e colaboradores [60] utilizaram uma argila para o preparo de um filme composto polímero/argila que foi posteriormente imerso em uma solução aquosa de sal de LiClO_4 , levando a formação do gel eletrólito. Os autores observaram um aumento na condutividade dos eletrólitos devido à presença da argila, que segundo os mesmos facilitou a impregnação das espécies iônicas do eletrólito, devido à alta afinidade dos dois materiais.

A intercalação das argilas com os cátions de líquidos iônicos foi relatada em alguns trabalhos [55-59,62] que geralmente buscam melhorias de compatibilidade entre as argilas e matrizes poliméricas de interesse para o preparo de compósitos. Kim e colaboradores [57] observaram que a intercalação de cátions de líquidos iônicos nas argilas resultava em argilas modificadas com propriedades térmicas superiores às argilas comerciais modificadas com sais de amônio quaternários, além de promover um aumento de compatibilidade com matrizes poliméricas.

Esta breve apresentação das argilas minerais, e das áreas de pesquisa em que elas são estudadas como cargas para o preparo de eletrólitos, mostrou que tal classe de material tem potencial para o desenvolvimento de um eletrólito composto com líquido iônico em que a argila tem o objetivo de atuar como matriz e promover melhorias na estabilidade dimensional em relação ao líquido iônico isolado.

4. NANOTUBOS DE CARBONO

O carbono é um elemento muito versátil que permite a formação de ligações com diferentes hibridizações: sp^3 , sp^2 ou sp . Estas variações na natureza das ligações permitem que ocorra a formação de espécies alotrópicas de carbono muito distintas entre si e com propriedades extremamente diferentes.

O diamante e o grafite são as estruturas mais conhecidas do carbono, sendo o diamante formado por cada átomo de carbono ligado a outros quatro átomos iguais, conferindo uma hibridização sp^3 e uma simetria cúbica, em que os átomos se posicionam

como se estivessem em vértices de um tetraedro. Tal geometria confere ao diamante propriedades como a alta dureza e um comportamento elétrico de isolante.

O grafite, por sua vez, apresenta hibridização sp^2 , onde cada átomo de carbono se liga a outros três, formando planos de hexágonos. Estes planos são sustentados por ligações σ entre os carbonos e são empilhados devido a ligações π , fora do plano, realizadas entre átomos vizinhos. A configuração planar resultante apresenta deslocalização de elétrons no nível π , conferindo ao grafite condutividade eletrônica, além de outras propriedades como baixa dureza e relativa facilidade em separar suas camadas.

As formas alotrópicas do carbono evidenciadas pela comunidade científica nas últimas décadas compreendem os fulerenos, nanotubos de carbono e o grafeno. Os fulerenos foram sintetizados pela primeira vez por Kroto e colaboradores em 1985 [63], esta classe de materiais apresenta ligações atômicas organizadas em hexágonos e pentágonos, possibilitando a formação de superfícies curvas, semelhantes a uma bola. O número de átomos de carbono é variável em cada fulereno e é responsável pelo nome da estrutura, sendo o fulereno C₆₀, que contem 60 átomos de carbono, o mais conhecido. O C₆₀ tem diâmetro de aproximadamente 1nm e simetria icosaédrica, sendo muito explorado em áreas da bioquímica e medicina, devido às suas propriedades únicas. A Figura 10 ilustra a estrutura de um fulereno, destacando que este classe de material é dita como de dimensão nula.

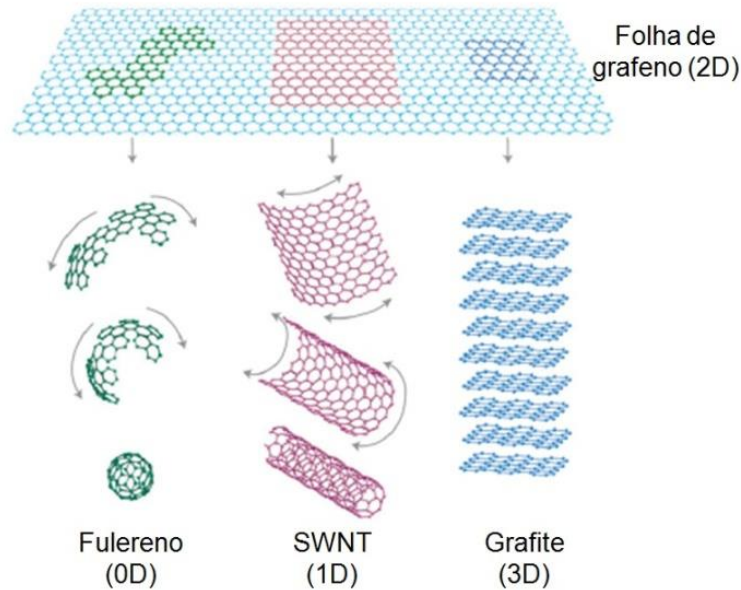


Figura 10: Representação de algumas formas alotrópicas do carbono, construídas a partir de uma célula unitária arranjada em uma folha de grafeno: fulereno (0D), SWNT (1D), grafeno (2D) e grafite (3D). Figura adaptada da referência [64].

Os nanotubos de carbono foram observados por Sumio Iijima em 1991 [65], com o auxílio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão. Este tipo de material apresenta uma estrutura tubular, finita e com o valor do diâmetro em dimensão nanométrica. A formação da estrutura de um nanotubo, unidimensional, pode ser pensada como oriunda de uma folha bidimensional de grafeno que é enrolada formando um cilindro ao longo de um eixo principal, como ilustrado na Figura 10. Diferentes propriedades são conferidas a estas estruturas, dependendo do número de camadas enroladas, o diâmetro e o comprimento dos tubos e o eixo segundo o qual estes tubos são criados. Tais características serão discutidas a seguir.

O alotropo de carbono que mais recentemente tem sido explorado é o grafeno, uma estrutura bidimensional em que os átomos de carbono se organizam em arranjos hexagonais, com ligações de hibridização sp^2 , ou seja, um material que corresponde a uma folha separada da estrutura do grafite. A comparação entre o grafeno bidimensional e o grafite também é mostrada na Figura 10 e as propriedades do grafeno, assim como seus processos de síntese, serão discutidas na secção seguinte deste capítulo.

- **Classificações de nanotubos de carbono**

Como descrito anteriormente o número de cilindros concêntricos que formam os nanotubos e o eixo sob qual este é enrolado modificam suas propriedades e são responsáveis pela definição das principais classes de nanotubos de carbono. Em relação ao número de paredes os nanotubos são divididos em três categorias principais, como mostrado na Figura 11:

1° - SWNT: nanotubos de carbono de parede única ou simples, apresentam apenas uma camada cilíndrica;

2° - DWNT: nanotubos de carbono de paredes duplas, apresentam dois cilindros concêntricos, espaçados por 0,34-0,36 nm, valor equivalente ao espaçamento inter planar do grafite;

3° - MWNT: nanotubos de carbono de paredes múltiplas, apresentam vários cilindros concêntricos, com mesmo espaçamento descrito acima para os DWNT.

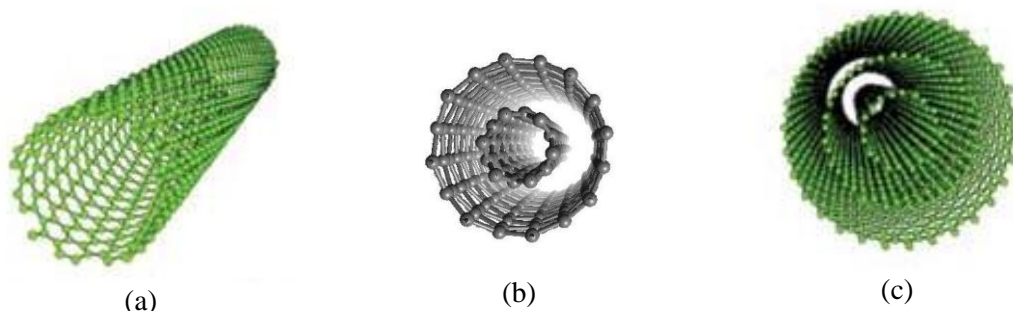


Figura 11: Estruturas dos tipos de nanotubos de carbono: (a) SWNT, (b) DWNT e (c) MWNT [66,67].

O eixo sob o qual as folhas de grafite se enrolam é responsável pela quiralidade dos nanotubos de carbono [68]. Este eixo é definido por dois vetores posicionados na célula unitária do nanotubo de carbono, podendo resultar em três possíveis classificações de quiralidade para os tubos formados: *zigzag*, *armchair* e *quiral*. Na prática, nenhum tipo de tubo é formado preferencialmente e nos nanotubos de paredes duplas ou múltiplas, cada camada pode apresentar uma quiralidade diferente.

Os nanotubos de carbono apresentam suas propriedades variadas de uma amostra para a outra, devido a estes tipos de classificação quanto ao número de paredes, o diâmetro e a quiralidade. Os nanotubos de carbono de parede simples apresentam ainda outra forma

de classificação, que compreende sua estrutura eletrônica, tais tubos podem ter caráter de condutores ou semicondutores [69].

- **Principais métodos de síntese e funcionalização**

Três métodos de síntese são utilizados para os nanotubos de carbono [70]: descarga por arco, ablação por laser e deposição química de vapor. O mais utilizado, e aquele na qual os materiais empregados neste trabalho foram sintetizados, é o método de deposição química de vapor (CVD).

A síntese por CVD utiliza frequentemente como matéria-prima de fonte de carbono um hidrocarboneto gasoso de fórmula geral C_nH_m . O gás é introduzido em um forno, juntamente com um catalisador metálico (Fe, Ni, Co e compostos destes metais) e aquecido até temperaturas próximas a 900°C , em que ocorre a decomposição do gás [70]. O crescimento dos nanotubos é guiado pelas partículas catalisadoras e pela fonte de material de carbono, o gás. O catalisador é formado por nanopartículas com diâmetro inferior a 20 nm, dispersas em um substrato plano ou um material inerte de grande área superficial.

Os parâmetros de síntese no processo de deposição química de vapor são controlados mais facilmente que nos outros métodos, levando à produção de materiais com pouca quantidade de carbono amorfo. Entretanto, processos de purificação podem ser necessários para retirada dos catalisadores e outras formas de carbono que podem estar presentes [71]. Além da purificação, para diversas aplicações pode ser necessário aplicar processos de separação para enriquecer uma amostra em um tipo de nanotubo preferencial, por exemplo: SWNT de certa quiralidade ou MWNT com determinada faixa de comprimento [72,73].

Uma etapa posterior à síntese dos nanotubos de carbono que pode ser necessária para as aplicações é a funcionalização da amostra. A funcionalização dos nanotubos tem por objetivo principal torná-los passíveis de interações químicas com outras estruturas, como solventes, polímeros e demais materiais usados como matrizes na produção de compósitos [74].

Diversos tipos de funcionalizações são estudados de acordo com a aplicação final desejada para os nanotubos de carbono, porém os tipos mais comuns de funcionalização são a inserção de grupos ácidos [75] e de aminas [75,76]. A inserção covalente de

grupamentos ácido envolve o ataque ácido, com ácidos fortes, às paredes dos nanotubos, tornando estes mais defeituosos, porém, compatíveis com solventes polares e com maior grau de dispersão. Os grupos amina são inseridos em uma etapa posterior e estes são, preferencialmente, ligados covalentemente à carbonila já inserida na etapa de ataque ácido.

Após a decorrência de vinte anos da primeira observação dos nanotubos de carbono, um grande número de estudos foi reportado englobando os temas de sínteses mais eficientes e baratas, caracterizações químicas e físicas e a ampla faixa de aplicações destes materiais [77]. Porém, alguns desafios ainda são amplamente discutidos como, por exemplo, diferentes métodos de modificação das superfícies dos nanotubos. Estas modificações tem por objetivo a produção de tubos compatíveis quimicamente com diversas matrizes e que ao mesmo tempo mantenham suas propriedades originais, ou seja, não apresentem perdas significativas de estrutura. Além disso, a busca por métodos de modificação química de nanotubos que produzam menor impacto ambiental e permitam aumento de escala continua sem resposta definitiva.

- **Propriedades e aplicações**

Os nanotubos de carbono são estruturas com propriedades mecânicas, elétricas e térmicas excelentes, aliadas à sua baixa densidade [70], tornando estes materiais de grande interesse em estudos para diversas aplicações, entre elas o emprego em eletrodos de dispositivos eletroquímicos [19,78], desenvolvimento de compósitos poliméricos de alto desempenho [79,80] e o uso como carreadores de drogas [81].

A elevada resistência mecânica dos nanotubos de carbono, medida através da tensão de ruptura sob tração, pode atingir valores da ordem de 200 GPa [82], para nanotubos de carbono de paredes múltiplas, este valor é 100 vezes superior ao do aço. O módulo elástico de nanotubos de carbono individuais foi observado na faixa de terapascal (TPa). Em paralelo os nanotubos apresentam valores de densidade cerca de seis vezes menores que o aço, tornando estes materiais extremamente promissores para o desenvolvimento de novos materiais [82].

Assim como as propriedades mecânicas, as propriedades elétricas e térmicas dos nanotubos de carbono dependem do tipo de nanotubo. Eletrodos com nanotubos de carbono de paredes simples podem atingir condutividade de 13 S.cm^{-1} , desde que estejam

verticalmente alinhados [3]: este valor é cerca de vinte vezes maior que a condutividade normalmente obtida para eletrodos de carvão ativado. Os carpetes de nanotubos de carbono de paredes simples verticalmente alinhados podem atingir condutividade térmica de $200 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, em temperatura ambiente, tal valor encontra-se dentro da faixa de condutividade térmica de materiais de grafite altamente cristalinos [70].

Devido ao número impressionante de artigos e patentes envolvendo nanomateriais de carbono para as mais diversas aplicações, esta classe de materiais tem sido questionada quanto à sua influência na saúde humana e no meio ambiente. Neste contexto, vários trabalhos que tem por objetivo estudar o impacto dos nanotubos de carbono em células vegetais [83] e animais [84] encontram-se em discussão na literatura científica. Estes estudos são de grande importância para o estabelecimento de condutas adequadas para a manipulação dos nanotubos de carbono em escala laboratorial ou industrial [85], assim como para a implementação da nanotecnologia em produtos comerciais com um controle adequado dos riscos.

5. GRAFENO

Como dito anteriormente, o grafeno é a estrutura alotrópica do carbono mais recentemente explorada na literatura científica como um novo material. Assim como o grafite, o grafeno é formado por um arranjo de átomos de carbono em que cada átomo se liga a outros três, em uma hibridização sp^2 , formando planos de hexágonos. Porém, neste caso o material de carbono pode ser pensado como uma estrutura bidimensional [86], visto que a espessura do grafeno compreende valores muito pequenos. Para uma camada simples a espessura medida por microscopia de força atômica é de 1,1 nm [87], mas o termo grafeno também é usado para lâminas com duas, três e até cinco ou seis camadas simples.

Por ser um material ainda em desenvolvimento, não existem classificações e nomenclaturas bem estabelecidas para o grafeno e seus derivados. Porém, nomenclaturas preferenciais têm sido usadas de acordo com o procedimento adotado na obtenção do grafeno ou derivado. Tais nomenclaturas serão apresentadas a seguir juntamente com os métodos de síntese.

Principais métodos de síntese

Diversos métodos de síntese são empregados para a obtenção de grafeno e seus derivados [5]. Os principais métodos de síntese serão apresentados de acordo com o tipo de material obtido em cada um deles.

(a) Métodos de obtenção direta do grafeno:

(a.1) Método físico:

O método físico consiste em remover, com o auxílio de uma fita adesiva, camadas de uma amostra de grafite. Sucessivas etapas de remoção com a fita adesiva levam a amostras cada vez mais finas, permitindo a obtenção de amostras de grafeno com poucas camadas ou até mesmo de camada única [88]. A maior vantagem das amostras produzidas por este método é a manutenção da estrutura eletrônica do grafite, resultando em amostras de grafeno com elevada condutividade elétrica. Porém, é um método tedioso de obtenção de amostras e difícil de ser escalonado para produção de grandes quantidades.

(a.2) Deposição química de vapor (CVD):

Semelhantemente ao método descrito para a síntese de nanotubos de carbono, a deposição química de vapor tem atraído interesse para a produção de grafeno [86], visto que neste método existe a possibilidade de sintetizar amostras com áreas elevadas e sem perda de estrutura eletrônica. Neste processo o grafeno é crescido diretamente em um substrato, normalmente metálico, que funcione adequadamente como catalisador. Esta síntese pode utilizar, por exemplo, metano e hidrogênio como gases precursores, em temperaturas próximas a 1000°C.

Este método permite a síntese de monocamadas de grafeno com elevada qualidade estrutural, porém estas monocamadas não apresentam sustentabilidade mecânica tornando inviável a transferência delas do substrato de crescimento para outro substrato qualquer. Assim como o método físico, o crescimento por CVD apresenta limitações para a produção de grafeno em larga escala.

(a.3) Ultrassom:

Este método consiste na obtenção do grafeno através da esfoliação não oxidante do grafite em fase líquida. A esfoliação pode ocorrer em soluções aquosas [89] e não aquosas [90], com o auxílio de ultrassom. A síntese depende das condições do solvente,

a presença de surfactante, frequência e amplitude do ultrassom e do tempo de síntese. A metodologia de obtenção de grafeno por ultrassom normalmente é um processo lento e que necessita de grandes quantidades de solventes.

(b) Oxidação química: obtenção de óxido de grafite ou óxido de grafeno

A síntese através do método químico é feita a partir do grafite e normalmente é composta por duas etapas, sendo a primeira responsável pela produção do óxido de grafite, seguida pela etapa de expansão deste óxido, levando à formação do grafeno oxidado.

A produção do grafite oxidado envolve a reação do grafite com agentes oxidantes fortes, como ácido sulfúrico, ácido nítrico, clorato de potássio e permanganato de potássio. Neste processo, a rede aromática é interrompida pela presença de funcionalizações com grupos que contêm átomos de oxigênio: epóxi, hidroxila e carbonila, com o objetivo de aumentar o espaçamento entre as camadas de grafite [91]. A inserção destes grupos oxigenados aumenta o espaçamento entre as camadas de hexágonos, partindo de valores próximos a 0,335 nm para o grafite e atingindo valores em torno de 0,625 nm.

A etapa posterior consiste em separar as camadas oxidadas em grafeno oxidado, os métodos mais empregados nesta fase compreendem a expansão térmica e a esfoliação em solventes por meio de ultrassom. A figura abaixo ilustra a diferença entre o grafite, o óxido de grafite e o óxido de grafeno.

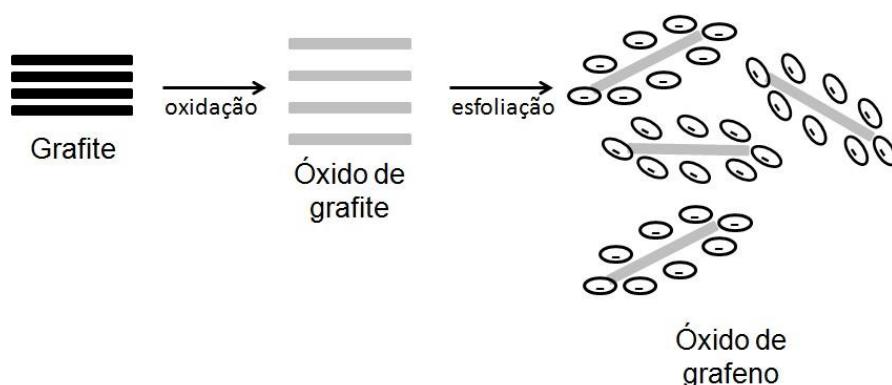


Figura 12: Representação das diferenças estruturais entre os materiais baseados no grafite durante o processo de síntese do óxido de grafeno. A mudança na cor do grafite em relação aos demais materiais indica que houve a quebra da aromaticidade devido à inserção dos grupos oxigenados. Figura baseada na referência [92].

As nanofolhas de grafeno oxidado produzidas podem atingir boa qualidade estrutural e poucas camadas, porém estas amostras apresentam defeitos na estrutura eletrônica, reduzindo a condutividade das mesmas. Dependendo da aplicação vislumbrada para os nanomateriais derivados do grafeno uma última etapa de redução é necessária para restaurar a estrutura eletrônica da amostra.

(c) Redução: obtenção do grafeno reduzido

A etapa de redução pode ser usada para remover os grupos funcionais inseridos na etapa de oxidação do grafite, reestabelecendo desta forma parte da rede aromática. Dois processos principais de redução são usados na literatura: a redução térmica e a redução química.

A redução térmica ocorre concomitante à esfoliação das camadas quando a razão de decomposição dos grupos inseridos no material por ataque químico exceder as forças de Van der Waals responsáveis por manter as camadas unidas, estudos sugerem que temperaturas acima de 550°C devem ser atingidas para permitir a esfoliação [93,94]. Estudos na literatura usam micro-ondas para a obtenção do grafeno reduzido [95,96], visando tornar o processo de redução mais rápido e simplificado do ponto de vista experimental.

A redução química é conduzida com agentes redutores, como, por exemplo, a hidrazina, hidroquinona ou boroidreto de sódio [87]. O grau de redução da amostra de óxido de grafeno depende do solvente usado para manter a suspensão do óxido de grafeno estável e da presença de surfactantes, além da escolha do agente redutor.

• **Propriedades e aplicações**

Grande parte das aplicações dos nanomateriais de grafeno e seus derivados vai de encontro aos usos dos nanotubos, visto que são estruturas que compartilham algumas propriedades de interesse. É esperado que o grafeno com apenas uma camada apresente módulo de elasticidade e condutividade semelhante aos nanotubos de parede simples e de maneira similar seja usado como carga para melhorar as propriedades mecânicas e elétricas em compósitos [93].

A condutividade térmica do grafeno é outra propriedade que desperta interesse na comunidade científica, valores próximos a 5000 W m⁻¹ K⁻¹ podem ser atingidos

experimentalmente para uma camada simples de grafeno em temperatura ambiente [97]. Como comparação desta propriedade, o cobre possui condutividade térmica de $400 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Trabalhos na área de dispositivos eletroquímicos envolvendo grafenos em seus eletrodos atualmente são discutidos na literatura [98-100] e acredita-se que esta classe de material em pouco tempo pode complementar os avanços tecnológicos atingidos pelos nanotubos de carbono uma vez que o grafeno possui uma área superficial teórica de aproximadamente $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, propriedade com grande interesse para o emprego em dispositivos como os capacitores eletroquímicos.

OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho de doutorado compreende o estudo de materiais nanoestruturados para aplicações em eletrólitos e eletrodos de capacitores eletroquímicos. Visando tal aplicação os seguintes objetivos específicos foram trabalhados:

- (a) Caracterização quanto às propriedades térmicas e eletroquímicas de líquidos iônicos de diversas classes de cátions. Seleção das amostras com maior potencial para a aplicação em eletrólitos de capacitores.
- (b) Preparo e caracterização de eletrólitos compósitos sólidos, baseados no melhor líquido iônico selecionado, que permitam ampliar a temperatura de trabalho atual dos eletrólitos empregados em capacitores eletroquímicos.
- (c) Preparo de eletrodos de nanotubos de carbono de parede dupla funcionalizados e avaliação das características morfológicas destes filmes. Preparo de eletrodos análogos aos de nanotubos, com nanofolhas de grafeno oxidado e da mistura de nanotubos e nanofolhas e caracterização das mesmas propriedades.
- (d) Avaliação das mudanças de propriedades dos nanomateriais derivados do grafeno quando uma etapa de redução química é adicionada ao processo de síntese, obtendo-se as nanofolhas de grafeno reduzido.
- (e) Obtenção de eletrodos semelhantes aos descritos no item (c), para as nanofolhas de grafeno reduzido e avaliação das suas propriedades morfológicas.
- (f) Desenvolvimento e caracterização eletroquímica de capacitores a partir dos eletrodos descritos nos itens (c) e (e). O eletrólito escolhido é o melhor líquido iônico estudado, buscando identificar o potencial de cada nanomaterial de carbono como eletrodo para melhorias nos valores de capacitância e estabilidade eletroquímica.
- (g) Desenvolvimento e caracterização eletroquímica de capacitores sólidos baseados nas nanofolhas de grafeno reduzido e no eletrólito compósito. Estes sistemas foram concebidos para enfrentar os desafios de manter a faixa dos valores de capacitância e estabilidade eletroquímica em estado sólido, além de permitir ampliar o limite superior de temperatura de trabalho.

Capítulo 2

Materiais e Métodos

MATERIAIS E MÉTODOS

1. MATERIAIS

1.1. Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos (LI) estudados neste trabalho foram adquiridos da empresa Ionic Liquids Technologies GmbH (Iolitec) que informou que todas as amostras apresentam teor de água menor que 100 ppm. Os seguintes LI foram adquiridos:

- 1-Butil-2,3-dimetilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida, com grau de pureza de 99%. Esta amostra foi denominada LI1 neste trabalho, seu cátion abreviado como BuMe₂Im e seu ânion como TFSI, assim como os ânions de todos os outros LI.
- Trihexiltetradecilfosfônio bis(trifluorometilsulfonil)imida, com grau de pureza de 98%. Esta amostra foi denominada LI2 neste trabalho, seu cátion abreviado como He₃TdP.
- 1-Butil-1-metilpirrolidínio bis(trifluorometilsulfonil)imida, com grau de pureza de 99%. Esta amostra foi denominada LI3 neste trabalho, seu cátion abreviado como BuMePi.
- Metiltrioctilamônio bis(trifluorometilsulfonil)imida, com grau de pureza de 99%. Esta amostra foi denominada LI4 neste trabalho, seu cátion abreviado como MeOc₃N.

As estruturas químicas dos líquidos iônicos são mostradas na Figura 13. Todas as amostras apresentam o mesmo ânion, o TFSI, sendo este altamente higroscópico. Portanto, cuidados quanto ao armazenamento e manipulação das amostras foram tomados. O armazenamento das amostras foi feito em dessecador, sob vácuo. Sempre que manipuladas estas amostras encontravam-se em atmosfera inerte e com pouca quantidade de água, usando uma “glove bag”, sob atmosfera de nitrogênio, para as etapas do trabalho realizadas no Brasil. Nas etapas do trabalho realizadas na Rice University, EUA, uma “glove box” Unilab MBraun.

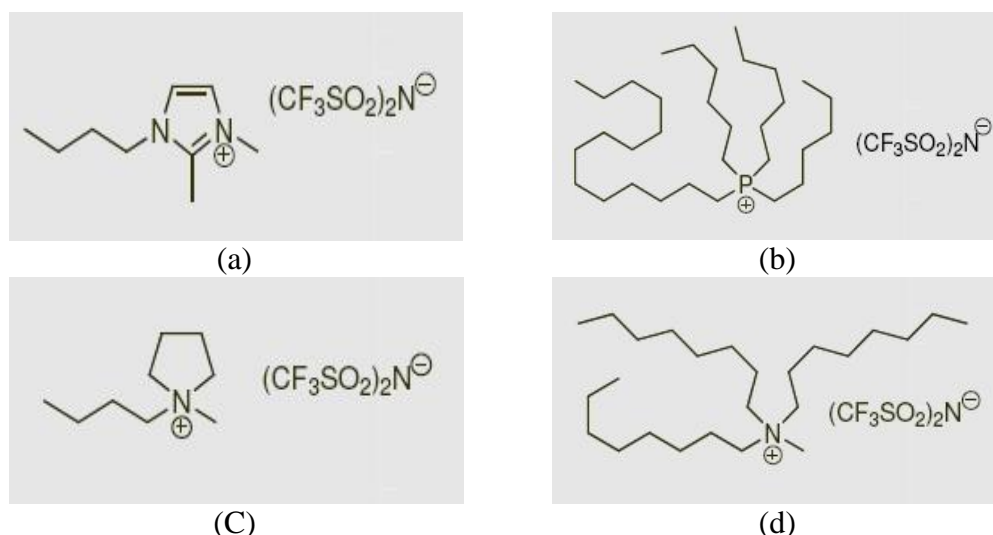


Figura 13: Estruturas químicas dos líquidos iônicos [101]: (a) LI1 [BuMe₂Im(TFSI)], (b) LI2 [He₃TdP(TFSI)], (c) LI3 [BuMePi(TFSI)], (d) LI4 [MeOc₃N(TFSI)].

1.2. Argila mineral e eletrólito compósito

A argila mineral, montmorilonita, usada neste trabalho foi adquirida da empresa Southern Clay Products e apresenta pureza de 99%, segundo o fabricante. A argila foi seca em estufa em aproximadamente 100°C, sob vácuo, por várias horas antes de ser usada nas caracterizações e no preparo dos eletrólitos compósitos.

Os eletrólitos compósitos foram preparados na câmara seca Unilab MBraun, com atmosfera de argônio, nível de água menor que 0,1ppm e nível de oxigênio menor que 10 ppm. O líquido iônico escolhido para o desenvolvimento deste eletrólito compósito foi o 1-Butil-2,3-dimetilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida, LI1, como será discutido no Capítulo 3.

1.3. Eletrodos

Materiais de carbono

Os nanotubos de carbono de paredes duplas, funcionalizados com grupos carboxílicos (DWNT-COOH) e com grupos amina (DWNT-NH₂) foram fornecidos pela empresa Nanocyl (Bélgica). Segundo a empresa, os nanotubos foram sintetizados pelo método de deposição química a vapor (CVD) e nenhum dado sobre os processos de funcionalização foi fornecido. Estes nanotubos foram usados como recebidos nas dispersões e produção de eletrodos.

As nanofolhas de grafeno oxidado (NGO), produzidas pelo método de Hummers modificado [102,103], foram sintetizadas por outro estudante do nosso grupo, Hélio Ribeiro, como parte de seu projeto de doutoramento. Estas nanofolhas foram preparadas a partir de um grafite expandido comercial (Nacional de Grafite) por tratamento ácido, como descrito a seguir. Para o preparo do grafeno oxidado H_2SO_4 concentrado foi adicionado ao pó de grafite expandido juntamente com NaNO_3 , em um banho de gelo. Em seguida foi feita a adição gradual de KMnO_4 . Esta mistura foi agitada por 4h e posteriormente diluída com água deionizada. O óxido de grafite foi obtido após a adição de H_2O_2 e posteriormente redisperso em água deionizada para sua esfoliação com o uso de ultrassom para então obter nanofolhas de grafeno oxidado (NGO). Posteriormente a amostra foi filtrada e lavada com ácido diluído para a remoção de íons metálicos, o que foi seguido de etapas de lavagem com água deionizada até atingir pH neutro. A amostra foi seca sob 100°C por 12h.

As nanofolhas de grafeno oxidado, obtidas pelo método melhorado de Hummers (GO) e as nanofolhas de grafeno reduzido (GR) foram sintetizadas durante o estágio na Rice University. O método melhorado de Hummers [87] exclui o uso de NaNO_3 e aumenta a quantidade de KMnO_4 . Além disso, a reação ocorre em uma mistura 9:1 de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ com o objetivo de aumentar a inserção de grupos oxigenados entre as camadas de grafite, além de eliminar a produção de gases tóxicos, como o NO_2 , N_2O_4 e ClO_2 , durante o processo de oxidação. Os reagentes listados acima foram adicionados em uma amostra de grafite comercial (Bay Carbon) e a mistura foi aquecida até 50°C , permanecendo em agitação por 12h. Posteriormente a mistura foi resfriada com gelo e H_2O_2 foi adicionado para a obtenção das nanofolhas. A amostra foi filtrada e lavada sucessivamente com água deionizada, solução diluída de HCl e etanol. Finalmente o material foi coagulado com éter e o pó recolhido, após a filtração, foi seco em estufa, aproximadamente a 80°C , durante a noite. As nanofolhas foram esfoliadas em água deionizada com auxílio de ultrassom de banho e posteriormente a redução química foi realizada nesta suspensão de nanofolhas, com hidrazina. A suspensão foi aquecida até 80°C e permaneceu nesta temperatura, após a adição de hidrazina, durante a noite. As nanofolhas reduzidas foram então filtradas e secas em estufa a 100°C , sob vácuo.

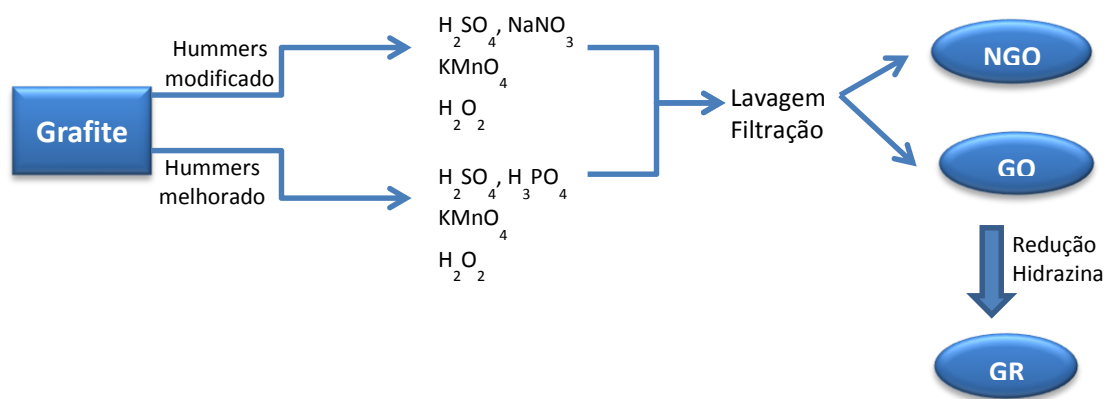


Figura 14: Fluxograma dos métodos de síntese para a obtenção das nanofolhas de grafeno oxidado (NGO e GO) e nanofolhas de grafeno reduzido (GR).

Preparo dos eletrodos

Os eletrodos de nanotubos de carbono de paredes duplas foram preparados por dispersão de cada tipo de nanotubo em água Milli-Q, usando um ultrassom de banho de baixa potência por algumas horas, até a obtenção de uma dispersão estável. Posteriormente as dispersões foram depositadas por gotejamento em substratos de aço inox, com o auxílio de uma placa de aquecimento para a rápida evaporação do solvente, evitando que o nanomaterial se aglomere nas bordas dos substratos. A deposição foi realizada através de camadas alternadas de nanotubos com grupos $-NH_2$ e $-COOH$, seguindo metodologia semelhante ao preparo de filmes pela técnica de Layer-by-Layer (LbL) [104-106]. Dez camadas de cada tipo de nanotubo foram depositadas.

De modo similar, a amostra de nanofolhas de grafeno oxidado (NGO) foi dispersa em dimetilformamida (DMF) e camadas sucessivas foram depositadas em aço inox, também com o uso de uma placa de aquecimento. Nestes eletrodos vinte camadas foram depositadas, para atingir uma quantidade similar, em massa, de nanomaterial de carbono. Para os eletrodos mistos de nanotubos e nanofolhas NGO foi usada a mesma metodologia de dispersão descrita anteriormente, sendo os nanotubos dispersos em água Milli-Q e as nanofolhas em DMF. Os eletrodos foram preparados por gotejamentos sucessivos de cada tipo de material, seguindo a ordem: DWNT- NH_2 , DWNT- $COOH$ e NGO. Nestes eletrodos dez camadas de cada nanomaterial foram depositadas, sempre usando uma placa de aquecimento para a rápida evaporação dos solventes.

Os eletrodos de nanofolhas de grafeno reduzido (GR) foram preparados de forma similar aos descritos anteriormente. A amostra de GR foi dispersa em isopropanol, usando

um ultrassom de banho, e posteriormente gotejada no substrato de aço inox. Vinte camadas sucessivas foram depositadas e uma placa de aquecimento também foi empregada neste caso.

1.4. Capacitores Eletroquímicos

Os capacitores eletroquímicos cujos resultados serão apresentados no Capítulo 5 foram preparados na célula eletroquímica AN8080 (Análogica Instrumentação e Controle), com uma configuração de célula em que dois eletrodos são dispostos simetricamente e entre eles é adicionada uma camada de líquido iônico, suportada por um papel de filtro. O líquido iônico usado como eletrólito nestes dispositivos é o LI 1, com cátion imidazólio.

1.5. Capacitores Eletroquímicos – altas temperaturas

Os capacitores eletroquímicos produzidos para suportar altas temperaturas foram estudados em uma configuração análoga à célula eletroquímica descrita anteriormente, dois eletrodos são dispostos simetricamente e entre eles é adicionada uma camada de eletrólito: líquido iônico suportado em papel de filtro ou o eletrólito compósito depositado sobre um dos eletrodos. Uma estufa foi usada para o controle de temperatura das amostras durante as medidas eletroquímicas.

2. MÉTODOS

2.1. Análise Térmica

A caracterização dos líquidos iônicos por análise térmica foi realizada por termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Para as medidas de TG o analisador TA INSTRUMENTS SDT 2960 TG/DTA simultâneo foi utilizado, com aquecimento entre temperatura ambiente e 800°C na razão de aquecimento de 10°C/min e sob atmosfera de Nitrogênio, com fluxo de gás de 100mL/min. A massa aproximada de amostra foi de 15mg e a medida foi feita em cadinho de alumina. As medidas de DSC foram feitas no analisador TA INSTRUMENTS DSC 2920. Aqueceu-se as amostras de temperatura ambiente até 150°C, em seguida elas foram resfriadas até -150°C e novamente aquecidas até 150°C. A razão de aquecimento foi de 5°C/min, sob atmosfera de gás Hélio, com fluxo de gás de 70mL/min. Nesta medida foram utilizados cadinhos de alumínio para líquido e a massa pesada foi de cerca de 10mg.

As propriedades térmicas tanto da argila como do compósito foram avaliadas por termogravimetria (TG). O analisador TA INSTRUMENTS SDT 2960 TG/DTA simultâneo foi utilizado para as análises de TG, com aquecimento entre temperatura ambiente e 900°C, com razão de aquecimento de 10°C/min e sob atmosfera de ar sintético, com fluxo de gás de 100mL/min. A massa aproximada de amostra foi de 15mg e a medida foi feita em cadinho de alumina. Apenas para comparação o mesmo procedimento de medida foi realizado também para o LI1.

Para a análise termogravimétrica dos nanotubos de carbono e das nanofolhas de grafeno oxidado e reduzido foi utilizado o analisador TA INSTRUMENTS SDT 2960 TG/DTA simultâneo, com aquecimento entre temperatura ambiente e 1000°C, com razão de aquecimento de 5°C/min e sob atmosfera de ar sintético, com fluxo de gás de 100mL/min. A massa aproximada de amostra foi de 5mg e a medida foi feita em cadinho de alumina.

2.2. Voltametria cíclica e espectroscopia de impedância – líquidos iônicos

As medidas de voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância (EI) foram feitas no analisador de frequências AUTOLAB PGSTAT 30 ECOCHEMIE. Para os dois tipos de medidas as amostras foram preparadas em uma célula eletroquímica (AN8080, Analógica Instrumentação e Controle) com pequenas adaptações para armazenar o líquido sem vazamentos. As montagens experimentais são mostradas na Figura 15. Para as medidas de EI os líquidos iônicos foram colocados entre dois coletores de corrente de aço inox, com o auxílio de um anel de teflon para controlar a quantidade de amostra e evitar o vazamento da mesma. A faixa de frequência usada foi entre 0,5MHz e 0,1Hz, sob 0V e amplitude de perturbação de 10mV. Esta faixa de frequência foi escolhida por ser ampla e englobar as regiões que usualmente os fenômenos de deslocamento de cargas em eletrólitos são observados. As medidas foram feitas em várias temperaturas, na faixa entre 25°C e 110°C. Para as medidas de VC os líquidos iônicos foram colocados entre dois coletores de corrente de aço inox e novamente um anel de teflon usado para auxiliar no armazenamento do líquido, neste caso um terceiro contato foi feito, onde um fio de prata foi inserido na amostra como pseudo-referência. As medidas de VC foram feitas à temperatura ambiente, em diversas faixas de potenciais, variando a janela total de potencial entre 0,5V e 5V. A velocidade de varredura para as amostras foi de 50 mV/s e para cada tipo de medida foram feitos cinco ciclos.

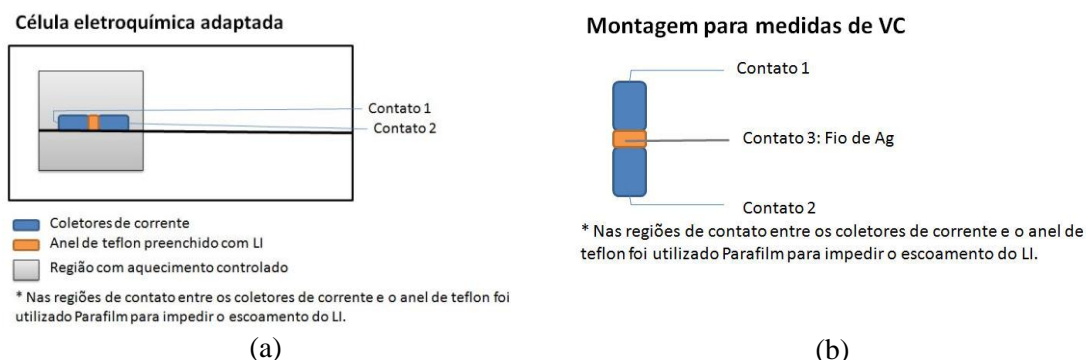


Figura 15: Esquema das montagens experimentais para as medidas eletroquímicas de LI: (a) espectroscopia de impedância e (b) voltametria cíclica.

2.3. Microscopia

A morfologia da argila e do compósito foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram depositadas em uma fita de carbono colada sobre um porta-amostra metálico. As imagens foram obtidas no microscópio FEI QUANTA 200[®], com o uso de elétrons secundários e as amostras não tiveram nenhum recobrimento.

Para a caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (MET) os nanotubos foram dispersos em álcool isopropílico, assim como as nanofolhas GO e GR, as nanofolhas NGO foram dispersas em tetrahidrofurano (THF). Todas as dispersões foram obtidas com o auxílio de um banho de ultrassom de baixa potência e algumas gotas de cada dispersão foram depositadas em grades de cobre para microscopia (Holey Carbon). As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em um FEI TECNAI[®] G2 com um canhão termiônico a 200kV.

A morfologia dos eletrodos foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens foram obtidas no microscópio FEI QUANTA 200[®], as amostras não receberam nenhum recobrimento. Imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram feitas na amostra de eletrodos de GR para complementar a caracterização da morfologia, nas demais amostras não foi possível obter este tipo de imagens, como será discutido no Capítulo 4 - Eletrodos. A análise de AFM foi conduzida no microscópio MFP-3D-AS ASYLUM RESEARCH, no modo contato.

2.4. Espectroscopia de espalhamento Raman

O espectrômetro DILOR XY foi usado para a análise de espalhamento Raman do grafite e das amostras de GO e GR. Um laser de Ar-Kr, com linha de 514,5 nm, foi escolhido como fonte de excitação e foi mantido em 10^5 W/cm² para evitar efeitos de aquecimento nas amostras.

2.5. Difração de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho

Análises estruturais da argila e do compósito foram obtidas pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e difração de raios-X. Para as análises de infravermelho usou-se o espectrômetro Perkin-Elmer BX, no modo transmissão. As amostras foram misturadas em KBr para o preparo de pastilhas compactadas. A argila foi usada após a secagem descrita acima. O compósito foi lavado exaustivamente com água destilada para a remoção do excesso de líquido iônico, permitindo avaliar a compatibilidade entre os dois materiais. Para comparação entre os sistemas o LI1 foi avaliado por infravermelho, nas mesmas condições de medida, porém usando um porta-amostra adequado para líquidos. Todos os espectros foram adquiridos com 64 varreduras e resolução de 4cm⁻¹. A difração de raios-X foi conduzida em um difratômetro Rigaku, com tubo de cobre e velocidade de varredura de 4°.min⁻¹.

2.6. Espectroscopia de impedância – eletrólito compósito

O eletrólito compósito foi avaliado por espectroscopia de impedância (EI) com o analisador de frequências AUTOLAB PGSTAT 302N ECOCHEMIE e o auxílio de uma estufa para o aquecimento regular da amostra. A faixa de temperatura estudada foi entre 25°C e 200°C. O eletrólito compósito foi depositado em um coletor de corrente de aço inox com uma espátula e posteriormente a amostra foi fechada entre dois coletores de corrente metálicos iguais. A faixa de frequência usada foi a mesma da estudada para os líquidos iônicos puros, entre 0,5MHz e 0,1Hz, sob 0V e amplitude de perturbação de 10mV.

2.7. Espectroscopia de impedância - capacitores

As medidas de EI foram feitas nos analisadores de frequências AUTOLAB PGSTAT 30 ECOCHEMIE e AUTOLAB PGSTAT 302N ECOCHEMIE, usando a faixa de frequência entre 1MHz e 0,1Hz, sob 0V e amplitude de perturbação de 10mV. Para os

capacitores usando líquido iônico suportado em papel de filtro as temperaturas de análise foram 25°C e 100°C. O capacitor com eletrólito compósito foi avaliado em 25°C, 120°C e 200°C.

2.8. Voltametria cíclica - capacitores

As medidas de voltametria cíclica (VC) foram conduzidas nos equipamentos AUTOLAB PGSTAT 30 ECOCHEMIE e AUTOLAB PGSTAT 302N ECOCHEMIE. Nas medidas de CV foram usadas diversas faixas de potencial, variando entre 1V e 5V. As velocidades de varredura foram 60mV/s e 100mV/s. Para os capacitores usando líquido iônico suportado em papel de filtro as temperaturas de análise foram 25°C e 100°C. O capacitor com eletrólito compósito foi avaliado em 25°C, 120°C e 200°C.

2.9. Ciclos galvanostáticos de carga/descarga

A ciclagem galvanostática do capacitor usando líquido iônico suportado em papel de filtro foi realizada no AUTOLAB PGSTAT 30 ECOCHEMIE e aplicou-se uma densidade de corrente de $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, a voltagem foi limitada entre 0 e 2V. Esta caracterização foi realizada a 60°C e 2000 ciclos foram medidos.

O capacitor eletroquímico usando eletrólito compósito foi avaliado em relação do seu ciclo de vida através de milhares de ciclos de carga e descarga. O equipamento usado para tal análise foi o ARBIN INSTRUMENT BT-2000. Diferentes voltagens e temperaturas de trabalho foram testadas e para cada uma delas 10000 ciclos de carga e descarga foram coletados.

Capítulo 3

Eletrólitos

ELETRÓLITOS

1. LÍQUIDOS IÔNICOS

A caracterização dos líquidos iônicos (LI) envolveu medidas de análise térmica, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância. Neste capítulo serão discutidas as principais propriedades das classes de líquidos iônicos selecionadas para este trabalho, visando identificar dentre as amostras as que apresentam maior potencial para o emprego como eletrólito em capacitores eletroquímicos.

Quatro amostras comerciais, adquiridas da empresa Iolitec, foram estudadas. Todas as amostras apresentam o ânion comum, o bis(trifluorometilsulfonil)imida ou TFSI. A escolha deste ânion é justificada por estudos preliminares, feitos pelo nosso grupo, no que diz respeito às suas características quando empregado em eletrólitos poliméricos [37]. Os cátions dos líquidos iônicos foram escolhidos com o objetivo de investigar uma ampla variedade de classes dos líquidos iônicos comerciais [107], sendo elas: imidazólios, fosfônios, pirrolidínios e amônios. As estruturas químicas destes líquidos iônicos e as abreviaturas usadas para cada um deles foram mostradas no Capítulo 2, Materiais e Métodos.

Análise Térmica

O estudo de análise térmica para esta classe de materiais é relevante para verificar a alta estabilidade térmica dos LI, independente do cátion utilizado, descrita na literatura [107-109] e analisar os fenômenos térmicos presentes em cada amostra, como, por exemplo, fusão, solidificação, transição vítrea e cristalização.

A análise por termogravimetria (TG) para as amostras de líquidos iônicos em atmosfera de Nitrogênio é mostrada na Figura 16, onde é possível observar que todas as amostras apresentam alta estabilidade térmica, até 300°C. A decomposição térmica dos LI é fortemente dependente da estrutura do cátion e do ânion [108,109], mas na série estudada apenas o efeito da estrutura do cátion irá refletir nas diferenças de decomposição, visto que o ânion é comum aos quatro líquidos iônicos.

A decomposição dos líquidos iônicos usualmente é resultado do ataque nucleofílico do ânion, ou espécies derivadas deste, ao cátion [110]. Tem-se, portanto, como regra geral que os líquidos iônicos mais estáveis termicamente apresentam ânions

com baixa nucleofilicidade, como é o caso do ânion escolhido neste trabalho, o bis(trifluorometilsulfonyl)imida ou TFSI.

O perfil de decomposição de todas as amostras foi semelhante, com a perda de massa em apenas uma etapa, bem definida, havendo diferenças no início da temperatura atribuída à decomposição. Observa-se, pela derivada da TG, que a temperatura onde a velocidade de decomposição atinge um máximo varia em cada amostra. Esta temperatura é maior para os cátions cíclicos (imidazólio e pirrolidínio, respectivamente) seguida pelos cátions fosfônio e amônio. A temperatura limite de estabilidade térmica segue o mesmo comportamento observado previamente, entre os cátions imidazólio e amônio, por Ngo e colaboradores [111]. Outra característica importante de todas as amostras é que elas não apresentam porcentagem significativa de água, fator relevante para a estabilidade eletroquímica, discutida posteriormente, e conseqüentemente para aplicações em capacitores eletroquímicos. Os dados da degradação térmica dos líquidos iônicos são apresentados na Tabela 1.

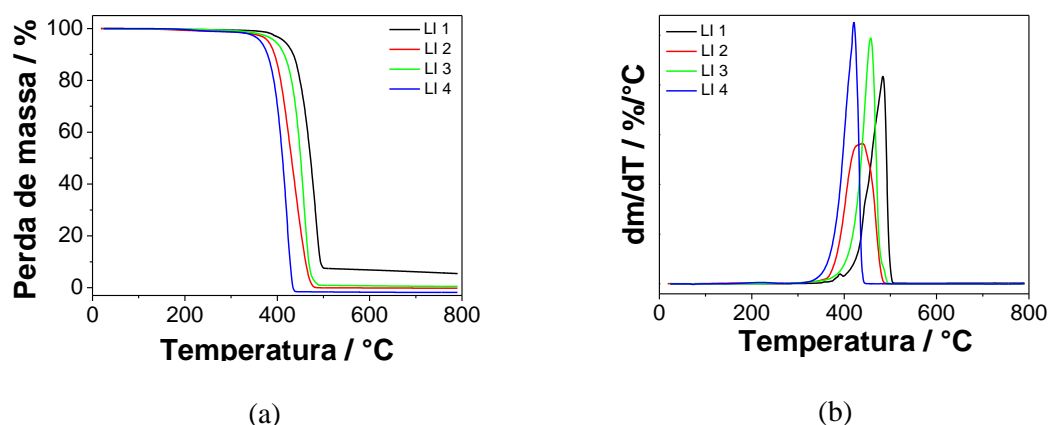


Figura 16: (a) Curvas de TG e (b) DTG para as amostras de líquidos iônicos. As medidas foram feitas em atmosfera de Nitrogênio, com razão de aquecimento de 10°C/min.

Tabela 1: Dados de degradação térmica dos diferentes líquidos iônicos, obtidos das curvas de TG e DTG.

Amostra	Limite de estabilidade térmica (°C) *	T _{max} (°C) **
LI 1 [BuMe ₂ Im]	355	484
LI 2 [He ₃ TdP]	321	439
LI 3 [BuMePi]	333	457
LI 4 [MeOc ₃ N]	307	421

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

A decomposição dos líquidos iônicos é tema de discussão em diversos trabalhos na literatura [112,113]. Recentemente Chen e colaboradores [110] avaliaram os possíveis mecanismos de decomposição para um líquido iônico com cátion imidazólio e o ânion TFSI, utilizando técnicas de termogravimetria, espectroscopia de massas e ressonância magnética nuclear. Os autores concluíram que primeiramente o ânion TFSI sofre decomposição para a formação de espécies mais nucleofílicas, como o NH_2 e F . Estas espécies posteriormente atacam o cátion por mecanismos de eliminação de Hoffman, substituição nucleofílica unimolecular (SN_1) e substituição nucleofílica bimolecular (SN_2). O produto mais abundante na degradação deste líquido iônico foi o SO_2 .

A Figura 17 mostra as curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para os diferentes líquidos iônicos. Todas as amostras foram aquecidas até 150°C , resfriadas até -150°C e novamente aquecidas até 150°C . As etapas de resfriamento não mostraram nenhum evento diferente dos apresentados no aquecimento, exceto para a amostra LI2 em que um fenômeno de cristalização é observado, motivo pelo qual apenas a última etapa de aquecimento foi analisada na Figura 17.

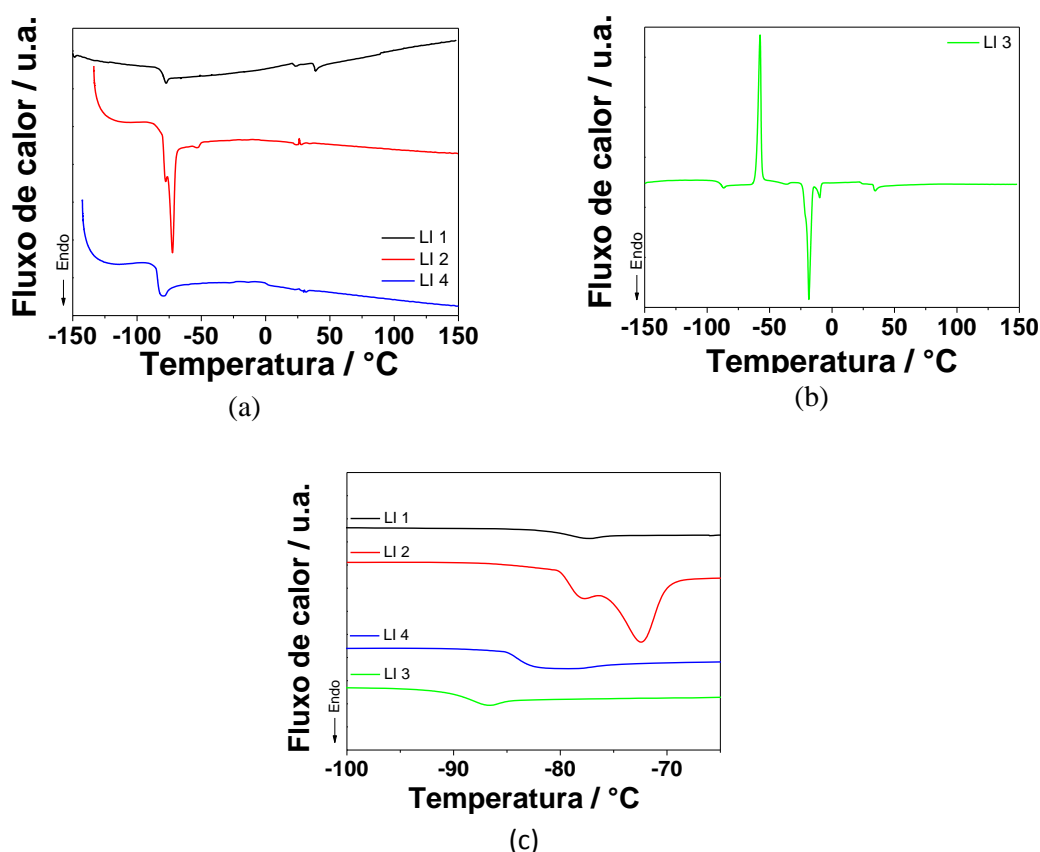


Figura 17: Curvas de DSC, do segundo aquecimento entre -150°C e 150°C , para os diferentes LI: faixa completa de temperatura estudada para os líquidos iônicos (a) 1, 2 e 4 e (b) 3. (c) ampliação da faixa entre -100°C e -65°C para todos os líquidos iônicos.

O LI 1 apresentou apenas uma transição vítrea (T_g) em -79°C , melhor visualizada na Figura 17(c). Este valor é próximo à transição vítrea descrita na literatura [111] para um líquido iônico semelhante ao estudado, diferenciando-se do descrito neste trabalho apenas pela adição de mais um grupo metila ao anel do cátion imidazólio. Os autores observaram uma transição vítrea de -82°C , ou seja, na mesma faixa de temperatura, fator esperado para amostras quimicamente semelhantes.

Na amostra LI 2 foram observados dois eventos sucessivos, transição vítrea e fusão, em -76 e -72°C , respectivamente, com ligeira sobreposição entre eles. Ferreira e colaboradores [114] reportaram o estudo de diferentes líquidos iônicos com cátions do tipo fosfônio e observaram a fusão do líquido iônico equivalente ao LI 2 em $-72,2^{\circ}\text{C}$, em concordância com os resultados mostrados na Figura 17.

O terceiro líquido iônico estudado (LI 3) apresentou uma série e eventos térmicos consecutivos. O primeiro deles, em -88°C , relativo a uma transição vítrea, seguido por

um pico exotérmico intenso, em -58°C , referente a uma cristalização sob aquecimento que ocorre entre a transição vítrea e a fusão. O último evento observado nesta faixa de medida é a fusão evidenciada por dois picos endotérmicos (-18 e -12°C), sugerindo que a cristalização ocorreu semelhante a uma mistura de polimorfos [48,109], propriedade muito comum em cátions do tipo pirrolidínio. McFarlane e colaboradores [48] estudaram este mesmo líquido iônico e as propriedades térmicas encontradas pelos autores foram muito próximas às descritas neste trabalho.

Uma transição vítrea em -84°C foi visualizada para o LI 4, esta encontra-se acoplada com um pequeno evento de fusão em -80°C . O resultado obtido está na faixa de temperatura reportada na literatura para líquidos iônicos semelhantes ao estudado [48], onde existem pequenas alterações no número de carbonos presentes nas ramificações do cátion amônio. Os resultados de DSC para todas as amostras são sumarizados na Tabela 2.

Tabela 2: Dados de DSC dos diferentes líquidos iônicos, obtidos através da etapa de aquecimento entre -150 e 150°C .

Amostra	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_f (J/g)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_c (J/g)
LI 1 [BuMe ₂ Im]	-79	-	-	-	-
LI 2 [He ₃ TdP]	-76	-72	9	-	-
LI 3 [BuMePi]	-88	-18/-12	23/2	-58	25
LI 4 [MeOc ₃ N]	-84	-80	2	-	-

T_g = temperatura de transição vítrea, T_f = temperatura de fusão e T_c = temperatura de cristalização.

Voltametria Cíclica

O estudo através de voltametria cíclica tem por objetivo, nesta seção do trabalho, identificar a faixa de potencial em que cada líquido iônico é estável eletroquimicamente, ou seja, onde processos de oxidação ou redução não são significativos. O fato dos líquidos iônicos apresentarem ampla faixa de estabilidade eletroquímica, atingindo valores entre 4 e 6V, é conhecido na literatura [22], o que faz destes materiais uma classe com grandes perspectivas de aplicação no desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia mais seguros e estáveis. A natureza do cátion e do ânion pode influenciar o desempenho eletroquímico dos líquidos iônicos, porém um fator muito relevante para a obtenção de amplas janelas de estabilidade eletroquímica é a quantidade de água presente na amostra, discutida por O'Mahony e colaboradores [47]. O aumento da quantidade de

água presente nas amostras de LI reduz de forma significativa a estabilidade eletroquímica, prejudicando o desempenho dos dispositivos.

Os voltamogramas para as quatro amostras de líquidos iônicos são mostrados na Figura 18, as medidas foram feitas com o auxílio de um fio de prata usado como pseudo referência e velocidade de varredura de 50 mV/s. Para cada faixa de potencial estudada foram obtidos 10 ciclos sendo apenas o último mostrado na figura abaixo. As setas indicam o potencial limite catódico e anódico de cada líquido iônico, sendo que estes valores foram medidos quando a corrente atingiu 0,1 mA. Este valor foi escolhido por ser próximo à indicação visual do aumento pronunciado de corrente passando pela célula de medida, um indício do início de reações de oxidação e redução.

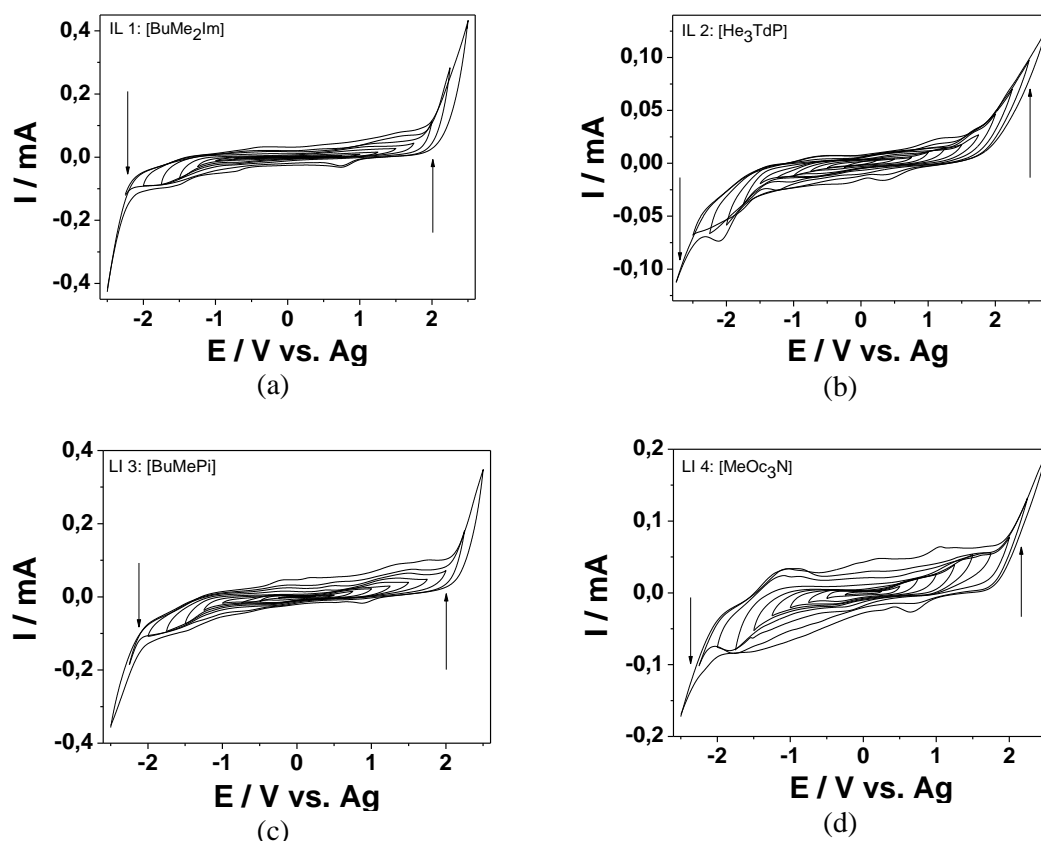


Figura 18: Curvas de voltametria cíclica, a 50 mV/s, em diferentes faixas de potencial, com referência a um fio de prata, para os líquidos iônicos (a) LI1: BuMe₂Im, (b) LI2: He₃TdP, (c) LI3: BuMePi e (d) LI4: MeOc₃N. As setas indicam os limites de potencial para cada amostra.

Observa-se pelas curvas de voltametria que todas as amostras apresentam estabilidade eletroquímica acima de 4V, valor esperado em comparação com outros

líquidos iônicos já reportados na literatura [107,115]. A Tabela 3 sumariza os potenciais limites para cada líquido iônico.

Tabela 3: Valores de potencial limite anódico e catódico e potencial de estabilidade eletroquímica total da célula, para os diferentes líquidos iônicos.

Amostra	E (catódico) / V	E (anódico) / V	E (total) / V
LI 1 [BuMe ₂ Im]	-2,2	+2,0	4,2
LI 2 [He ₃ TdP]	-2,7	+2,5	5,2
LI 3 [BuMePi]	-2,1	+2,0	4,1
LI 4 [MeOc ₃ N]	-2,3	+2,1	4,4 ^(*)

(*) Fenômenos de oxidação/redução foram visualizados antes deste valor para ciclos em janelas de potencial maiores.

A Figura 18 nos permite avaliar também que dentre as amostras estudadas, o LI 1 e o LI 3 mostraram além de uma boa estabilidade eletroquímica um valor de corrente fluindo pelo sistema um pouco maior que as demais amostras, indicando que estas amostras possivelmente apresentarão uma condutividade iônica superior. Tal propriedade é bastante relevante para aplicações destes LI como eletrólitos em dispositivos eletroquímicos. Este indício de melhores valores de condutividade iônica será investigado através de medidas de espectroscopia de impedância, como discutido a seguir.

Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância descreve o comportamento eletroquímico de uma amostra quando esta é submetida a um sinal elétrico alternado, em uma ampla faixa de frequência. A diferença de fase entre o sinal alternado antes e após a interação com a amostra é usada para avaliar as características desta amostra, como por exemplo, a existência de comportamentos que podem ser interpretados como resistências e polarizações.

As medidas de espectroscopia de impedância mostraram um comportamento similar para as quatro amostras e típico de eletrólitos. Na faixa de frequência estudada observou-se um comportamento linear onde a inclinação se mostrou sensível a variações de temperatura e da amostra em estudo. A Figura 19 exemplifica este comportamento, representado pela amostra de LI 3 (BuMePi), em função da temperatura.

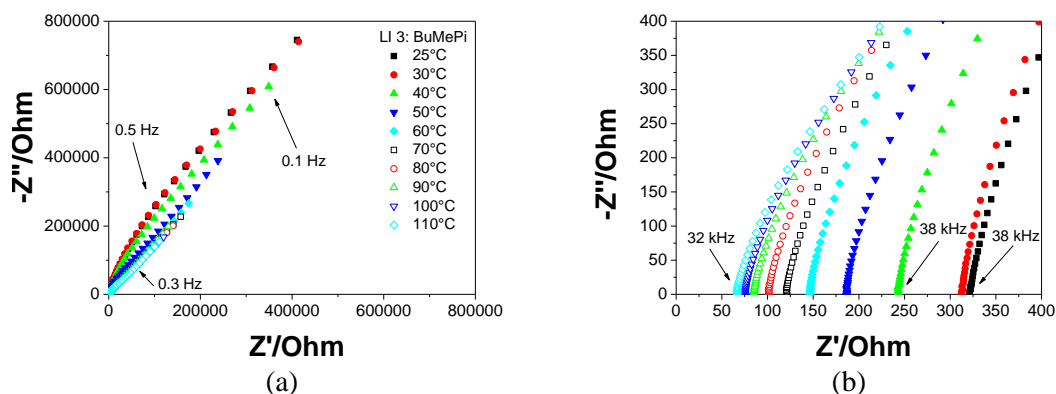


Figura 19: Diagramas de Nyquist para o líquido iônico 3 na faixa de temperatura entre 25°C e 110°C, (a) região de baixa frequência e (b) região de alta frequência.

Pode-se observar na Figura 19(b) que na faixa de altas frequências ocorre a interseção com o eixo das abscissas e este comportamento é associado a uma resistência (R) à migração dos íons componentes do líquido iônico entre os contatos metálicos quando um sinal alternado é aplicado na amostra. A inclinação do comportamento linear é visualizada com maior facilidade na região de baixas frequências, Figura 19(a), esta é associada à polarização existente entre os eletrodos coletores de corrente e a amostra. A variação da temperatura influencia tanto a migração dos portadores de carga quanto a polarização. Esta dependência é evidenciada pela diferença entre as posições em que ocorre a interseção com o eixo das abscissas e pela diferença na inclinação do comportamento linear em cada temperatura.

Os valores de resistência (R) para cada temperatura foram utilizados no cálculo da condutividade, como é descrito na equação abaixo.

$$\sigma = \frac{l}{A} \cdot \frac{1}{R}$$

Onde: σ = condutividade ($S \cdot cm^{-1}$), l = espessura da amostra (cm), A = área da amostra (cm^2), R = resistência (ohm).

Com os valores de condutividade nas diversas temperaturas estudadas, construiu-se o diagrama de Arrhenius para as quatro amostras, como mostrado abaixo. Observa-se por este diagrama que a condutividade das quatro amostras aumenta com a elevação da temperatura na faixa estudada, entre 25 °C e 110°C, de forma quase linear.

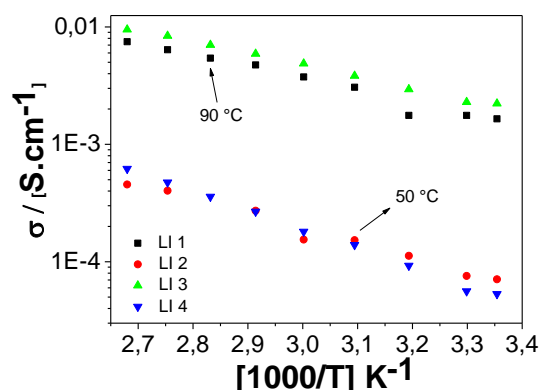


Figura 20: Diagrama de Arrhenius para os líquidos iônicos.

O desvio de comportamento linear da condutividade dos líquidos iônicos em função da temperatura, principalmente em temperaturas mais baixas, é descrito pela relação empírica de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) [116,117], que entre outras explicações, usa a teoria do volume livre para interpretar comportamentos da viscosidade de líquidos em uma faixa de temperaturas. A teoria define o volume livre de um fluido como a distância que existe entre as espécies componentes deste fluido. Esta distância é um reflexo das interações intermoleculares presentes, sendo que é maior para interações mais fracas. Nos líquidos iônicos a teoria do volume livre torna-se relevante principalmente em temperaturas mais baixas [116], em que a viscosidade destas amostras tendem a reduzir e dependendo da composição do sistema pares iônicos e agregados podem ser formados, alterando a condutividade do meio. Neste trabalho ajustes matemáticos nos valores de condutividade em função da temperatura não foram feitos com o uso da relação VTF, uma vez que a menor temperatura de trabalho foi a temperatura ambiente, muito acima dos valores de transição vítrea destes líquidos iônicos. O ajuste das curvas mostradas na Figura 20, usando a equação de Arrhenius, é discutido abaixo.

Os líquidos iônicos 1 e 3, que apresentam cátions cíclicos, mostraram valores de condutividade uma ordem de grandeza maior que os líquidos iônicos 2 e 4, onde os cátions não são cíclicos. Esta diferença nos valores de condutividade foi reportada anteriormente na literatura [48,107] mostrando que normalmente cátions que apresentam estruturas cíclicas atingem maiores valores de condutividade podendo chegar a 10 mS.cm^{-1} [7]. Este resultado corrobora com o previsto pelas medidas de voltametria cíclica.

O trabalho de Widegren e colaboradores [118] discute a influência de quantidades de água e da planaridade dos anéis, presentes nos cátions do tipo imidazólio e pirrolidínio, na condutividade dos líquidos iônicos. A presença de água nas amostras de líquidos iônicos aumenta os valores de condutividade devido a uma redução na viscosidade das amostras, este aumento é mais pronunciado para LI muito viscosos. No entanto, deve-se lembrar de que a adição de água acarreta na diminuição da estabilidade eletroquímica comprometendo as propriedades particulares dos LI. O outro tópico discutido é a planaridade do anel, pois esta contribui para o aumento dos valores de condutividade. Comparando os cátions imidazólio e pirrolidínio é esperado que o primeiro tipo de cátion apresente condutividades maiores que o segundo, porém à medida que mais grupos são inseridos no anel ocorre a perda de planaridade e comportamentos diferentes podem ser observados. Os valores de condutividade dos quatro LI estudados são mostrados na Tabela 4 para as temperaturas de 25, 60 e 100°C.

Tabela 4: Valores de condutividade para os quatro líquidos iônicos, nas temperaturas de 25, 60 e 100°C.

Temperatura (°C)	Condutividade (mS.cm ⁻¹)			
	LI 1 [BuMe ₂ Im]	LI 2 [He ₃ TdP]	LI 3 [BuMePi]	LI 4 [MeOc ₃ N]
25	1,2	0,07	2,2	0,05
60	2,5	0,1	4,9	0,2
100	4,1	0,5	9,5	0,6

Através do diagrama de Arrhenius, Figura 20, é possível observar que o logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura apresenta um comportamento linear para as quatro amostras de líquidos iônicos estudadas neste trabalho. Este comportamento linear torna possível o ajuste destes dados experimentais com a equação de Arrhenius [119,120], viabilizando o cálculo da energia de ativação para que a condução iônica seja possível. A equação de Arrhenius é mostrada abaixo, onde σ é a condutividade, A é uma constante que depende entre outras coisas da área de contato, E_a é a energia de ativação, R corresponde à constante dos gases e T à temperatura.

$$\ln \sigma = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

A energia de ativação para cada líquido iônico foi obtida pela regressão linear dos dados experimentais de condutividade em função da temperatura, seus valores encontram-se sumarizados na Tabela 5. Observa-se que a energia de ativação é

inversamente proporcional à condutividade, ou seja, os líquidos iônicos com cátions cíclicos necessitam de uma energia menor que os cátions não cíclicos para que ocorra a condução iônica. Green e colaboradores [121] mostraram em seu estudo a variação da energia de ativação para a condutividade e também a viscosidade de diversos líquidos iônicos baseados em cátions fosfônio, enfatizando a influência da escolha dos íons para a obtenção das propriedades desejadas dos líquidos iônicos.

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

Amostra	E_a (kJ/mol)
LI 1	19,5
LI 2	23,9
LI 3	18,5
LI 4	30,9

Os resultados apresentados neste capítulo evidenciaram que os líquidos iônicos 1 e 3, com cátions cíclicos, são os mais indicados para o uso como eletrólito em capacitores eletroquímicos. Para a continuidade deste trabalho, o líquido iônico 1 foi escolhido. Esta escolha foi baseada principalmente nos valores de condutividade, que foram mais elevados para os líquidos iônicos cíclicos (1 e 3) e no fato que o líquido iônico 1 apresenta apenas um evento térmico, a transição vítrea em -82°C , sendo portanto pouco influenciado, quanto às suas propriedades térmicas, em uma ampla faixa de temperatura.

2. ELETRÓLITOS COMPÓSITOS

O estudo de diferentes classes de líquidos iônicos, detalhado na seção anterior deste capítulo, permitiu a identificação de classes mais adequadas para sua aplicação como eletrólito em capacitores eletroquímicos e a escolha do LI 1 para a continuidade deste trabalho.

A fim de permitir a elaboração de um eletrólito estável em altas temperaturas o líquido iônico (LI 1) foi incorporado em uma matriz inorgânica sólida, uma argila mineral do tipo montmorilonita (MMT). A escolha pelo desenvolvimento de um compósito argila:LI é motivada pelas boas propriedades térmicas das argilas, com ausência de fenômenos de degradação até temperaturas próximas a 600°C .

Este capítulo tem o objetivo de apresentar a caracterização da argila empregada na produção do eletrólito compósito, juntamente com o eletrólito compósito argila:LI. As caracterizações serão apresentadas em paralelo, permitindo a comparação entre os

materiais de forma mais clara. Diferentes proporções de massa entre argila e líquido iônico foram testadas, sendo que os melhores resultados foram obtidos para o sistema que utiliza a proporção de massa 1:1 e será apresentado neste trabalho. Dentre as diferentes proporções testadas esta apresentou melhor desempenho nas propriedades eletroquímicas, além de características mecânicas favoráveis para a produção e manipulação do eletrólito. O aumento na proporção de argila, em relação a 1:1 em massa, é responsável pela obtenção de um eletrólito heterogêneo e quebradiço, enquanto o aumento na proporção de líquido iônico não atinge o objetivo de produzir um eletrólito sólido, não justificando, portanto, a adição de argila na composição. As quantidades de massa adequadas dos dois materiais foram maceradas com um pistilo até a obtenção de um compósito homogêneo.

A caracterização da argila e do eletrólito compósito foi feita por medidas de análise térmica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do infravermelho e difração de raios-X. Tais técnicas de caracterização permitem confirmar a classe a qual esta argila pertence como descrita pelo fabricante e conhecer suas propriedades relevantes para a aplicação das mesmas no desenvolvimento de eletrólitos compósitos para o uso em capacitores eletroquímicos. As mesmas análises, realizadas para o eletrólito compósito, permitem a comparação entre os dois sistemas, identificando a maneira como a argila pode influenciar nas características do líquido iônico e discutindo a viabilidade do uso deste compósito como eletrólito. Além destas análises em comum, o compósito foi avaliado também por espectroscopia de impedância, permitindo a determinação da condutividade deste material em diferentes temperaturas, característica muito relevante para a aplicação proposta.

Microscopia Eletrônica de Varredura – Argila MMT

A argila estudada neste trabalho pertence ao grupo das montmorilonitas, este tipo de material argiloso usualmente apresenta suas partículas e agregados na forma de plaquetas [54]. Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram feitas neste material para avaliar sua morfologia.

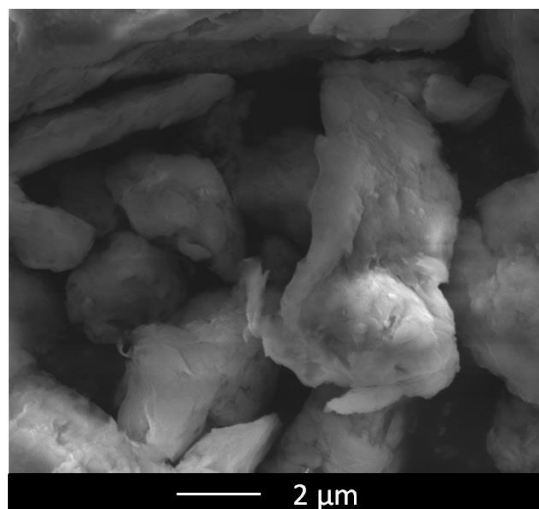


Figura 21: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da argila. A imagem mostra a estrutura de plaquetas do material.

Na Figura 21 é possível observar que a argila se organiza em estruturas de plaquetas, estas se sobrepõem formando um material com porosidade oriunda tanto dos espaçamentos intercamadas quanto de poros maiores entre os diversos aglomerados de partículas de argila. A porosidade das plaquetas individuais mostra-se interessante para a aplicação em compósitos eletrólitos, visto que a aparência de camadas esfoliadas é visualizada na micrografia.

Tratamentos térmicos do eletrólito compósito

O eletrólito compósito foi previamente avaliado quanto às suas propriedades macroscópicas, fotografias do eletrólito após este ser submetido a diferentes tratamentos térmicos foram tiradas e são mostradas na Figura 22. A Figura 22(a) corresponde ao eletrólito aplicado em um coletor de corrente de aço inox logo após o seu preparo. Este foi aquecido até 100°C e permaneceu nesta temperatura por uma hora, após este tratamento obteve-se a figura 22(b). Dois outros tratamentos térmicos foram feitos nesta amostra, em temperaturas de 200°C e 300°C. A amostra foi mantida em cada valor de temperatura por uma hora e os resultados visuais destes tratamentos são mostrados nas figuras 22(c) e 22(d). Nenhuma diferença visual foi observada nas temperaturas de 100°C e 200°C, indicando que tais temperaturas são adequadas para a faixa de trabalho de dispositivos eletroquímicos. Após uma hora em 300°C observa-se a mudança de cor do eletrólito, tal característica pode ser devido a um início de degradação do material compósito. Apesar de a caracterização inicial macroscópica apresentar indícios da faixa

de temperatura útil de trabalho, a análise térmica detalhada do compósito é mostrada a seguir, para resultados mais detalhados.

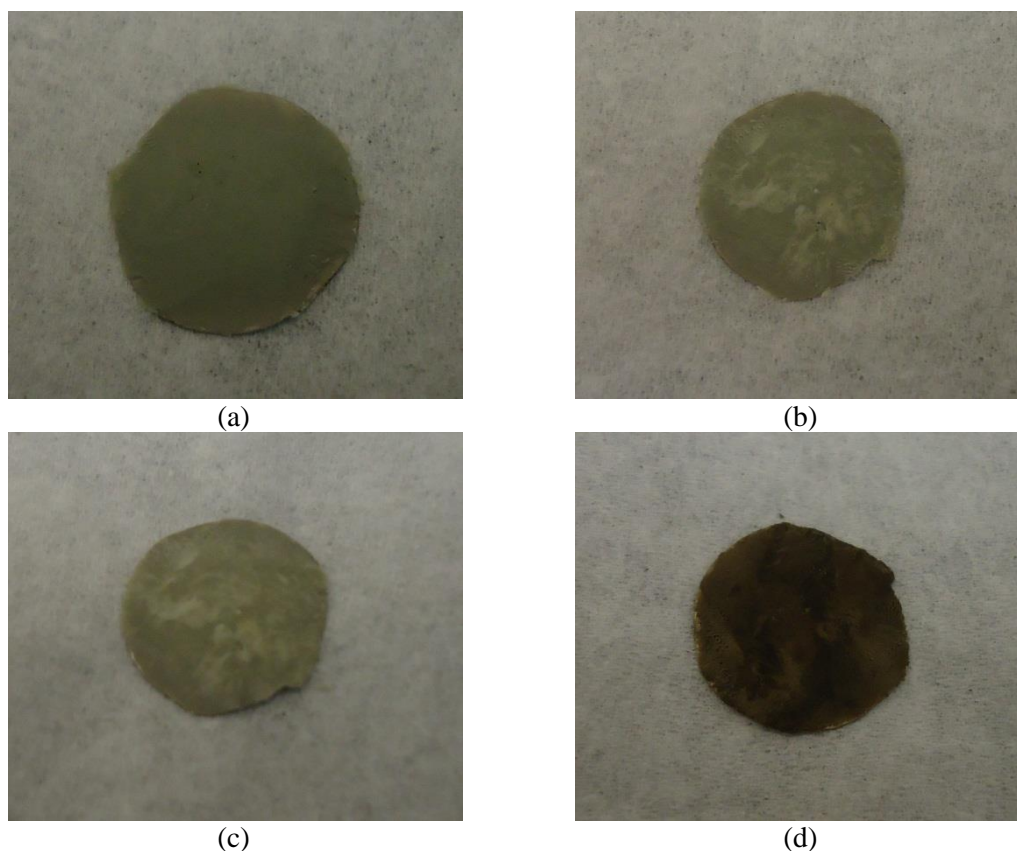


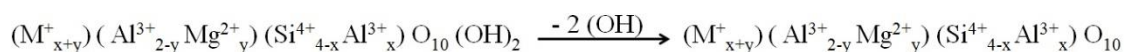
Figura 22: Fotografias do eletrólito compósito (argila:LI) após tratamento térmico durante uma hora em diferentes temperaturas. (a) temperatura ambiente, (b) 100°C, (c) 200°C e (d) 300°C.

Análise Térmica

Os materiais argilosos são estudados no meio científico desde meados dos anos 1930 [54], entre as suas propriedades específicas de interesse destaca-se a alta estabilidade térmica [122,123] que faz deste material atrativo para o uso em dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia. A alta estabilidade térmica dos líquidos iônicos foi discutida e caracterizada na primeira seção deste capítulo e a avaliação do comportamento térmico do eletrólito compósito entre argila e líquido iônico será apresentada a seguir.

A análise termogravimétrica (TG) para a argila e o eletrólito compósito, em atmosfera de ar sintético, é apresentada na Figura 23. A curva TG do líquido iônico puro também é mostrada para a comparação entres os diferentes materiais. Pode-se observar que a argila (MMT) apresenta duas perdas de massa na região de estudo: a velocidade de decomposição máxima da primeira etapa de degradação ocorre na temperatura de 66°C,

para a segunda etapa de degradação este valor é de 600°C. As perdas de massa da argila são referentes à perda de água de hidratação e desidroxilação, respectivamente [56,58]. A reação de desidroxilação é a perda de grupos OH, levando a formação de óxidos de alumínio, magnésio e silício, como mostrado abaixo.



Na temperatura final da análise, 900°C, a amostra de argila apresenta uma massa de 88% em relação à sua massa inicial. Como discutido na seção anterior, o líquido iônico com cátion imidazólio e ânion TFSI, nomeado neste trabalho como LI 1, apresenta elevada estabilidade térmica (Figura 23). A degradação térmica deste material ocorre em apenas uma etapa, bem definida, com velocidade de degradação máxima em 454°C. Observa-se ainda que mesmo em atmosfera de ar sintético o líquido iônico é estável até temperaturas próximas a 350°C. O eletrólito compósito argila:LI foi preparado com a proporção 1:1, em massa, de cada um de seus componentes, este apresenta degradação térmica em apenas uma etapa que é bem definida pela DTG e com um comportamento semelhante aos seus componentes isolados. O compósito conseguiu manter a elevada estabilidade térmica dos seus componentes isolados, nenhuma degradação é observada em temperaturas inferiores a 350°C. Além disso, houve pouca variação na temperatura em que a degradação ocorre em maior velocidade, esta tem o valor de 454°C para o líquido iônico puro e reduziu para 431°C no material compósito. A perda de massa principal corresponde a 54% da massa total do compósito, indicando que o líquido iônico, juntamente com alguma quantidade de moléculas de água é perdido nesta etapa. Posteriormente, uma perda de 4% em massa é observada para o compósito, referente ao fenômeno de desidroxilação dos materiais argilosos, esta perda não é definida na DTG, devido à faixa de temperatura de sua ocorrência ser muito alargada.

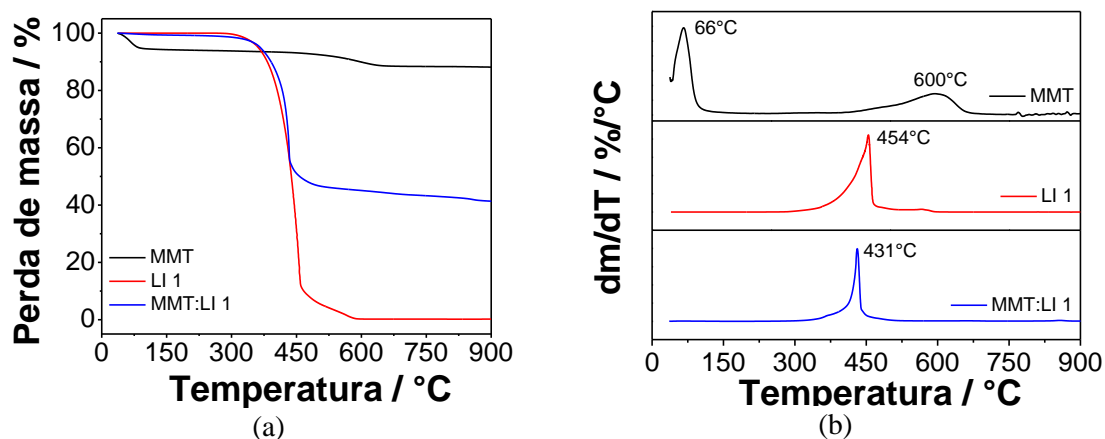


Figura 23: (a) Curvas de termogravimetria (TG) e (b) derivada da TG para as amostras de argila, líquido iônico e eletrólito compósito. As medidas foram feitas sob atmosfera de ar sintético, com razão de aquecimento de 10°C/min.

Microscopia Eletrônica de Varredura – Eletrólito compósito

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada no estudo do eletrólito compósito com o objetivo de observar as mudanças morfológicas que a argila sofreu com a adição de igual quantidade em massa de líquido iônico em sua composição.

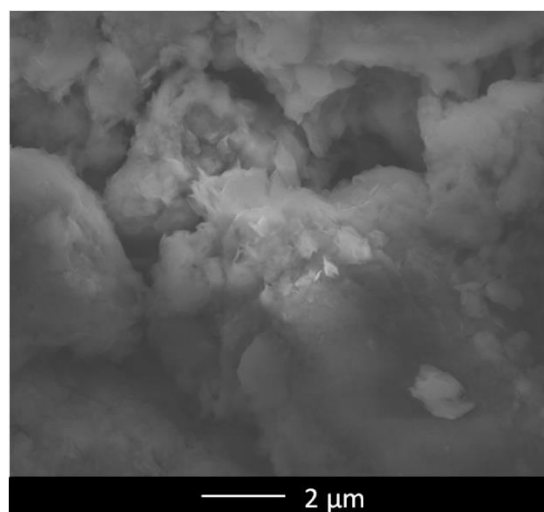


Figura 24: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do eletrólito compósito. A comparação entre as Figuras 21 e 24 indica que não houve mudanças morfológicas significativas, mesmo após o preparo do eletrólito.

A Figura 21 evidencia que ao adicionar uma quantidade equivalente em massa de líquido iônico no material argiloso observam-se indícios de inchamento da estrutura, Figura 24. Devido à sua morfologia, diversas classes de argilas apresentam um fenômeno de inchamento e esfoliação quando se encontram na presença de água ou outros solventes

[124]. No caso deste eletrólito compósito, a adição do líquido iônico foi responsável pelo inchamento da argila.

Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia na Região do Infravermelho foi usada para caracterizar as principais vibrações da argila do tipo montmorilonita, do anel imidazólio do líquido iônico e as interações existentes ao se misturar argila e líquido iônico para a obtenção do material compósito.

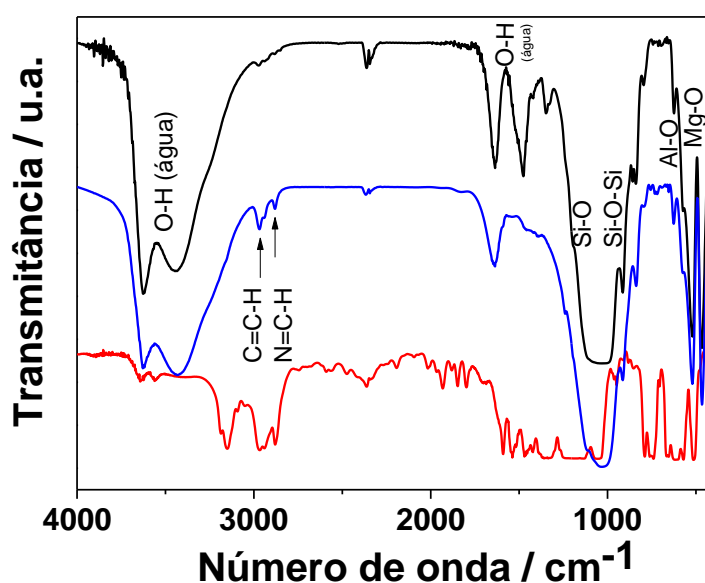


Figura 25: Espectroscopia na Região do Infravermelho para a argila (preto), o líquido iônico (vermelho) e o eletrólito compósito após sucessivas lavagens (azul). As setas indicam picos referentes ao anel imidazólio do líquido iônico, mostrando que este permanece na amostra do compósito mesmo após lavagens com água destilada.

A amostra apresentada nesta análise como material compósito foi preparada da mesma forma como as demais amostras, com o emprego de proporções de massa 1:1 entre os componentes. Porém, o eletrólito compósito foi lavado exaustivamente com água destilada após a produção do compósito, com o objetivo de avaliar se após sucessivas lavagens os íons do líquido iônico ainda permaneceriam em contato com as plaquetas de argila. A Figura 25 mostra a análise de infravermelho para a argila pura, o líquido iônico e o compósito obtido após sucessivas lavagens. Os principais estiramentos dos materiais puros [56,57] são sumarizados na Tabela 6. A região entre 2880 e 3000 cm^{-1} , em que é possível identificar apenas picos do líquido iônico, sem interferência dos estiramentos da

argila, é indicada por setas na Figura 25. A presença destes picos no material compósito mesmo após as lavagens é um indício da boa compatibilidade entre o líquido iônico e a argila, uma vez que parte do líquido iônico encontra-se adsorvido na estrutura da argila. Tal característica é fundamental para a obtenção de materiais compósitos homogêneos e com boas propriedades finais.

Tabela 6: Principais estiramentos para a argila pura e o anel imidazólio do líquido iônico na região do infravermelho.

Amostra			
Argila		Anel Imidazólio do LI	
Nº de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Nº de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3400-3650	O-H (água)	3100-3150	C=C-H N=C-H
1400-1650	O-H (água)	1320-1600	C=C C=N
1120 Formação de ombro	Si-O (plano)		
1044	Si-O		
1033	Si-O-Si		
620	Al-O		
470-530 Formação de bandas largas	Mg-O		
520	Si-O-Al		
468	Si-O-Si		

Difração de raios-X

A difração de raios-X foi utilizada para avaliar se a mistura da argila com líquido iônico para a produção do eletrólito compósito causou alguma mudança estrutural nas camadas de argila, como por exemplo, o aumento do espaçamento entre camadas.

Os materiais argilominerais possuem uma estrutura que se repete indefinidamente no plano basal e encontra-se em camadas no eixo vertical [127], sendo que estas camadas são praticamente paralelas entre si, permitindo que as condições de difração da lei de Bragg sejam atingidas. A lei de Bragg é mostrada na equação 1, em que n é a ordem de reflexão, λ é o comprimento de onda usado na análise, θ é o ângulo de difração e d é a distância interplanar.

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (\text{equação 1})$$

Devido à sua estrutura cristalina, os índices de Miller para os planos cristalográficos das argilas são planos múltiplos do plano (001) e a distância relacionada

a este plano, d_{001} , pode ser determinada através do difratograma de raios-X [125]. Observa-se pelos difratogramas mostrados na Figura 26 que não houve nenhuma alteração significativa na posição e no formato dos picos de difração do eletrólito composto em relação à argila pura. Esta ausência de alterações está relacionada com a manutenção da distância intercamadas da argila, d_{001} , que para a amostra estudada apresenta o valor de 12,6 Å. A manutenção do espaçamento d indica que o líquido iônico, nas condições em que foi processado para o preparo das amostras de eletrólitos não sofreu troca iônica com os cátions responsáveis por estabilizar a carga das camadas de argila. Os íons do líquido iônico possivelmente se adsorveram na superfície da argila, sem que ocorressem trocas iônicas. As trocas iônicas são uma maneira comum de modificar as argilas para aplicações específicas [55,126], porém, neste trabalho a troca iônica não é o objetivo, deseja-se produzir um material eletrólito homogêneo e sólido, em que os íons dos líquidos iônicos podem se mover com relativa facilidade. Para que tal objetivo fosse alcançado condições brandas foram usadas no preparo do eletrólito, os componentes foram macerados em temperatura ambiente até a obtenção de uma pasta homogênea.

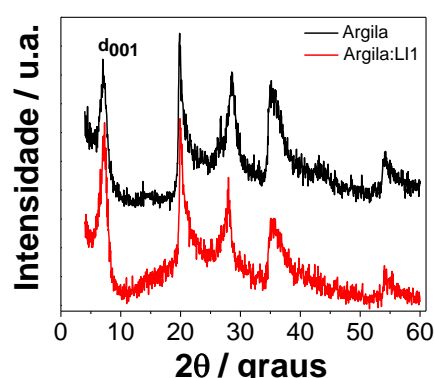


Figura 26: Difração de raios-X para a argila (preto) e o eletrólito composto (vermelho).

Espectroscopia de Impedância

Medidas de espectroscopia de impedância foram usadas para avaliar a condutividade do material composto em função da temperatura, de forma semelhante ao que foi feito para a avaliação dos líquidos iônicos puros, na primeira seção deste capítulo. Os diagramas de Nyquist, usados para a determinação da resistência de migração de carga em cada temperatura, são mostrados na figura abaixo. Por estes diagramas é possível observar que ocorre uma redução na resistência do eletrólito composto com o aumento da temperatura, além disso, em todas as temperaturas analisadas o comportamento da amostra é descrito por uma resistência à migração de carga, seguida por uma região linear.

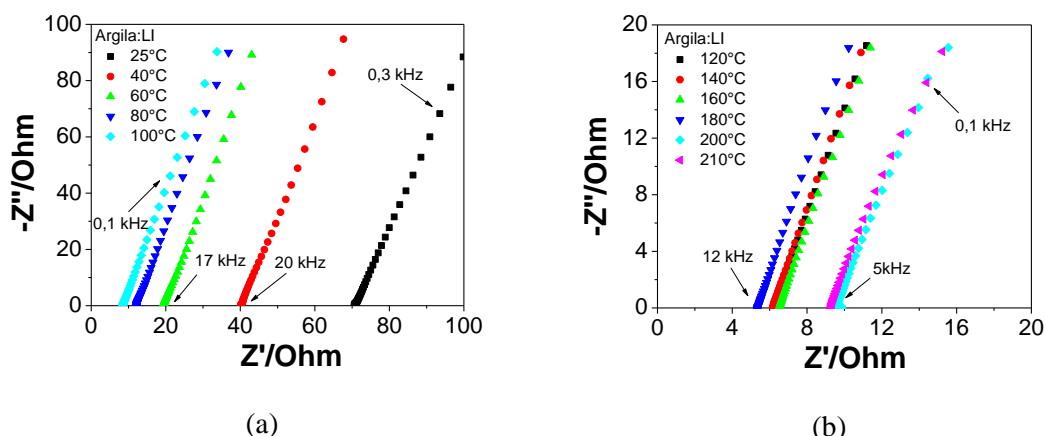


Figura 27: Diagrama de Nyquist, na região de altas frequências, para o eletrólito composto em diferentes temperaturas. (a) entre 25°C e 100°C e (b) entre 120°C e 210°C.

Após a determinação da resistência do eletrólito em cada temperatura de interesse, o diagrama de Arrhenius foi construído para o eletrólito composto, como é mostrado na Figura 28. A condutividade do líquido iônico (LI1) puro também é mostrada na figura, para comparação entre as amostras. Observa-se que o eletrólito composto tem um aumento de condutividade até a temperatura de 180°C, atingindo-se um valor de saturação após esta temperatura. Houve uma pequena redução nos valores de condutividade do eletrólito composto em relação ao líquido iônico puro, tal comportamento é esperado, visto que a argila foi usada para a produção de um eletrólito sólido e, portanto, este apresenta uma resistência de migração iônica maior. Porém, é importante ressaltar que os valores de condutividade deste novo eletrólito ainda são adequados para o emprego em capacitores eletroquímicos sólidos que serão mais seguros devido à estabilização térmica e mecânica [127]. Normalmente eletrólitos sólidos apresentam valores de condutividade entre 10^{-5} e 10^{-3} $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, em temperatura ambiente. O eletrólito composto mostrou condutividade da ordem de 10^{-4} $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ em temperatura ambiente sendo, portanto, adequado para o uso em capacitores.

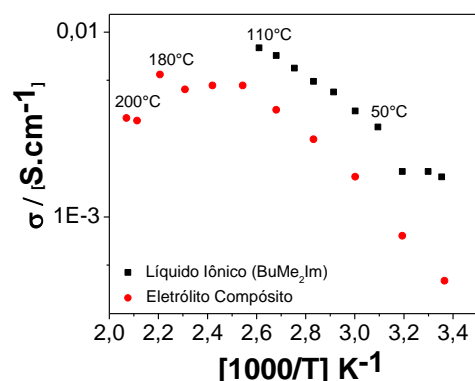


Figura 28: Diagrama de Arrhenius para o líquido iônico puro e para o eletrólito compósito.

No melhor do nosso conhecimento, este tipo de eletrólito argila:líquido iônico ainda não foi estudado para o emprego em dispositivos eletroquímicos, assunto que será demonstrado e discutido no Capítulo 6. Os resultados apresentados no presente capítulo são promissores para o uso deste eletrólito compósito em capacitores eletroquímicos sólidos e com temperaturas elevadas de trabalho.

Capítulo 4

Eletrodos

ELETRODOS

1. MATERIAIS NANOESTRUTURADOS DE CARBONO

Os materiais de carbono usados no preparo de eletrodos neste trabalho foram primeiramente caracterizados através de termogravimetria e microscopia eletrônica de transmissão, com o objetivo de discutir as principais diferenças morfológicas entre estes materiais. Posteriormente será apresentada a avaliação da qualidade dos mesmos materiais de carbono após estes passarem por uma metodologia para o preparo de filmes que serão usados como eletrodos. Neste caso a qualidade destes quanto à homogeneidade e a obtenção de uma morfologia favorável ao uso dos mesmos como eletrodos porosos em capacitores eletroquímicos serão analisadas.

Três classes de materiais carbonosos serão estudadas: nanotubos de carbono de parede dupla (DWNT), nanofolhas de grafeno oxidado (NGO) e nanofolhas de grafeno reduzido (GR). O estudo destas três classes é relevante uma vez que engloba as principais nanoestruturas de carbono usadas recentemente para o preparo de eletrodos em dispositivos eletroquímicos [3,128], possibilitando confrontar as principais vantagens e desvantagens de cada uma delas na aplicação em capacitores.

O uso dos materiais derivados do grafeno, nanofolhas, foi dividido em duas etapas no presente trabalho: a primeira delas utiliza nanomateriais sintetizados pelo estudante de doutorado Hélio Ribeiro, no Laboratório de Materiais Poliméricos Multicomponentes – Brasil, coordenado pela professora Glaura G. Silva, utilizando o método de Hummers modificado. A segunda etapa compreende os nanomateriais sintetizados na Rice University, durante o estágio sanduiche previsto neste trabalho no laboratório coordenado pelo professor P. M. Ajayan. O grafeno oxidado obtido na segunda etapa do trabalho seguiu o método melhorado de Hummers, posteriormente uma redução química com hidrazina foi realizada para a obtenção do grafeno reduzido. Para diferenciar as amostras quanto à sua síntese a seguinte nomenclatura será utilizada:

- nanofolhas de grafeno oxidado: método de Hummers modificado (NGO)
- nanofolhas de grafeno oxidado: método melhorado de Hummers (GO)
- nanofolhas de grafeno reduzido: redução química do GO (GR)

Termogravimetria

A termogravimetria é fundamental para determinar a estabilidade térmica e a pureza de cada classe de material de carbono, estas duas características afetam diretamente o uso destes materiais como eletrodos. A termogravimetria (TG) dos nanotubos de carbono de paredes duplas, funcionalizados com grupos carboxílicos (DWNT-COOH) e grupamentos amina (DWNT-NH₂), em atmosfera de ar sintético é mostrada na Figura 29.

O perfil de perda de massa de uma amostra de nanotubos funcionalizados normalmente é dividido em três etapas: uma pequena perda inicial de água e solventes, seguida da perda relativa às funcionalizações dos tubos e finalmente a degradação dos nanotubos em temperaturas elevadas [129]. Porém, a definição destes eventos nem sempre é nitidamente visualizada e sobreposições de eventos podem ocorrer com frequência, dificultando a interpretação.

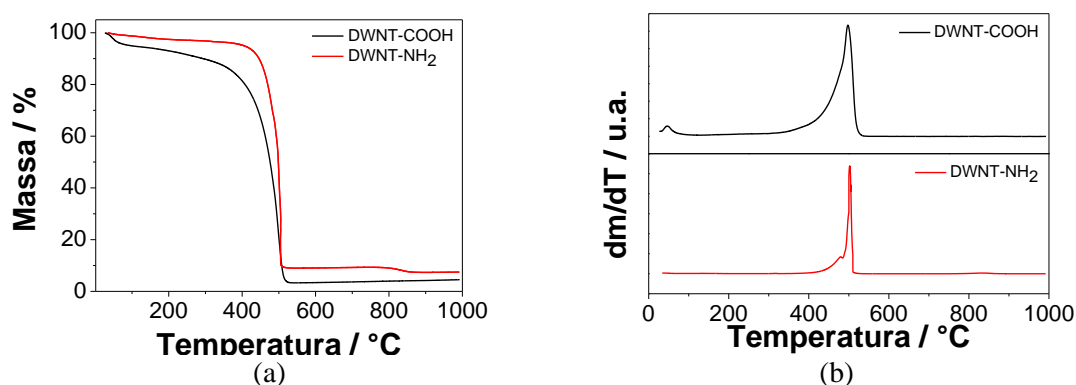


Figura 29: Curvas de TG (à esquerda) e DTG (à direita) para os nanotubos de carbono de paredes duplas com diferentes funcionalizações: grupos carboxílicos (preta) e grupos amina (vermelho). As curvas foram medidas em atmosfera de ar sintético e com razão de aquecimento de 5°C/min.

Nas duas amostras de nanotubos de carbono é possível observar um perfil de perda de massa muito semelhante, com a definição de apenas dois eventos, tanto na TG quanto na derivada da termogravimetria, DTG. O primeiro evento ocorre antes de 100°C e é devido à perda de umidade, já o segundo em torno de 500°C está associado à degradação dos nanotubos. O evento de degradação intermediário a estes dois bem definidos, relativo à presença de grupos funcionais, não é visualizado devido à ampla faixa de temperatura que esta degradação ocorre. Observa-se que a amostra funcionalizada com grupos carboxílicos apresenta uma perda de água/solvente inicial mais pronunciada que a

amostra funcionalizada com grupos amina, evidenciando uma maior hidrofiliçidade dos nanotubos carboxilados. O aumento da hidrofiliçidade é fundamental para a melhoria do contato entre os eletrodos e eletrólitos usualmente empregados no preparo de capacitores eletroquímicos [130,131].

Outra observação relevante, visualizada nas curvas de DTG, é que o pico de degradação dos nanotubos mostra uma variação de linha de base alongada no início da decomposição, além de apresentar um pequeno pico extra para os tubos funcionalizados com grupos amina. Este alargamento no pico de degradação indica a presença de outros materiais de carbono, provavelmente nanotubos danificados ou materiais amorfos, levando a um mecanismo de degradação mais complexo.

Apesar de pequenas mudanças nas curvas dos nanotubos com a presença de diferentes grupos funcionais, ambas as amostras apresentam boa estabilidade térmica e grau de impurezas baixo, inferior a 10%, avaliado pelo resíduo acima de 900°C. Estes fatores são relevantes para o uso destes nanomateriais em dispositivos eletroquímicos. Os resultados de análise térmica dos nanotubos são sumarizados na Tabela 7.

É importante enfatizar que apesar de tornar os tubos um pouco mais frágeis, as modificações químicas introduzem propriedades importantes para estes materiais, como, por exemplo, a possibilidade de dispersão em água e outros solventes usuais e a interação com outros grupos químicos, presentes em diversas matrizes amplamente empregadas na produção de nanocompósitos [77].

As curvas de TG e DTG das nanofolhas de grafeno oxidado (NGO) sintetizadas pelo método de Hummers modificado são mostradas na Figura 30, onde é possível observar a perda de massa em três regiões bem definidas. A perda inicial, até 100°C pode ser associada à presença de umidade e resíduos de solventes do processo de síntese do material. A segunda perda de massa ocorre até a temperatura aproximada de 275°C e é referente à degradação dos grupamentos ácidos introduzidos nas nanofolhas durante o processo de oxidação, detalhado no Capítulo 2. A degradação das nanofolhas ocorre em uma etapa posterior, com a taxa de decomposição máxima ocorrendo em 670°C, temperatura característica de materiais gráfiticos [132]. O pico na DTG é bem definido e fino, indicando um material sem a presença significativa de outras formas de carbono. Os resultados completos da análise térmica são sumarizados na Tabela 7.

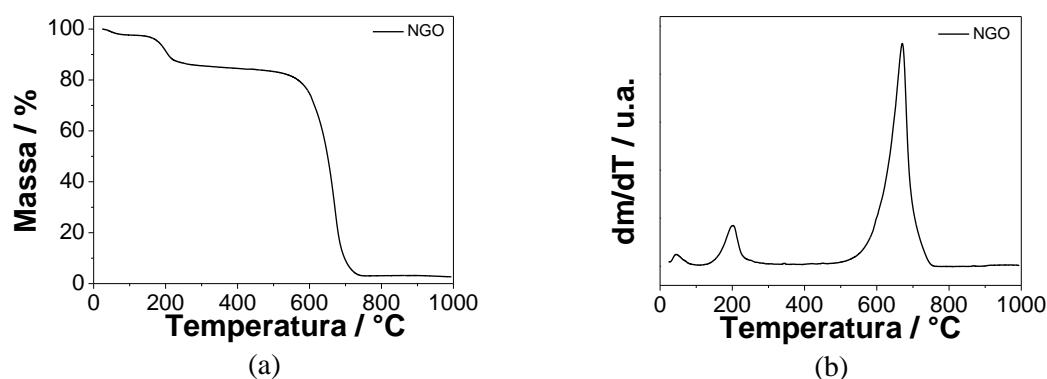


Figura 30: Curvas de (a) TG e (b) DTG para as nanofolhas de grafeno oxidado (NGO) sintetizadas pelo método de Hummers modificado. As curvas foram medidas sob atmosfera de ar sintético e com razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Tabela 7: Dados de degradação térmica dos nanotubos de carbono, das nanofolhas de grafeno oxidado e das nanofolhas de grafeno reduzido, obtidos pelas curvas de TG e DTG.

Amostra		Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Resíduo (%)
DWNT-COOH	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	46	*	498	
	Perda de massa (%)	5	8	84	3
DWNT-NH ₂	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	*	*	479/502	
	Perda de massa (%)	2	2	87	9
NGO (H. modificado)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	45	203	670	
	Perda de massa (%)	2	12	83	3
GO (H. melhorado)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	96	202	601	
	Perda de massa (%)	2	44	40	14
GR	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	*	*	626	
	Perda de massa (%)	1	12	78	9

*Pico das temperaturas máximas não visualizados nas curvas de DTG.

As curvas de TG e DTG das nanofolhas de grafeno oxidado (GO) sintetizadas pelo método melhorado de Hummers e das nanofolhas de grafeno reduzido (GR) são mostradas na Figura 31, o Capítulo 2 descreve detalhadamente as etapas de síntese seguidas para a obtenção destes nanomateriais. Semelhantemente aos nanomateriais estudados anteriormente neste capítulo, observa-se uma pequena perda de massa até temperaturas próximas a 100°C , devido à umidade e possíveis resíduos de solventes nas amostras. As curvas de DTG evidenciam que a segunda perda de massa atribuída à presença de grupos funcionais nas nanofolhas, é bastante reduzida ao se comparar a amostra de nanofolhas de grafeno oxidado (GO) com as nanofolhas de grafeno reduzido (GR). Esta alteração no perfil de degradação dos grupos funcionais é esperada, visto que

as nanofolhas reduzidas foram obtidas a partir de uma etapa de redução química das nanofolhas oxidadas para restaurar as conjugações π . A etapa em questão é importante para a aplicação como eletrodo em supercapacitores, como será discutido ao longo deste capítulo e dos capítulos de resultados de dispositivos. A etapa de redução química das nanofolhas foi eficiente, uma vez que cerca de 70% dos grupos funcionais foram removidos. A última etapa que corresponde à degradação das nanofolhas ocorre próxima aos 600°C para as duas amostras, temperatura comparável com materiais semelhantes reportados da literatura [133,134]. Os resultados são sumarizados na Tabela 7.

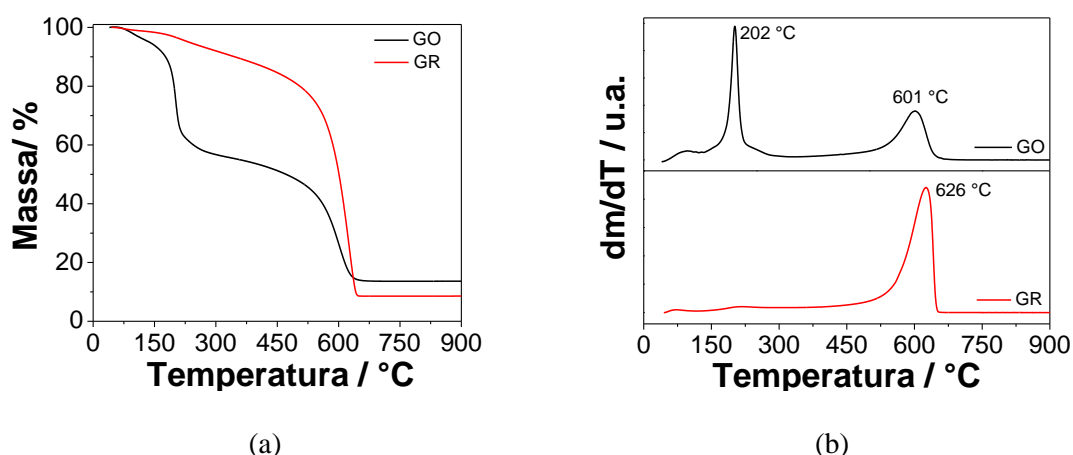


Figura 31: Curvas de (a) TG e (b) DTG para as nanofolhas de grafeno oxidado sintetizadas pelo método melhorado de Hummers (preto) e para as nanofolhas de grafeno reduzido (vermelho). As curvas foram medidas sob atmosfera de ar sintético e com razão de aquecimento de 5°C/min.

O método de síntese para a obtenção das nanofolhas de grafeno oxidado e as propriedades do grafite usado na síntese são parâmetros fundamentais para definir as características do produto formado. Observa-se que as amostras NGO e GO que deveriam ser quimicamente similares apresentam curvas de termogravimetria distintas. A amostra GO tem um grau de funcionalização mais elevado (cerca de 40%) que a amostra NGO (cerca de 10%), principalmente devido à escolha do método de síntese, visto que o método melhorado de Hummers utiliza agentes oxidantes mais fortes visando a obtenção de nanomateriais com elevada funcionalização [87]. Outro aspecto relevante de comparação entre as amostras é a temperatura em que a velocidade de degradação das nanofolhas é máxima, esta reduz de 670°C (NGO) para 601°C (GO), ou seja, as nanofolhas sintetizadas pelo método melhorado de Hummers apresentam menor estabilidade térmica, fator associado com o aumento de defeitos nas nanofolhas devido ao alto grau de funcionalização.

Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) tem por objetivo avaliar as propriedades morfológicas dos nanotubos e das nanofolhas. As imagens de MET para cada material são mostradas abaixo.

As imagens dos nanotubos de paredes duplas, mostradas nas Figuras 32(a) e 32(b), permitem visualizar que estes nanotubos apresentam paredes com elevado grau de perfeição. A presença de materiais amorfos nas paredes dos tubos, oriundos da própria síntese e das funcionalizações e a presença de tubos tanto de paredes duplas quanto triplas e com uma distribuição visual de diferentes diâmetros também é observável, porém todos os nanotubos mostraram diâmetros menores que 5nm.

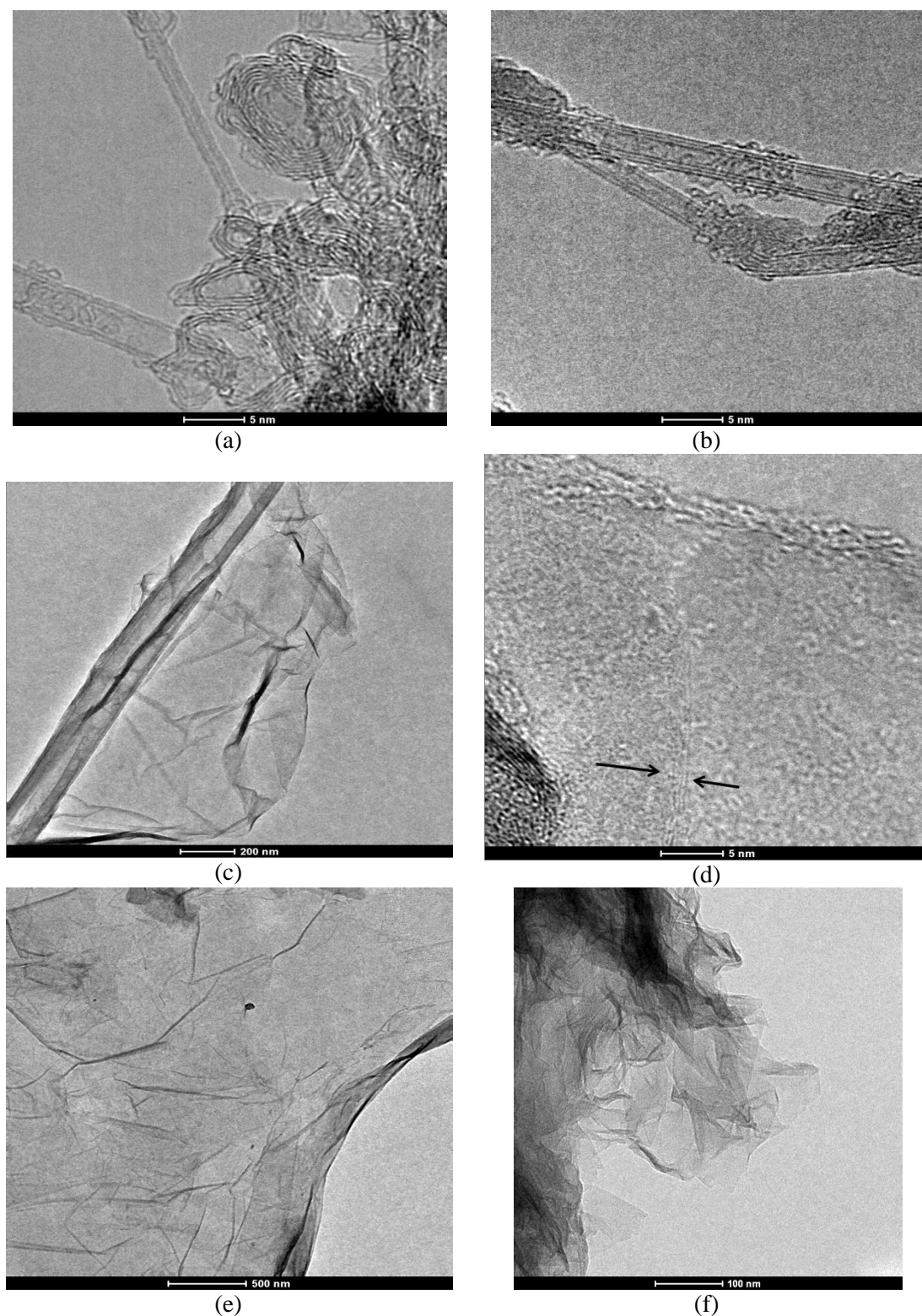


Figura 32: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão: (a) DWNT-NH₂, (b) DWNT-COOH, (c) e (d) NGO, (e) GO e (f) GR, em diferentes aumentos.

Imagens das nanofolhas de grafeno oxidado são mostradas nas Figuras 32(c) e 32(d), sendo a primeira delas uma visão geral de uma folha transparente e ondulada, como um tecido de seda. A segunda imagem, com maior ampliação, permite visualizar regiões

da borda e do centro das nanofolhas com diferentes números de camadas, as setas indicam as camadas empilhadas de grafeno.

A Figura 32(e) mostra uma micrografia eletrônica de transmissão para a amostra de GO, observa-se que semelhantemente à amostra de NGO a nanofolha tem aspecto de um tecido de seda com ondulações e transparente. A folha mostrada tem uma área grande, mesmo após a forte oxidação usada para a produção desta amostra. Uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de nanofolhas de grafeno reduzido é mostrada na Figura 32(f), onde é possível visualizar que o aspecto de tecido de seda ondulado e transparente é mantido nas nanofolhas após a redução química. A conservação do aspecto das nanofolhas é de grande interesse para aplica-las no desenvolvimento de eletrodos para capacitores eletroquímicos.

A avaliação das propriedades térmicas e morfológicas dos diferentes nanomateriais de carbono é suficiente para comprovar que todas as amostras estudadas são potenciais candidatos a eletrodos de capacitores eletroquímicos. Porém, as amostras de nanotubos e a amostra de nanofolhas de grafeno reduzido são as mais indicadas para esta aplicação, visto que elas apresentam, além da morfologia adequada, uma quantidade de grupos funcionais pequena, útil apenas para melhorar as propriedades de compatibilidade e dispersão, sem grandes perdas na qualidade do transporte de elétrons.

Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica de caracterização de nanomateriais de carbono muito empregada nos trabalhos com nanotubos e grafeno [70]. As principais bandas de espalhamento Raman observadas para nanomateriais de carbono são as bandas D e G. A banda D é associada à desordem da estrutura grafítica e normalmente aparece em espectros de nanotubos de carbono e grafeno devido a defeitos estruturais, oriundos do processo de síntese e etapas posteriores de funcionalização. A banda G é associada à estrutura hexagonal, com elevado grau de organização, dos materiais grafíticos.

O espectro de espalhamento Raman na faixa entre 1200 e 1700 cm^{-1} , região característica para as bandas D e G de nanomateriais de carbono, foi discutido em trabalhos anteriores [37] para os nanotubos DWNT-COOH. Este espectro mostrou a presença da banda D para os nanotubos do tipo DWNT-COOH, comportamento esperado

devido ao processo de oxidação usado para a inserção de grupos oxigenados nesta amostra. O espectro Raman dos nanotubos DWNT-NH₂ não apresenta modificações significativas em relação ao DWNT-COOH e, portanto, não será discutido no corpo deste trabalho.

A Figura 33 mostra o espectro Raman na faixa entre 1100 e 1800 cm⁻¹ para o grafite, GO e GR. No grafite a banda G encontra-se bem definida e praticamente não se visualiza a banda D, devido à elevada qualidade estrutural deste material. As amostras de GO e GR apresentam bandas D e G intensas, comportamento esperado para nanomateriais sintetizados por rotas químicas. A razão entre as intensidades das duas bandas (I_D/I_G) aumenta de 0,87 (GO) para 0,99 (GR), comportamento que foi discutido por Wei e colaboradores [135]. Os autores observaram que para processos de redução usando hidrazina a razão entre as bandas tende a aumentar devido à remoção dos grupos funcionais e da restauração parcial da rede hexagonal do grafite.

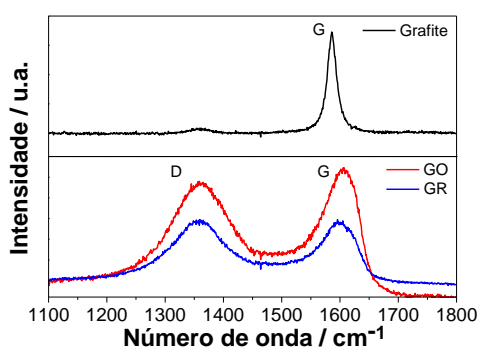


Figura 33: Espectro de espalhamento Raman para o grafite (preto), GO (vermelho) e GR (azul).

2. PREPARO DE ELETRODOS

Um dos maiores desafios para a produção de eletrodos de materiais carbonosos é o uso de uma metodologia que permita a obtenção de uma cobertura total dos coletores de corrente pelo material de carbono e que conserve as propriedades do material isolado, como por exemplo, a alta condutividade e elevada área superficial dos nanomateriais. Diferentes métodos são frequentemente usados na fabricação destas amostras, entre os quais podemos destacar o uso de dispersões ou soluções que são depositadas em substratos adequados por gotejamento, spray ou imersão. Cada um destes métodos apresenta propriedades particulares e a melhor metodologia depende do sistema em estudo.

Um método muito difundido para produção de filmes é a formação deles a partir de duas soluções de polieletrólitos, em que uma apresenta cargas positivas e, a outra, cargas negativas, fortalecendo a adesão entre as camadas através de interações entre cargas opostas. Este é o chamado método “Layer-by-Layer” (LbL) [104,105]. Esta metodologia faz uso, principalmente, da deposição de camadas por imersão e tem por objetivo um controle rigoroso do crescimento dos filmes a cada nova camada depositada. Na área de nanotubos de carbono existe uma proposta recente do uso da metodologia LbL para a produção de eletrodos apenas com nanotubos de carbono, aproveitando os grupos funcionais presentes nas paredes dos tubos, ou seja, nanotubos com funcionalizações ácidas interagem com nanotubos com grupos funcionais de terminações aminas [106]. Neste caso, os polieletrólitos são substituídos por dispersões de nanotubos de carbono funcionalizados. Portanto, além de aprimorar as dispersões dos nanotubos, as funcionalizações são usadas para fortalecer interações entre camadas de nanotubos nos processos de deposição de filmes de eletrodos.

Neste trabalho um estudo dos diversos tipos de deposição de filmes por imersão, spray e gotejamento foi previamente realizado, com as amostras de nanotubos de carbono funcionalizados, usando a metodologia LbL discutida do parágrafo acima. As amostras foram avaliadas por medidas eletroquímicas usando um eletrólito aquoso padrão de KOH (6M) e por microscopia eletrônica de varredura, com o objetivo de identificar em qual dos processos de deposição de camadas havia a formação de um eletrodo morfologicamente mais favorável para a aplicação em capacitores eletroquímicos.

Diversos parâmetros foram testados em cada metodologia de deposição, como, por exemplo, os valores de pH das dispersões de nanotubos, concentração das dispersões, número de camadas depositadas. A principal característica observada entre os filmes produzidos pelas diferentes metodologias foi em relação à morfologia do eletrodo final. Nos filmes preparados por imersão e spray houve dificuldades de adesão entre o substrato e os nanotubos de carbono, ocasionando a formação de filmes heterogêneos, em termos de cobertura do eletrodo. A presença de regiões com boa cobertura do eletrodo ocorre em paralelo a regiões com baixa densidade de nanotubos de carbono, desfavorecendo o emprego destes eletrodos em capacitores eletroquímicos. Portanto, apesar das metodologias de deposição de camadas por spray e imersão serem amplamente usadas na literatura que envolve o preparo de filmes finos e homogêneos [136], neste trabalho a

metodologia que se mostrou mais adequada para a produção de filmes com recobrimento máximo do eletrodo foi o gotejamento das dispersões nos substratos de interesse.

Os eletrodos de nanotubos de carbono foram preparados pela deposição alternada de nanotubos funcionalizados com grupos carboxila e com grupos amina, com o objetivo de utilizar as funcionalizações para auxiliar na formação de filmes mais ordenados, como discutido anteriormente nas metodologias LbL. Neste caso, dez camadas de cada dispersão foram depositadas, formando eletrodos como os mostrados abaixo.

A Figura 34 apresenta a morfologia do filme preparado por gotejamento que é adequada para o uso como eletrodo em supercapacitores, porque por este tipo de deposição foi possível obter um eletrodo em que os nanotubos formam uma rede entrelaçada de feixes e de nanotubos individuais por toda a extensão do filme. Esta rede apresenta diferentes alturas, possibilitando uma ampla superfície de interação com o eletrólito.

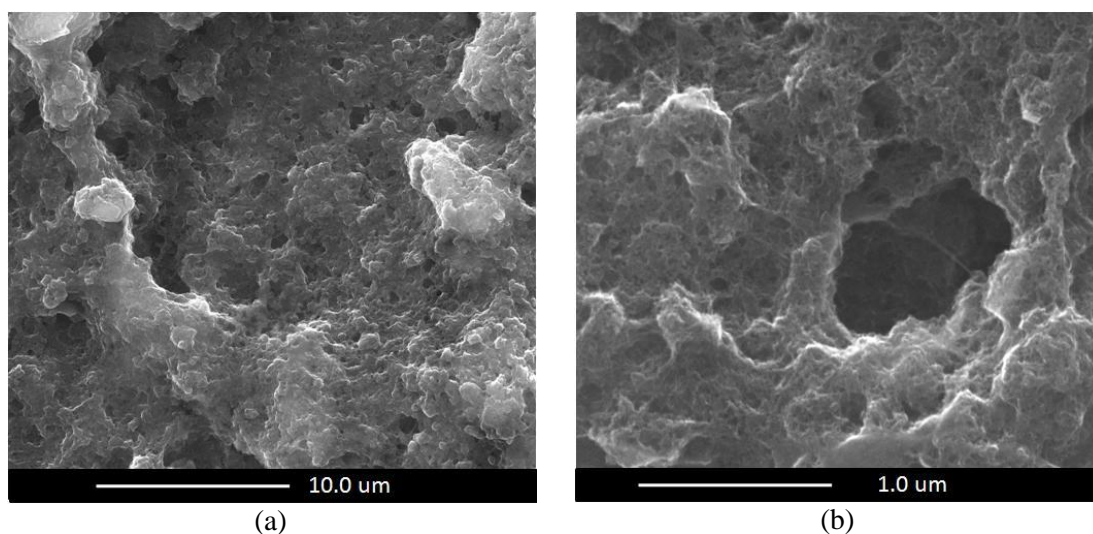


Figura 34: Imagens de microscopia eletrônica de varredura com aumentos distintos para eletrodos de DWNT, depositados por gotejamento.

As nanofolhas foram gotejadas de forma similar para a obtenção de eletrodos. As nanofolhas de grafeno oxidado (NGO) foram estudadas separadamente e na presença dos nanotubos de carbono, sendo que quando estudadas juntamente com os nanotubos estas foram depositadas após o gotejamento de uma camada de cada tipo de nanotubo, seguindo a seguinte ordem: DWNT-NH₂, DW-COOH, NGO. Quando usadas separadamente no preparo de eletrodos, o dobro de camadas foi depositado no substrato, com o objetivo de

produzir filmes com massas de carbono similares. Os dois tipos de eletrodos foram analisados por MEV, como mostrado na figura abaixo.

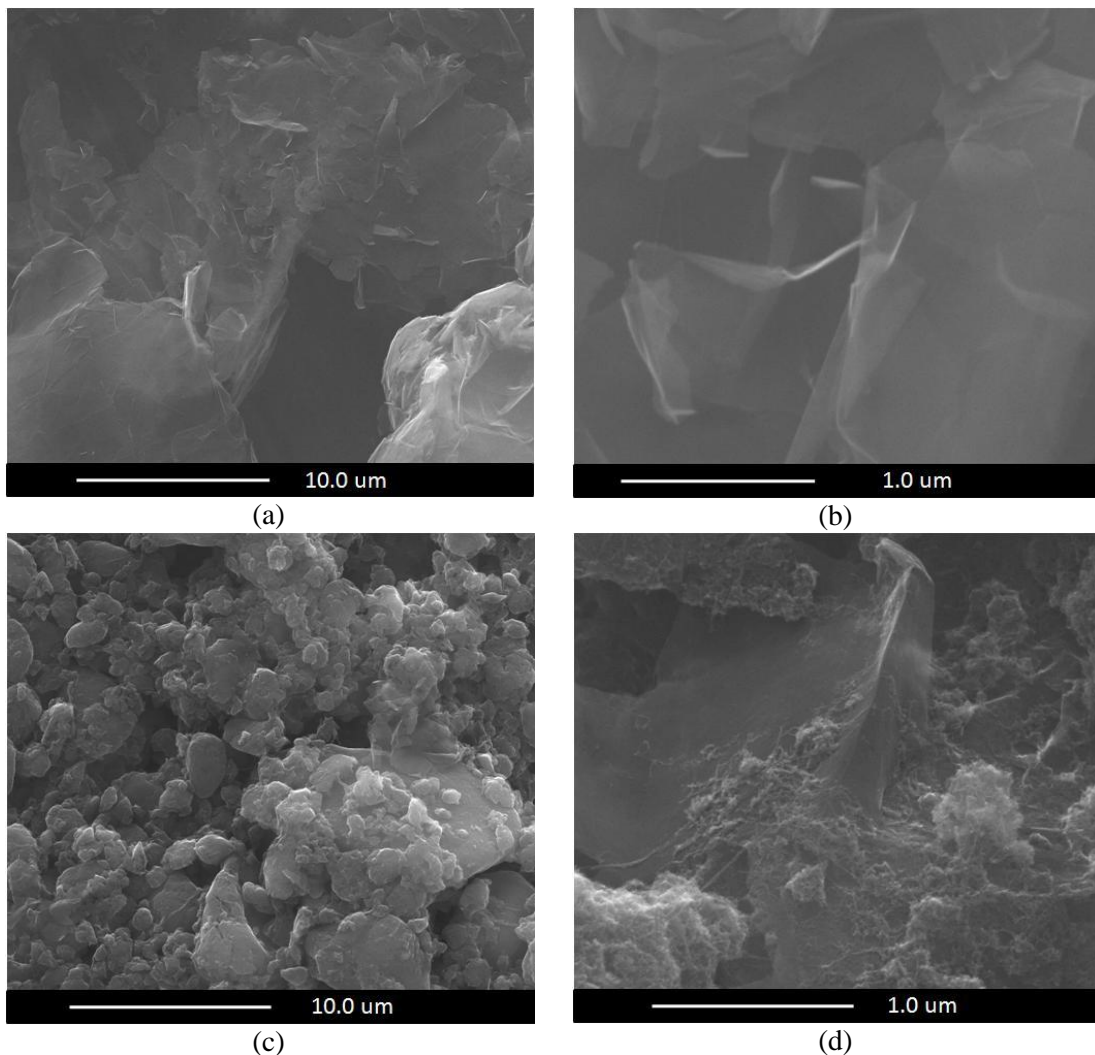


Figura 35: Imagens de microscopia eletrônica de varredura com aumentos distintos de eletrodos preparados por gotejamento: (a) e (b) eletrodo de NGO, (c) e (d) eletrodo de DWNTNGO.

O eletrodo apenas com nanofolhas de grafeno oxidado (NGO) é mostrado nas Figuras 35(a) e 35(b) em que é possível observar a sobreposição de folhas de maneira desordenada. Na imagem 35(b) fica claro que o eletrodo é bastante compacto e apresenta áreas sem a presença de NGO, tais características não são atrativas para o uso em células completas e podem levar a capacitores pouco eficazes. O outro tipo de eletrodo contendo tanto nanotubos de carbono quanto nanofolhas de grafeno oxidado (DWNTNGO) é mostrado nas Figuras 35(c) e 35(d). Neste caso fica nítido que o problema enfrentado com o eletrodo de NGO, em que havia áreas sem a presença de nanofolhas, é solucionado pelo fato de estas áreas ficarem preenchidas com nanotubos de carbono. As nanofolhas de grafeno compõem a matriz, conectando de maneira efetiva alguns aglomerados de

nanotubos, e em algumas regiões elas funcionam como um suporte condutor para as próximas camadas de nanotubos, figura 35(d). Este eletrodo aparentemente consegue unir de forma eficaz as características dos dois materiais, mostrando-se interessante para aplicações em supercapacitores. Nos eletrodos contendo tanto nanotubos de carbono como nanofolhas de grafeno oxidado uma concentração em massa de aproximadamente 33% de NGO e 66% de DWNT foi obtida em cada eletrodo.

As nanofolhas de grafeno reduzidas (GR) foram usadas para a produção de eletrodos também empregando a metodologia de gotejamento. Os eletrodos foram produzidos apenas com as nanofolhas, sem o emprego de nanotubos de carbono. Esta nova estratégia é devido ao fato de nesta parte do trabalho uma etapa química de redução ser inserida para a obtenção das nanofolhas de grafeno reduzido, permitindo que o nanomaterial final apresente bons valores de condutividade eletrônica, além da morfologia de interesse. Portanto, neste momento é possível estudar efetivamente a contribuição dos materiais de grafeno nos dispositivos eletroquímicos. As imagens de microscopia eletrônica de varredura para esta amostra são mostradas abaixo.

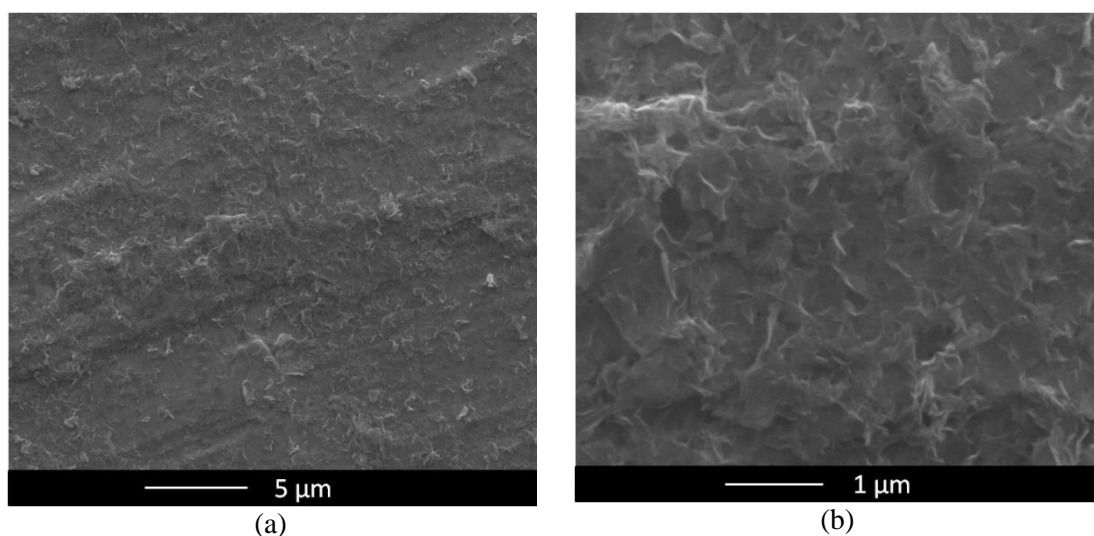


Figura 36: Imagens de microscopia eletrônica de varredura com aumentos distintos de eletrodos de GR preparados por gotejamento.

O eletrodo apenas com nanofolhas de grafeno reduzido (GR) mostrado acima cobre completamente o coletor de corrente e apresenta as nanofolhas sobrepostas de forma desordenada, permitindo que as bordas das nanofolhas se encontrem em posições verticais em relação ao coletor de corrente, aumentando a área superficial disponível para a interface eletrodo/eletrólito. Este tipo de eletrodo é visualmente mais adequado para o emprego em supercapacitores que o eletrodo preparado usando apenas as nanofolhas de

grafeno oxidado (Figura 35(a) e 35(b)). Porém, observa-se que apesar destas melhorias o eletrodo ainda apresenta elevada compactação das nanofolhas. Alterações na metodologia de preparo do eletrodo podem levar à obtenção de filmes menos compactados, refletindo em capacitores com valores maiores de capacitância.

Para complementar a discussão da morfologia dos eletrodos de nanoestruturas de carbono e estimar a espessura destes filmes as amostras foram analisadas também por Microscopia de Força Atômica (AFM). Porém, os filmes compostos por nanotubos de carbono e a mistura destes nanotubos com nanofolhas de grafeno oxidado não apresentaram bons resultados através desta técnica de análise, devido ao fato de tais eletrodos serem muito macios e conseqüentemente parte do material de carbono não se encontra fortemente aderido ao substrato, levando com que este seja arrastado pela sonda de análise e impeça a obtenção de imagens. Os filmes apenas com nanofolhas de grafeno oxidado apresentam muita heterogeneidade e, portanto, não foram avaliados.

Por ser aquele que apresenta maior compactação dos materiais de carbono e uma cobertura completa do substrato, o eletrodo composto apenas por GR foi analisado por AFM. A Figura 37 mostra duas regiões distintas da amostra sendo que a primeira região, Figura 37(a), mostra uma morfologia favorável para um eletrodo de carbono usado em capacitores eletroquímicos. Por outro lado, existem algumas regiões na amostra que são semelhantes à mostrada na Figura 37(b), em que as nanofolhas de grafeno reduzido encontram-se espalhadas pelo substrato, com a quantidade de nanofolhas menor em relação à primeira região.

A espessura destes filmes foi avaliada através de histogramas de altura do filme de GR em diversas áreas das amostras, como exemplificado nas figuras 37(c) e 37(d). As amostras apresentam uma média de altura dos filmes em torno de 600 nm, analisadas por pelo menos dez linhas de imagens em diferentes posições e amostras. Porém em algumas regiões onde ocorre alta aglomeração das nanofolhas alturas próximas a 1,2-1,5 μm são atingidas.

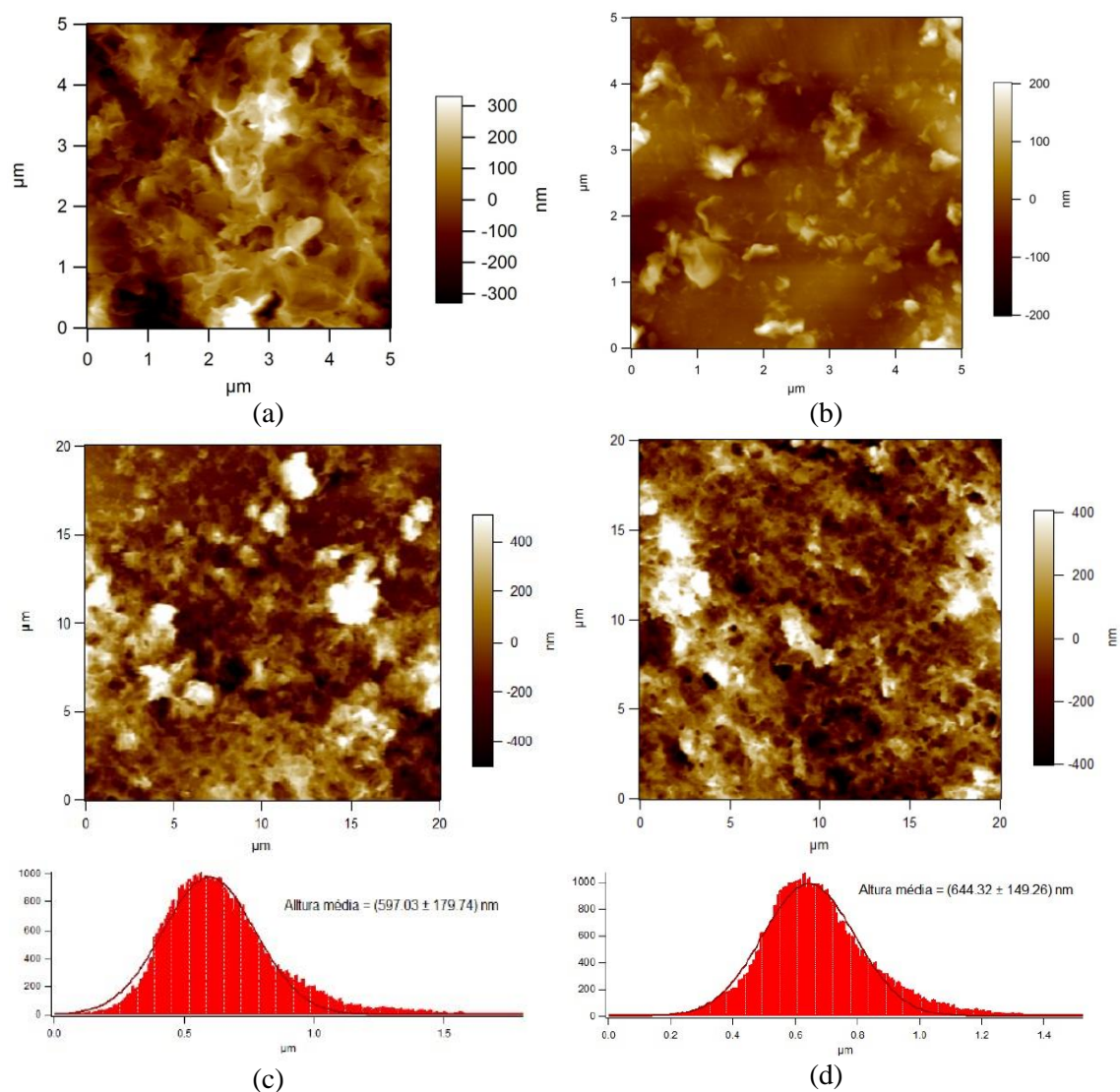


Figura 37: Imagens de microscopia de força atômica para os eletrodos de GR com diferentes aumentos. (a) e (b) imagens com maiores ampliações. (c) e (d) imagens com menores ampliações sobre as quais foi realizado o estudo da espessura do filme reportado nos histogramas.

O emprego dos diferentes eletrodos em capacitores eletroquímicos será discutido nos capítulos seguintes. Primeiramente serão comparados os eletrodos de nanotubos e nanotubos com nanofolhas, no Capítulo 5. Posteriormente os resultados dos eletrodos de GR serão apresentados e discutidos no Capítulo 6.

Capítulo 5

Capacitores Eletroquímicos

CAPACITORES ELETROQUÍMICOS

O estudo dos capacitores eletroquímicos no presente trabalho foi dividido em dois capítulos, sendo este destinado à discussão do efeito de diferentes eletrodos para as propriedades do capacitor e o capítulo seguinte com o objetivo de avaliar o desempenho do novo eletrólito compósito discutido no Capítulo 3.

Este capítulo reúne resultados de espectroscopia de impedância, voltametria cíclica e ciclos galvanostáticos de carga e descarga. Neste capítulo todos os capacitores apresentados utilizaram um eletrólito comum, o líquido iônico com cátion do tipo imidazólio (LI 1), variando apenas a composição do eletrodo. A escolha do líquido iônico foi baseada nas discussões apresentadas no Capítulo 3 que mostraram que este líquido iônico é o mais condutor e estável entre as amostras estudadas. O preparo e a escolha dos três diferentes eletrodos foram justificados no Capítulo 4 e a nomenclatura adotada para cada capacitor é descrita a seguir:

- DWNTE: capacitor em que os eletrodos apresentam apenas os nanotubos de carbono de paredes duplas, funcionalizados, como componentes;

- NGOE: capacitor em que os eletrodos são compostos apenas pelas nanofolhas de grafeno oxidado, sintetizadas pelo método de Hummers modificado;

- DWNTNGOE: capacitor em que os eletrodos foram produzidos pela mistura dos dois tipos de nanomateriais descritos anteriormente: nanotubos de carbono e nanofolhas de grafeno oxidado.

A configuração da célula eletroquímica neste capítulo, Figura 38, é comum a todas as amostras, sendo composta por dois eletrodos simétricos e entre eles uma camada de líquido iônico, suportada por um papel de filtro.

Célula Eletroquímica

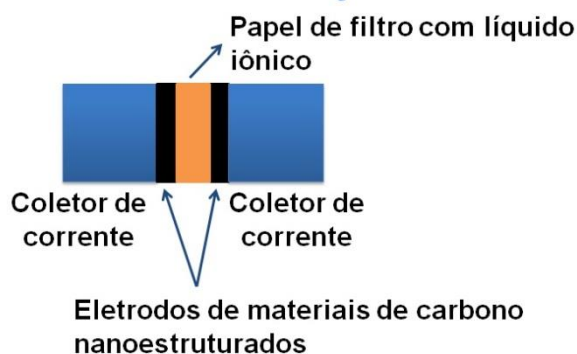


Figura 38: Célula eletroquímica usada para a caracterização dos capacitores.

Espectroscopia de Impedância

O estudo através da espectroscopia de impedância, como explicado no Capítulo 3 para os líquidos iônicos, é fundamental para descrever o comportamento eletroquímico dos dispositivos de interesse, através de circuitos equivalentes, quando estes são submetidos a um sinal elétrico alternado, em uma ampla faixa de frequência.

O comportamento eletroquímico dos três tipos de capacitores foi estudado em diferentes temperaturas: 25°C, 60°C e 100°C. O estudo da influência de variações de temperatura nas propriedades destes dispositivos é justificado pelo fato de que usualmente os capacitores são submetidos a aquecimentos durante sua operação real, uma vez que estes normalmente estão integrados com outros dispositivos que podem apresentar aquecimento durante seu desempenho.

Os três tipos de capacitores apresentam um comportamento semelhante nos diagramas de Nyquist, comportamento típico de capacitores eletroquímicos compostos por eletrodos porosos com elevada área superficial. O comportamento típico de capacitores, como mostrado na Figura 39, é descrito por um ou mais semicírculos na região de altas frequências, seguidos por duas regiões lineares, em média e baixa frequência, com inclinações próximas a 45° e 90°, respectivamente [137,138].

Os diagramas de impedância podem ser interpretados usando modelos de circuitos equivalentes que permitem avaliar os diversos fenômenos eletroquímicos presentes no dispositivo. No caso dos capacitores estudados neste capítulo, a proposta de circuito equivalente que descreve o sistema é composta por duas resistências em série (R_1 e R_2), sendo a segunda delas em paralelo com uma capacitância (C_1), seguidas por um elemento

de fase constante (CPE1) e uma segunda capacitância (C2), como mostrado na figura abaixo.

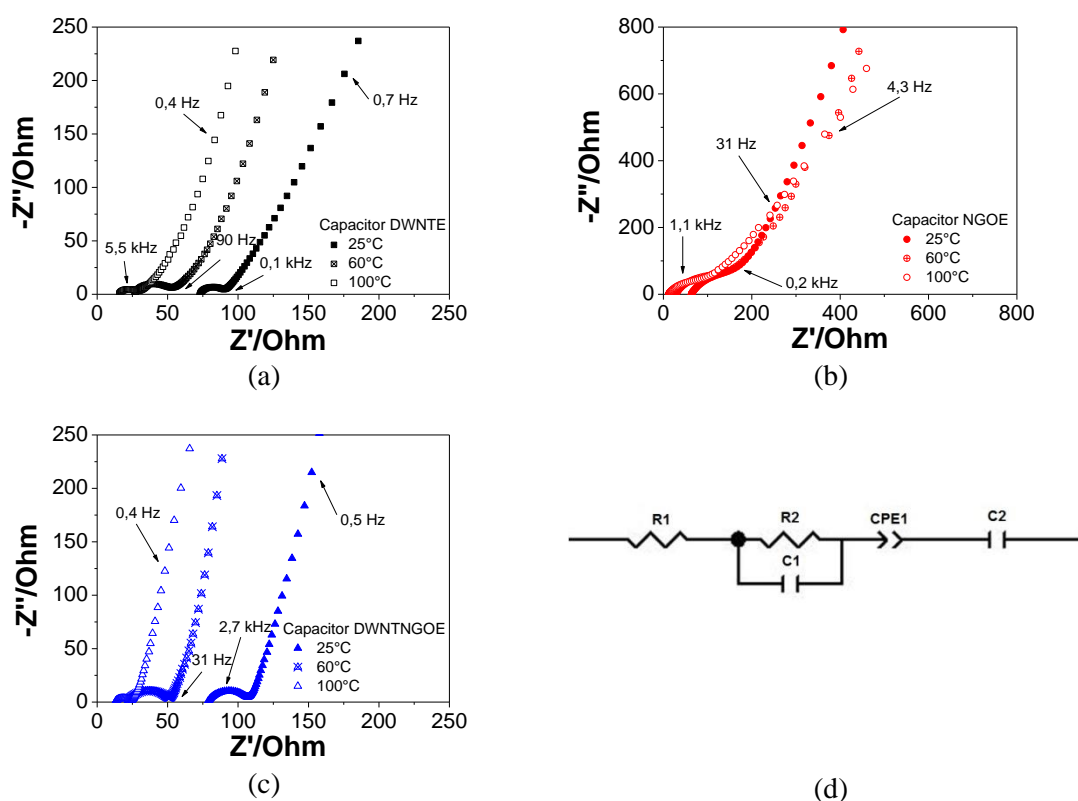


Figura 39: Diagrama de Nyquist nas temperaturas de 25, 60 e 100°C, para os diferentes capacitores (a) DWNTE, (b) NGOE, (c) DWNTNGOE. (d) Circuito equivalente proposto para estes capacitores eletroquímicos.

As duas resistências, na região de alta frequência, correspondem aos pontos de interseção, com o eixo Z' , do semicírculo nos diagramas. Estas são fortemente influenciadas pela alteração da temperatura, sendo, portanto, atribuídas às dificuldades de migração de carga dos líquidos iônicos através do eletrodo de carbono e do separador. A primeira capacitância (C1), em altas frequências, responsável pela formação do semicírculo, pode ser associada a uma polarização entre os íons do líquido iônico na extensão do seu volume. O elemento de fase constante (CPE1) é usado para descrever a região, após o semicírculo, com inclinação de aproximadamente 45°. Barisci e colaboradores [138] atribuíram este comportamento à distribuição de resistências dos eletrodos porosos em contato com os íons dos eletrólitos. O último elemento descrito no circuito equivalente destas amostras é a segunda capacitância (C2), na região de baixas frequências, visualizada como uma reta com inclinação próxima de 90°. O comportamento linear nesta região pode apresentar desvios do ângulo de 90° devido,

principalmente, a presença de rugosidades nos eletrodos. Esta capacitância é relativa à polarização entre o eletrodo de carbono e os íons do líquido iônico, ou seja, a capacitância da dupla camada elétrica. Observa-se pelos diagramas de Nyquist que o comportamento do capacitor com eletrodos DWNTNGOE é semelhante ao capacitor DWNTE, sendo a inclinação referente ao elemento C2 mais próxima de 90° nestes dois dispositivos.

As resistências oriundas do capacitor são normalmente reportadas como um único valor, que engloba a soma de todas as resistências do dispositivo, a chamada resistência de série equivalente (ESR). Observa-se que entre os três capacitores, o capacitor DWNTE e o capacitor DWNTNGOE apresentam valores de ESR, em temperatura ambiente, próximos entre si. O valor de ESR é 92 Ω e 109 Ω , respectivamente. O capacitor apenas com nanofolhas, NGOE, atinge o valor de ESR de 184 Ω , superior aos outros dispositivos. A variação nestes valores é fundamentalmente devido a diferentes resistências no eletrodo e no contato eletrodo/coletor de corrente, visto que nesta etapa do estudo os três capacitores utilizam um eletrólito comum.

Os valores referentes a cada elemento de circuito descrito acima podem ser determinados através da simulação do circuito equivalente nos pontos experimentais, no próprio programa em que as medidas de espectroscopia de impedância são obtidas. Para os objetivos deste trabalho o cálculo dos valores de cada elemento de circuito, não será apresentado e discutido, pois não contribui significativamente para a avaliação do uso de diferentes eletrodos no comportamento final do capacitor eletroquímico. A análise numérica importante no momento é relativa apenas à capacitância da dupla camada elétrica. Os valores de capacitância específica são sumarizados na tabela abaixo, estes são as capacitâncias dos dispositivos divididas pela massa de material de carbono dos eletrodos.

Tabela 8: Valores de capacitância específica para os três capacitores, em diferentes temperaturas. Valores obtidos através da simulação dos circuitos equivalentes nos diagramas de Nyquist.

Temperatura (°C)	Capacitância Específica (F/g)		
	DWNTE	NGOE	DWNTNGOE
25	26,03	0,66	21,67
60	34,40	2,20	33,50
100	37,90	4,96	39,10

Estes resultados evidenciam que os nanotubos de carbono são responsáveis, majoritariamente, pela formação da dupla camada elétrica entre os eletrodos de carbono e o líquido iônico, uma vez que a capacitância do dispositivo misto aumentou muito pouco quando comparada com o dispositivo apenas com DWNT. Quando apenas as nanofolhas de grafeno oxidado são usadas para a fabricação dos eletrodos, os capacitores obtidos não apresentaram bons resultados, devido ao forte empacotamento das camadas de NGO e de heterogeneidade significativa do recobrimento dos eletrodos, algumas com muito NGO e outras praticamente sem a presença destas nanofolhas.

Voltametria cíclica

Na caracterização de capacitores eletroquímicos, as medidas de voltametria cíclica são importantes para determinar a quantidade de carga armazenada na dupla camada elétrica formada pelos eletrodos de carbono e o eletrólito. Esta carga armazenada, a capacitância do dispositivo, é relacionada com a área sob os voltamogramas. Além disso, as medidas de voltametria cíclica são fundamentais para avaliar a faixa de potencial em que o capacitor pode trabalhar sem que ocorram reações significativas de redução ou oxidação, ou seja, avaliar a estabilidade eletroquímica da célula completa nas diferentes condições de medida.

Os voltamogramas, assim como as medidas de espectroscopia de impedância, foram obtidos a 25, 60 e 100°C. As medidas foram feitas para cada amostra e em cada temperatura usando as seguintes janelas de potencial: 1V, 2V, 3V e 4V. Em todas as medidas a velocidade de varredura foi de 100 mV/s e foram medidos 10 ciclos de voltametria, sendo apenas o último mostrado neste capítulo.

Na Figura 40 são mostrados os voltamogramas de cada célula, nas temperaturas de 25°C e 100°C, quando as amostras são submetidas a janelas de potencial de 1V e 4V. As três amostras apresentaram comportamento típico de supercapacitores com a formação de uma área semelhante a um retângulo, pode-se observar também que não há a presença de nenhum pico pronunciado de oxidação e redução, mesmo quando valores de 4V são atingidos. Porém, o capacitor baseado em eletrodos de nanotubos de carbono e em nanofolhas de grafeno oxidado, DWNTNGOE, apresentou pequenos ombros no voltamograma onde 4V e 100°C foram utilizados. Estes ombros podem ser associados ao início de fenômenos de oxi-redução, favorecidos pelo aumento da temperatura, tais

fenômenos podem reduzir o tempo de vida do capacitor, como será discutido em seguida neste capítulo.

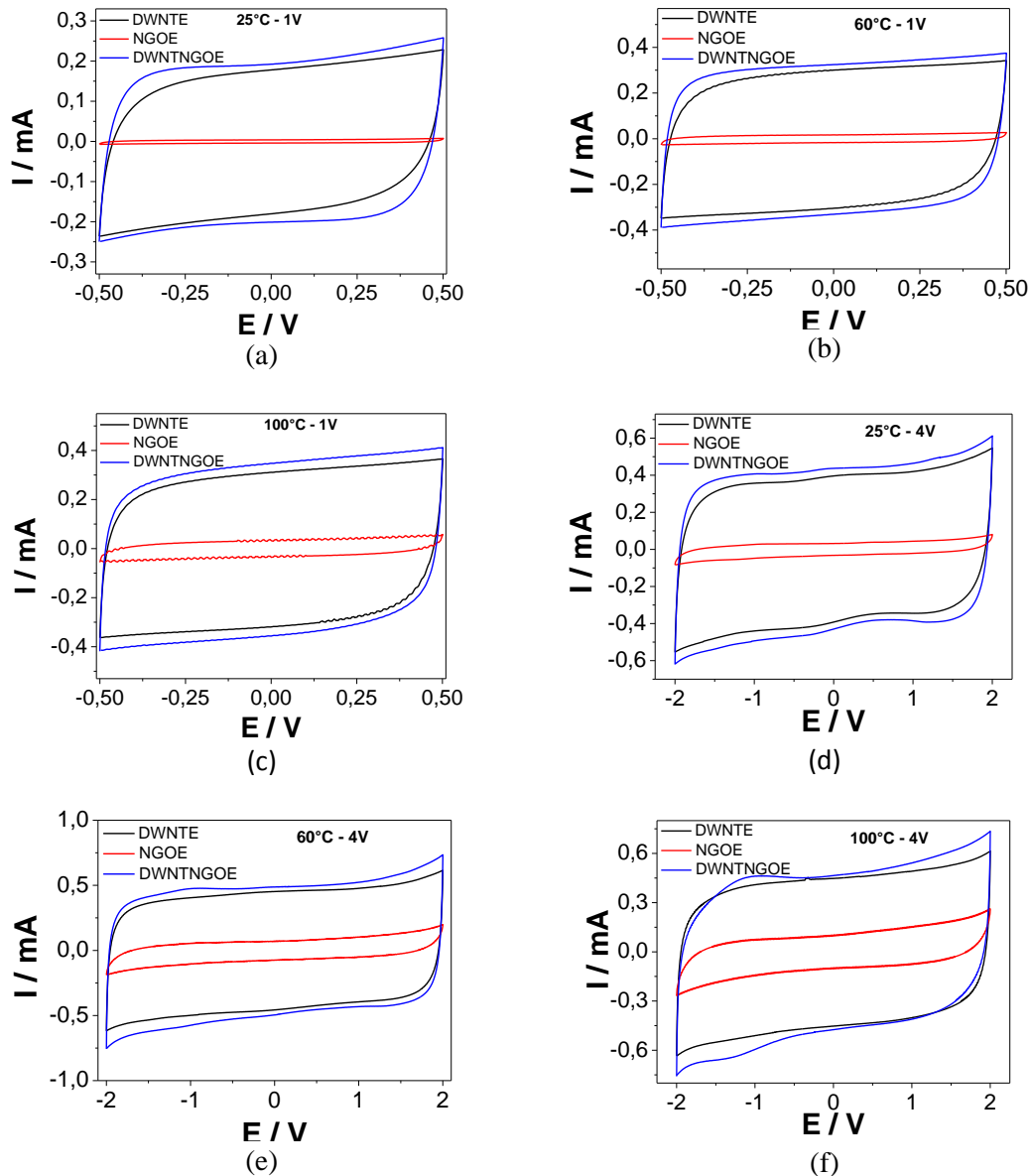


Figura 40: Curvas de voltametria cíclica para os três capacitores, com velocidade de varredura de 100mV/s, usando diferentes janelas de potencial e temperaturas: (a) 1V e 25°C, (b) 1V e 60°C, (c) 1V e 100°C, (d) 4V e 25°C, (e) 4V e 60°C, (f) 4V e 100°C.

Os valores de capacitância obtidos a partir das medidas de voltametria cíclica foram encontrados pela equação 2 [139], em que $|i|$, v e m representam o módulo do valor médio da corrente, a velocidade de varredura e a massa de material de carbono nos eletrodos, respectivamente.

$$C_{esp} = \frac{|i|}{v \cdot m} \quad (\text{equação 2})$$

Os capacitores DWNTE e DWNTNGOE obtiveram áreas maiores sob a curva, como observado na Figura 40, e consequentemente os valores de capacitância superiores ao capacitor de NGOE. Estes valores corroboram com os resultados de impedância, apresentados anteriormente. Além disso, as imagens de microscopia eletrônica de varredura, discutidas no Capítulo 4, evidenciaram que os eletrodos formados de nanofolhas de grafeno oxidado apresentam uma morfologia desfavorável para o armazenamento de cargas.

Os capacitores são relativamente estáveis ao aumento de temperatura, apresentando apenas um ligeiro aumento de capacitância, característica interessante para aplicações reais em que o dispositivo deve suportar, sem perda de propriedades, pequenos aquecimentos. Os valores de capacitância são sumarizados na Tabela 9.

Tabela 9: Valores de capacitância específica para os três capacitores, em diferentes temperaturas e janelas de potencial. Valores obtidos através da área sob os voltamogramas.

Temperatura (°C)	Potencial (V)	Capacitância Específica (F/g)		
		DWNTE	NGOE	DWNTNGOE
25	1	16,78	0,80	19,27
	4	38,22	7,10	43,14
60	1	27,95	3,34	31,38
	4	43,90	16,24	49,44
100	1	29,30	6,45	33,07
	4	43,90	22,88	47,59

Os valores de capacitância obtidos para os capacitores descritos acima se encontram na mesma ordem de grandeza descrita por Xu e colaboradores [140] para capacitores que também utilizam um tipo de líquido iônico como eletrólito, porém os autores estudam eletrodos baseados em nanotubos de carbono e acetileno black, uma estrutura esférica de carbono com ampla área superficial. A obtenção de resultados de capacitância com a mesma ordem de grandeza de outros trabalhos semelhantes na literatura motiva esta pesquisa, visto que os eletrodos usados no presente trabalho são compostos exclusivamente por nanomateriais de carbono, que ainda estão em etapa de otimização.

Observando os resultados descritos na Tabela 9 fica nítido que o capacitor com eletrodos mistos de nanotubos e nanofolhas (DWNTNGOE), promissores para melhorias

de desempenho devido ao uso conjunto destes dois nanomateriais [136,141,142], ainda não atingiu amplamente seu potencial. Os resultados, de pequenas melhorias nos eletrodos mistos, podem ser justificados pelo fato de que as nanofolhas de grafeno oxidado podem contribuir de forma mais efetiva para as propriedades do dispositivo. Novas rotas de síntese destas nanofolhas, incluindo uma etapa de redução química, foram utilizadas nesta pesquisa, Capítulo 2, visando à produção de nanofolhas derivadas do grafite que efetivamente contribuam para os eletrodos de capacitores eletroquímicos. O sistema com este nanomaterial será discutido no Capítulo 6.

Após a análise dos capacitores por impedância e voltametria, pode-se concluir que o capacitor NGOE mostrou um desempenho inferior aos demais. Portanto, este não será avaliado quanto aos ciclos galvanostáticos de carga e descarga. A caracterização através de ciclos de carga/descarga é fundamental para determinar o comportamento do dispositivo em função do número de ciclos, ou seja, se o dispositivo consegue manter um desempenho estável após uma longa ciclagem de carga/descarga.

Ciclos galvanostáticos de carga e descarga

Os ciclos galvanostáticos de carga e descarga são as caracterizações que mais se aproximam da situação real de aplicação dos capacitores eletroquímicos, onde uma densidade de corrente, de uma fonte externa, é fornecida ao dispositivo para que este inicie seu processo de carregamento [31]. Este tipo de análise fornece informações importantes sobre o desempenho do capacitor, destacando-se a reversibilidade dos ciclos de carga/descarga e a capacitância específica.

Os ciclos galvanostáticos foram medidos a 60°C, temperatura intermediária neste estudo, para avaliar a estabilidade do capacitor mesmo quando este é submetido a pequenos aquecimentos. A escolha de tal temperatura é justificada por ser uma faixa típica de temperatura em que capacitores eletroquímicos funcionam em aplicações [19]. A densidade de corrente usada foi de $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e o potencial foi mantido entre 0 e 2V.

Um ciclo carga/descarga galvanostático típico de capacitores é mostrado na Figura 41(a) para o capacitor DWNTE, em que o comportamento dos ciclos é uma relação quase linear entre o potencial e tempo [140]. Foram realizados 2000 ciclos consecutivos e o gráfico que relaciona a capacitância específica com o avanço dos ciclos de carga/descarga é mostrado na Figura 41(b). Neste tipo de medida, a capacitância específica é calculada

na etapa de descarga através da equação 3 [141], em que i , Δt , ΔV e m são a corrente de descarga, tempo de descarga, diferença de potencial na descarga eliminando a perda de potencial inicial e a massa de material de carbono no eletrodo, respectivamente.

$$C_{esp} = \frac{i \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot m} \quad (\text{equação 3})$$

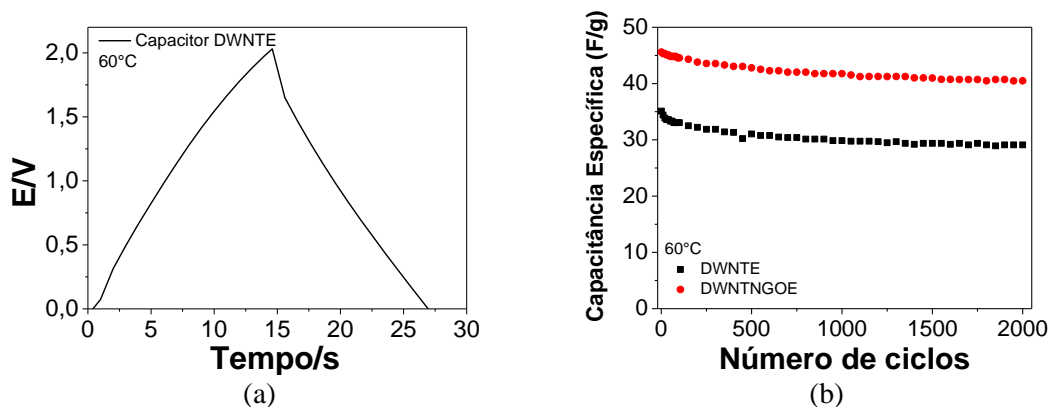


Figura 41: Medidas galvanostáticas dos capacitores DWNTE e DWNTNGOE, a 60°C: (a) ciclo típico de carga/descarga para o capacitor DWNTE e (b) capacitância de descarga em função do número de ciclos, com densidade de corrente de 1 mA/cm².

A capacitância específica inicial do capacitor DWNTE calculada por esta técnica foi de aproximadamente 35 F/g e este capacitor mostrou uma perda no valor de capacitância de aproximadamente 17% após 2000 ciclos. O capacitor DWNTNGOE apresentou valores de capacitância um pouco maiores, como também observado nos resultados das demais técnicas, atingindo 45 F/g nos primeiros ciclos. Após os 2000 ciclos de carga/descarga este valor foi reduzido em cerca de 10%. Outro trabalho descrito na literatura [144] com capacitores eletroquímicos semelhantes, operando a altas temperaturas, mostrou uma perda no valor de capacitância de 20%, após 500 ciclos, demonstrando a potencialidade dos dispositivos caracterizados até o momento. A redução nos valores de capacitância ao longo dos ciclos é comum em dispositivos de armazenamento de energia e ocorre principalmente devido a fenômenos faradâicos não reversíveis nas células, porém em ambas as amostras observa-se uma elevada eficiência Coulômbica, acima de 90%, indicando boa reversibilidade entre os processos de carga e descarga.

Capítulo 6

Capacitores Eletroquímicos: altas temperaturas

CAPACITORES ELETROQUÍMICOS PARA ALTAS TEMPERATURAS

No capítulo anterior foram apresentados resultados dos capacitores eletroquímicos usando o líquido iônico 1, com cátion imidazólio e ânion TFSI, suportado em papel de filtro, como eletrólito. Três eletrodos diferentes foram estudados, baseados em nanotubos de carbono, nanofolhas de grafeno e a mistura destes dois materiais. Este capítulo tem o objetivo de discutir o comportamento eletroquímico de supercapacitores que utilizam um eletrólito baseado em líquido iônico, porém na forma de um eletrólito compósito sólido. Visando atingir tal objetivo será empregado o eletrólito compósito estudado no Capítulo 3, onde foi discutido que houve a formação de um material sólido, homogêneo e com resultados promissores para a aplicação em dispositivos eletroquímicos para funcionamento em altas temperaturas.

Esta etapa do trabalho foi desenvolvida durante o estágio sanduiche na Rice University, no grupo de pesquisa do professor P. M. Ajayan. Recentemente este grupo reportou diversos trabalhos científicos baseado em grafenos e derivados [145-148], motivo pelo qual os eletrodos utilizados nestes capacitores eletroquímicos são baseados em nanofolhas de grafeno reduzido (GR). As nanofolhas de grafeno foram sintetizadas no próprio laboratório da Rice, como descrito no Capítulo 2. Em seguida é feito o preparo dos eletrodos mostrados no Capítulo 4. Foram caracterizados capacitores usando o líquido iônico como eletrólito e o eletrólito compósito 1:1 (argila:LI) para fins de comparação da influência da mudança de estado físico e composição química do eletrólito nas propriedades finais do dispositivo. Uma célula eletroquímica simétrica foi usada na caracterização de ambos os tipos de capacitores, um esquema desta célula é mostrado na figura abaixo.

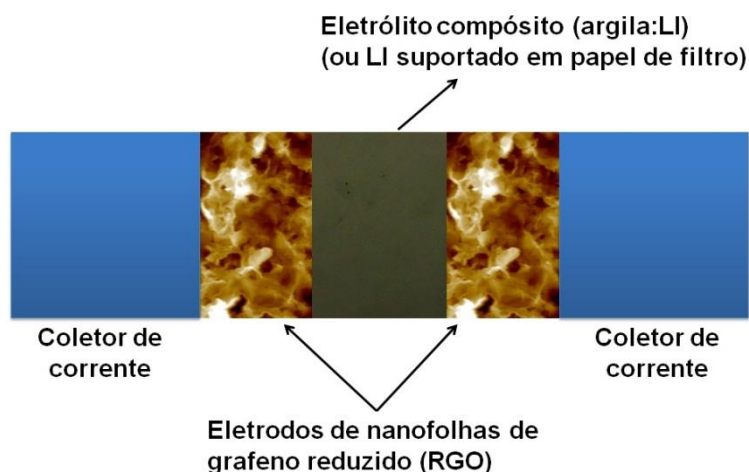


Figura 42: Representação da célula eletroquímica usada para a caracterização dos capacitores.

Resultados de espectroscopia de impedância, voltametria cíclica e ciclos galvanostáticos de carga e descarga serão apresentados em diferentes temperaturas para cada capacitor.

Espectroscopia de Impedância

O primeiro tipo de capacitor, usando líquido iônico como eletrólito, foi estudado por espectroscopia de impedância a temperatura ambiente e a 100°C, sendo esta temperatura o valor máximo de trabalho deste tipo de célula, uma vez que o eletrólito líquido necessita de um separador (papel de filtro) e este é o limitante para a temperatura de trabalho. A Figura 43 mostra os resultados de espectroscopia de impedância para este capacitor. Pode-se observar que o comportamento descrito no diagrama de Nyquist é semelhante aos capacitores que foram discutidos no Capítulo 5: a presença de um semicírculo em altas frequências, seguido por regiões lineares em média e baixa frequência. O capacitor preparado com estas nanofolhas de grafeno mostrou uma resistência de série equivalente de 145 Ω em temperatura ambiente. Este valor refere-se à soma de todas as resistências presentes no dispositivo, como por exemplo, a resistência de contato entre o coletor de corrente e o eletrodo, o contato entre eletrólito e eletrodo, o eletrólito em si [149,150]. O valor da resistência está na mesma faixa dos capacitores apresentados anteriormente, indicando que a resistência total dos dispositivos pode ser comparada entre todos os sistemas, fator importante para a continuidade deste capítulo que visa enfatizar o efeito da mudança da composição do eletrólito nas propriedades finais dos capacitores.

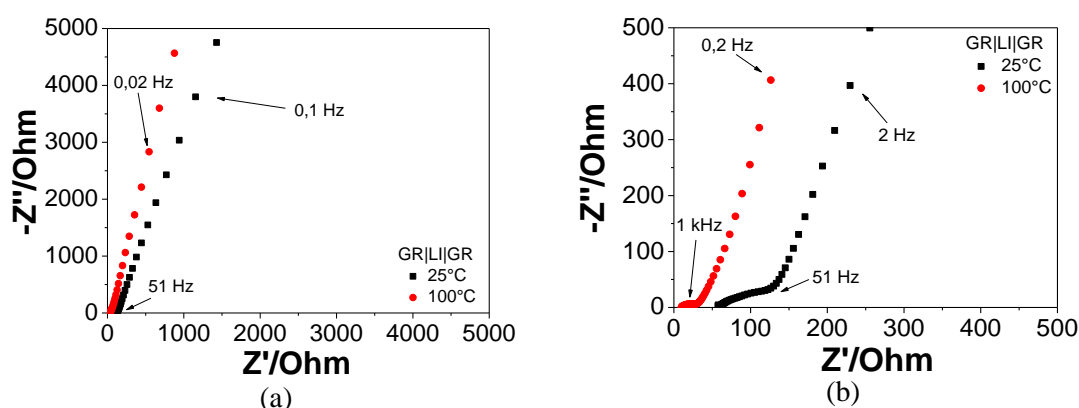


Figura 43: Diagrama de Nyquist nas temperaturas de 25°C e 100°C para o capacitor GR|LI|GR: (a) região de baixas frequências e (b) região de altas frequências.

O segundo capacitor, com o uso do novo eletrólito compósito argila:líquido iônico, foi estudado em temperatura ambiente, 120°C e 200°C, permitindo avaliar se o comportamento eletroquímico de capacitor é mantido em altas temperaturas e demonstrando o desenvolvimento de um dispositivo baseado em eletrodos de carbono e eletrólito sólido que trabalha a 200°C, o dobro da temperatura atual de trabalho deste tipo de supercapacitor [52].

Os diagramas de impedância do capacitor usando eletrólito compósito são mostrados na Figura 44. Pode-se observar que o comportamento eletroquímico típico de capacitores é mantido nesta célula e uma região linear com inclinação próxima a 90°, em baixas frequências, é observada para as três temperaturas de estudo, indicando a formação da dupla camada elétrica nos dispositivos. A Figura 44 mostra ainda que os eventos são deslocados em relação ao eixo das abscissas à medida que se eleva a temperatura e este deslocamento é mais pronunciado ao se comparar a medida feita em temperatura ambiente com as medidas em altas temperaturas (120°C e 200°C). Tal comportamento é esperado também no eletrólito compósito, uma vez que a temperatura auxilia a mobilidade iônica e desta forma contribui para uma acessibilidade mais eficiente dos íons do eletrólito aos poros do eletrodo. Os valores de capacitância específica, calculados a partir dos diagramas de impedância, foram de 16 F/g, 58 F/g e 64 F/g para medidas à temperatura ambiente, 120°C e 200°C, respectivamente.

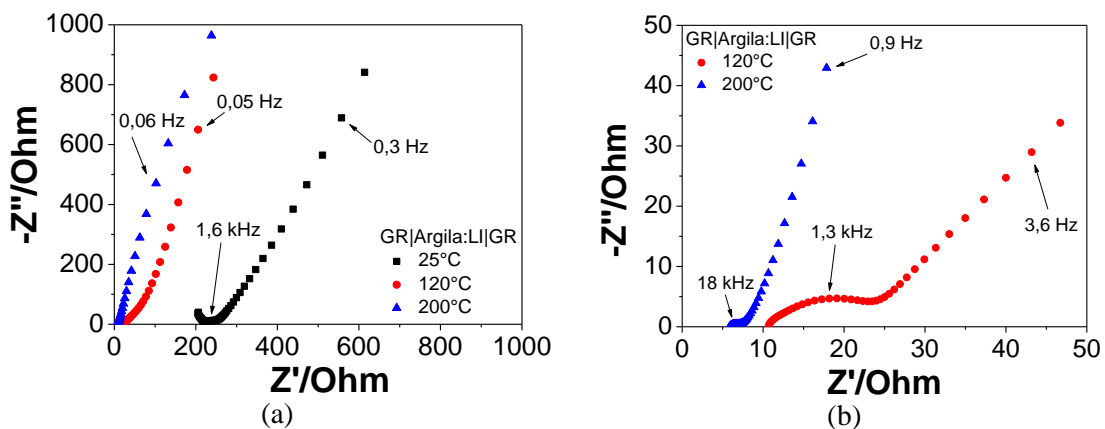


Figura 44: Diagrama de Nyquist nas temperaturas de 25°C, 120°C e 200°C para o capacitor GR|argila:LI|GR: (a) região de baixas frequências e (b) região de altas frequências.

Voltametria Cíclica

Diversos potenciais foram usados na caracterização dos capacitores com GR, LI e o eletrólito compósito, com valores de potencial total variando de 1V até 5V. Os voltamogramas na maior e menor janela de potencial do capacitor com líquido iônico puro e eletrólito compósito são mostrados nas Figuras 45 e 46, respectivamente.

A Figura 45 apresenta voltamogramas com um formato retangular tanto para 1V quanto para 5V de potencial aplicado, nas duas temperaturas de estudo: ambiente e 100°C. Observa-se um aumento na área sob a curva com a elevação da temperatura diretamente relacionado com a quantidade de carga armazenada no dispositivo. Ou seja, a elevação da temperatura permite que a dupla camada eletrostática se forme de maneira mais eficaz, como discutido no Capítulo 5. Outra consideração importante sobre estes resultados é que não ocorrem fenômenos de oxidação e redução nas condições do experimento, característica relevante para o bom desempenho de capacitores eletroquímicos. O armazenamento de cargas através de processos reversíveis e o elevado tempo de vida dos materiais envolvidos é característica básica destes dispositivos.

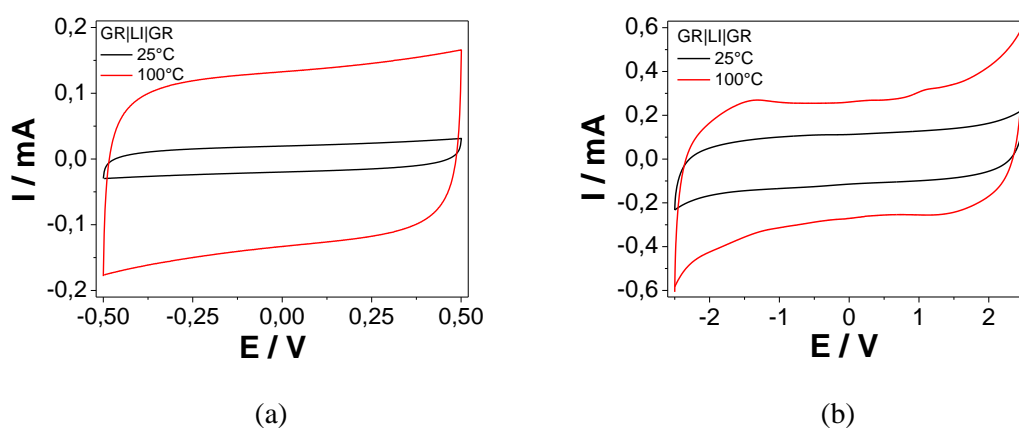


Figura 45: Curvas de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 60 mV/s, medidas em temperatura ambiente e 100°C, para o capacitor GR|LI|GR em (a) janela de potencial de 1V e (b) janela de potencial de 5V.

Os voltamogramas do capacitor com o eletrólito compósito, Figura 46, também apresentam formato retangular nas condições de estudo, demonstrando que o novo eletrólito sólido proposto neste trabalho é eficiente. Além disso, esta escolha de materiais permite o desenvolvimento inédito de capacitores sólidos que atuam em temperaturas de até 200°C, sem perda de desempenho. Quando potenciais pequenos são usados, nenhuma alteração significativa de estabilidade é observada com o aumento da temperatura, ocorre

apenas um aumento na área do voltamograma em relação à temperatura ambiente, novamente indicando um aumento na capacitância. Em valores de potencial maiores observa-se o surgimento de pequenos eventos de oxidação e redução, além de um aumento pronunciado na contribuição de pseudocapacitância [133] para o sistema, quando a temperatura é elevada. Pseudocapacitância é o fenômeno de armazenamento de carga que ocorre através de reações Faradáticas na interface eletrodo/eletrólito. Estas alterações nos voltamogramas são reflexos das condições extremas usadas para os testes: temperaturas elevadas e o potencial aplicado no limite da faixa de estabilidade eletroquímica do líquido iônico. Estes fenômenos influenciam no tempo de vida e estabilidade do dispositivo final, fatores que serão discutidos com maiores detalhes nos resultados de ciclos galvanostáticos.

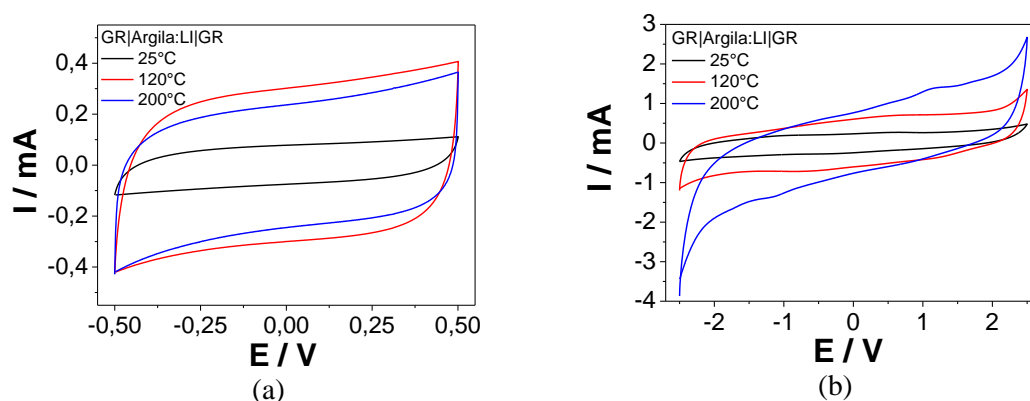


Figura 46: Curvas de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 60 mV/s, usando diferentes temperaturas, para o capacitor GR|argila:LI|GR em (a) janela de potencial de 1V e (b) janela de potencial de 5V.

Os valores de capacitância, sumarizados na Figura 47, não alteram significativamente ao se comparar as medidas a 120°C e 200°C, o que pode ser explicado pelo fato do compósito não apresentar nenhum evento térmico significativo entre a temperatura de 120°C e 200°C. Portanto, o único fator que é alterado é a mobilidade dos íons do líquido iônico, sendo que para a finalidade de armazenamento de cargas a temperatura de 120°C aparentemente foi suficiente para a melhoria da acessibilidade dos íons aos eletrodos. O aumento de capacitância quando o potencial de 5V é aplicado na amostra, a 200°C, é devido à contribuição significativa de pseudocapacitância nesta situação experimental, como discutido anteriormente.

As nanofolhas de grafeno oxidado (NGO) usadas para o preparo dos eletrodos discutidos no Capítulo 5 não foram eficientes do ponto de vista do armazenamento de

energia, devido a uma morfologia não favorável dos eletrodos obtidos até então. Modificações na síntese das nanofolhas foram feitas, como mostrado no Capítulo 2, com a adição de uma etapa de redução nas folhas previamente oxidadas. Esta etapa de redução é responsável pela obtenção de um material de carbono mais condutor, característica que foi confirmada pelo aumento nos valores de capacitância e pela ordem de grandeza dos valores de corrente nas medidas de voltametria cíclica, Figuras 40 e 45. As alterações na síntese contribuíram também para a obtenção de um nanomaterial que, ao ser usado como eletrodo, apresentou uma morfologia adequada para o acúmulo de cargas em sua superfície [11,18,151,152]. Valores de capacitância de 61 F/g foram obtidos para as nanofolhas de grafeno reduzido, comparados com 23 F/g reportados no Capítulo 5, quando as medidas foram feitas a 100°C e usando 4V de potencial. O valor máximo de capacitância alcançado, sem contribuição significativa de pseudocapacitância, foi de 104 F/g a 200°C e 4V de potencial.

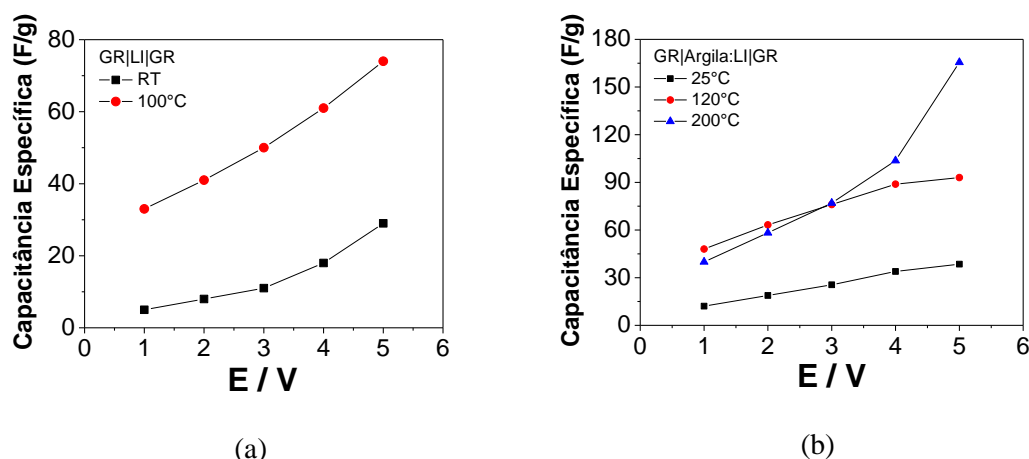


Figura 47: Capacitância específica em função das janelas de potencial para os capacitores (a) GR|LI|GR e (b) GR|argila:LI|GR. As capacitâncias foram calculadas a partir das curvas de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 60mV/s.

Ciclos galvanostáticos de carga e descarga

Além dos parâmetros de reversibilidade dos ciclos de carga/descarga e da capacitância específica, discutidos no Capítulo 5, os ciclos galvanostáticos permitem calcular valores de densidade de energia e de potência que o dispositivo pode fornecer. Estas propriedades serão discutidas a seguir. Optou-se por esta discussão mais aprofundada dos diversos parâmetros dos capacitores apenas neste capítulo pelo fato de que os resultados aqui apresentados são os melhores do presente trabalho, além de utilizarem um novo material eletrólito.

Os dois tipos de capacitores foram submetidos a diferentes densidades de corrente, nas temperaturas de estudo já citadas acima para cada um deles, fixando os ciclos de carga e descarga entre 0 e 2,5V. A faixa de potencial escolhida é justificada por corresponder ao valor máximo de potencial positivo em que o líquido iônico é estável eletroquimicamente. Os ciclos de carga e descarga de um capacitor eletroquímico, quando medidas galvanostáticas são usadas, são descritos por um comportamento triangular em que a carga e a descarga devem ser simétricas [140]. A Figura 48 mostra os ciclos típicos de carga e descarga, para os dois capacitores estudados neste capítulo.

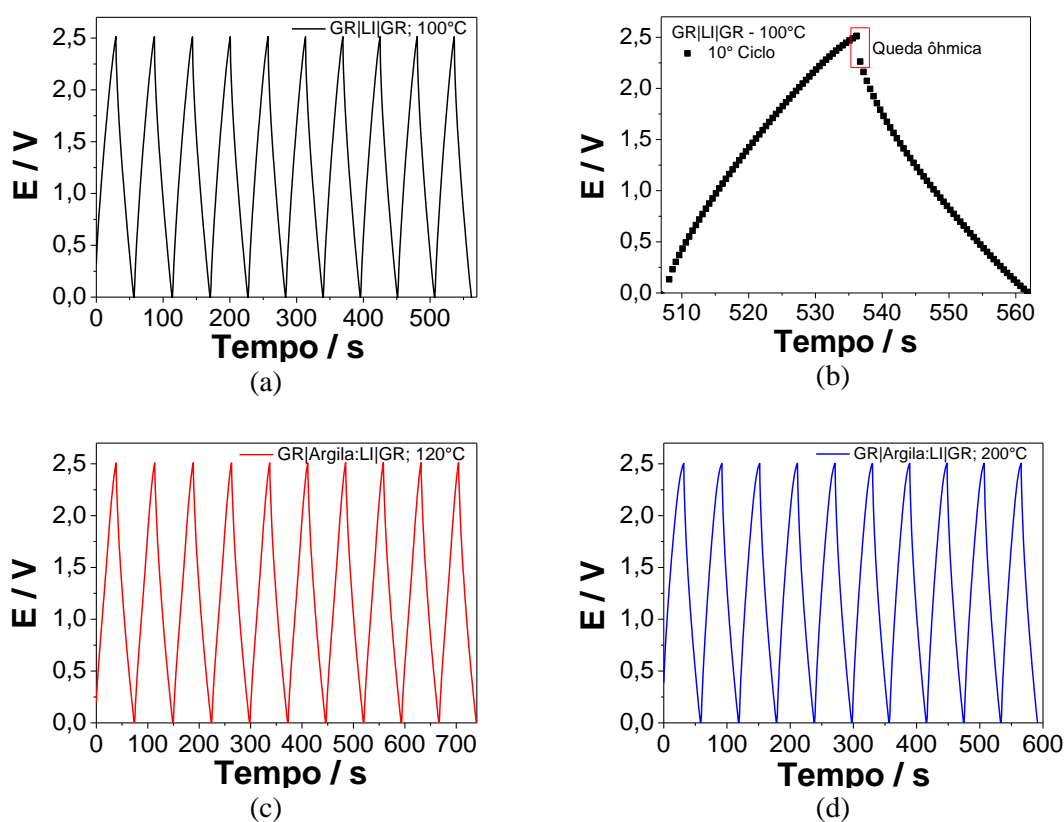


Figura 48: Ciclos galvanostáticos de carga e descarga, em 100°C, para o capacitor GR|LI|GR (a) usando densidade de corrente de 4,5 A/g e (b) ampliação do décimo ciclo mostrado em (a), enfatizando a presença da queda ôhmica. Ciclos galvanostáticos de carga e descarga para o capacitor GR|argila:LI|GR em (c) 120°C, com densidade de corrente de 5 A/g e (d) 200°C, com densidade de corrente de 7 A/g.

Na Figura 48 é possível observar que os dois tipos de capacitores apresentam comportamento triangular típico de capacitores de dupla camada elétrica, além de boa simetria entre os processos de carga e descarga, indicando que os diferentes dispositivos apresentam ciclos reversíveis mesmo quando são submetidos a altas temperaturas de trabalho. A Figura 48(b) evidencia um fenômeno comumente observado em capacitores

eletroquímicos, uma perda inicial de potencial quando o dispositivo inicia seu processo de descarga. Esta perda é chamada de queda ôhmica e é associada à resistência interna dos capacitores, ou seja, quanto maior esta perda imediata da carga armazenada maior é a resistência interna do dispositivo. Este parâmetro pode ser minimizado através da otimização no preparo de cada um dos componentes do capacitor, além do processo de empacotamento do dispositivo final. Os valores de capacitância específica são calculados pelo processo de descarga através da equação 3 do Capítulo 5 [141].

Os valores de capacitância específica, obtidos a partir dos ciclos de carga e descarga em diferentes densidades de corrente e temperaturas, foram agrupados na Figura 49. Este diagrama mostra que os capacitores atingem valores similares de capacitância em uma dada temperatura mesmo quando diferentes densidades de corrente são aplicadas na amostra. Esta característica é muito relevante do ponto de vista do uso destes dispositivos, visto que eles são usualmente empregados em situações onde a densidade de corrente aplicada encontra-se entre 1 e 10 A/g [153].

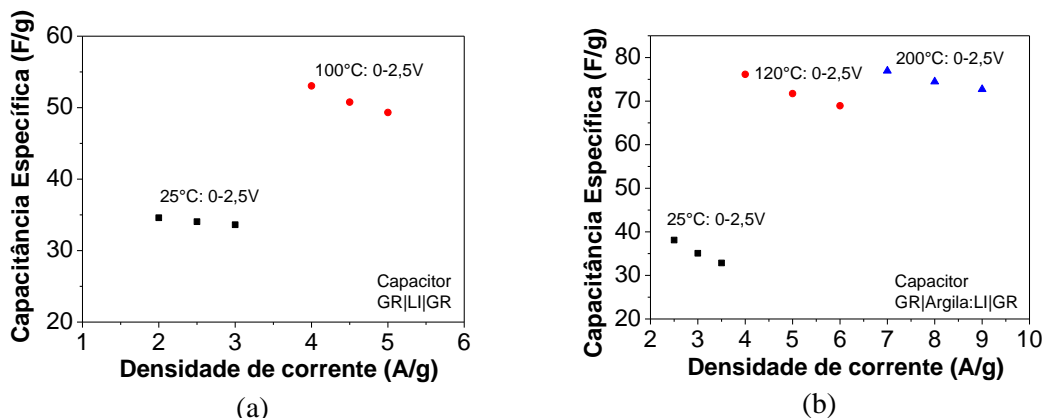


Figura 49: Capacitância específica em diferentes densidades de corrente e temperaturas para (a) o capacitor GR|LI|GR e (b) o capacitor GR|argila:LI|GR.

A densidade de energia é calculada pela equação 4 [13], em que C e V são a capacitância e a voltagem nominal, obtidos pela curva galvanostática. Este parâmetro indica a quantidade de energia que a célula é capaz de armazenar por unidade de massa. As densidades de energia e potência são parâmetros chaves para a caracterização de capacitores eletroquímicos, contudo seus valores tem significado real quando calculados para a massa do dispositivo final, incluindo seus componentes já descritos neste trabalho: eletrodos, eletrólito, separador, além dos materiais usados na confecção do empacotamento e lacre da célula. Usualmente, os eletrodos de carbono representam 30%

da massa total do capacitor [11], devido a este fato a massa usada nos cálculos de densidade de energia e potência será corrigida de modo que represente um dispositivo completo com tal porcentagem de material ativo de carbono.

$$E = \frac{c \cdot V^2}{2} \quad (\text{equação 4})$$

A densidade de potência é relacionada com a quantidade de carga que é fornecida pelo capacitor em um curto período de tempo sendo, portanto, associada à voltagem nominal e ao valor de resistência interna do capacitor (R), como descrito na equação 5.

$$P = \frac{V^2}{4 \cdot R} \quad (\text{equação 5})$$

O último parâmetro relevante de ser discutido para a avaliação dos capacitores eletroquímicos é a eficiência determinada pela razão entre o tempo de descarga e o tempo de carga nas medidas galvanostáticas. Uma alta eficiência indica que os ciclos de carga e descarga são simétricos e, portanto, reversíveis, envolvendo apenas processos não Faradâicos no armazenamento de energia. A Tabela 10 sumariza os valores de capacitância específica, densidade de energia, densidade de potência e eficiência dos capacitores estudados neste capítulo.

Tabela 10: Valores de capacitância específica, densidade de energia, densidade de potência e eficiência para os dois tipos de capacitores, em temperatura ambiente e altas temperaturas. Janela de potencial 0-2,5V.

Capacitor	T (°C)	I (A/g)	C _{esp} (F/g)	Energia (Wh/Kg)	Potência (kW/Kg)	Eficiência (%)
GR LI GR	25	2,5	34	8	44	97
	100	4,5	51	11	184	91
GR Argila:LI GR	25	2,5	38	8	14	88
	120	5	56	17	169	92
	200	7	77	17	505	82

Pelos dados resumidos na Tabela 10 observa-se que independentemente do eletrólito usado ocorre um aumento no valor de capacitância específica quando a temperatura é elevada, portanto, o compósito argila:LI atingiu as expectativas de desenvolvimento de um novo eletrólito sólido e que suporte altas temperaturas de operação, sem perdas nas propriedades. O compósito usado neste trabalho reproduz o desempenho de um capacitor similar que utiliza um separador convencional, indicando

que este compósito permite a migração iônica em sua extensão além de proporcionar um ganho de estabilidade térmica e mecânica, sem que o deslocamento iônico fique prejudicado.

Outro fator relevante nesta discussão é o fato da densidade de energia manter-se praticamente constante ao se comparar os dois tipos de eletrólito, visto que esta depende do potencial nominal da célula. Em outras palavras, foi possível produzir um eletrólito que retém as propriedades únicas dos líquidos iônicos, neste caso a alta estabilidade eletroquímica, mesmo quando este é incorporado em uma matriz sólida. Os valores de densidade de energia de 8 Wh/Kg em temperatura ambiente e atingindo até 17 Wh/Kg quando em altas temperaturas são comparáveis às recentes publicações que empregam líquidos iônicos e nanofolhas de grafeno em capacitores eletroquímicos [11,152], exemplificando mais uma vez que estas classes de materiais são promissoras para avanços na área de armazenamento de energia.

Os elevados valores de densidade de potência são um requisito fundamental para capacitores eletroquímicos, em que se espera utilizar grande parte da carga armazenada em um curto intervalo de tempo. Zhu e colaboradores [11] estudaram um capacitor baseado em grafeno reduzido e líquido iônico, obtendo valores de densidade de potência de dezenas de kW/Kg, assim como os descritos neste capítulo. Esta ordem de grandeza de densidade de potência está entre as melhores reportadas na literatura para este tipo de capacitor.

A eficiência dos ciclos de carga e descarga ilustra uma limitação desta nova proposta de capacitor eletroquímico, ao empregá-lo em situações extremas de temperatura sua eficiência reduz para valores próximos a 80%, indicando que o tempo de vida destes dispositivos será reduzido em comparação aos capacitores que trabalham apenas em temperatura ambiente ou com pequenas elevações em temperatura. Esta redução na eficiência será discutida com maiores detalhes nos resultados de tempo de vida.

Tempo de vida dos capacitores eletroquímicos

O estudo do tempo de vida foi realizado para o capacitor que utiliza o eletrólito compósito argila:LI, visto que esta configuração mostrou bons resultados, comparáveis às configurações que empregam eletrólitos no estado líquido. Além disso, foi

demonstrado o funcionamento destes capacitores a uma temperatura inédita até o momento, tornando fundamental uma discussão mais aprofundada do desempenho destas células ao longo do tempo. Para que o tempo de vida fosse avaliado as amostras foram submetidas a milhares de ciclos galvanostáticos de carga e descarga e os valores de capacitância específica, calculados a partir destas medidas, em função do número de ciclos são mostrados na Figura 50.

Como discutido anteriormente, o ciclo de vida do dispositivo pode reduzir de forma significativa quando condições extremas de operação são impostas à célula, no caso deste trabalho estas condições são: o uso de altas temperaturas, atingindo 200°C e a janela de potencial entre 0 e 2,5V, valor limite para a estabilidade eletroquímica do líquido iônico empregado nesta etapa do trabalho. Com o objetivo de compreender de forma mais clara a influência destes fatores no tempo de vida dos capacitores três diferentes condições experimentais foram avaliadas: o uso de 200°C com duas janelas de potencial mais baixas (1,5V e 2V) e o emprego da janela máxima de potencial (2,5V) porém com pequena redução na temperatura de trabalho para 180°C.

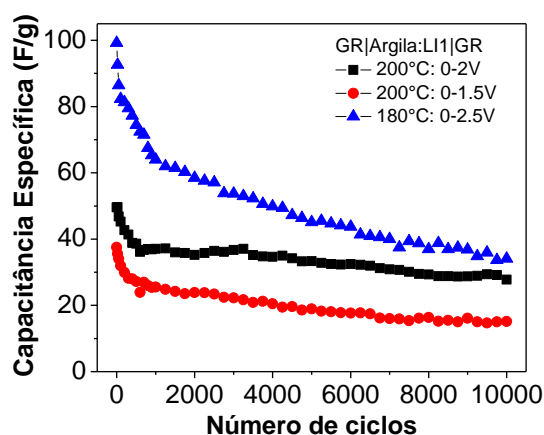


Figura 50: Capacitância específica em função do número de ciclos para o capacitor do tipo GR|Argila:LI1|GR em altas temperaturas (180°C e 200°C) e diferentes faixas de potencial de trabalho.

Pela análise da Figura 50 observa-se que ocorre uma perda inicial de capacitância, nos primeiros 1000 ciclos, quando a temperatura de 200°C é usada. Após os primeiros 1000 ciclos os valores de capacitância tendem a estabilizar em valores de aproximadamente 35 F/g para ciclagens entre 0-2V e em aproximadamente 20 F/g para ciclos entre 0-1,5V. Esta perda inicial nos valores de capacitância pode ser atribuída a

processos de armazenamento de carga não reversíveis, limitando a capacitância de dupla camada elétrica a valores inferiores se comparados aos ciclos iniciais.

Ao utilizar o potencial máximo de 2,5V para os ciclos de carga e descarga observa-se uma perda contínua de capacitância ao longo da evolução dos ciclos. Este fato pode ser explicado pela presença de reações Faradáticas pronunciadas neste valor de potencial quando a célula encontra-se sob altas temperaturas, como foi discutido nos resultados de voltametria cíclica, Figura 46(b). Mesmo com a redução dos valores de capacitância ao longo dos ciclos, a capacitância após 10000 ciclos ainda é maior que nas situações anteriores, porém, neste caso não se pode atribuir um valor de capacitância no qual o dispositivo funciona de maneira estável.

A influência de reações Faradáticas na perda de estabilidade do ciclo de vida de capacitores é discutida por Kim e colaboradores [154], onde os autores avaliaram a influência de processos químicos de oxidação dos eletrodos no ciclo de vida dos dispositivos. Após 2000 ciclos de carga/descarga houve a redução de 67% no valor de capacitância inicial, sendo que este capacitor foi caracterizado em temperatura ambiente. Portanto, a perda de estabilidade dos dispositivos desenvolvidos para o funcionamento em altas temperaturas não é um fator limitante para sua aplicação, sendo compensado pela elevação na sua temperatura máxima de trabalho.

O capacitor baseado em eletrodos de nanofolhas de grafeno reduzido e que utiliza um novo eletrólito compósito (argila:LI) apresenta longo ciclo de vida mesmo quando este é submetido a 200°C, desde que potenciais menores sejam empregados. Este tipo de capacitor pode operar em sua faixa máxima de potencial e temperatura, fornecendo valores de capacitância mais elevados, porém com um ciclo de vida reduzido.

Capítulo 7

Conclusões

CONCLUSÕES

Os líquidos iônicos com cátions cíclicos se mostraram mais indicados para o uso como eletrólitos em capacitores eletroquímicos, devido à sua condutividade atingir uma ordem de grandeza a mais que as amostras com cátions não cíclicos. Além disso, eles apresentaram elevada estabilidade térmica e eletroquímica, comparáveis aos melhores valores descritos na literatura.

Uma nova proposta de material eletrólito compósito, baseada em uma argila mineral e líquido iônico, foi apresentada neste trabalho. O compósito foi capaz de incorporar o líquido iônico em uma matriz, levando à formação de um eletrólito sólido na proporção 1:1, sem que houvesse perdas significativas de propriedades do líquido iônico puro como, por exemplo, a condutividade iônica. Este eletrólito compósito mostrou-se estável até temperaturas de 200°C, tornando-se um candidato promissor para o emprego em capacitores eletroquímicos sólidos que funcionem a altas temperaturas. A existência de uma lacuna na disponibilidade de dispositivos para aplicações na faixa de temperatura acima de 100°C foi, portanto, aqui enfrentada de forma original.

O estudo de diferentes nanomateriais de carbono para o preparo de eletrodos permitiu uma comparação entre as classes de nanotubos e nanofolhas. As propriedades térmicas e morfológicas de cada tipo de material foram discutidas, mostrando que a estrutura nos nanomateriais, unidimensional ou bidimensional, influencia a obtenção de eletrodos com diferentes porosidades. O uso de nanomateriais de carbono diferentes em um mesmo eletrodo não apresentou melhorias significativas neste trabalho, porém metodologias mais eficazes de agrupar estes nanomateriais podem ser empregadas. Vale ressaltar que os sistemas e processos de deposição de eletrodos utilizados foram selecionados considerando critérios tais como facilidade e reprodutibilidade na preparação.

Os resultados de capacitores eletroquímicos em que um líquido iônico foi usado como eletrólito, suportado em papel de filtro, mostraram que o tipo de morfologia do eletrodo é fundamental para a acessibilidade dos íons do líquido iônico aos poros dos eletrodos de carbono. Os eletrodos baseados nas nanofolhas de NGO apresentaram um elevado grau de empacotamento, dificultando a acessibilidade iônica e reduzindo drasticamente os valores de capacitância específica dos respectivos capacitores. A etapa de redução química das nanofolhas de grafeno oxidado levou ao aperfeiçoamento do

nanomaterial, permitindo o preparo de eletrodos morfologicamente mais interessantes, usando apenas nanofolhas e atingindo valores de capacitância específica comparáveis, ou até superiores, aos capacitores com eletrodos de nanotubos de carbono.

O conceito de capacitor eletroquímico sólido e possível de ser empregado em temperaturas de até 200°C foi demonstrado. A relevância deste tipo de dispositivos é explicada não só pela temperatura máxima de trabalho ser o dobro das temperaturas limite atuais de trabalho para este tipo de dispositivo, como também do capacitor ser completamente sólido. Dispositivos eletroquímicos sólidos evitam problemas como o vazamento de eletrólitos, possibilitando o desenvolvimento de designs mais seguros.

PERSPECTIVAS

A incorporação de líquidos iônicos em matrizes sólidas é um campo no qual diversos tipos de materiais podem ser explorados. A argila mineral estudada neste trabalho (montmorilonita) é apenas um exemplo da ampla classe de materiais que apresentam potencial para o desenvolvimento de eletrólitos estáveis térmica e eletroquimicamente. Sistemas eletrólitos mais complexos como a incorporação de líquidos iônicos em matrizes mistas de argilas e polímeros podem agregar a estabilidade mecânica das argilas com a possibilidade de produção de filmes flexíveis dos polímeros, levando a eletrólitos sólidos, flexíveis, sustentáveis e com elevadas temperaturas de trabalho.

No campo do emprego de nanomateriais de carbono para o desenvolvimento de eletrodos alguns desafios ainda são recorrentes na literatura científica e foram discutidos neste trabalho. O processamento que os nanomateriais enfrentam até a obtenção dos eletrodos pode ser citado como um fator crítico, visto que durante este processo propriedades como condutividade e área superficial podem ser reduzidas drasticamente causando um uso pouco efetivo de nanomateriais muito promissores. Trabalhos que envolvem sínteses viáveis economicamente, processamento eficaz dos nanomateriais e uso concomitante de diferentes nanomateriais em um mesmo sistema são extremamente importantes e desafiadores para que melhorias reais nos dispositivos de armazenamento de energia sejam alcançadas.

Capítulo 8

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. J. Hall, M. Mirzaeian, S. I. Fletcher, F. B. Sillars, A. J. R. Rennie, G. O. Shitta-Bey, G. Wilson, A. Cruden, R. Carter, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 1238.
- [2] Y. Gogotsi, P. Simon, *Science* 334 (2011) 917.
- [3] M. Inagaki, H. Konno, O. Tanaike, *J. Power Sources* 195 (2010) 7880.
- [4] J. Yan, J. Liu, Z. Fan, T. Wei, L. Zhang, *Carbon* 50 (2012) 2179.
- [5] J. Hou, Y. Shao, M. W. Ellis, R. B. Moore, B. Yi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 15384.
- [6] M. Kärnä, M. Lahtinen, J. Valkonen, *J. Molecular Structure* 922 (2009) 64.
- [7] K. Matsumoto, R. Hagiwara, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 7350.
- [8] P.M. Ajayan, *Chem. Rev.* 99 (1999) 1787.
- [9] H. Dai, *Surface Science* 500 (2002) 218.
- [10] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, B. Z. Jang, *Nano Letters* 10 (2010) 4863.
- [11] Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. Cai, P. J. Ferreira, A. Pirkle, R. M. Wallace, K. A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E. A. Stach, R. S. Ruoff, *Science* 332 (2011) 1537.
- [12] J. L. Bideau, L. Viau, A. Vioux, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 907.
- [13] M. Conte, *Fuel Cells* 10 (2010) 806.
- [14] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, *J. Power Sources* 157 (2006) 11.
- [15] Becker H. I., Ferry V. Low voltage electrolytic capacitor, nº2800616, 23 julho 1957.
- [16] E. A. Ticianelli, E. R. Gonzalez. *Eletroquímica: princípios e aplicações*, Ed. USP, 2005.
- [17] A. J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, John Wiley and Sons, INC, 2000.
- [18] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, B. Z. Jang, *Nano Letters* 10 (2010) 4863.

- [19] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nature Materials* 7 (2008) 845.
- [20] B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources* 195 (2010) 2419.
- [21] C. las Casas, W. Li, *J. Power Sources* 208 (2012) 74.
- [22] A. Lewandowski, A. S. -Mocek, *J. Power Sources* 194 (2009) 601.
- [23] D. Cericola, R. Kötz, *Electrochimica Acta* 72 (2012) 1.
- [24] K. Naoi, S. Ishimoto, N. Ogihara, Y. Nakagawa, S. Hatta, *J. Electrochemical Society* 156 (2009) A52.
- [25] K. Naoi, *Fuel Cells* 10 (2010) 825.
- [26] M. Noked, A. Soffer, D. Aurbach, *J. Solid State Electrochem.* 15 (2011) 1563.
- [27] J. Chatterjee, T. Liu, B. Wang, J.P. Zheng, *Solid State Ionics* 181 (2010) 531.
- [28] H. Zhang, G. Cao, Y. Yang, *J. Power Sources* 172 (2007) 476.
- [29] J.P.C. Trigueiro, R.S. Borges, R.L. Lavall, H.D.R. Calado, G.G. Silva, *Nano Research* 2 (2009) 733.
- [30] A. Lewandowski, A. Olejniczak, M. Galinski, I. Stepniak, *J. Power Sources* 195 (2010) 5814.
- [31] B.E. Conway. *Electrochemical Supercapacitors – Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer, 1999.
- [32] D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil, E. I. Izgorodina, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 1165.
- [33] A. Balducci, S. S. Jeong, G. T. Kim, S. Passerini, M. Winter, M. Schmuck, G. B. Appetecchi, R. Marcilla, D. Mecerreyes, V. Barsukov, V. Khomenko, I. Cantero, I. De Meatza, M. Holzapfel, N. Tran, *J. Power Sources* 196 (2011) 9719.
- [34] D. D. Patel, J. -M. Lee, *The Chemical Record* 12 (2012) 329.
- [35] N. Nambu, N. Hiraoka, K. Shigemura, S. Hamanaka, M. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976) 3637.

- [36] M. Freemantle, *An Introduction to Ionic Liquids*. Royal Society of Chemistry, Reino Unido, 2010.
- [37] R.S. Borges. *Estudo físico-químico da interface eletrólito polimérico/nanotubos de carbono*. Belo Horizonte: UFMG, 2009. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- [38] J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 13 (1992) 965.
- [39] H. Shekaari, S.S. Mousavi, Y. Mansoori, *Int. J. Thermophys* 30 (2009) 499.
- [40] R.S. Varma, V.V. Namboodiri, *Chem. Commun.* (2001) 643.
- [41] J.-M. Lévêque, J.-L. Luche, C. Pétrier, R. Roux, W. Bonrath, *Green Chemistry* 4 (2002) 357.
- [42] M. Armand, F. Endress, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrossati, *Nature Materials* 8 (2009) 621.
- [43] M. Cvjetko, K. Radosevic, A. Tomica, I. Slivac, J. V. -Furac, V. G. Srcek, *Arh. Hig. Rada Toksikol* 63 (2012) 15.
- [44] S. P. M. Ventura, R. F. Barros, T. Sintra, C. M. F. Soares, A. S. Lima, J. A. P. Coutinho, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 83 (2012) 55.
- [45] S. Viboud, N. Papaiconomou, A. Cortesi, G. Chatel, M. Draye, D. Fontvieille, *J. Hazardous Materials* 215 (2012) 40.
- [46] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5567.
- [47] A.M. O'Mahony, D.S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, R.G. Compton, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 2884.
- [48] D.R. McFarlane, J. Sun, J. Golding, P. Meakin, M. Forsyth, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1271.
- [49] M. A. B. H. Susan, T. Kaneko, A. Noda, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 4976.
- [50] T. Katakabe, T. Kaneko, M. Watanabe, T. Fukushima, T. Aida, *J. Electrochemical Society* 152 (2005) A1913.

- [51] T. Kato, A. Okazaki, S. Hayase, *Chem. Commun.* (2005) 363.
- [52] R. Lin, P.-L. Taberna, S. Fantini, V. Presser, C. R. Perez, F. Malbosc, N. L. Rupesinghe, K. B. K. Teo, Y. Gogotsi, P. Simon, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 2396.
- [53] M. Nadherná, J. Reiter, J. Moskon, R. Dominko, *J. Power Sources* 196 (2011) 7700.
- [54] F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly, *Handbook of Clay Science*, Reino Unido, 2006.
- [55] J. U. Ha, M. Xanthos, *Green Chemistry Letters and Reviews* 4 (2011) 103.
- [56] A. Pucci, V. Liuzzo, B. Melai, C. S. Pomelli, C. Chiappe, *Polym. Int.* 61 (2012) 426.
- [57] N. H. Kim, S. V. Malhotra, M. Xanthos, *Microporous and Mesoporous Materials* 96 (2006) 29.
- [58] S. Letaief, C. Detellier, *J. Therm. Anal. Calorim.* 104 (2011) 831.
- [59] N. H. Kim, S. V. Malhotra, M. Xanthos, *ACS Symposium Series* (2007) 234.
- [60] M. Deka, A. Kumar, *J. Power Sources* 196 (2011) 1358.
- [61] H. J. Walls, M. W. Riley, R. R. Singhal, R. J. Spontak, P. S. Fedkiw, S. A. Khan, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 710.
- [62] H. Hu, J. C. Martin, M. Xiao, C. S. Southworth, Y. Meng, L. Sun, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 5509.
- [63] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* 318 (1985) 162.
- [64] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nature Materials* 6 (2007) 183.
- [65] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
- [66] A.J.G. Zarbin, *Quim. Nova* 30 (2007) 1469.
- [67] Disponível em: <http://www.asu.edu/clas/csss/NUE/gallery.html>. Acesso em 01 de janeiro de 2013.

- [68] C.F. Leite, Estrudo de Elétrons e Fônons em Nanotubos de Carbono por Espalhamento Raman Ressonante. Belo Horizonte: UFMG, 2005. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
- [69] M. Terrones, *Int. Materials Reviews* 49 (2004) 325.
- [70] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.H. Avouris. Carbon nanotubes – synthesis, structure, properties and applications. Springer, 2001.
- [71] Y. Wang, H. Shan, R. H. Hauge, M. Pasquali, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 1249.
- [72] J.-M. Bonard, T. Stora, J.-P. Salvetat, F. Maier, T. Stockli, C. Duschl, L. Forro, W. A. Heer, A. Chatelain, *Advanced Materials* 9 (2004) 827.
- [73] L. Ding, A. Tselev, J. Wang, D. Yuan, H. Chu, T. P. McNicholas, Y. Li, J. Liu, *Nano Letters* 9 (2009) 800.
- [74] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* 106 (2006) 1105.
- [75] G. Vukovic, A. Marinkovic, M. Obradovic, V. Radmilovic, M. Coloc, R. Aleksic, P.S. Uskokovic, *Applied Surface Science* 255 (2009) 8067.
- [76] C.-X. Chen, H.-S. Kim, B.H. Park, J.-S. Yoon, *Polymer* 47 (2006) 4760.
- [77] S. W. Kim, T. Kim, Y. S. Kim, H. S. Choi, H. J. Lim, S. J. Yang, C. R. Park, *Carbon* 50 (2012) 3.
- [78] E.M. Jin, B. Jin, K.H. Park, H.B. Gu, G.C. Park, K.W. Kim, *J. Nanoscience and Nanotechnology* 8 (2008) 5057.
- [79] P.M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, D. Thauth, *Science* 265 (1994) 1212.
- [80] J. Wang, Y. Xu, X. Chen, X. Sun, *Composites Science and Technology* 67 (2007) 2981.
- [81] P. Kesharwani, V. Gajbhiye, N. K. Jain, *Biomaterials* 33 (2012) 7138.
- [82] E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. lieber, *Science* 277 (1997) 1971.
- [83] X. Zhao, R. Liu, *Environment International* 40 (2012) 244.

- [84] K. Yang, Z. Liu, *Current Drug Metabolism* 13 (2012) 1057.
- [85] D. A. Melo, Rede Nacional de Nanotubos de Carbono, Curitiba, Brasil, 2008.
- [86] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, *Science* 324 (2009) 1312.
- [87] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. C. Alemany, W. Lu, J. M. Tour, *ACS Nano* 4 (2010) 4806.
- [88] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* 306 (2004) 666.
- [89] M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg, J. N. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3611.
- [90] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 563.
- [91] H.C. Schniepp, J.-L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M.H. Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville, I.A. Aksay, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8535.
- [92] D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 101.
- [93] M.J. McAllister, J.-L. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A.A. Abdala, J. Liu, M.H.-Alonso, D.L. Milius, R. Car, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, *Chem. Materials* 19 (2007) 4396.
- [94] H. Kang, A. Kulkarni, S. Stankovich, R.S. Ruoff, S. Baik, *Carbon* 47 (2009) 1520.
- [95] Z. Luo, Y. Lu, L. A. Somers, A. T. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 898.
- [96] W. Chen, L. Yan, P. R. Bangal, *Carbon* 48 (2010) 1146.
- [97] X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey, H. Zhang, *Small* 7 (2011) 1876.

- [98] Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, A. Velamakanni, R.D. Piner, R.S. Ruoff, *Carbon* 48 (2010) 2106.
- [99] M.D. Stoller, S.Park, Y. Zhu, J. An, R.S. Ruoff, *Nano Letters* 8 (2008) 3498.
- [100] D.-W. Wang, F. Li, Z.-S. Wu, W. Ren, H.-M. Cheng, *Electrochem. Communications* 11 (2009) 1729.
- [101] Catálogo de produtos: Ionic liquids 2009, Iolitec, Ionic Liquids Technologies GmbH.
- [102] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339.
- [103] W. Guoxiu, S. Xiaoping, W. Bei, Y. Jane, P. Jinsoo, *Carbon* 47 (2009) 1359.
- [104] K.U. Lee, Y.H. Cho, M.C. Petty, B.T. Ahn, *Carbon* 47 (2009) 475.
- [105] H. Zheng, F. Tang, Y. Jia, L. Wang, Y. Chen, M. Lim, L. Zhang, G. Lu, *Carbon* 47 (2009) 1534.
- [106] S.W. Lee, B-S. Kim, S. Chen, Y.S.-Horn, P.T. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 671.
- [107] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5567.
- [108] K.A. Kurnia, C.D. Wilfred, T. Murugesan, *J. Chem. Thermodynamics* 41 (2009) 517.
- [109] Y. Song, L. Liu, X. Zhu, X. Wang, H. Jia, X. Xiao, H. Yu, X. Yang, *Solid State Ionics* 179 (2008) 516.
- [110] Y. Chen, Y. Cao, Y. Shi, Z. Xue, T. Mu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 7418.
- [111] H.L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A.B. McEwen, *Thermochimica Acta* 357 (2000) 97.
- [112] Y. Hao, J. Peng, S. Hu, J. Li, M. Zhai, *Thermochimica Acta* 501 (2010) 78.
- [113] S. D. Chambreau, J. A. Boatz, G. L. Vaghjiani, C. Koh, O. Kostko, A. Golan, S. R. Leone, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 5867.
- [114] A. F. Ferreira, P. N. Simoes, A. G. M. Ferreira, *J. Chem. Thermodynamics* 45 (2012) 16.

- [115] Y.O. Andriyko, W. Reischl, G.E. Nauer, *J. Chem. Eng. Data*, 54 (2009) 855.
- [116] M. J. Monteiro. Fenômenos de transporte em líquidos iônicos. São Paulo: USP, 2010. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- [117] C. E. N. Ferreira. Determinação da densidade de líquidos iônicos a base de fosfonio quaternário trihexil(tetradecil)fosfonio tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato. Universidade de Coimbra. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de Coimbra.
- [118] J.A. Widegren, E.M. Saurer, K.N. Marsh, J.W. Magee, *J. Chem. Thermodynamics* 37 (2005) 569.
- [119] Z. Zhang, L. Yang, S. Luo, M. Tian, K. Tachibana, K. Kamijima, *J. Power Sources* 167 (2007) 217.
- [120] L. Yang, Z. Zhang, X. Gao, H. Zhang, K. Mashita, *J. Power Sources* 162 (2006) 614.
- [121] M. D. Green, C. Schreiner, T. E. Long, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 13829.
- [122] A. Leszczyńska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J. R. Banerjee, *Thermochimica Acta* 453 (2007) 75.
- [123] A. F. Plante, J. M. Fernandez, J. Leifeld, *Geoderma* 153 (2009) 1.
- [124] R. L. Anderson, I. Ratcliffe, H. C. Greenwell, P. A. Williams, S. Cliffe, P. V. Coveney, *Earth-Science Reviews* 98 (2010) 201.
- [125] J. J. B. Cardoso, Estudo do inchamento de bentonitas sódicas e avaliação do desempenho de inibidores pela difração de raios-X. Rio de Janeiro: UFRJ, 2005. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- [126] M. Riley, P. S. Fedkiw, S. A. Khan, *J. Electrochemical Society* 149 (2002) A667.
- [127] C. Arbizzani, M. Bisio, D. Cericola, M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, *J. Power Sources* 185 (2008) 1575.

- [128] Y. Zhu, D. K. James, J. M. Tour, *Advanced Materials* 24 (2012) 4924.
- [129] A.W. Musumeci, G.G.Silva, W.N. Martens, E.R. Waclawik, R.L. Frost, *J. of Thermal Analysis and Calorimetry* 88 (2007) 885.
- [130] C. Chen, B. Liang, D. Lu, A. Ogino, X. Wang, M. Nagatsu, *Carbon* 48 (2010) 939.
- [131] H. Z. Wang, Z. P. Huang, Q. J. Cai, K. Kulkarni, C. -L. Chen, D. Carnahan, Z. F. Ren, *Carbon* 48 (2010) 868.
- [132] R. W. Soares, V. J. Menezes, M. V. A. Fonseca, J. Dweck, *J. Thermal Analysis* 49 (1997) 657.
- [133] Z. Lin, Y. Liu, Y. Yao, O. J. Hildreth, Z. Li, K. Moon, C. Wong, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 7120.
- [134] Z. Wang, D. Xu, Y. Huang, Z. Wu, L. Wang, X. Zhang, *Chem. Commun.* 48 (2012) 976.
- [135] A. Wei, J. Wang, Q. Long, X. Liu, X. Li, X. Dong, W. Huang, *Materials Research Bulletin* 46 (2011) 2131.
- [136] D. Yu, L. Dai, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 467.
- [137] A. Lewandowski, M. Galinski, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 281.
- [138] J.N. Barisci, G.G. Wallace, D.R. MacFarlane, R.H. Baughman, *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 22.
- [139] R. Chandrasekaran, Y. Soneda, J. Yamashita, M. Kodama, H. Hatori, *J. Solid State Electrochem* 12 (2008) 1349.
- [140] B. Xu, F. Wu, R. Chen, G. Cao, S. Chen, G. Wang, Y. Yang, *J. Power Sources* 158 (2006) 773.
- [141] D. Cai, M. Song, C. Xu, *Adv. Mater.* 20 (2008) 1706.
- [142] V. C. Tung, L. Chen, M. J. Allen, J. K. Wassei, K. Nelson, R. B. Kaner, Y. Yang, *Nano Letters* 9 (2009) 1949.
- [143] T.C. Girija, M.V. Sangaranarayanan, *Synthetic Metals* 156 (2006) 244.
- [144] T. Sato, G. Masuda, K. Takagi, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3603.
- [145] A. L. M. Reddy, A. Srivastava, S. R. Gowda, H. Gullapalli, M. Dubey, P. M. Ajayan, *ACS Nano* 4 (2010) 6337.

- [146] A. Kumar, A. L. M. Reddy, A. Mukherjee, M. Dubey, X. Zhan, N. Singh, L. Ci, W. E. Billups, J. Nagurny, G. Mital, P. M. Ajayan, *ACS Nano* 5 (2011) 4345.
- [147] J. J. Yoo, K. Balakrishnan, J. Huang, V. Meunier, B. G. Sumpter, A. Srivastava, M. Conway, A. L. M. Reddy, J. Yu, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *Nano Letters* 11 (2011) 1423.
- [148] W. Gao, N. Singh, L. Song, Z. Liu, A. L. M. Reddy, L. Ci, R. Vajtai, Q. Zhang, B. Wei, P. M. Ajayan, *Nature Nanotechnology* 6 (2011) 496.
- [149] P. L. Taberna, C. Portet, P. Simon, *Appl. Phys. A* 82 (2006) 639.
- [150] Y. Tian, Y. Song, Z. Tang, Q. Guo, L. Liu, *J. Power Sources* 184 (2008) 675.
- [151] C. Fu, Y. Kuang, Z. Huang, X. Wang, Y. Yin, J. Chen, H. Zhou, *J. Solid State Electrochem.* 15 (2011) 2581.
- [152] S. R. C. Vivekchand, C. S. Rout, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *J. Chem. Sci.* 120 (2008) 9.
- [153] M. D. Stoller, R. S. Ruoff, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 1294.
- [154] B. Kim, H. Chung, W. Kim, *Nanotechnology* 23 (2012) 155401.



Anexos

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

1. Artigos publicados em periódicos

R. S. Borges, A. L. M. Reddy, M. -T. F. Rodrigues, H. Gullapalli, K. Balakrishnan, G. G. Silva, P. M. Ajayan, Scientific Reports 3 (2013) 2572.

R. S. Borges, H. Ribeiro, R. L. Lavall, G. G. Silva, J. Solid State Electrochem. 16 (2012) 3573.

2. Patente (em processo final de revisão)

Ionic Liquid Clay Based Electrolyte Patent (Rice Tech ID 2012-063)

3. Trabalhos apresentados em congressos

R. S. Borges, G. G. Silva, R. M. Torresi, P. M. Ajayan, Eletrodos de materiais de carbono nanoestruturados e líquidos iônicos aplicados ao desenvolvimento de capacitores eletroquímicos. **4° Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos & 1° Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono**, 2009, Niterói.

R. S. Borges, F. L. Q. Ferreira, G. G. Silva, Functionalized carbon nanotubes for electrode in supercapacitor constructed by LbL assembly. **ChemOnTubes**, 2010, Arcachon.

R. S. Borges, W. M. Silva, G. G. Silva, Eletrodos de nanotubos de carbono funcionalizados construídos pelo método LbL para aplicações em supercapacitores. **5° Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos & 2° Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono**, 2010, Fortaleza.

R. S. Borges, H. Ribeiro, G. G. Silva, Production of supercapacitors based in graphite nanosheets/ionic liquids thin films. **Graphene Brazil**, 2010, Belo Horizonte.

R. S. Borges, H. Ribeiro, G. G. Silva, Capacitores eletroquímicos baseados em materiais de carbono nanoestruturados e líquidos iônicos. **34° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2011, Florianópolis.

R. S. Borges, A. L. M. Reddy, M.-T. F. Rodrigues, K. Balakrishnan, P. M. Ajayan, G. G. Silva, High temperature supercapacitors based on grapheme nanosheets and a composite electrolyte clay:ionic liquid. **4° Encontro Anual do INCT de Nanomateriais de Carbono**, 2012, Goiânia.