

UFMG/ICEx/DQ. 1050^a

T. 478^a

JOÃO PAULO CAMPOS TRIGUEIRO

**Desenvolvimento de supercapacitores de alto
desempenho baseados em eletrodos
nanoestruturados e eletrólitos de líquidos iônicos**

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

2014

T828 Trigueiro, João Paulo Campos
2014 Desenvolvimento de supercapacitores de alto
T desempenho baseados em eletrodos nanoestruturados e
eletrólitos de líquidos iônicos [manuscrito] / João
Paulo Campos Trigueiro. 2014.
[x], 121 f. : il.

Orientadora: Glaura Goulart Silva.

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

1. Físico-química - Teses 2. Eletroquímica - Teses
3. Capacitores - Teses 4. Grafeno - Teses 5. Nanotubos
de carbono - Teses 6. Eletrólitos - Teses I. Silva,
Glaura Goulart, Orientadora II. Título.

CDU 043



**"Desenvolvimento de Supercapacitores de Alto Desempenho Baseados em
Eletrodos Nanoestruturados e Eletrólitos de Líquidos Iônicos"**

João Paulo Campos Trigueiro

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Glaura Goulart Silva - Orientadora
UFMG

Profa. Marcela Mohallem Oliveira
UFPR

Prof. Fábio Augusto do Amaral
UFU

Profa. Rosana Zacarias Domingues
UFMG

Prof. Luciano Andrey Montoro
UFMG

Belo Horizonte, 22 de dezembro de 2014.

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

À Michele, com todo amor e carinho!

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo.

A Prof.^a Dra. Glaura Goulart Silva, pela orientação deste trabalho sempre com muita competência, segurança e objetividade. Obrigado por ter aberto novamente as portas do seu laboratório para mim e por proporcionar um ambiente de trabalho muito produtivo. Trabalhar com você me ajudou muito a amadurecer profissionalmente.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

À Petrobrás por apoiar financeiramente o Laboratório de Materiais Poliméricos Multicomponentes e possibilitar em grande parte os estudos realizados neste trabalho.

Ao Prof. Rodrigo Lassarote Lavall, grande amigo desde os velhos tempos do “grupo do capacitor”. Rodrigão, obrigado de coração pelo constante incentivo, inúmeras ajudas e conselhos profissionais e pessoais. Sua vontade e empolgação em pesquisar são contagiantes. Você é uma pessoa iluminada!

Ao Prof. Tulio Matencio, que foi responsável pelos meus primeiros passos no universo dos capacitores. Obrigado pela disponibilidade e atenção sempre.

Ao Prof. Vinícius Caliman e a Prof.^a Hállen Daniel R. Calado por apoiar e colaborar com as pesquisas desenvolvidas em nosso grupo de trabalho e estarem prontamente dispostos a ajudar.

Aos membros da banca examinadora pelas discussões e sugestões que muito enriqueceram este trabalho.

Ao Departamento de Química e ao Centro de Microscopia da UFMG pelo suporte para o desenvolvimento deste trabalho.

À Raquel Silveira Borges pela amizade e agradável convivência ao longo dos anos e pelas várias ajudas no início do doutorado.

Ao Marco Túlio F. Rodrigues pela amizade e também pelas várias ajudas no início do doutorado. Marcão suas ideias são mirabolantes e sua empolgação com a ciência é estimulante.

A todos os profissionais do Centro de Microscopia da UFMG, em especial ao MSc. Douglas R. Miquita e a Dra. Luciana Seara. Obrigado pelo profissionalismo e pela alta qualidade dos trabalhos realizados por vocês.

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

Ao Paulo Ortega e Ana Paula pela agradável convivência e caminhada conjunta nos trabalhos de capacitores.

A todos os amigos do Laboratório de Materiais Poliméricos Multicomponentes pelas indispensáveis ajudas e excelente convivência tanto dentro quanto fora do ambiente de trabalho, Magnovaldo, Meiriane, Marcelo Viana, Marcela Freire, Hélio, Wellington, Felipe Ferreira, Vinícius, Felipe Medeiros, Ingrid, Neuma, Juliana, Guaracy, Glenda, Luiza, Mayara, Sandra, Marina, Sthefany, Humberto, Felipe, Franciele, Ana Luiza e Cíntia.

A toda família pelo constante incentivo, apoio e compreensão.

Michele, a você não apenas agradeço. Só uma profunda relação de amor pode explicar sua dedicação, compreensão, apoio e companheirismo em toda essa trajetória. Só me resta reconhecer que este trabalho pertence a nós dois. Obrigado por dividir a vida comigo de uma maneira tão especial!

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	vi
Abreviaturas	vii
Resumo	ix
Abstract	x
Capítulo 1. Introdução	1
1. Introdução	2
1.1. Líquidos iônicos	2
1.1.1. Estrutura de cátions e ânions	3
1.1.2. Propriedades e aplicações	5
1.1.3. Poli(líquidos iônicos)	8
1.2. Nanotubos de carbono	11
1.2.1. Propriedades e aplicações	13
1.2.2. Principais métodos de síntese	15
1.3. Grafeno	16
1.3.1. Propriedades e aplicações	16
1.3.2. Principais métodos de síntese	17
1.4. Capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica	20
1.4.1. Propriedades e aplicações	21
1.4.2. Relevância dos eletrodos e eletrólitos	22
1.5. Objetivos	25

1.5.1. Objetivo geral	25
1.5.2. Objetivos específicos	25
Capítulo 2. Materiais e Métodos	27
2.1. Materiais	28
2.2. Descrição dos experimentos	30
2.2.1. Funcionalização dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas	30
2.2.2. Síntese do óxido de grafeno	31
2.2.3. Síntese do óxido de grafeno reduzido	31
2.2.4. Síntese do poli(líquido iônico)	32
2.2.5. Preparação dos eletrodos	32
2.2.6. Preparo dos capacitores eletroquímicos	35
2.3. Descrição das técnicas de caracterização	38
2.3.1. Análise Termogravimétrica (TG)	38
2.3.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	39
2.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
2.3.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	39
2.3.5. Microscopia de Força Atômica (AFM)	40
2.3.6. Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS)	40
2.3.7. Potencial Zeta	40
2.3.8. Difração de Raios-X (DRX)	40
2.3.9. Condutividade Elétrica	41
2.3.10. Voltametria Cíclica (VC) e Voltametria de Varredura Linear (LSV)	41
2.3.11. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	42

2.3.12. Ciclagem Galvanostática de Carga e Descarga	43
Capítulo 3. Resultados e Discussão - Líquidos iônicos e poli(líquido iônico)	44
3.1. Líquidos iônicos	45
3.1.1. Análise Termogravimétrica (TG)	45
3.1.2. Voltametria de Varredura Linear (LSV)	47
3.1.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	49
3.2. Poli(Líquido Iônico)	53
3.2.1. Análise Termogravimétrica (TG)	54
3.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	55
Capítulo 4. Resultados e discussão - Nanomateriais de carbono e seus eletrodos	57
4.1. Nanomateriais de Carbono	58
4.1.1. Análise Termogravimétrica (TG)	58
4.1.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	61
4.1.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	62
4.1.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)	65
4.1.5. Difração de Raios-X (DRX)	66
4.1.6. Condutividade Elétrica	68
4.2. Eletrodos	69
4.2.1. Eletrodos preparados sobre substrato de alumínio	69
4.2.1.1. Potencial Zeta	70
4.2.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS)	71

4.2.2. Eletrodos preparados sobre membrana	74
4.2.2.1- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	74
Capítulo 5. Resultados e discussão - Capacitores eletroquímicos	77
5.1. Capacitores na configuração empilhada	78
5.1.1. Voltametria Cíclica (VC)	78
5.1.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	83
5.1.3. Ciclagem Galvanostática de Carga e Descarga	85
5.2. Capacitores na configuração planar	88
5.2.1. Voltametria Cíclica (VC)	89
5.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	95
5.2.3. Ciclagem Galvanostática de Carga e Descarga	99
Capítulo 6. Conclusões	101
Capítulo 7. Referências bibliográficas	105
ANEXO. Produção científica	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Principais classes de cátions de líquidos iônicos	4
Figura 1.2	Principais classes de ânions de líquidos iônicos	4
Figura 1.3	Unidades monoméricas típicas de policátions e poliânions e estrutura de alguns contra íons presentes em poli(líquidos iônicos)	9
Figura 1.4	Rotas sintéticas para a obtenção de poli(líquidos iônicos)	10
Figura 1.5	Diferentes formas alotrópicas do carbono. (a) Grafite, (b) diamante e (c) fulereno C ₆₀	12
Figura 1.6	Estrutura dos nanotubos de carbono. (a) Nanotubo de carbono de parede simples, SWCNT. (b) Nanotubo de carbono de parede múltipla, MWCNT. (Figura adaptada de Zarbin e Oliveira, 2013 [39])	13
Figura 1.7	Etapas de síntese de nanofolhas de grafeno pelo método químico a partir do grafite (Figura adaptada de Singh e colaboradores (2011) e Quintana e colaboradores (2013) [54,65])	19
Figura 1.8	Representação do funcionamento de um supercapacitor mostrando o dispositivo no estado carregado e descarregado. (Figura adaptada de Béguin e Frackowiak (2010) [72])	21
Figura 1.9	Modelo esquemático de supercapacitores na configuração empilhada e planar. (a) Nanofolhas de grafeno aglomeradas em uma típica configuração empilhada, limitando o acesso dos íons do eletrólito. (b) Nanocompósito (grafeno/NTCs) usado na preparação de um supercapacitor na configuração empilhada. (c) Supercapacitor na configuração planar, a qual permite melhor uso da área superficial dos nanomateriais de carbono, facilitando o transporte de íons e elétrons no eletrodo	23
Figura 2.1	Esquema representativo do procedimento de preparo dos eletrodos de RGO e PIL:RGO por gotejamento em substrato de	

	alumínio	34
Figura 2.2	Procedimento de preparo de eletrodos de RGO e RGO/MW por filtração em membrana de éster de celulose	35
Figura 2.3	Desenhos esquemáticos dos capacitores preparados na configuração empilhada. (a) Capacitor RGO e (b) capacitor PIL:RGO	36
Figura 2.4	Esquema ilustrativo dos estágios da preparação do capacitor na configuração planar. (a) Fixação de filme de nanomaterial de carbono em substrato planar. (b) Produção de dois eletrodos planares de nanomaterial de carbono através de um corte micrométrico sobre a área ativa do filme. (c) Deposição de ouro sobre as bordas dos eletrodos e aplicação de líquido iônico. (d) Selagem e obtenção do dispositivo final	38
Figura 2.5.	Desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada nas medidas de voltametria de varredura linear	42
Figura 3.1	Curvas de (a) TG e (b) DTG das amostras de líquidos iônicos. (c) e (d) Ampliação das curvas TG (0 - 400 °C) e DTG (30 - 150 °C) respectivamente	46
Figura 3.2	(a) Voltamogramas de varredura linear para as amostras de líquidos iônicos no intervalo de densidade decorrente de -2,5 a 2,5 mA/cm ² . (b) Ampliação dos voltamogramas na região densidade de corrente de -0,2 a 0,2 mA/cm ²	48
Figura 3.3	(a) Diagrama de Nyquist do líquido iônico EMITFSI no intervalo de temperatura de 25 a 105 °C. (b) Região de alta frequência do diagrama mostrado em (a)	50
Figura 3.4	Diagrama de Arrhenius para os líquidos iônicos EMITFSI, EMIBF ₄ , EMIFSI, SET ₃ TFSI e MPPyTFSI	52
Figura 3.5	Reação de troca de ânion para síntese de poli(líquido iônico) contendo cátion pirrolidínio e ânion bis(trifluorometilsulfonil)imida (TFSI ⁻)	54
Figura 3.6	Curvas (a) TG e (b) DTG para PILCI e PILTFSI	54

Figura 3.7	Espectros de IV para os polímeros PILCl e PILTFSI	55
Figura 4.1	Curvas de (a) TG e (b) DTG de MWCNTs funcionalizados e não funcionalizados	58
Figura 4.2	Curvas de (a) TG e (b) DTG das amostras de óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e nanocompósito híbrido sob atmosfera dinâmica de nitrogênio	60
Figura 4.3	Espectros de IV das amostras de nanomateriais de carbono. (a) Óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e nanocompósito híbrido. (b) Nanotubos de carbono funcionalizados e não funcionalizados	61
Figura 4.4	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas: (a) e (b) não funcionalizados; (c) e (d) funcionalizados	63
Figura 4.5	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanofolhas de grafeno: (a) e (b) óxido de grafeno; (c) e (d) óxido de grafeno reduzido	64
Figura 4.6	Imagens de microscopia de força atômica com respectivo perfil de altura das amostras de (a) óxido de grafeno e (b) óxido de grafeno reduzido	65
Figura 4.7	Difratogramas de raios-X de pó das amostras de (a) óxido de grafeno (b) óxido de grafeno reduzido e (c) nanocompósito híbrido	66
Figura 4.8	Formação do nanocompósito híbrido durante a etapa de redução química dos nanomateriais de carbono. Os MWCNTs estão dispostos tridimensionalmente conectando as nanofolhas de grafeno	68
Figura 4.9	Modelo de interação do tipo cátion-elétrons π existente entre as moléculas do polímero PILTFSI e a superfície das nanofolhas de RGO	70
Figura 4.10	Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos eletrodos RGO e PIL:RGO preparados sobre substrato de alumínio. (a)	

	Imagem da superfície do filme e (b) do perfil do filme	72
Figura 4.11	(a) Espectro de EDS do eletrodo de PIL:RGO. (b) Mapa de EDS dos elementos C, N, O, F e S do eletrodo PIL:RGO	73
Figura 4.12	Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos eletrodos RGO e RGO/MW preparados sobre membrana. (a) Imagem da superfície do filme e (b) do perfil do filme	75
Figura 4.13	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do eletrodo de RGO/MW preparado sobre membrana	76
Figura 5.1	Imagens do supercapacitor empilhado desenvolvido neste trabalho. (a) Eletrodos de nanomateriais de carbono e separador embebido com líquido iônico. (b) Sequência usada na preparação do dispositivo. (c) Supercapacitor final montado	78
Figura 5.2	Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura dos capacitores empilhados a 25 e 60 °C. (a) e (b) Capacitor RGO. (c) e (d) Capacitor PIL:RGO	80
Figura 5.3	Capacitâncias específicas dos capacitores PIL:RGO e RGO obtidas por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura a 25 e 60 °C calculadas utilizando a corrente média	82
Figura 5.4	Diagramas de Nyquist dos capacitores RGO e PIL:RGO a 25 e 60 °C. (a) Capacitor RGO em todo o intervalo de frequência estudado e (b) capacitor RGO na região de alta frequência. (c) Capacitor PIL:RGO em todo o intervalo de frequência estudado e (d) capacitor PIL:RGO na região de alta frequência	84
Figura 5.5	(a) Curvas galvanostáticas de carga e descarga dos capacitores RGO e PIL:RGO a 25 °C (densidade de corrente: 0,2 A/g). (b) Variação da capacitância específica em função do número de ciclos de carga e descarga para os capacitores RGO e PIL:RGO	86
Figura 5.6	Capacitor ultrafino na configuração planar. (a) Eletrodo flexível utilizado na preparação do capacitor planar. (b) Dispositivo real preparado	89
Figura 5.7	Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura	

	dos capacitores planares a 25 °C. (a) Capacitor SC-RGO-EMITFSI. (b) SC-RGO-SET ₃ TFSI. (c) SC-RGO-EMIFSI. (d) SC-RGO-EMIBF ₄	90
Figura 5.8	(a) Voltamogramas em diferentes velocidades de varredura do capacitor planar com eletrodos de RGO/MW a 25 °C. (b) Voltamogramas dos capacitores formados por eletrodos de RGO e RGO/MW a uma taxa de varredura de 10 mV/s	92
Figura 5.9	Capacitâncias específicas dos capacitores SC-RGO/MW-EMITFSI e SC-RGO-EMITFSI obtidas por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura	95
Figura 5.10	Diagramas de Nyquist dos capacitores planares a 25 °C. (b, d, f, h) Diagramas à direita são referentes a todo o intervalo de frequência estudado. (a, c, e, g) Diagramas à esquerda são referentes à região de alta frequência	96
Figura 5.11	Diagramas de impedância dos capacitores preparados com eletrodos de RGO e RGO/MW	98
Figura 5.12	(a) Curvas galvanostáticas de carga e descarga dos capacitores SC-RGO-EMITFSI e SC-RGO/MW-EMITFSI a 25 °C (densidade de corrente: 0,2 A/g). (b) Variação da capacitância específica em função do número de ciclos de carga e descarga dos capacitores SC-RGO-EMITFSI e SC-RGO/MW-EMITFSI	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Diferentes tipos de eletrodos preparados	33
Tabela 2.2	Diferentes tipos de capacitores preparados	36
Tabela 3.1	Limite de estabilidade térmica dos líquidos iônicos	46
Tabela 3.2	Intervalo de estabilidade eletroquímica dos líquidos iônicos estabelecido a uma densidade de corrente limite de $0,1 \text{ mA/cm}^2$.	49
Tabela 3.3	Condutividade dos líquidos iônicos em 25, 65 e 105 °C	51
Tabela 3.4	Energia de ativação para a condutividade dos líquidos iônicos	53
Tabela 5.1	Valores de capacitâncias para os capacitores planares preparados	91

ABREVIATURAS

AFM: Microscopia de força atômica
BF₄: Tetrafluorborato
cP: Centipoise
CVD: Deposição química de vapor
DMF: Dimetilformamida
DQ-UFMG: Departamento de Química da UFMG
DRX: Difração de Raios-X
DTG: Termogravimetria derivada
DWCNT: Nanotubos de carbono de parede dupla
EDS: Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia
EIE: Espectroscopia de impedância eletroquímica
EMI: 1-etil-3-metil-imidazólio
ESR: Resistência em série equivalente
FSI: Bis(fluorosulfonil)imida
GO: óxido de grafeno
IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada
IV: Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
LbL: Layer-by-layer
LI: Líquido iônico
LSV: Voltametria de varredura linear
MPPy: 1-metil-1-propil-pirrolidínio
MET: Microscopia eletrônica de transmissão
MEV: Microscopia eletrônica de varredura
MWCNT: Nanotubo de carbono de paredes múltiplas
NTC: Nanotubo de carbono
OCP: Potencial de circuito aberto
PIL: Poli(líquido iônico)
PTFE: poli(tetrafluoroetileno)
RGO: Óxido de grafeno reduzido

SET₃: Trietilsulfônio

SWCNT: Nanotubo de carbono de parede única ou simples

TFSI: Bis(trifluorometilsulfonil)imida

TG: Termogravimetria

VC: Voltametria cíclica

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo fundamental de diferentes materiais (grafeno, nanotubos de carbono, líquidos iônicos e poli(líquido iônico)) visando aplicação no preparo de capacitores eletroquímicos de dupla camada (supercapacitores). As propriedades térmicas, morfológicas e elétricas desses materiais foram estudadas buscando-se estabelecer correlações de estrutura-propriedade.

Os líquidos iônicos estudados apresentaram boa estabilidade térmica e eletroquímica, além de condutividade adequada para seu emprego como eletrólito de supercapacitores. As nanofolhas de óxido de grafeno reduzido, tanto puras (RGO) quanto modificadas com poli(líquido iônico) (PIL:RGO), mostraram-se adequadas para utilização como materiais de eletrodo. Supercapacitores na configuração empilhada, foram construídos a partir desses materiais e capacitâncias de até 71,5 F/g a 25 °C foram obtidas. O uso de poli(líquido iônico) como material componente dos eletrodos dos supercapacitores mostrou ser uma estratégia promissora para o preparo de dispositivos com alta eficiência capacitiva.

Nanofolhas de óxido de grafeno reduzido e nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram utilizadas no preparo de supercapacitores na configuração planar. Utilizando tal configuração foi possível explorar ao máximo da área superficial dos nanomateriais de carbono para o desenvolvimento de dispositivos miniaturizados com características ultrafinas. A combinação de RGO e nanotubos de carbono mostrou ser adequada, uma vez que dispositivos com capacitâncias de até 153,7 F/g a 25 °C foram obtidos.

Os dispositivos tanto na configuração empilhada quanto planar apresentaram bons valores de densidade de energia e potência, além de longa estabilidade eletroquímica, são compactos e podem ser explorados para a preparação de dispositivos flexíveis.

Palavras chave: supercapacitores, grafeno, nanotubos de carbono, líquidos iônicos, poli(líquido iônico), nanocompósito híbrido.

ABSTRACT

In this work a fundamental study of different materials (graphene, carbon nanotubes, ionic liquids and poly(ionic liquid)) was performed in order to direct application in the preparation of double layer electrochemical capacitors (supercapacitors). Thermal, morphological and electrical properties of these materials were studied seeking to establish structure-property correlations.

Some studies with ionic liquids exhibited good thermal and electrochemical stability, and adequate conductivity for its use as electrolyte in supercapacitors. The reduced graphene oxide nanosheets, either pure (RGO) or modified with poly (ionic liquid), were suitable for use as electrode materials. Supercapacitors in the stacking configuration were constructed from these materials and capacitances up to 71.5 F/g at 25 °C were obtained. The use of poly (ionic liquid) as component material of the supercapacitors electrodes proved to be a promising strategy for achieving devices with high efficiency capacitive.

Reduced graphene oxide nanosheets and multi-walled carbon nanotubes were used in the preparation of supercapacitors with “in plane” configuration. Using this structure it was possible to exploit the maximization in the surface area of the carbon nanomaterials for the development of miniaturized devices with ultrathin characteristics. The combination of RGO and carbon nanotubes proved to be suitable, since those devices with capacitances up to 153.7 F/g at 25 °C were obtained.

The devices in both configuration (stacking and in plane) presented good values of energy density and power, long electrochemical stability, compact format and possibility of preparation in flexible shape.

Keywords: supercapacitors, graphene, carbon nanotubes, ionic liquid, poly(ionic liquid) hybrid nanocomposite.

CAPÍTULO 1

Introdução

1. Introdução

Este trabalho de doutorado envolveu o estudo de líquidos iônicos, poli(líquidos iônicos) e nanomateriais de carbono (nanotubos de carbono e óxido de grafeno reduzido) visando sua utilização na elaboração de capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (supercapacitores) no estado sólido.

A literatura apresenta inúmeros trabalhos relacionados com a síntese, produção e aplicações de tais materiais [1-6]. No entanto, sua utilização em conjunto para a produção de capacitores eletroquímicos é tema que ainda necessita de mais discussão, além do fato de existir uma grande demanda por otimização destes materiais. Além disso, a crescente utilização de novas tecnologias como computadores portáteis, *tablets*, câmeras digitais, telefones móveis, dentre outras, necessita de sistemas de armazenamento de energia que sejam eficientes, compactos e com desempenho superior aos atuais. Neste contexto, a relevância deste trabalho é justificada.

Na introdução será apresentada uma revisão sobre o estado da arte de cada classe de material mencionado acima, abordando suas principais propriedades e aplicações. Nas partes seguintes serão apresentados e discutidos os resultados sobre os materiais que foram utilizados como eletrólitos e eletrodos neste trabalho, especificamente os líquidos iônicos e os nanomateriais de carbono. Suas propriedades térmicas, morfológicas e eletroquímicas serão discutidas no intuito de contribuir para o entendimento dos mesmos do ponto de vista da pesquisa fundamental e na busca de sua aplicação no campo de armazenamento de energia. Por fim, os capacitores eletroquímicos construídos serão apresentados e suas principais características e propriedades serão destacadas.

1.1. Líquidos iônicos

Líquidos iônicos (LI) consistem de um diverso grupo de sais que se encontram na fase líquida à temperatura ambiente. Eles podem ser compostos de um grande número de cátions e ânions com um número estimado de possibilidades da ordem de 10^{18} , o que torna essa classe de compostos uma das mais abrangentes conhecidas na Química [7]. Diversos sinônimos são encontrados como referência aos líquidos iônicos, tais como sais fundidos a temperatura ambiente, sais fundidos a baixa temperatura, sais

orgânicos fundidos e podem desta forma ser utilizados na busca de informações sobre estas substâncias na literatura. Suas propriedades físico-químicas são muito similares a de sais fundidos a alta temperatura, porém aspectos práticos de manipulação são suficientes para manter o mérito da distinção. O termo líquido iônico é frequentemente estendido a sais que tem pontos de fusão abaixo de 100 °C e permanecem líquidos em um considerável intervalo de temperatura. Este comportamento é possível, uma vez que os líquidos iônicos são formados pela combinação de um cátion volumoso e assimétrico com um ânion fracamente coordenante, o que causa uma redução na interação entre eles e na energia de rede do sal [3].

Ao longo dos últimos anos, pesquisas e aplicações de LIs têm aumentado de forma muito intensa [8-14]. Estes eletrólitos reúnem um conjunto de características muito interessantes, tais como boa estabilidade química e térmica, pressão de vapor negligenciável, elevadas densidades, são líquidos sob uma ampla faixa de temperatura, inflamabilidade desprezível, baixa toxicidade, alta condutividade iônica e ampla janela eletroquímica de potencial [3, 7, 8]. No entanto, o conhecimento sobre suas propriedades físicas e químicas é ainda limitado e o grande número de diferentes combinações de cátions e ânions intensifica ainda mais o problema.

1.1.1. Estrutura de cátions e ânions

As propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos em geral dependem da natureza e do tamanho de ambos os cátions e ânions constituintes. A combinação de diferentes cátions e ânions pode resultar em numerosos tipos de LIs [7].

Os cátions normalmente são orgânicos e volumosos, de baixa simetria, com a presença de átomos de nitrogênio ou fósforo e com ramificações compostas principalmente por cadeias alquílicas. As classes mais comumente encontradas de cátions de LIs são: imidazólio, pirrolidínio, piridínio, sulfônio, amônio e fosfônio [7]. Neste trabalho foram estudados cátions do tipo imidazólio, pirrolidínio e sulfônio. A Figura 1.1 mostra as estruturas químicas das principais classes de cátions de líquidos iônicos descritos na literatura.

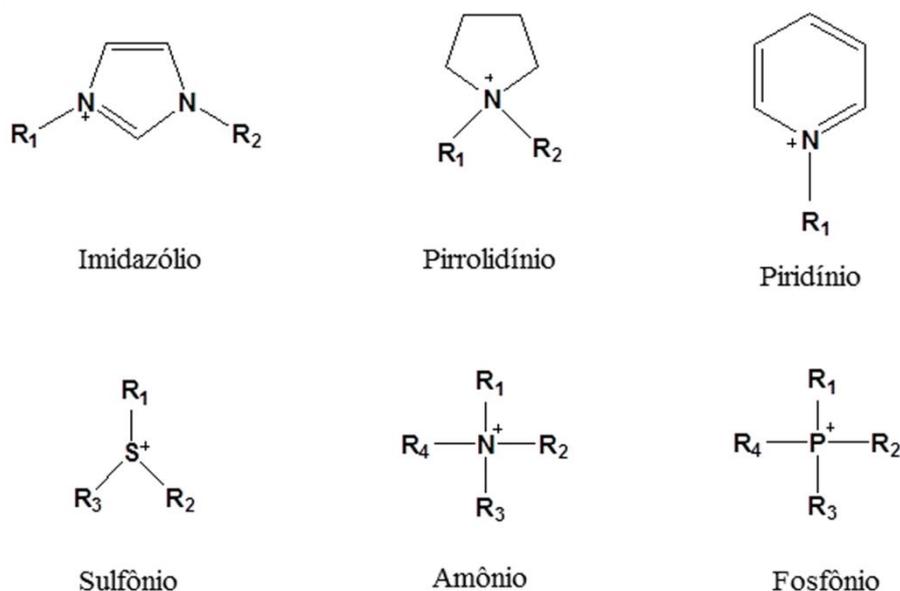


Figura 1.1. Principais classes de cátions de líquidos iônicos.

Os ânions presentes nos líquidos iônicos são normalmente formados por compostos orgânicos ou inorgânicos que apresentam carga negativa deslocalizada, justificando seu comportamento fracamente básico. Dentre esses ânions os mais comuns englobam haleto, nitrato, cloroaluminato, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, triflato, bis(fluorosulfonil)imida e bis(trifluorometilsulfonil)imida. Neste trabalho foram estudados ânions tipo tetrafluoroborato, bis(fluorosulfonil)imida e bis(trifluorometilsulfonil)imida. A Figura 1.2 mostra as estruturas químicas das principais classes de ânions de líquidos iônicos descritos na literatura.

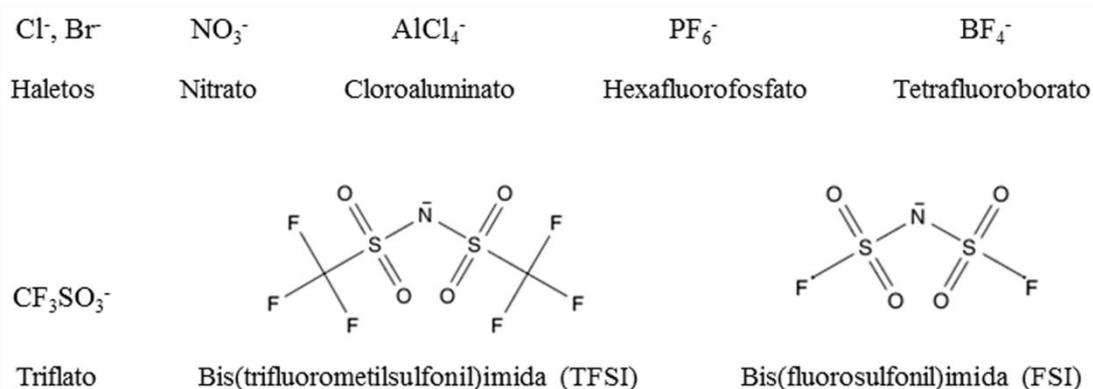


Figura 1.2. Principais classes de ânions de líquidos iônicos.

O efeito da estrutura do cátion e do ânion nas propriedades dos líquidos iônicos tem sido estudado em detalhe na literatura e notavelmente ponto de fusão, densidade, viscosidade, condutividade iônica e miscibilidade em outros solventes podem ser ajustados pela variação dos cátions e ânions para se encontrar um LI com as propriedades físico-químicas requeridas para determinada aplicação [7, 10].

1.1.2. Propriedades e aplicações

Um grande interesse na utilização dos LIs está baseado nos princípios da Química Verde, visando processos químicos ambientalmente mais limpos e tendo como uma das preocupações a substituição de solventes orgânicos que são geralmente voláteis e nocivos, especialmente os organo-halogenados [15]. Uma vantagem importante de sua utilização como meio reacional é que características como elevada densidade e baixa pressão de vapor facilitam o processo e isolamento dos compostos orgânicos, que são normalmente pouco solúveis no meio [15]. Os LIs são substitutos promissores para solventes orgânicos comuns em inúmeras reações orgânicas [16], em processos de extração [10, 17], em cromatografia [10], bem como têm se mostrado eletrólitos ideais para dispositivos eletroquímicos como baterias e capacitores [11-13, 18-21].

Do ponto de vista da eletroquímica, os líquidos iônicos são excelentes candidatos para substituir os solventes orgânicos e aquosos convencionais usados como eletrólitos em dispositivos de armazenamento e conversão de energia [3, 11, 22]. Muitos estudos tem sido realizados para utilizá-los como eletrólitos em baterias de lítio e em capacitores eletroquímicos, principalmente os que possuem os cátions imidazólio e pirrolidínio e os que possuem ânions de bis(trifluorometilsulfonil)imida [12, 13, 18, 19]. Esses líquidos iônicos apresentam carga deslocalizada garantindo alta estabilidade anódica e baixa viscosidade. Além dessas, outras importantes propriedades dos líquidos iônicos, já mencionadas ao longo do texto, fazem destes materiais excelentes substitutos aos eletrólitos convencionais.

A pesquisa de líquidos iônicos para eletrólitos em baterias e capacitores eletroquímicos é muito ampla e variada e diversas combinações de materiais de eletrodos e LIs são empregadas [12, 20, 21, 23]. As inúmeras classes de líquidos iônicos e seus processos de síntese têm por objetivo controlar as propriedades destes materiais, uma vez que estas serão fundamentais para o uso dos LIs em aplicações específicas. Deste modo, suas principais propriedades serão discutidas a seguir.

- **Densidade mássica**

Os líquidos iônicos são na sua maioria mais densos que a água, apresentando valores tipicamente da ordem de 1,2–1,5 g/mL [3]. Em geral, a densidade depende da simetria dos íons presentes no líquido iônico, ou seja, ela é influenciada pelo tamanho do cátion e da sua cadeia lateral, bem como pelas forças de interação entre essas duas espécies. O aumento da simetria do cátion leva a um aumento sistemático da densidade [7].

- **Viscosidade**

A viscosidade dos líquidos iônicos é muito maior quando comparada com soluções aquosas, cujos valores são de ordem de 1 centipoise (cP). Tipicamente os valores encontrados para os líquidos iônicos estão na faixa de 10-30 cP e podem em alguns casos atingir até mesmo centenas de cP [11]. Esta propriedade é fortemente dependente das forças de van der Waals e das ligações de hidrogênio nas espécies iônicas. Por exemplo, para um mesmo ânion o aumento da cadeia alquílica ligada ao cátion resulta em um aumento de viscosidade, uma vez que ocorrerá aumento das interações do tipo van der Waals entre as cadeias alquílicas [7].

Com relação aos ânions, por exemplo, os fluoretados BF_4^- e PF_6^- formam líquidos iônicos muito mais viscosos do que aqueles formados pelo ânion TFSI⁻, o qual é fracamente básico e possui carga negativa deslocalizada sobre os dois grupos sulfóxido. Isto é devido as fortes interações de hidrogênio entre os átomos de H e F. Assim, quanto maior a intensidade das ligações de hidrogênio, mais fortemente coordenadas estarão as espécies implicando em uma maior dificuldade de difusão ao longo da rede cristalina, fazendo com que a viscosidade aumente [7].

- **Temperatura de fusão**

Como já foi mencionado anteriormente, líquidos iônicos possuem temperatura de fusão abaixo de 100 °C e muitos deles são líquidos à temperatura ambiente. Esta propriedade sofre forte influência da estrutura tanto do cátion quanto do ânion constituinte do material. Usualmente, o aumento do tamanho do ânion leva a uma

diminuição do ponto de fusão. O tamanho e a simetria do cátion também tem um impacto importante na temperatura de fusão dos LIs, uma vez que o aumento das cadeias alquílicas leva a uma diminuição do ponto de fusão, pois isso pode dificultar a interação e o empacotamento dos íons [7].

- **Estabilidade térmica**

A alta estabilidade térmica dos líquidos iônicos é uma característica de grande interesse, principalmente em aplicações industriais desses materiais, sendo um importante critério na seleção de LIs. Os líquidos iônicos mais populares apresentam estabilidade térmica na faixa de 400 a 430 °C e para muitos sais, o ânion TFSI apresenta a maior temperatura de decomposição. Por exemplo, para um LI contendo o cátion imidazólio dissubstituído a temperatura de decomposição varia na seguinte ordem para os ânions: $[\text{Br}^-] < [\text{BF}_4^-] < [\text{CF}_3\text{SO}_3^-] < [\text{TFSI}^-]$. A estabilidade térmica de um LI aumenta com a elevação da densidade de carga aniônica, mas ela não é dependente apenas da natureza das espécies iônicas que compõem o LI, sendo também influenciada pela presença de água no meio, que em geral leva a uma diminuição desta propriedade [7, 24].

- **Estabilidade eletroquímica**

Na maioria dos casos nos quais os líquidos iônicos são utilizados como eletrólitos, sua estabilidade eletroquímica é um fator crucial. A faixa de estabilidade eletroquímica de um líquido iônico determina a região de potencial na qual o material não sofre processos faradaicos [8]. Esta faixa está compreendida entre o limite catódico, no qual o LI começa a reduzir e o limite anódico, no qual o LI começa a oxidar. Estes limites dependem principalmente da resistência do cátion em reduzir e do ânion em oxidar [3].

A estabilidade eletroquímica é uma propriedade muito relevante para aplicação dos líquidos iônicos como eletrólitos em capacitores e baterias, pois estes devem possuir uma ampla faixa de potencial de operação sem sofrerem reações. A presença de impurezas, principalmente água, é um fator crucial que contribui para a diminuição da estabilidade eletroquímica dos líquidos iônicos [3, 8].

- **Condutividade**

A condutividade iônica é uma medida da habilidade de uma substância ou material de transportar cargas [8, 25]. Ela é dependente do número de íons e também de suas mobilidades, que no caso dos líquidos iônicos, é reduzida pelo tamanho de seus componentes e pelas interações entre eles. Os íons nesses materiais não são separados por moléculas de solvente, por isso eles estão sempre em contato através de interações (do tipo dipolo-dipolo, forças de van der Waals e ligações de hidrogênio) e o aumento dessas interações leva a uma diminuição na condutividade. A viscosidade também influencia fortemente, sendo que quanto maior for o seu valor menor será a condutividade [3, 11].

Os valores de condutividade dos LIs variam entre 10^{-2} e 10^{-4} S/cm e são menores que os encontrados para soluções de eletrólitos convencionais [7]. Entretanto, outras propriedades importantes apresentadas pelos líquidos iônicos, como baixa volatilidade, inflamabilidade desprezível, ampla janela de estabilidade eletroquímica ($>7,0$ V, em alguns casos) [26] tem motivado o seu uso em dispositivos eletroquímicos como células solares [27], baterias de lítio [11, 18], células a combustíveis [28] e capacitores eletroquímicos [3, 12, 20, 23, 29, 30].

1.1.3. Poli(líquidos iônicos)

Poli(líquidos iônicos) ou (PILs) são polieletrólitos cuja unidade monomérica contém um cátion e um ânion derivado de um líquido iônico, ou seja, eles são uma classe de polieletrólitos sintetizados a partir de monômeros de líquidos iônicos. Poli(líquidos iônicos) apresentam algumas propriedades características dos líquidos iônicos como condutividade iônica, estabilidade térmica e química, juntamente com propriedades intrínsecas dos polímeros [31]. Ao contrário dos polieletrólitos clássicos que em geral são solúveis em água, a maioria dos PILs é insolúvel em água e solúvel em solventes orgânicos. Tal fato é atribuído principalmente ao caráter hidrofóbico do contra íon ligado no polímero. Por exemplo, em polieletrólitos clássicos os ânions mais comuns são os íons haleto (Cl^- , Br^- , I^-) e ao contrário nos poli(líquidos iônicos) os ânions mais comuns são espécies hidrofóbicas como BF_4^- , PF_6^- e TFSI [32].

Da mesma forma que os polieletrólitos, PILs podem ser classificados como policátions (quando o cátion está polimerizado na unidade monomérica) ou poliânions

(quando o ânion está polimerizado na unidade monomérica) [31, 32]. A Figura 1.3 mostra algumas unidades monoméricas típicas de policátions e poliânions bem como as estruturas de contra íons que formam variados tipos de poli(líquidos iônicos).

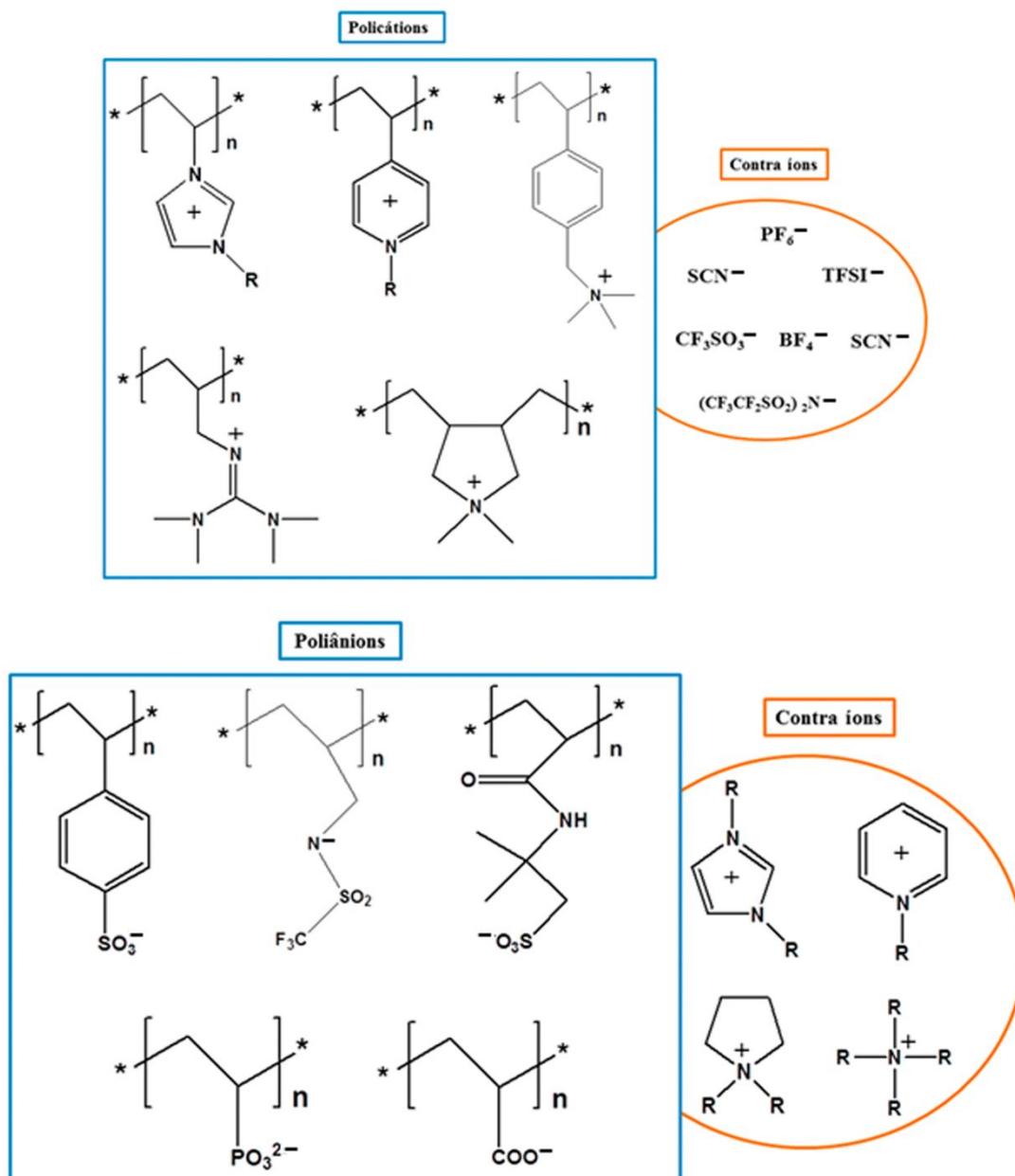


Figura 1.3. Unidades monoméricas típicas de policátions e poliânions e estrutura de alguns contra íons presentes em poli(líquidos iônicos).

- Métodos de síntese

Existem duas rotas gerais para a síntese de poli(líquidos iônicos). A Figura 1.4 mostra essas duas rotas usando como exemplo um monômero do tipo vinil imidazólio.

Na primeira, poli(líquidos iônicos) podem ser preparados por polimerização direta de diferentes monômeros de líquidos iônicos. Alternativamente, a segunda estratégia consiste na polimerização do monômero, seguida de uma reação de troca de ânion diretamente no PIL sintetizado. Neste caso, diferentes polímeros podem ser obtidos por precipitação em água de poli(líquidos iônicos) obtidos após a reação de troca de ânion (em geral um ânion haleto é substituído por outro ânion que torna o polímero hidrofóbico).

Dependendo do PIL desejado ambos os métodos podem apresentar vantagens e desvantagens. A primeira rota, em geral, envolve um número de etapas de síntese e purificação no nível do monômero, bem como a necessidade de controle das condições de polimerização de cada polímero individual. Já a segunda é menos complicada, uma vez que envolve somente um tipo de purificação do monômero e etapa de polimerização, mas é um método limitado para os casos em que as reações de troca aniônica são quantitativas e quando o PIL desejado não possui uma estrutura química muito complexa.

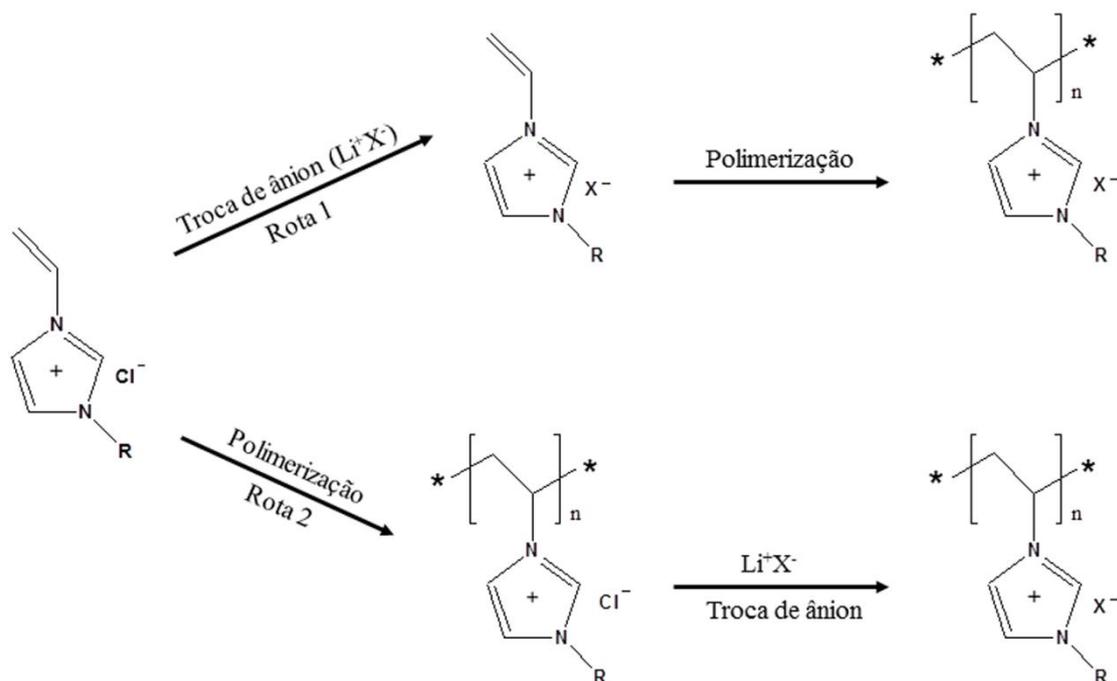


Figura 1.4. Rotas sintéticas para a obtenção de poli(líquidos iônicos).

Uma estratégia inovadora recentemente relatada na literatura utiliza poli(líquidos iônicos) para aumentar o desempenho de capacitores eletroquímicos [20]. PILs podem modificar eletrodos de nanomateriais de carbono via interações

eletrostáticas entre o polímero e a superfície dos materiais de carbono. Estes materiais modificados com PILs podem ser promissores para a aplicação em dispositivos óptico-eletrônicos e principalmente como eletrodos de capacitores eletroquímicos [20, 33].

No trabalho realizado por Kim e colaboradores (2010) [20] o PIL poli(1-vinil-3-etilimidazólio) bis(trifluorometilsulfonil)imida foi utilizado para modificar eletrodos de supercapacitores baseados em óxido de grafeno reduzido. Neste trabalho o supercapacitor operado com o líquido iônico 1-etil-3-metil-imidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida exibiu notáveis valores de capacitâncias, tipicamente na faixa de 127 a 187 F/g, dependendo da corrente aplicada. Os autores acreditam que a molhabilidade dos eletrodos com o eletrólito de líquido iônico foi facilitada pelas moléculas do PIL eletrostaticamente ligadas nas nanofolhas de óxido de grafeno reduzido produzindo altos valores de capacitância.

Poli(líquidos iônicos) baseados em cátions imidazólio foram recentemente usados como dispersantes para estabilizar nanofolhas de grafeno tanto em meio orgânico quanto aquoso [34]. No trabalho de Kim e colaboradores (2010) [34] autores prepararam dispersões de nanofolhas de grafeno que foram facilmente transferidas entre fases orgânicas e aquosas usando moléculas PILs como veículos de transferência. Dispersões aquosas dos nanomateriais de carbono exibiram grande estabilidade mesmo depois da redução química, sem presença de aglomeração. A transferência reversível das nanofolhas de grafeno entre as fases orgânica e aquosa pode ser feita simplesmente pela troca do ânion que está ligado na cadeia de PIL [34].

1.2. Nanotubos de carbono

O carbono é, provavelmente, o elemento químico mais versátil da natureza, pois pode exibir propriedades distintas de acordo com o arranjo espacial dos átomos. No ano de 1779 foi identificada a primeira forma alotrópica do carbono, denominada grafite, a qual é constituída pela sobreposição de folhas de grafeno, que são estruturas planas de carbono da espessura de um átomo (as propriedades desta classe e sua estrutura serão abordadas na seção seguinte deste capítulo). Dez anos mais tarde foi identificada a segunda forma alotrópica do carbono denominada diamante e nesta estrutura cada átomo de carbono liga-se a quatro outros, que se dispõem no espaço como se estivessem nos vértices de um tetraedro em uma hibridação sp^3 [35].

Durante a realização de experimentos que visavam explicar o espectro de emissão dos gases que envolvem determinados tipos de estrelas, em 1985, Kroto, Smalley e Curl descobriram uma nova forma de carbono denominada fulereno, o qual possui estrutura esferoidal formada por átomos (na faixa de 30 a 100) na forma de pentágonos e hexágonos [35]. A Figura 1.5 mostra a estrutura do grafite, diamante e do fulereno mais conhecido, o C_{60} .

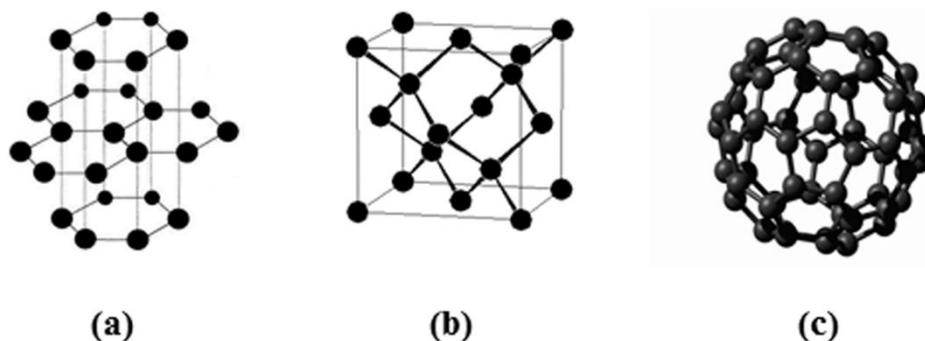


Figura 1.5. Diferentes formas alotrópicas do carbono. (a) Grafite, (b) diamante e (c) fulereno C_{60} .

O avanço científico e tecnológico empregado no estudo dos compostos de carbono ocasionou na descoberta de outra importante forma alotrópica designada nanotubos de carbono (NTC). Eles foram observados por Sumio Ijima em 1991, com o auxílio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão.

Desde o seu descobrimento, os nanotubos de carbono vêm sendo alvo de intensa investigação, tanto do ponto de vista da ciência básica quanto de aplicações para o desenvolvimento de novas tecnologias. Hoje, as pesquisas em nanotubos de carbono cruzam as fronteiras da física, da química, das ciências dos materiais, da biologia e desenvolvem-se rapidamente em outros campos, como por exemplo, da farmacologia [36].

Os nanotubos de carbono são cilindros longos formados por átomos de carbono covalentemente ligados a outros três, formando uma estrutura hexagonal com hibridação sp^2 , semelhante à observada nas folhas de grafeno constituintes do grafite [37, 38]. Do ponto de vista estrutural, existem dois tipos básicos de NTCs: os de parede simples, ou seja, formados pelo enrolamento de uma única folha de grafeno (conhecidos como SWCNT, do inglês single-walled carbon nanotubes) e os de paredes múltiplas,

nos quais várias folhas de grafeno se enrolam de forma concêntrica (conhecidos como MWCNT, do inglês multi-walled carbon nanotubes), o que também inclui a formação de nanotubos de carbono de parede dupla (DWCNT) [37, 38]. O MWCNT é formado por vários cilindros de grafeno enrolados ao longo do eixo central com separação intercamadas de aproximadamente 0,34 nm, indicativa do espaçamento interplanar do grafite [37, 38]. A Figura 1.6 mostra a estrutura de nanotubos do tipo SWCNT e MWCNT.

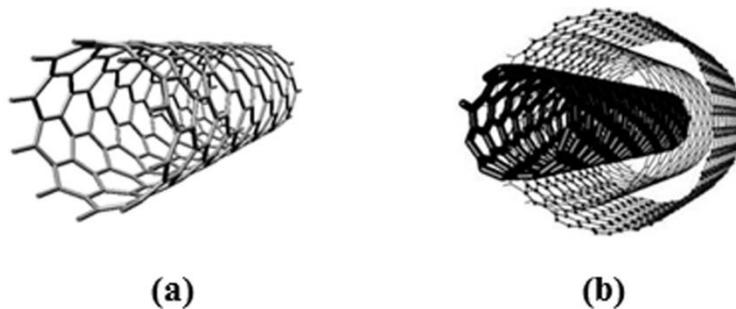


Figura 1.6. Estrutura dos nanotubos de carbono. (a) Nanotubo de carbono de parede simples, SWCNT. (b) Nanotubo de carbono de parede múltipla, MWCNT. (Figura adaptada de Zarbin e Oliveira, 2013 [39]).

1.2.1. Propriedades e aplicações

As propriedades dos nanotubos de carbono estão diretamente relacionadas ao fato destes apresentarem-se na forma de SWCNT ou MWCNT, além de dependerem também do diâmetro e de seu comprimento.

Os nanotubos de carbono podem ser considerados como uma folha única de grafeno enrolada ao longo de um eixo característico na forma de cilindro. O eixo no qual as folhas se enrolam é responsável pela quiralidade dos NTCs. Este eixo é definido por vetores posicionados na célula unitária do nanotubo e o enrolamento pode se dar de diferentes formas, originando três possíveis classificações de quiralidade para os NTCs: *zigzag*, *armchair* e *quiral* [38].

Nanotubos de carbono de parede simples possuem diâmetro da ordem de 1 nm e tem despertado a atenção dos pesquisadores devido às suas propriedades mecânicas e elétricas excepcionais. Eles podem ser metálicos ou semicondutores, possuem módulo

de Young entre 640 GPa e 1 TPa, resistência a tração de 150-180 GPa e condutividade térmica teórica de 6000 W/mK [38, 40]

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram observados, dois anos após a descoberta dos SWCNTs. Os MWCNTs possuem diâmetros da ordem de 2 a 100 nm, apresentam características elétricas entre metal e semicondutor, módulo de Young de 0,27-0,95 TPa, resistência a tração de 11-63 GPa e condutividade térmica entre 200 e 3000 W/mK. Adicionalmente, os NTCs sejam eles SWCNTs ou MWCNTs, possuem alta flexibilidade, baixa densidade mássica e alta razão comprimento/diâmetro [38, 40].

De maneira geral, muitas aplicações potenciais para os nanotubos foram propostas. Eles têm sido usados para produzir sistemas nanoestruturados com arquiteturas complexas e com funções altamente especializadas, incluindo a obtenção de compósitos condutores ou de alta resistência mecânica, suporte em processos catalíticos, dispositivos para armazenamento e conversão de energia, sensores, dispositivos semicondutores, biomédicos, entre outras aplicações [35-37, 40].

Uma das maiores possibilidades de aplicação dos nanotubos de carbono, principalmente os de paredes múltiplas, está relacionada com a produção de materiais compósitos com polímeros [41]. A alta razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro) dos NTCs faz com que seu limite de percolação quando dispersos em matrizes poliméricas seja extremamente baixo levando à obtenção de materiais com aumento da resistência mecânica, química, aumento de condutividade e melhora nas propriedades térmicas [42]. Recentemente, Lopes e colaboradores (2014) [43] prepararam compósitos baseados em poliuretanos termorrígidos e MWCNTs modificados com grupos carboxílicos. Foram preparados compósitos com 0,5% m/m de MWCNTs, os quais mostraram boa dispersão e interação com a matriz polimérica. Foi obtido um aumento de até 20 °C na temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos quando comparados com o polímero puro.

No campo do armazenamento, conversão e transmissão de energia elétrica os NTCs também vêm em sendo amplamente utilizados [44]. MWCNTs estão sendo usados em baterias de íons lítio misturados aos materiais do cátodo e do ânodo, aumentando a condutividade elétrica e a resistência mecânica, o que implica em um aumento do ciclo de vida das baterias [45]. Também têm sido aplicados tanto puros quanto em compósitos como materiais de eletrodos para supercapacitores, incluindo dispositivos flexíveis de altíssimo desempenho [46]. Kang e colaboradores (2011) [47] utilizaram uma estratégia simples para fabricação de supercapacitores flexíveis no

estado sólido usando MWCNTs e eletrólito gel baseado em líquido iônico. Os eletrodos flexíveis foram preparados usando folhas de papéis cobertas com nanotubos de carbono (dispersões dos CNTs foram gotejadas sobre o papel para a obtenção dos eletrodos). O supercapacitor mostrou altos valores de densidade de potência (164 kW/kg) e energia (41 Wh/kg), levando-se em conta que é um dispositivo totalmente no estado sólido. A capacitância específica encontrada foi de 135 F/g em 2 A/g de densidade de corrente.

NTCs também são utilizados em células solares orgânicas e flexíveis aumentando o rendimento destes dispositivos, pois eles podem atuar como materiais para a camada transportadora de elétrons [48].

1.2.2. Principais métodos de síntese

Três métodos de síntese são utilizados para a produção de nanotubos de carbono, cada qual com suas próprias características: descarga por arco, ablação por laser e deposição química de vapor (CVD).

Atualmente o método de CVD possibilita a preparação de nanotubos de carbono em grande escala. Ele é baseado na decomposição de precursores de carbono (principalmente hidrocarbonetos gasosos) em fornos com temperatura e atmosfera controlados, sobre catalisadores metálicos adequados. O forno é aquecido até temperaturas próximas de 900 °C, em que ocorre a decomposição do gás [49]. Os nanotubos de carbono crescem guiados pelas partículas catalisadoras e pela fonte de material de carbono.

A evolução das técnicas de caracterização, principalmente microscopias eletrônicas de varredura e transmissão, possibilitou um controle bastante elevado na homogeneidade das amostras preparadas, com controle na produção de NTCs de paredes múltiplas ou simples [44].

Normalmente os três métodos produzem misturas contendo diferentes tipos de NTCs, com comprimentos e diâmetros variados, juntamente com impurezas, como por exemplo, carbono amorfo, grafite e partículas metálicas dos catalisadores [35]. As condições de síntese (temperatura, pressão, atmosfera de gás, etc.), o tipo de metal utilizado como catalisador (Fe, Ni, Co, entre outros) e a fonte de carbono (grafite ou hidrocarbonetos) são parâmetros que influenciam diretamente as propriedades dos nanotubos sintetizados [50, 51].

1.3. Grafeno

O grafeno, mais um dos alótropos do carbono, é uma monocamada planar de átomos de carbono hibridizados em sp^2 e dispostos em estrutura hexagonal, ou seja, ele pode ser entendido como uma única folha de grafite separada de sua estrutura tridimensional [52].

Andre Geim and Konstantin Novoselov anunciaram pela primeira vez em 2004 o isolamento de uma única camada de grafeno usando uma técnica conhecida como clivagem micromecânica, a qual permitiu obter estruturas de alta qualidade [52]. Desde então, pesquisas relacionadas com grafeno, incluindo síntese, funcionalização e aplicações têm crescido exponencialmente [53-55].

O termo grafeno foi recomendado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) para uso em pesquisas envolvendo material com apenas uma única camada de átomos de carbono, em substituição ao termo camadas de grafite, de uso mais antigo e inapropriado. O termo grafite deve ser usado em referência a uma estrutura de folhas de grafeno empilhadas em um arranjo tridimensional. Uma recente definição de grafeno pode ser dada como sendo uma monocamada bidimensional de átomos de carbono, a qual é a base de construção dos materiais de grafite [54]. Apesar dessa recomendação, por ser ainda um material em desenvolvimento e em franca pesquisa, são encontrados trabalhos em que amostras com poucas camadas de grafite são chamadas de grafeno ou de nanofolhas de grafeno [54].

1.3.1. Propriedades e aplicações

O grafeno, da mesma forma que os nanotubos de carbono, têm demonstrado uma série de propriedades extremamente interessantes, que o faz ser um dos candidatos mais promissores para integrar a nova geração de materiais eletrônicos. Entre tais propriedades destacam-se: alta mobilidade eletrônica a temperatura ambiente ($15000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), condutividade térmica de 5000 W/mK , baixa resistividade elétrica ($10^{-6} \text{ } \Omega/\text{cm}$), alta transparência ótica, módulo de Young da ordem de 1 Tpa e elevada área superficial ($2600 \text{ m}^2/\text{g}$) [53, 54]. Seu potencial de aplicações inclui fabricação de eletrodos transparentes, fotodetectores, sistemas emissores de campo, células solares,

compósitos poliméricos, sistemas de estocagem de energia como supercapacitores e baterias de lítio dentre outras aplicações [53-55].

O grafeno tem sido considerado como um dos materiais mais promissores para eletrodos em dispositivos eletroquímicos. Vários trabalhos na literatura tem proposto o uso do grafeno para a fabricação de eletrodos sugerindo que esta classe de material pode, em pouco tempo, complementar os avanços tecnológicos atingidos pelos nanotubos de carbono [20, 29, 56-59].

1.3.2. Principais métodos de síntese

Tentativas de produção de monocamadas gráficas são relatadas na literatura há bastante tempo. Em 1975 Lang e colaboradores mostraram a possibilidade de formação de mono e multicamadas de grafite por decomposição térmica de carbono sobre substrato de platina [53]. Porém, o processo não foi estudado extensivamente devido à falta de consistência nas propriedades das folhas obtidas e falhas na identificação do produto formado. Depois de um longo período de tempo, tentativas de produção do grafeno foram reportadas novamente a partir de 1999 [53, 60]. Entretanto, foi somente em 2004 que Novoselov e Geim receberam os créditos pela descoberta do grafeno [52]. Eles mostraram pela primeira vez um método de síntese reprodutível para a obtenção de grafeno através de exfoliação mecânica. Está técnica tem sido usada desde então, porém, muitos esforços têm sido feitos para o desenvolvimento de novas rotas de processamento que possibilitem a obtenção eficiente de grafeno em larga escala.

Atualmente três métodos principais de síntese são utilizados, sendo um método físico, um método químico e o terceiro por deposição química a vapor.

- **Método físico**

O grafite é formado por camadas de grafeno empilhadas e ligadas por fracas interações de van der Waals, assim, é possível a obtenção de grafeno a partir de grafite caso estas interações sejam rompidas [54]. O método físico usa energia mecânica para romper as interações e obter folhas de grafeno individuais. Basicamente, ele consiste em usar uma fita adesiva para promover sucessivas clivagens nas folhas de grafite. Este processo de produção mostrou ser muito confiável, embora seja tedioso e de difícil

escalonação para obtenção de grandes quantidades de grafeno [53]. Uma grande vantagem da clivagem mecânica é a possibilidade de obtenção de amostras de alta qualidade estrutural, da ordem de milímetros, importante para manutenção das propriedades eletrônicas do grafeno.

- **Método químico**

A síntese de grafeno através do método químico é feita a partir do grafite em duas etapas, sendo elas, produção do óxido de grafite e a esfoliação deste óxido, levando a formação das nanofolhas de grafeno oxidado (GO). A conversão química do grafite para GO tem surgido como uma rota viável para produção de grafeno em quantidades consideráveis [54].

O óxido de grafite é sintetizado a partir da oxidação do grafite usando fortes agentes oxidantes como ácido sulfúrico, ácido nítrico e permanganato de potássio, em um processo baseado no método de Hummers [61]. Comparado com o grafite original, o grafite oxidado contém grupos hidroxila e epóxi, principalmente sobre plano basal da folha. Outros grupos oxigenados, como carbonila e carboxila estão presentes na borda da folha [54]. Assim, o grafite oxidado é altamente hidrofílico e pode ser prontamente esfoliado em água (com auxílio de sonicação) produzindo dispersões estáveis que consistem principalmente de monocamadas de grafeno oxidado. É importante notar que embora o óxido do grafite e o óxido de grafeno tenham propriedades químicas similares (devido à funcionalização), suas estruturas são diferentes. O óxido de grafeno (GO) é uma monocamada produzida pela esfoliação do grafite oxidado.

Os grupos funcionais oxigenados funcionam como sítios para uma variedade de reações de modificação de superfície [20, 33, 62]. Por outro lado, devido à interrupção da estrutura eletrônica conjugada da folha de grafeno, o GO torna-se um material eletricamente isolante devido ao grande número de defeitos introduzidos na sua estrutura. Assim, dependendo da aplicação vislumbrada para o óxido de grafeno, uma etapa de redução é necessária para restaurar a sua estrutura eletrônica. Esta etapa pode ser feita por tratamento químico com agentes redutores como hidrazina, hidroquinona, boroidreto de sódio ou por tratamento térmico com o auxílio de argônio a temperaturas entre 200 e 400 °C [54, 63, 64].

O grau de redução obtido influencia significativamente nas propriedades físicas do material obtido e ele é dependente das condições de reação [63]. Normalmente não

ocorre redução de todos os grupos oxigenados da estrutura do GO e deste modo há uma preferência em chamá-lo de óxido de grafeno reduzido (RGO) ao invés de grafeno que corresponde a uma monocamada gráfitica de alta qualidade estrutural, sem presença de defeitos e funcionalizações. A Figura 1.7 mostra as etapas de síntese do método químico a partir do grafite até a obtenção do RGO.

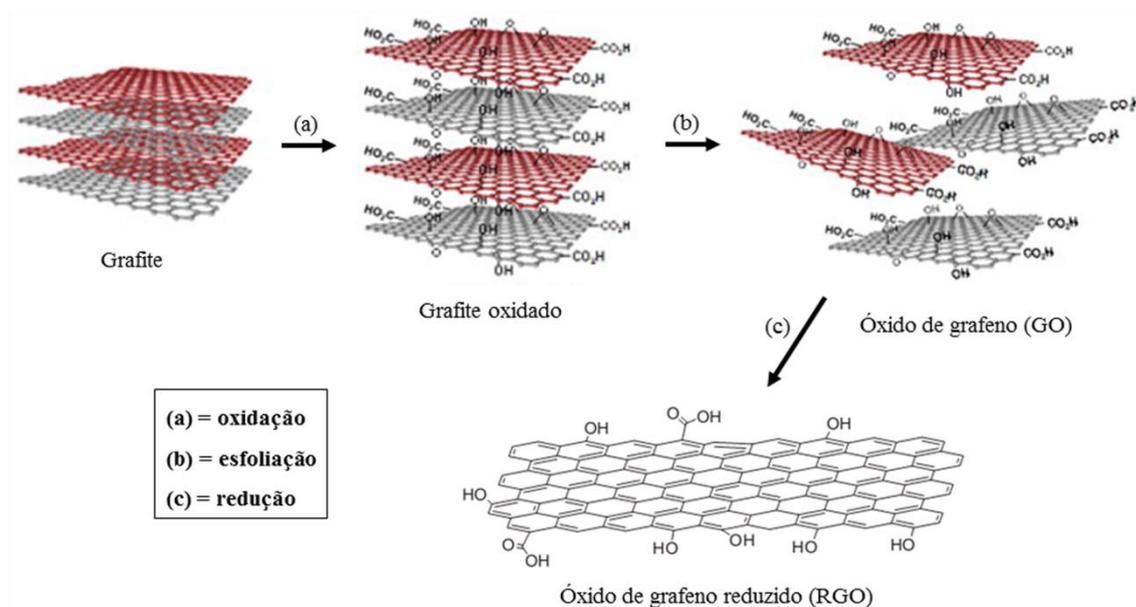


Figura 1.7. Etapas de síntese de nanofolhas de grafeno pelo método químico a partir do grafite (Figura adaptada de Singh e colaboradores (2011) e Quintana e colaboradores (2012) [54, 65]).

- **Deposição química de vapor (CVD)**

A síntese de grafeno pelo método de deposição química de vapor é bastante recente. O primeiro anúncio de sucesso na produção de camadas de grafeno por CVD foi feito por Somani e colaboradores em 2006 [66], os quais anunciaram a formação de algumas camadas de grafeno sobre folhas de níquel. Desde então o método recebeu muitos aperfeiçoamentos visando obter monocamadas em vários tipos de substratos com espessura controlada.

O método de CVD produz grafeno usando níquel ou cobre como catalisadores. Basicamente, um gás carbonáceo é aquecido juntamente com partículas do catalisador em uma câmara. A uma dada temperatura a molécula do gás é decomposta e os átomos

de carbono são aderidos ao substrato proporcionando a formação de uma camada de grafeno [54]. Esse processo de crescimento é reprodutível em maior escala, além disso, pode permitir a fabricação de grafeno de grande área, tão desejado para aplicação tecnológica [53].

1.4. Capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica

Capacitores são dispositivos eletrônicos capazes de armazenar energia na forma de campo elétrico [67]. Os capacitores convencionais são construídos por dois condutores metálicos separados entre si por dielétricos ou isolantes. Comparado com as baterias, um capacitor é quase que ilimitadamente ciclável, uma vez que nenhuma mudança química está envolvida nos processos de carga e descarga. No armazenamento de energia por capacitores convencionais apenas o excesso e a deficiência de elétrons devem ser considerados [67, 68]. Capacitores convencionais possuem a desvantagem de fornecer baixas capacitâncias, da ordem de 10^{-6} Farad (F), que são insuficientes e limitadas para atender às exigências impostas pelo rápido desenvolvimento tecnológico [69-71]. Assim, um tipo de capacitor que é tema de intensa pesquisa atualmente é o capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica, também chamado de supercapacitor [20, 23, 56, 58, 67, 69, 72].

Nos supercapacitores, a carga elétrica é acumulada em uma dupla camada elétrica principalmente por forças eletrostáticas sem transformação química nos materiais do eletrodo [72, 73]. O armazenamento da energia elétrica é baseado na separação de espécies carregadas na dupla camada elétrica formada ao longo da interface eletrodo/eletrólito [67, 72]. O capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica contém um eletrodo positivo, com deficiência de elétrons, e outro negativo, com excesso de elétrons, ambos em contato com um eletrólito. Um separador permeável a íons é posicionado entre os eletrodos. Durante o carregamento, o eletrodo negativo atrai cátions, enquanto os ânions são acumulados no outro eletrodo carregado positivamente [67, 72]. A Figura 1.8 ilustra o princípio de funcionamento de um supercapacitor mostrando o armazenamento de cargas na dupla camada elétrica.

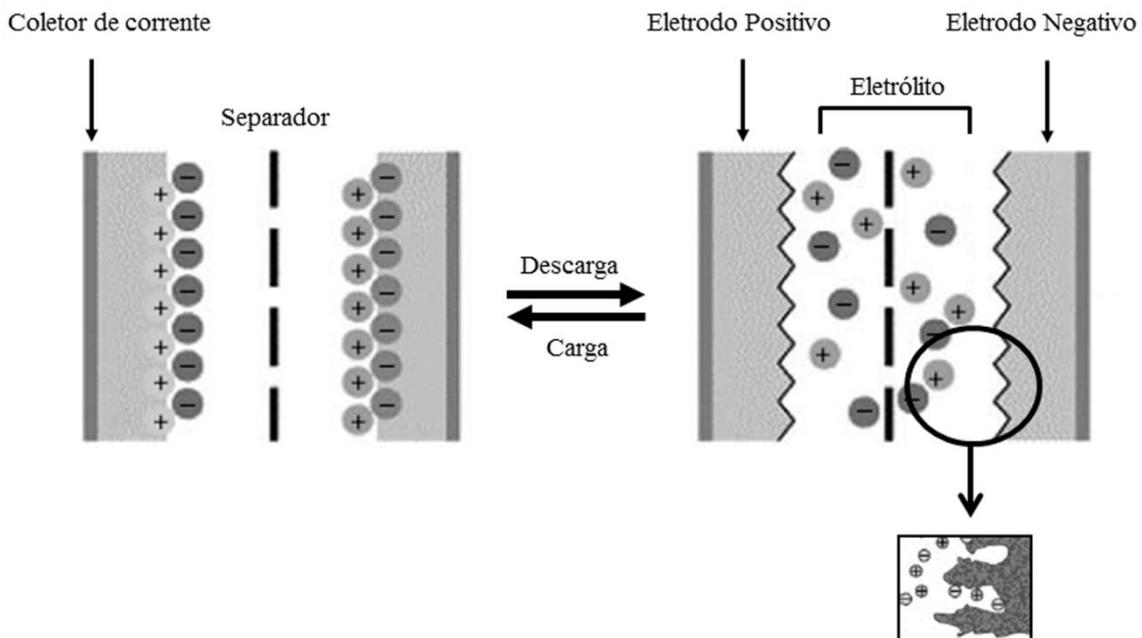


Figura 1.8. Representação do funcionamento de um supercapacitor mostrando o dispositivo no estado carregado e descarregado. (Figura adaptada de Béguin e Frackowiak (2010) [72]).

1.4.1. Propriedades e aplicações

Supercapacitores são particularmente adaptados para aplicações que requerem pulsos de energia durante curtos períodos de tempo, como segundos ou frações de segundo. Eles têm sido propostos para diversos usos, como telefones celulares, computadores portáteis, câmeras digitais, terminais de dados, sistemas automotivos de partida e veículos híbridos. Cada uma destas aplicações exige diferentes otimizações destes dispositivos [68, 69, 71]. Para a partida de um automóvel é necessária uma alta capacidade de fornecer corrente por um período de alguns segundos, enquanto que para aplicações em dispositivos eletrônicos em geral eles devem fornecer pulsos de potência de duração de 0,5 a 5 ms [70-72, 74].

As características dos supercapacitores estão entre aquelas dos capacitores convencionais e das baterias. Estes dispositivos fornecem capacitâncias da ordem de dezenas, podendo atingir até mesmo centenas de Farad, ou seja, várias ordens de grandeza mais elevadas que os capacitores convencionais [20, 29, 56, 69, 72]. Quando comparados às baterias, estes capacitores são capazes de fornecer altas densidades de

potência (500-10000 W/Kg) e elevados ciclos de carga e descarga (> 100.000), embora ainda armazenem menos densidade de energia (1-10 Wh/Kg) [69, 72].

1.4.2. Relevância dos eletrodos e eletrólitos

A fim de satisfazer a crescente demanda por novos meios de produção e estocagem de energia, mais eficientes e com custo aceitável para aplicações em grande escala, o desempenho de supercapacitores deve ser melhorado e novas soluções devem ser propostas para o aperfeiçoamento de eletrodos e eletrólitos, com propriedades superiores às atuais. As características apresentadas por um supercapacitor são reflexos das propriedades individuais dos materiais que compõem o eletrodo e eletrólito e de como estes materiais se comportam em conjunto. Alguns aspectos que necessitam de incrementos de desempenho são: densidade de energia, miniaturização, segurança no caso de vazamentos e resistência ao uso em condições severas de temperatura e pressão.

O desenvolvimento de novos materiais, sobretudo no que se refere à nanociência e nanotecnologia, tem permitido importantes avanços nos últimos anos nas áreas de ciência dos materiais [75-77]. Nesse contexto, nanomateriais de carbono tem desempenhado um papel central. Com o surgimento nas últimas décadas de novas formas do carbono, nanotubos de carbono e mais recentemente o grafeno, têm atraído a atenção para a aplicação desses materiais como eletrodos de supercapacitores [12, 29, 56, 59, 78, 79]. A vantagem do uso desses nanomateriais de carbono está na versatilidade que apresentam em propriedades estruturais e texturais, além da alta condutividade elétrica, baixos valores de densidade e elevada compatibilidade com outros materiais [69, 72, 80]. Para permitir a efetiva permeação do eletrólito nesses nanomateriais estabelecendo assim a dupla camada elétrica, o controle da estrutura e da morfologia é um parâmetro crucial [20, 23, 81].

Um dos grandes problemas encontrados com a utilização do grafeno como material de eletrodo para supercapacitores é que os resultados reais obtidos são muito abaixo daqueles esperados diante das incríveis propriedades evidenciadas por este material como, por exemplo, alta área superficial. Uma única folha de grafeno pode apresentar uma área superficial específica de 2630 m²/g, que é muito maior que aquela observada para carbonos ativados e nanotubos de carbono, tipicamente usados em eletrodos de supercapacitores [54, 56, 58]. Um dos motivos para o desempenho abaixo do esperado pode ser atribuído à facilidade das nanofolhas de grafeno em formar

aglomerados devido às interações de van der Waals existentes entre elas. Tais aglomerados podem dificultar o acesso dos íons às camadas mais internas prejudicando a formação da dupla camada elétrica, conforme mostrado esquematicamente na Figura 1.9 (a). Neste caso, os íons podem somente acumular na superfície superior e inferior das nanofolhas levando, então, a uma menor capacitância específica, uma vez que o material aglomerado não pode ser completamente usado [59, 82].

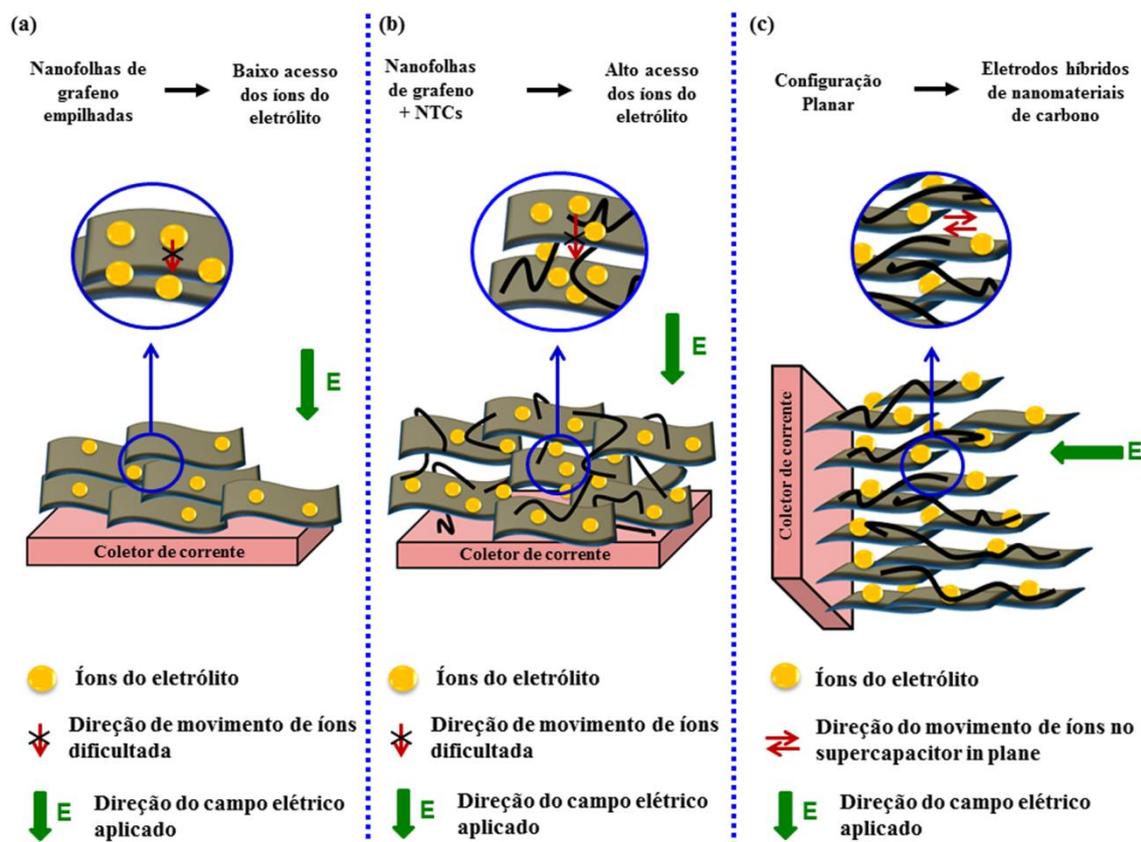


Figura 1.9. Modelo esquemático de supercapacitores na configuração empilhada e planar. (a) Nanofolhas de grafeno aglomeradas em uma típica configuração empilhada, limitando o acesso dos íons do eletrólito. (b) Nanocompósito (grafeno/NTCs) usado na preparação de um supercapacitor na configuração empilhada. (c) Supercapacitor na configuração planar, a qual permite melhor uso da área superficial dos nanomateriais de carbono, facilitando o transporte de íons e elétrons no eletrodo.

Uma proposta que pode contribuir para ajudar a solucionar este problema, diminuindo a auto aglomeração das nanofolhas e aumentando a condutividade dos

eletrodos é combinar o uso de nanofolhas de grafeno com nanotubos de carbono para a preparação de nanocompósitos carbono-carbono tridimensionalmente estruturados conforme mostrado na Figura 1.9 (b) [78, 82-85]. Os NTCs agem como espaçadores entre as nanofolhas de grafeno originando caminhos de difusão para os íons do eletrólito além de aumentarem a condutividade elétrica do eletrodo.

Diversos trabalhos da literatura também mostram que esforços têm sido feitos na tentativa de se inserir outros materiais nos espaços interplanares das nanofolhas de grafeno, tal como carbono mesoporoso [86], sílica porosa [87] e moléculas de surfactantes [88] formando estruturas empilhadas (tipo sanduíche), com o objetivo de melhorar a acessibilidade dos íons nas estruturas do eletrodo.

Tipicamente, supercapacitores são construídos utilizando a convencional configuração empilhada [12, 20, 59, 89, 90]. Nesta configuração os íons do eletrólito movem pela superfície do eletrodo com o campo elétrico aplicado, o qual é perpendicular à superfície do eletrodo. Porém, como mostrado na Figura 1.9 (a), eletrodos compostos por nanofolhas de grafeno bem conectadas e compactadas podem dificultar o movimento dos íons. Para popular todo o eletrodo os íons devem superar a barreira formada pelas nanofolhas de grafeno empilhadas. Assim, um desafio que precisa ser superado para obter maior desempenho dos dispositivos nesta configuração é a limitação da extensão da dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/eletrólito, como mostrado na Figura 1.9 (a). Em um trabalho recente da literatura [56], os autores propuseram uma nova configuração para a preparação de dispositivos de estocagem de energia, a qual explora mais eficientemente a área superficial das nanofolhas de grafeno usadas. Esta configuração, chamada de planar, permite que dispositivos ultrafinos e planares possam ser obtidos [91, 92]. Sua principal vantagem é permitir a melhora na interação dos íons do eletrólito com os nanomateriais de carbono do eletrodo, levando a utilização completa da alta área superficial fornecida pelos nanomateriais de carbono. Ela permite um movimento mais rápido e eficiente dos íons do eletrólito, uma vez que o campo elétrico é aplicado na mesma direção dos materiais do eletrodo. A Figura 1.9 (c) apresenta um desenho esquemático dessa configuração, que neste caso mostra eletrodos híbridos de nanomateriais de carbono (grafeno + nanotubos de carbono) que foram usados no presente trabalho.

O desenvolvimento de supercapacitores de alto desempenho está associado também à melhoria nas características dos eletrólitos. Eletrólitos líquidos aquosos foram os primeiros a serem utilizados, sendo posteriormente substituídos por eletrólitos

líquidos orgânicos. Estreita faixa de potencial elétrico de trabalho, inflamabilidade, risco de vazamento e potencial toxicidade para o meio ambiente são alguns dos problemas enfrentados pelo uso desses eletrólitos em fase líquida [22, 93].

Recentemente, líquidos iônicos têm sido considerados eletrólitos promissores para supercapacitores devido às suas propriedades físico-químicas interessantes já mencionadas anteriormente. O uso de eletrólitos de líquido iônico para aplicações em supercapacitores tem sido cada vez mais relatado na literatura, mostrando excelente desempenho com diferentes eletrodos de nanomateriais de carbono [12, 20, 21, 23, 29].

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo geral

Diante do exposto sobre o estado da arte para os sistemas envolvendo supercapacitores e suas aplicações, o presente trabalho teve como objetivo central desenvolver supercapacitores de alto desempenho, a partir de eletrodos baseados em nanomateriais de carbono e eletrólitos baseados em líquidos iônicos.

1.5.2. Objetivos específicos

- Caracterizar térmica e eletroquimicamente líquidos iônicos com diversos tipos de cátions e ânions;
- Preparar e caracterizar poli(líquidos iônicos) baseados no cátion pirrolidínio. Avaliar seu desempenho para o preparo de eletrodos para capacitores eletroquímicos;
- Preparar e caracterizar nanotubos de carbono modificados por carboxilação visando obter dispersões estáveis;
- Caracterizar nanofolhas de óxido de grafeno, bem como preparar e caracterizar nanofolhas de óxido de grafeno reduzido (RGO);

- Preparar eletrodos utilizando óxido de grafeno reduzido e nanotubos de carbono funcionalizados e caracterizá-los quanto às propriedades morfológicas e eletroquímicas;
- Preparar supercapacitores a partir dos materiais anteriormente elaborados, buscando melhorias significativas em suas propriedades. Avaliar o desempenho eletroquímico dos dispositivos construídos;

CAPÍTULO 2

Materiais e Métodos

2.1. Materiais

A lista abaixo descreve os principais materiais e reagentes que foram utilizados no desenvolvimento do presente trabalho. Os demais reagentes utilizados possuem grau analítico.

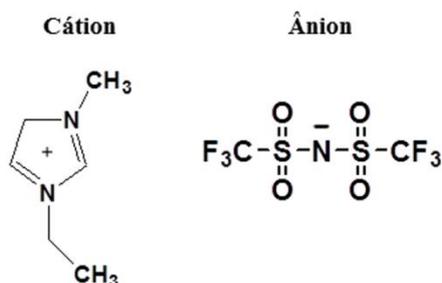
Líquidos iônicos

Nome: 1-etil-3-metil-imidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida

Código: EMITFSI

Procedência: Ionic Liquids Technologies GmbH (Iolitec)

Características: grau de pureza de 99% e teor de água menor que 100 ppm, segundo informações do fabricante.

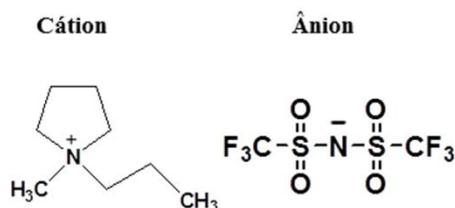


Nome: 1-metil-1-propil-pirrolidínio bis(trifluorometilsulfonil)imida

Código: MPPyTFSI

Procedência: Ionic Liquids Technologies GmbH (Iolitec)

Características: grau de pureza de 99% e teor de água menor que 100 ppm, segundo informações do fabricante.

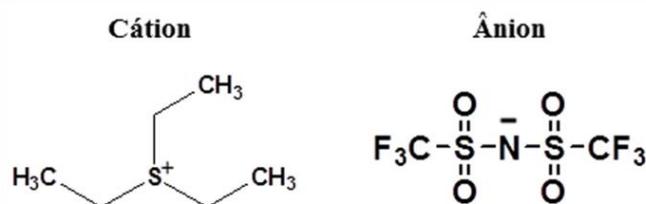


Nome: trietilsulfônio bis(trifluorometilsulfonil)imida

Código: SET₃TFSI

Procedência: Ionic Liquids Technologies GmbH (Iolitec)

Características: grau de pureza de 99% e teor de água menor que 100 ppm, segundo informações do fabricante.

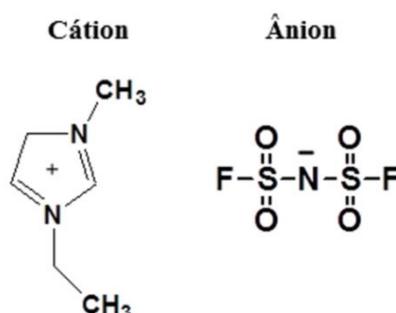


Nome: 1-etil-3-metil-imidazólio bis(fluorosulfonil)imida

Código: EMIFSI

Procedência: Suzhou Fluolyte Co Ltd

Características: grau de pureza de 99% e teor de água menor que 50 ppm, segundo informações do fabricante.

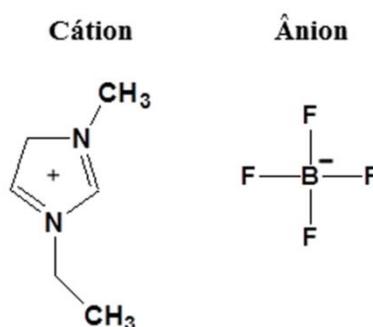


Nome: 1-etil-3-metil-imidazólio tetrafluorborato

Código: EMIBF₄

Procedência: Ionic Liquids Technologies GmbH (Iolitec)

Características: grau de pureza de 99% e teor de água menor que 100 ppm, segundo informações do fabricante.



Nanotubos de carbono

Nome: nanotubo de carbono de paredes múltiplas

Código: MWCNT

Procedência: Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG

Características: Grau de pureza: >93%. Presença de outras estruturas de carbono: < 2%. Presença de contaminantes: <5% de catalisador (MgO, Co, Fe). Distribuição média de diâmetro externo e comprimento de 5-60 nm e 5-30 µm respectivamente. Método de síntese por CVD, segundo informações do fabricante.

Outros reagentes

Nome: grafite em pó

Procedência: Bay Carbon Co

Características: grau de pureza de 99,9%, segundo informações do fabricante.

Nome: bis(trifluorometilsulfonyl)imida de lítio

Código recebido: LiTFSI

Procedência: Sigma Aldrich

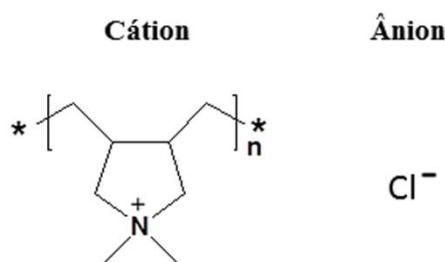
Características: grau de pureza de 99,95%, segundo informações do fabricante.

Nome: poli(cloreto de dialildimetilamônio)

Código: PILCl

Procedência: Sigma Aldrich

Características: massa molar média de 400.000 - 500.000 g/mol e teor de água de 20% m/m, segundo informações do fabricante.



2.2. Descrição dos experimentos

2.2.1. Funcionalização dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram funcionalizados a partir de uma reação de oxidação empregando ácidos fortes. Para isto uma mistura de 144 mL

de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ concentrados, na proporção de 3:1, foi adicionada a 600,0 mg de MWCNT. Esta amostra foi levada a banho de ultrassom de baixa potência por 3 horas sob agitação constante. Posteriormente, a amostra foi diluída em 600 mL de água destilada e em seguida foi filtrada usando membrana de poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) de 0,45 μm de diâmetro de poro. Sucessivas lavagens foram realizadas para retirar o excesso de ácido. Finalmente, a amostra foi seca em estufa a vácuo a 60 °C por 12 horas. A amostra obtida recebeu o código de MWCNT-COOH [57].

2.2.2. Síntese do óxido de grafeno

A amostra de óxido de grafeno foi sintetizada seguindo metodologia descrita na literatura baseada no método de Hummers [61]. Uma mistura de 400 mL de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ concentrados, na proporção de 9:1, foi adicionada a 3,0 g de grafite em pó. A mistura foi homogeneizada a 40 °C por 30 minutos. Posteriormente, foi adicionado 18,0 g de KMnO_4 e a mistura foi mantida sob agitação por 18 horas a 50 °C. Em seguida, a amostra foi vertida em uma mistura de 1,5 L de água fria e 5 mL de H_2O_2 30% e foi mantida em repouso por 24 horas. Posteriormente, foi filtrada e sucessivas lavagens foram realizadas com água e etanol até atingir pH entre 5 e 6. Após a filtração, foi adicionado ao material 200 mL de éter metílico sob agitação constante e uma nova filtração foi realizada para obtenção do óxido de grafite. Após secagem, o óxido de grafite foi esfoliado em água utilizando ultrassom de baixa potência durante 4 horas para obtenção do grafeno oxidado. Após esta etapa, o óxido de grafeno foi filtrado e seco em estufa a vácuo a 60 °C por 12 horas. A amostra obtida recebeu o código de GO.

2.2.3. Síntese do óxido de grafeno reduzido

Para a produção do óxido de grafeno reduzido foi utilizada metodologia já descrita na literatura, a qual utiliza hidrazina como agente redutor numa proporção estequiométrica de 1 μL de hidrazina para cada 3 mg de GO [63]. Desta forma, 150,0 mg de GO foram dispersos em 50 mL de água deionizada, com auxílio de um ultrassom de banho por 3 horas produzindo uma dispersão de 3 mg/mL de GO. Em seguida, foi adicionado 50 μL de hidrazina monohidratada. A mistura foi mantida sob agitação a 80 °C por 12 horas. A amostra produzida apresentava-se com um aspecto de flocos e lascas

pretas, a qual foi filtrada, lavada com água para remoção do excesso de hidrazina e seca em estufa a vácuo a 60 °C por 12 horas. A amostra obtida recebeu o código de RGO.

Com o intuito de produzir eletrodos para capacitores eletroquímicos utilizando um nanocompósito híbrido (grafeno e nanotubos de carbono) foi realizado também o processo de redução do GO juntamente com o MWCNT-COOH em uma proporção fixa de 15% m/m de MWCNT-COOH em relação à massa total de material de carbono. Para isto 127,5 mg de GO foram misturados com 22,5 mg de MWCNT-COOH resultando em 150,0 mg de uma mistura de nanomateriais de carbono. Em seguida, foi realizado o mesmo procedimento de redução descrito acima para a mistura de GO/MWCNT-COOH. A amostra obtida recebeu o código de RGO/MWCNT-COOH.

2.2.4. Síntese do poli(líquido iônico)

O poli(líquido iônico) contendo cátion pirrolidínio e o ânion bis(trifluorometilsulfonil)imida foi sintetizado por uma reação de troca de ânion no polímero comercial poli(cloreto de dialildimetilamônio) conforme metodologia já descrita na literatura [6]. Para isto foram preparadas soluções aquosas de LiTFSI (8,5g dissolvidos em 10 mL água deionizada) e PILCl (4,0 g dissolvidos em 100 mL de água deionizada). Em seguida as duas soluções foram misturadas sob agitação por 5 minutos a temperatura ambiente. Um sólido branco foi obtido, o qual foi filtrado, lavado com água e seco em estufa a vácuo a 60 °C por 12 horas. A amostra obtida recebeu o código de PILTFSI.

2.2.5. Preparação dos eletrodos

Foram preparados 4 tipos diferentes de eletrodos de nanomateriais de carbono para construção de capacitores eletroquímicos, dentre os quais, dois foram preparados em substrato de alumínio (folha Al; 0,025 mm de espessura; 99,0%; Good Fellow) e os demais em membrana de éster de celulose (3 µm diâmetro de poro; Millipore®) conforme apresentado na Tabela 2.1. A descrição do procedimento de preparo dos diferentes eletrodos será detalhada a seguir.

Tabela 2.1. Diferentes tipos de eletrodos preparados.

Eletrodo	Nanomaterial de carbono	Poli(líquido iônico)	Substrato para deposição	Obtenção do eletrodo
RGO	RGO	-	Folha de Al	Gotejamento
PIL:RGO	RGO	PILTFSI	Folha de Al	Gotejamento
RGO	RGO	-	Membrana de éster de celulose	Filtração
RGO/MW	RGO/MWCNT-COOH	-	Membrana de éster de celulose	Filtração

- **Eletrodos obtidos sobre substrato de alumínio**

Os eletrodos preparados sobre substrato de alumínio eram compostos exclusivamente por RGO como nanomaterial de carbono. Foram preparados dois tipos diferentes de eletrodos, um contendo apenas RGO e o outro contendo RGO e PILTFSI. Para isto foram preparadas duas dispersões separadas de RGO em dimetilformamida (DMF) com auxílio de ultrassom de banho por 3 horas (30,0 mg de RGO em 100 mL de DMF). Posteriormente, foi adicionado em uma delas 100,0 mg do PILTFSI e o sistema foi agitado até total dissolução do polímero. As duas dispersões resultantes foram depositadas por gotejamento em substratos de alumínio aquecidos. A quantidade de material depositada foi controlada em função do volume de dispersão gotejado sobre o substrato. Cada eletrodo apresentava uma área circular de 1,1 cm². Os eletrodos compostos por RGO e pela mistura de RGO e PILTFSI receberam os códigos de RGO e PIL:RGO respectivamente. A Figura 2.1 mostra esquematicamente o procedimento utilizado para o preparo destes eletrodos.

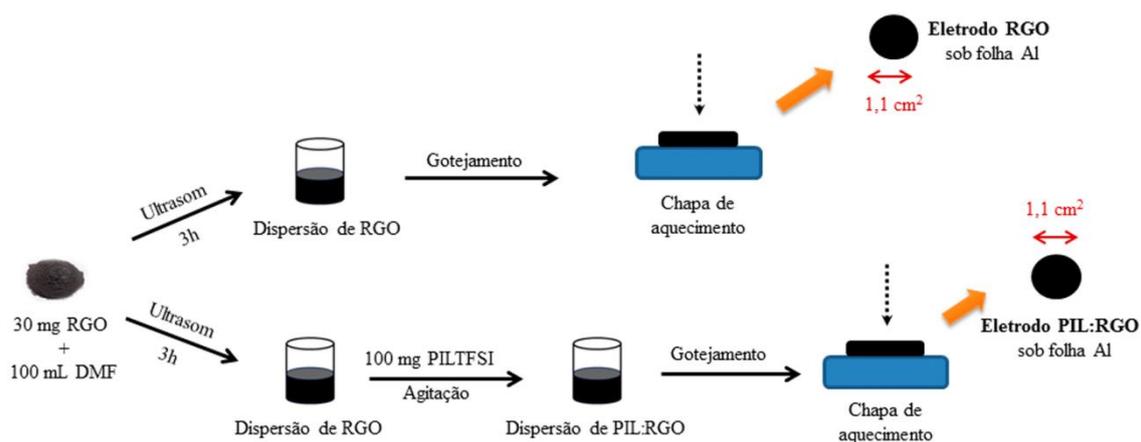


Figura 2.1. Esquema representativo do procedimento de preparo dos eletrodos de RGO e PIL:RGO por gotejamento em substrato de alumínio.

- **Eletrodos obtidos sobre membrana de éster de celulose**

Os eletrodos preparados sobre membrana eram compostos por RGO e por RGO/MWCNT-COOH como nanomateriais de carbono. O material denominado RGO/MWCNT-COOH foi produzido pela redução com hidrazina de uma mistura de GO e nanotubo funcionalizado (MWCNT-COOH na proporção de 15% m/m em relação ao carbono total - os detalhes da produção deste material foram descritos na seção 2.2.3).

Para a produção dos eletrodos suportados em membrana, os dois tipos de nanomateriais de carbono (RGO e RGO/MWCNT-COOH) foram dispersos separadamente em álcool isopropílico com auxílio de ultrassom de banho por 3 horas (30,0 mg de RGO em 100 mL de álcool isopropílico). Posteriormente, as duas dispersões foram centrifugadas por 1 minuto a 1000 rpm para a decantação de material não disperso. Em seguida, as dispersões foram filtradas a vácuo usando membrana de éster de celulose de 47 mm de diâmetro. A quantidade de material depositada pode ser acompanhada em função da diferença de massa das membranas secas antes e depois da filtração. Em seguida, as membranas foram cortadas em forma retangular de dimensões 3,1 x 1,5 cm dando origem aos eletrodos. Os eletrodos compostos por RGO e por RGO/MWCNT-COOH receberam os códigos de RGO e RGO/MW respectivamente. A Figura 2.2 mostra esquematicamente o procedimento utilizado para o preparo destes eletrodos.

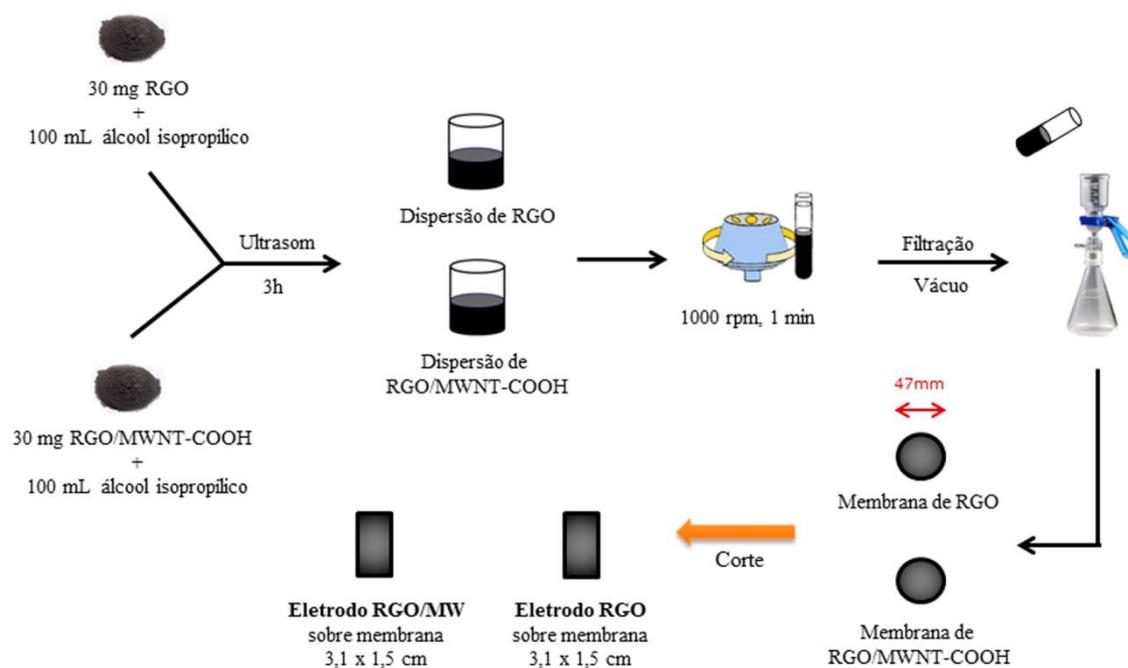


Figura 2.2. Procedimento de preparo de eletrodos de RGO e RGO/MW por filtração em membrana de éster de celulose.

2.2.6. Preparo dos capacitores eletroquímicos

Foram preparados dois tipos distintos de capacitores eletroquímicos utilizando os eletrodos mencionados no item 2.2.5 (eletrodos obtidos sobre substrato de alumínio e eletrodos obtidos sobre membrana de éster de celulose). Uma das diferenças entre eles é a configuração proposta para o dispositivo final: empilhado e planar. Além disso, diferentes tipos de líquidos iônicos foram utilizados em ambos os capacitores. A Tabela 2.2 mostra sucintamente as principais diferenças entre os dois tipos de capacitores preparados. A descrição completa do procedimento de preparo dos dois dispositivos será detalhada a seguir.

Tabela 2.2. Diferentes tipos de capacitores preparados.

Configuração do capacitor	Nome do capacitor	Material do eletrodo	Substrato do eletrodo	Líquido iônico usado
Empilhada	RGO	RGO	Folha de Al	MPPyTFSI
	PIL:RGO	PIL:RGO		
Planar	SC-RGO-LI usado	RGO	Membrana	EMITFSI
				EMIFSI
				EMIBF ₄
				SET ₃ TFSI

- **Capacitores preparados na configuração empilhada**

Os capacitores montados na configuração empilhada foram preparados a partir dos eletrodos de nanomateriais de carbono RGO e PIL:RGO. Para isto um par de cada eletrodo foi colocado simetricamente um em relação ao outro e entre eles foi adicionado uma camada de líquido iônico suportada em um separador (fibra de vidro; MN GF-6; Macherey-Nagel). O líquido iônico usado como eletrólito nestes dispositivos foi o 1-metil-1-propil-pirrolidínio bis(trifluorometilsulfonil)imida ou MPPyTFSI. Os capacitores compostos por eletrodos de RGO e por PIL:RGO receberam os códigos de capacitor RGO e capacitor PIL:RGO respectivamente. A Figura 2.3 mostra como os capacitores na configuração empilhada foram preparados.

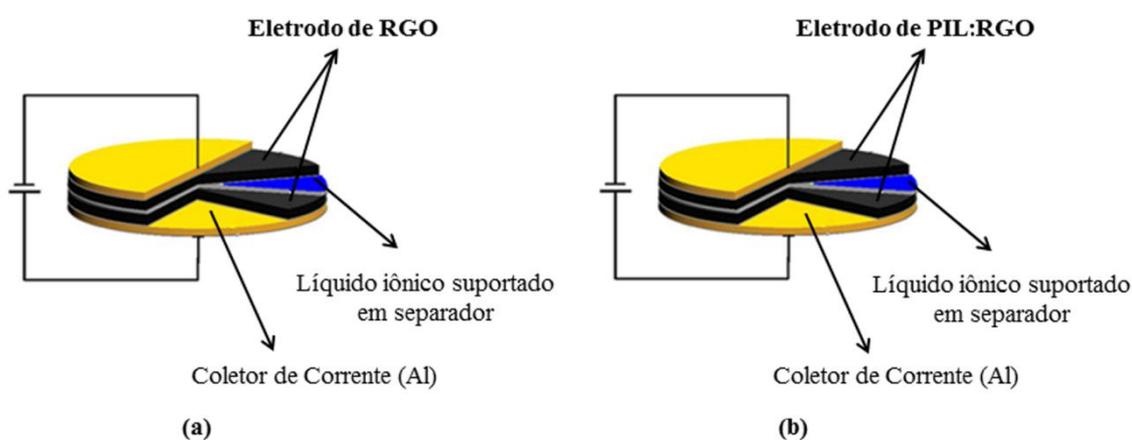


Figura 2.3. Desenhos esquemáticos dos capacitores preparados na configuração empilhada. (a) Capacitor RGO e (b) capacitor PIL:RGO.

- **Capacitores preparados na configuração planar**

Primeiramente, os capacitores na configuração planar foram preparados a partir dos eletrodos de nanomateriais de carbono contendo apenas RGO suportado em membrana de éster de celulose. Quatro tipos diferentes de líquidos iônicos foram testados como eletrólitos nestes dispositivos, sendo eles: EMITFSI, EMIFSI, EMIBF₄, SET₃TFSI.

Posteriormente, um capacitor utilizando o eletrodo de RGO/MW e o líquido iônico EMITFSI foi também preparado em virtude desse ter apresentado o melhor desempenho capacitivo dentre todos os LIs testados no eletrodo de RGO.

Para o preparo dos capacitores os eletrodos de dimensão retangular foram transferidos e fixados em pequenas placas de vidro. Posteriormente, uma fina camada de ouro foi depositada (por *sputtering*) em cada borda dos eletrodos com o objetivo de criar um contato elétrico nos dispositivos (coletor de corrente). Uma película protetora foi usada para cobrir a área ativa dos filmes evitando que o ouro fosse depositado sobre elas. Então, cuidadosamente, um corte micrométrico foi feito na porção central do filme usando uma lâmina de bisturi, criando dessa maneira uma fenda, que permitiu a formação de dois eletrodos de nanomateriais de carbono. Para assegurar que esses dois eletrodos estivessem completamente isolados a resistência elétrica do filme foi medida antes e depois do corte micrométrico. Valores de resistência não mensuráveis forneciam uma evidência direta de isolamento. Em seguida, os diferentes líquidos iônicos foram gotejados sobre os eletrodos e a fenda micrométrica, criando dessa forma um capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica. Finalmente, o dispositivo foi selado com outra placa de vidro por cima e envolvido por parafilme[®]. Os capacitores compostos por eletrodos de RGO e RGO/MW receberam os códigos de capacitor SC-RGO-(LI usado) e capacitor SC-RGO/MW-(LI usado) respectivamente. A Figura 2.4 mostra os vários estágios de preparação dos capacitores na configuração planar.

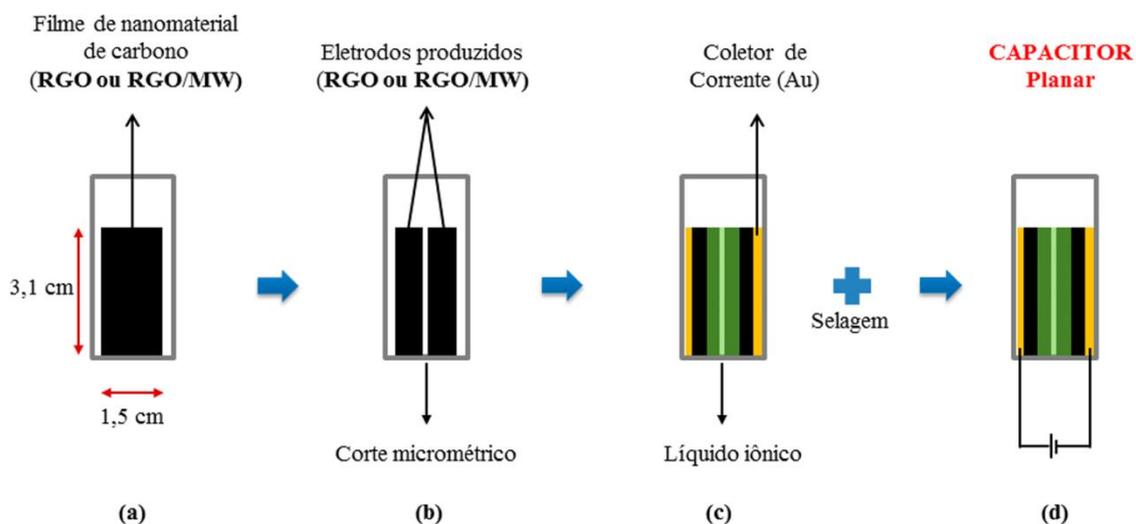


Figura 2.4. Esquema ilustrativo dos estágios da preparação do capacitor na configuração planar. (a) Fixação de filme de nanomaterial de carbono em substrato planar. (b) Produção de dois eletrodos planares de nanomaterial de carbono através de um corte micrométrico sobre a área ativa do filme. (c) Deposição de ouro sobre as bordas dos eletrodos e aplicação de líquido iônico. (d) Selagem e obtenção do dispositivo final.

2.3. Descrição das técnicas de caracterização

2.3.1. Análise Termogravimétrica (TG)

As medidas de Análise Termogravimétrica (TG/DTG) foram conduzidas em termobalança TGA Q5000 da TA Instruments, pertencente ao DQ-UFMG. As amostras foram pesadas em cadinho de platina e aquecidas na faixa de 25 a 1000 °C empregando-se razão de aquecimento de 5 °C/min.

Para as amostras de nanotubos de carbono funcionalizados e não funcionalizados (MWCNT-COOH e MWCNT) foi utilizado atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de gás de 25 mL/min.

Para as demais amostras analisadas foi utilizada atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de gás de 25 mL/min. As amostras analisadas foram as seguintes: líquidos iônicos (LIs), poli(líquido iônico) (PIL), óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (RGO) e nanocompósito híbrido (RGO/MWCNT-COOH).

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

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos pela técnica de Refletância Total Atenuada em espectrofotômetro Nicolet 380 da Thermo Scientific, pertencente ao DQ-UFG. As amostras foram posicionadas em um suporte contendo janela de diamante e os espectros foram obtidos na região de 4000-650 cm^{-1} resultantes das médias de 128 varreduras por amostra com resolução de 4 cm^{-1} .

Os espectros foram obtidos para o poli(líquido iônico) (PIL), óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (RGO) e nanocompósito híbrido (RGO/MWCNT-COOH).

2.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos eletrodos preparados foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura utilizando microscópio eletrônico FEI QUANTA 200, pertencente ao Centro de Microscopia da UFG. Todos os eletrodos preparados em substrato de alumínio e em membrana de éster de celulose foram analisados diretamente sobre seus respectivos substratos, sem nenhum procedimento prévio de recobrimento.

2.3.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

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

As seguintes amostras foram analisadas: nanotubos de carbono funcionalizados e não funcionalizados (MWCNT-COOH e MWCNT), óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (RGO) e nanocompósito híbrido (RGO/MWCNT-COOH).

2.3.5. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica também foi utilizada para avaliar a morfologia dos nanomateriais de carbono. As micrografias foram obtidas no modo semi-contato utilizando microscópio Asylum Reserch MFP3D-AS pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG.

As amostras de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO) na forma de pó foram depositadas sobre substrato de silício a partir de suas dispersões em água e álcool isopropílico.

2.3.6. Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS)

Os espectros de Raios X por Dispersão em energia também foram obtidos no microscópio eletrônico de varredura FEI QUANTA 200, pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG. A técnica foi empregada para confirmar a composição superficial do eletrodo de PIL:RGO. Mapas de EDS também foram adquiridos para avaliar a distribuição do polímero na superfície do eletrodo.

2.3.7. Potencial Zeta

As medidas de Potencial Zeta foram realizadas utilizando equipamento Zetasizer ZS NanoSeries da Malvern Instruments pertencente ao DQ-UFMG. Foram avaliadas suspensões de RGO e de RGO contendo PILTFSI e os valores mostrados são uma média de 10 medidas. As dispersões foram preparadas conforme descrito na seção 2.2.5 - Eletrodos obtidos sobre substrato de alumínio. A técnica foi empregada para avaliar a cobertura e a interação do polímero PILTFSI sobre as nanofolhas de grafeno.

2.3.8. Difração de Raios-X (DRX)

A caracterização das amostras por Difração de Raios-X de pó foi realizada em equipamento Rigaku Geiger-flex 2037 pertencente ao DQ-UFMG, utilizando-se tubo de cobre e radiação $\text{CuK}\alpha = 1,54051 \text{ \AA}$, em ângulos de 2θ variando de 4 a 60 graus e velocidade de varredura de $4^\circ/\text{min}$.

As seguintes amostras foram analisadas: óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (RGO) e nanocompósito híbrido (RGO/MWCNT-COOH).

2.3.9. Condutividade Elétrica

As medidas de Condutividade Elétrica foram realizadas pelo método da sonda quatro pontas utilizando uma fonte de alta corrente Keithley 238 acoplada a um sistema de 4 pontas (Jandel Engineering), ambos pertencentes ao DQ-UFGM. As amostras de óxido de grafeno reduzido (RGO) e nanocompósito híbrido (RGO/MWCNT-COOH) na forma de pastilha foram medidas e os dados foram coletados em três diferentes regiões das amostras.

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

As medidas de Voltametria Cíclica e de Voltametria de Varredura Linear foram realizadas em um potenciostato Autolab PGSTAT30 Ecochemie, pertencente ao DQ-UFGM.

A janela de estabilidade eletroquímica dos líquidos iônicos foi avaliada por LSV em uma célula de três eletrodos com velocidade de varredura de 5 mV/s a 25 °C.

Para isto os líquidos iônicos foram colocados entre dois eletrodos bloqueantes de aço inox de área 0,27 cm² com o auxílio de um anel de teflon (2 mm de espessura) para controlar a quantidade de amostra e evitar o vazamento da mesma. Um fio de prata foi inserido na amostra como pseudo-referência. As varreduras anódicas e catódicas foram realizadas separadamente em diferentes amostras do mesmo LI a partir do potencial de circuito aberto (OCP). A Figura 2.5 mostra um desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada nas medidas de LSV.

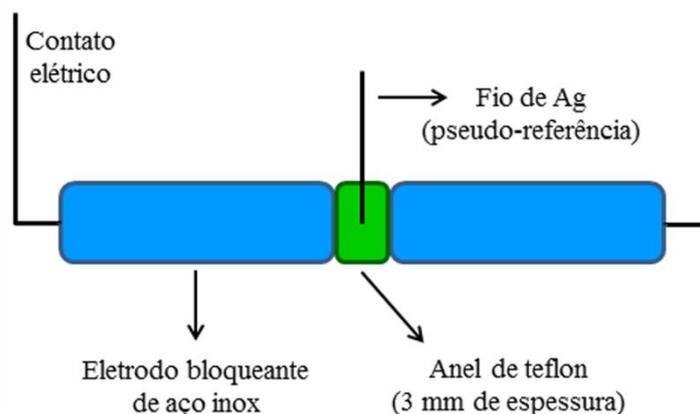


Figura 2.5. Desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada nas medidas de voltametria de varredura linear.

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

2.3.11. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

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

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

Para a caracterização dos capacitores por EIE as medidas foram realizadas na faixa de frequência entre 1 MHz e 0,01 Hz, sob 0 V e amplitude de perturbação de 10 mV.

2.3.12. Ciclagem Galvanostática de Carga e Descarga

As medidas de carga e descarga por ciclagem galvanostática foram realizadas em um potenciostato Autolab PGSTAT30 Ecochemie, pertencente ao DQ-UFMG.

Para a caracterização dos capacitores e obtenção dos dados de capacitância por esta técnica, foi aplicado um potencial entre 0 e 2 V e as medidas foram realizadas usando uma densidade de corrente fixa de 0,2 A/g (em relação a massa ativa do eletrodo). Para todos os capacitores foram coletados 2000 ciclos de carga e descarga a 25 °C.

CAPÍTULO 3

Resultados e Discussão

Líquidos iônicos e poli(líquido iônico)

3.1. Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos utilizados neste trabalho foram adquiridos com base em uma seleção prévia realizada com dados da literatura [3, 11, 19, 94-98]. Procurou-se selecionar LIs que poderiam apresentar desempenho satisfatório para aplicação como eletrólitos em capacitores eletroquímicos. As propriedades avaliadas foram: condutividade iônica, faixa de estabilidade eletroquímica, viscosidade e temperatura de fusão.

Neste capítulo serão apresentadas e discutidas algumas das principais propriedades de cada líquido iônico selecionado. Ao todo foram estudados cinco tipos diferentes de LIs, sendo que três deles apresentavam o mesmo ânion bis(trifluorometilsulfonyl)imida (TFSI) com diferentes tipos de cátions e dois deles apresentavam o mesmo cátion 1-etil-3-metil-imidazólio (EMI) variando, neste caso, o tipo de ânion, conforme apresentado no Capítulo 2 item 2.1.

3.1.1. Análise Termogravimétrica (TG)

A caracterização térmica dos líquidos iônicos por termogravimetria foi realizada para determinar o intervalo de temperatura na qual esses materiais são estáveis termicamente. A Figura 3.1 mostra as curvas TG e DTG para as diversas amostras estudadas.

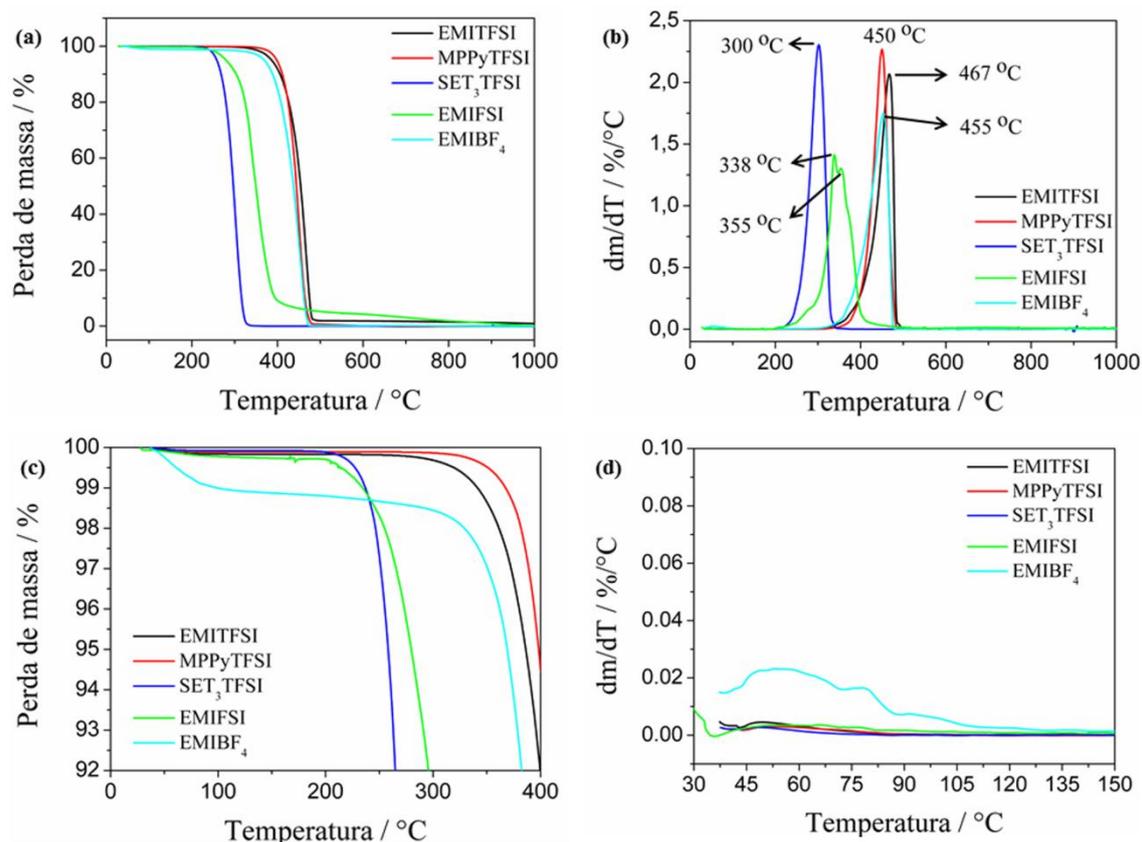


Figura 3.1. Curvas de (a) TG e (b) DTG das amostras de líquidos iônicos. (c) e (d) Ampliação das curvas TG (0 - 400 °C) e DTG (30 - 150 °C) respectivamente.

Analisando as curvas TG e DTG pode-se perceber que os líquidos iônicos apresentaram alta estabilidade térmica, em geral até 335 °C, porém, o intervalo de estabilidade de cada amostra vai depender muito da natureza das espécies iônicas que a compõem. A Tabela 3.1 mostra os dados de estabilidade térmica obtidos das curvas TG.

Tabela 3.1. Limite de estabilidade térmica dos líquidos iônicos.

Líquido iônico	Limite de estabilidade térmica / °C*
MPPyTFSI	335
EMITFSI	300
SET ₃ TFSI	200
EMIBF ₄	250
EMIFSI	200

* Temperatura de início de degradação na curva TG

A decomposição de quase todas as amostras seguiu o mesmo perfil com perda de massa em apenas uma etapa bem definida, havendo, no entanto, diferenças de temperatura no início de cada perda. A única amostra que mostrou uma decomposição em mais de uma etapa foi o EMIFSI, como se pode observar na sua curva DTG, que mostra dois picos muito próximos indicando que essa amostra decompõe em duas etapas.

A decomposição térmica dos líquidos iônicos é fortemente dependente da estrutura do cátion e do ânion [2]. Pode-se perceber que entre todos os LIs que contém o ânion TFSI, aqueles que possuem cátions cíclicos (EMI e MPPy) apresentaram os maiores intervalos de estabilidade térmica. Nos líquidos iônicos formados pelo mesmo cátion (EMI), porém, com diferentes ânions, pode-se notar que a amostra contendo o ânion TFSI (EMITFSI) apresentou a maior faixa de estabilidade térmica. Os resultados obtidos estão de acordo com dados relatados na literatura, que em geral, mostram que ânions fracamente coordenados apresentam estabilidade térmica até temperaturas mais elevadas [2].

Avaliando a perda de massa dos LIs até o início das suas respectivas degradações, todas as amostras apresentaram perda inferior a 0,3%, com exceção do EMIBF₄ o qual mostrou uma perda de 1%. Esses dados podem ser melhor visualizados na Figura 3.1 (c e d), a qual mostra a ampliação das curvas TG e DTG. Provavelmente, essa pequena perda de massa deve ser causada pela presença de água nas amostras, fato este de extrema relevância, uma vez que a água ocasiona diminuição da estabilidade eletroquímica das amostras.

3.1.2. Voltametria de Varredura Linear (LSV)

O estudo dos líquidos iônicos por voltametria de varredura linear visou determinar o intervalo de potencial no qual cada LI era estável eletroquimicamente, ou seja, a faixa de potencial no qual processos faradaicos não eram visualizados apreciavelmente. A Figura 3.2 mostra os voltamogramas obtidos para os diversos LIs estudados.

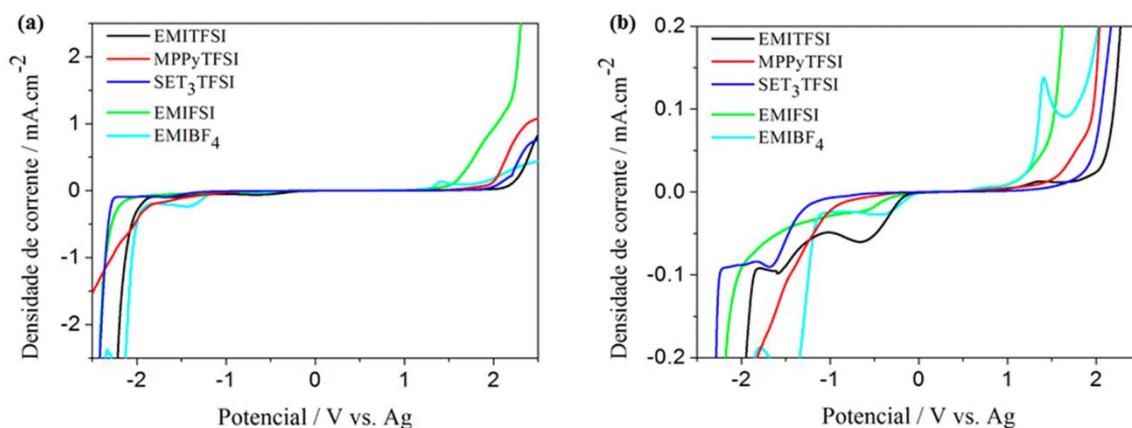


Figura 3.2. (a) Voltamogramas de varredura linear para as amostras de líquidos iônicos no intervalo de densidade decorrente de -2,5 a 2,5 mA/cm². (b) Ampliação dos voltamogramas na região densidade de corrente de -0,2 a 0,2 mA/cm².

O fato dos líquidos iônicos apresentarem amplo intervalo de estabilidade eletroquímica já é conhecido na literatura e faz destes materiais uma classe com grandes perspectivas de aplicação no desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia [19, 22]. A natureza tanto do cátion como do ânion influenciam o desempenho eletroquímico dos LIs, mas outro fator muito relevante para a obtenção de amplas faixas de estabilidade é a quantidade de água presente nas amostras. O aumento neste valor reduz de forma significativa a estabilidade das amostras [8, 99].

Para avaliar o intervalo de estabilidade eletroquímica dos LIs, determinam-se os potenciais de oxidação ($E_{\text{anódico}}$) e redução ($E_{\text{catódico}}$) das amostras em relação a um eletrodo de referência, que neste estudo foi um fio de prata. Além disso, vários trabalhos na literatura mostram que é necessário estabelecer um valor limite de densidade de corrente [8, 93, 99]. Assim, os potenciais de oxidação e de redução são determinados quando a densidade de corrente atinge esse valor limite. Em trabalhos descritos previamente esse valor tem sido estabelecido entre 0,1 e 1,0 mA/cm² [100-102]. Neste estudo optou-se por utilizar o valor de 0,1 mA/cm² por ser este muito recorrente em trabalhos, principalmente aqueles relacionados à aplicação de LIs em capacitores eletroquímicos [8, 101].

A Tabela 3.2 mostra os potenciais limites de oxidação e redução dos líquidos iônicos estudados.

Tabela 3.2. Intervalo de estabilidade eletroquímica dos líquidos iônicos estabelecido a uma densidade de corrente limite de 0,1 mA/cm².

Líquido iônico	E _{catódico} / V	E _{anódico} / V	Intervalo de estabilidade total / V
SET ₃ TFSI	- 2,2	2,0	4,2
EMITFSI	- 1,9	2,2	4,1
MPPyTFSI	- 1,5	2,0	3,5
EMIFSI	- 2,0	1,5	3,5
EMIBF ₄	- 1,3	1,4	2,7

Analisando a Figura 3.2 pode-se perceber que tanto a corrente anódica quanto a catódica aumentam sistematicamente à medida que a varredura em potencial é realizada. Os dados da Tabela 3.2 mostram que todas as amostras estudadas, com exceção do EMIBF₄, apresentaram estabilidade eletroquímica acima de 3V.

Os líquidos iônicos com o mesmo ânion TFSI apresentaram valores similares de E_{anódico} (aproximadamente 2 V), indicando que a estabilidade eletroquímica das amostras é influenciada pelo tipo de cátion presente. Na série estudada, o cátion SET₃ mostrou maior estabilidade seguido pelo EMI e pelo MPPy.

Em relação aos LIs com o mesmo cátion EMI e com diferentes ânions os dados indicam que a estabilidade eletroquímica é influenciada tanto pelo cátion quanto pelo ânion. A variação no E_{anódico} se justifica, uma vez que os ânions são diferentes. Porém, como as amostras contêm o mesmo cátion, a variação nos valores de E_{catódico} pode ser causada por outro fator como, por exemplo, presença de água nas amostras. Os dados de termogravimetria apresentados na seção 3.1.1 mostraram que o líquido iônico EMIBF₄ apresentou a maior porcentagem de água dentre todos os outros, justificando, então, a sua menor estabilidade eletroquímica.

3.1.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A impedância eletroquímica é uma técnica de grande utilidade para a análise das propriedades elétricas de meios químicos, seja um sólido ou um líquido, uma vez que este tipo de medida permite descrever o comportamento eletroquímico da amostra analisada quando esta é submetida a um sinal elétrico alternado, em uma ampla faixa de frequência. A impedância é um número complexo, ou seja, contém uma parte real e uma

imaginária e o gráfico da variação da parte imaginária em função da variação de sua parte real (resistência) é denominado plano de Nyquist ou diagrama de impedância [103].

A Figura 3.3 mostra o diagrama de Nyquist para o líquido iônico EMITFSI. Os diagramas das outras amostras não serão mostrados, uma vez que apresentaram um comportamento muito semelhante ao descrito na Figura abaixo. Foi observada a formação de uma reta, a qual apresentou pequenas diferenças no valor de inclinação para as diferentes temperaturas e amostras estudadas.

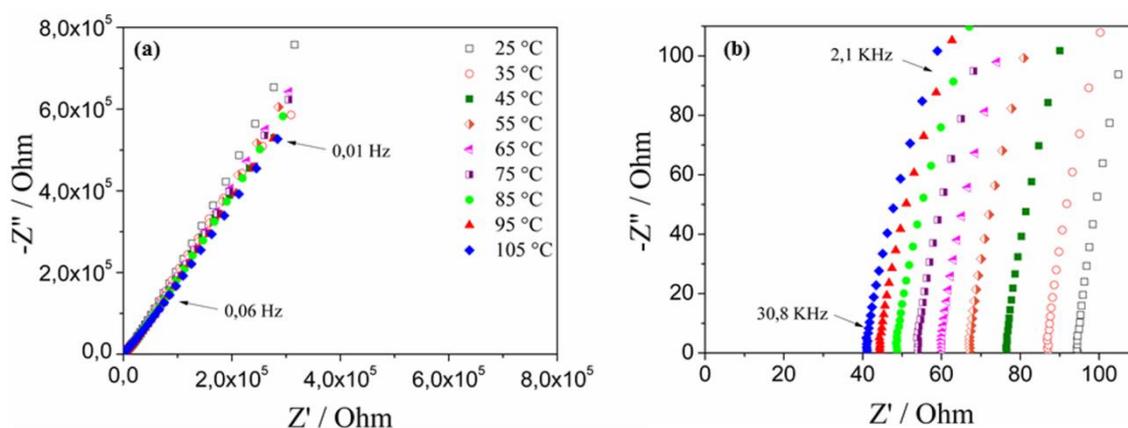


Figura 3.3. (a) Diagrama de Nyquist do líquido iônico EMITFSI no intervalo de temperatura de 25 a 105 °C. (b) Região de alta frequência do diagrama mostrado em (a).

Analisando os dados da Figura acima nota-se que em altas frequências ocorre a interseção das retas com o eixo x. Tal comportamento está associado à resistência de migração das espécies iônicas entre os eletrodos quando um sinal alternado é aplicado na amostra. Esse valor de resistência diminui à medida que a temperatura aumenta devido a maior mobilidade das espécies quando estão aquecidas.

Utilizando os dados de resistência obtidos diretamente dos diagramas de impedância (interseção das retas com o eixo x) calculou-se a condutividade de todos os líquidos iônicos utilizando a Equação 1:

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

sendo L a espessura da amostra (cm), A a área da amostra (cm²) e R a resistência de migração dos íons no líquido iônico (ohm).

A Tabela 3.3 apresenta os valores de condutividade em três temperaturas diferentes para todos os líquidos iônicos estudados.

Tabela 3.3. Condutividade dos líquidos iônicos em 25, 65 e 105 °C.

Líquido iônico	Condutividade / mS/cm		
	25 °C	65 °C	105 °C
EMIBF ₄	16,4	27,1	40,7
EMIFSI	14,0	15,5	21,3
EMITFSI	10,0	15,5	23,0
SET ₃ TFSI	7,3	12,1	18,1
MPPyTFSI	4,2	6,7	10,3

A viscosidade, densidade, tamanho dos íons e grau de dissociação, são parâmetros que influenciam na condutividade dos líquidos iônicos, embora seja difícil avaliar a exata contribuição de cada parâmetro [104]. A proporcionalidade existente entre a condutividade e o inverso da viscosidade tem sido relatada na literatura para vários tipos de líquidos iônicos dentro de um amplo intervalo de temperatura [104]. O mais baixo valor de condutividade iônica obtida para os LIs estudados (MPPyTFSI) está em concordância com o mais alto valor de viscosidade (63 cP a 25 °C) quando comparada com os outros LIs (25,7; 24,5; 28,0; 33,0 cP a 25 °C para EMIBF₄, EMIFSI, EMITFSI e SET₃TFSI, respectivamente) [3, 98]. Além disso, todos os valores de condutividade obtidos para as amostras estão de acordo com resultados previamente descritos na literatura [3, 11, 19, 94-98], exceto para o EMIBF₄, que apresentou valor ligeiramente superior ao esperado (14 mS/cm a 25 °C).

A partir dos dados de condutividade nas diversas temperaturas estudadas construiu-se o diagrama de Arrhenius para os líquidos iônicos, o qual é mostrado na Figura 3.4.

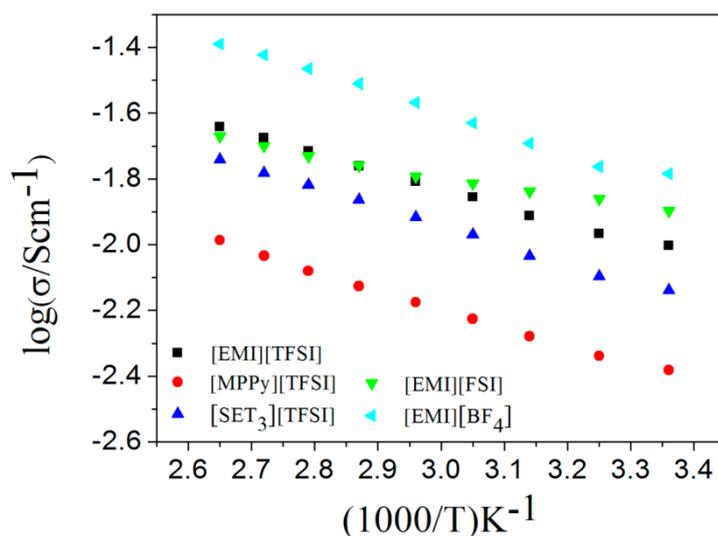


Figura 3.4. Diagrama de Arrhenius para os líquidos iônicos EMITFSI, EMIBF₄, EMIFSI, SET₃TFSI e MPPyTFSI.

Analisando-se este diagrama, observa-se que a condutividade das amostras é fortemente dependente da temperatura, uma vez que os valores de condutividade aumentam de forma linear com a elevação da temperatura entre 25 e 105 °C. Este comportamento linear observado sugere um processo ativado termicamente do tipo Arrhenius, o qual se ajusta matematicamente na Equação 2 descrita abaixo [105-107]:

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

em que σ é a condutividade, A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

A energia de ativação para cada líquido iônico foi obtida pela inclinação ($-E_a/R$) da reta dos dados experimentais de condutividade em função da temperatura e os valores encontram-se sumarizados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Energia de ativação para a condutividade dos líquidos iônicos.

Líquido iônico	Energia de ativação / kJ/mol
MPPyTFSI	12,1
SET ₃ TFSI	11,1
EMITFSI	10,7
EMIFSI	6,6
EMIBF ₄	10,0

A energia de ativação a qual representa a energia necessária para romper a barreira energética e iniciar o movimento iônico se mostrou inversamente proporcional à condutividade dos líquidos iônicos que segue a seguinte tendência: MPPyTFSI < SET₃TFSI < EMITFSI < EMIFSI < EMIBF₄ [108, 109]. Energias de ativação de líquidos iônicos são usualmente na faixa de 10 - 40 kJ/mol [7].

3.2. Poli(líquido iônico)

Diferentes tipos de poli(líquidos iônicos) têm sido sintetizados e descritos na literatura, utilizando duas estratégias principais: a primeira consiste em sintetizar vários monômeros contendo diferentes ânions seguida da reação de polimerização [110] e a segunda propõe a realização de uma reação de troca de ânion em policátions solúveis em água contendo ânions haletos. Em geral, essa última reação é acompanhada por precipitação do novo polímero devido a sua insolubilidade em água [6]. Tal estratégia foi a utilizada neste trabalho para a síntese do poli(líquido iônico).

A reação de troca de ânion foi realizada no polímero comercial poli(cloreto de dialildimetilamônio). A substituição do ânion Cl⁻ pelo ânion TFSI⁻, o qual é maior e possui características hidrofóbicas, tornou o novo polímero sintetizado insolúvel em água e sua precipitação, na forma de um sólido branco, ocorreu tão logo os reagentes entraram em contato. A Figura 3.5 mostra de forma esquemática a reação utilizada na síntese.

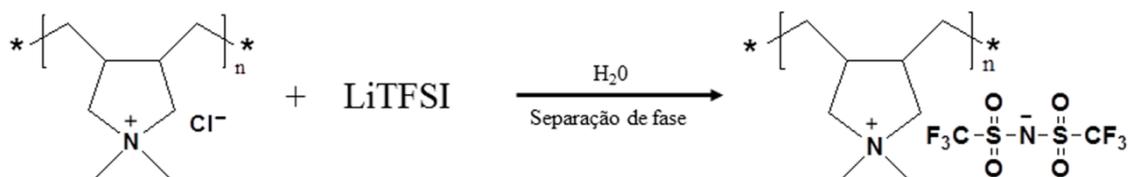


Figura 3.5. Reação de troca de ânion para síntese de poli(líquido iônico) contendo cátion pirrolidínio e ânion bis(trifluorometilsulfonil)imida (TFSI⁻).

A reação apresentou um rendimento elevado de 89%, além de ser simples e de fácil execução. Após a precipitação, o sólido foi filtrado e lavado com água para remoção de impurezas. Posteriormente, o PILTFSI foi seco em estufa a vácuo a 60 °C por 12 horas. O polímero sintetizado foi caracterizado por análise termogravimétrica e espectroscopia de absorção na região do infravermelho, as quais são detalhadas a seguir.

3.2.1. Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 3.6 mostra as curvas TG e DTG para o poli(líquido iônico) contendo o ânion Cl⁻ e o ânion TFSI. Um perfil de decomposição térmica semelhante ao obtido neste trabalho foi relatado na literatura [6].

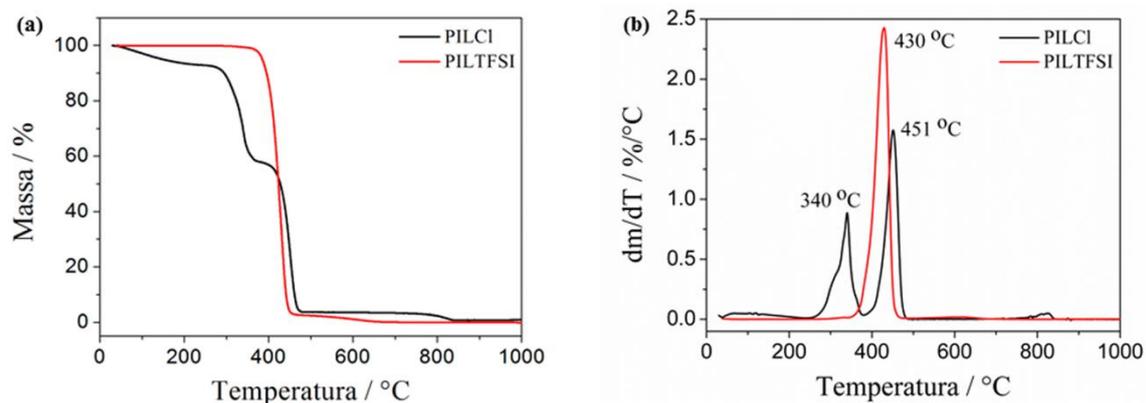


Figura 3.6. Curvas (a) TG e (b) DTG para PILCl e PILTFSI.

Comparando o polímero sintetizado (PILTFSI) e o seu precursor (PILCl), percebe-se, claramente, que eles apresentam diferentes comportamentos térmicos, mostrando que a estabilidade dessa classe polimérica depende fortemente do tipo de

ânion presente na estrutura. Além disso, essa diferença de comportamento térmico é um indicativo que a reação de troca aniônica ocorreu de forma satisfatória.

O polímero precursor é higroscópico apresentando uma perda de massa inicial de 7% até 225 °C, provavelmente devido à saída de moléculas de água, apesar de ter sido estocado e manipulado em ausência de umidade. A amostra de PILCl apresentou uma estabilidade térmica menor que a de PILTFSI, decompondo em duas etapas como pode se observar pela sua curva DTG, a qual apresenta dois picos separados com máximos em 340 e 451 °C. Com relação ao polímero PILTFSI, nota-se que ele apresentou estabilidade térmica até 345 °C, decompondo-se de maneira completa em uma única etapa, como pode ser evidenciado pela sua curva DTG, a qual apresentou um único pico centrado em 430 °C.

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

A Figura 3.7 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho para os polímeros PILCl e PILTFSI.

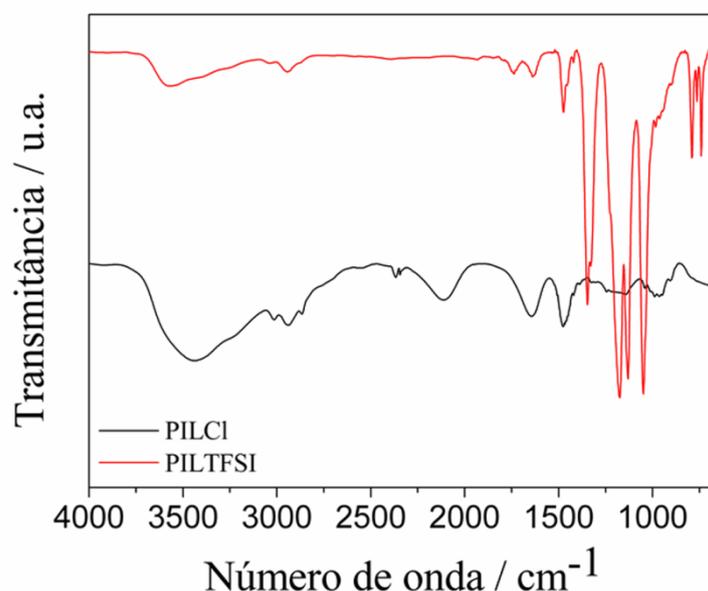


Figura 3.7. Espectros de IV para os polímeros PILCl e PILTFSI.

Os dois espectros de absorção no infravermelho mostraram as principais bandas observadas na literatura para as duas amostras de polímero [6]. As bandas

correspondentes a estrutura do cátion poli(dialildimetilamônio), o qual é a base da cadeia polimérica dos dois polímeros, foram observadas principalmente entre 3100 e 2900 cm^{-1} (atribuídas ao estiramento C-H), em 1640 cm^{-1} (estiramento C-N) e 1476 cm^{-1} (deformação C-H). Após a reação de troca de ânion novas bandas atribuídas ao TFSI foram observadas em 1049, 1130, 1174 (todas atribuídas ao estiramento S=O) e em 1346 cm^{-1} (estiramento C-F).

O espectro de infravermelho corrobora com os resultados de análise térmica apresentados acima, indicando que a reação de troca aniônica ocorreu de forma eficiente. A presença de umidade no PILCl também é corroborada pela presença da banda larga centrada em 3430 cm^{-1} atribuída ao estiramento O-H.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

Nanomateriais de carbono e seus eletrodos

4.1. Nanomateriais de carbono

Os nanomateriais de carbono usados no preparo de eletrodos foram primeiramente caracterizados por termogravimetria, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, microscopia eletrônica de transmissão, bem como microscopia de força atômica, com o objetivo de apresentar e discutir suas principais características.

4.1.1. Análise Termogravimétrica (TG)

A termogravimetria é fundamental para determinar a estabilidade térmica e a pureza de cada classe de material de carbono. Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) foram funcionalizados a partir de uma reação de oxidação empregando ácidos fortes (H_2SO_4/HNO_3 concentrados na proporção 3:1). As curvas TG e DTG para as amostras funcionalizadas e não funcionalizadas são mostradas na Figura 4.1.

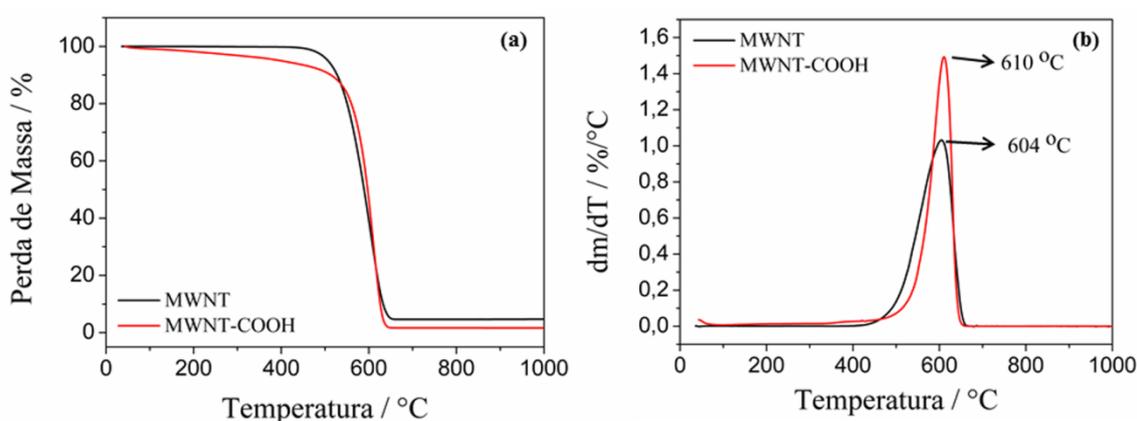


Figura 4.1. Curvas de (a) TG e (b) DTG de MWCNTs funcionalizados e não funcionalizados.

As curvas TG e DTG para as duas amostras de nanotubos mostram uma única perda de massa de 95% que ocorre entre 420 e 670 °C. Adicionalmente, foi observado um resíduo final de 5% que pode ser atribuído à presença de óxidos metálicos derivados do catalisador empregado na síntese [51]. Esses resultados estão de acordo com os dados fornecidos pelo fabricante deste nanotubo que informa uma pureza maior que 93%.

O perfil de perda de massa de amostras de nanotubos funcionalizados normalmente apresenta uma pequena perda inicial relativa à saída de moléculas de água e solvente, seguida da perda devido às funcionalizações dos tubos e finalmente a degradação em temperaturas mais elevadas [111, 112]. As curvas TG e DTG para os nanotubos funcionalizados mostram uma perda de massa de 5,7% que ocorre entre 100 e 450 °C. A perda de massa nessa faixa de temperatura foi atribuída às funcionalizações presentes nos tubos, uma vez que nesse intervalo de temperatura as amostras já perderam moléculas de água ou outros solventes, mas ainda não iniciaram o processo de degradação induzido pela temperatura [111, 112]. O procedimento de funcionalização ácida introduz uma ampla variedade de grupos funcionais oxigenados na superfície dos tubos, sendo eles: ácidos carboxílicos, anidridos, lactonas, fenóis e carbonilas. Estudos realizados para a diferenciação e quantificação destas funcionalidades mostram que os grupos ácidos carboxílicos e fenóis estão presentes em maior quantidade que os demais [111].

É importante mencionar que apesar das funcionalizações provocarem defeitos nos tubos tornando-os mais frágeis e prejudicando suas propriedades eletrônicas devido à interrupção das ligações π conjugadas, as modificações químicas introduzem propriedades importantes nesses materiais como, por exemplo, dispersabilidade em vários solventes e possibilidade de interação com outros grupos químicos presentes em diversos materiais [111, 113, 114].

A Figura 4.2 mostra as curvas TG e DTG para as amostras de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO) e nanocompósito híbrido (RGO/MWCNT-COOH). A análise detalhada dessas curvas é de suma importância, uma vez que elas poderão indicar se a etapa de redução química realizada nas amostras de GO foi efetiva.

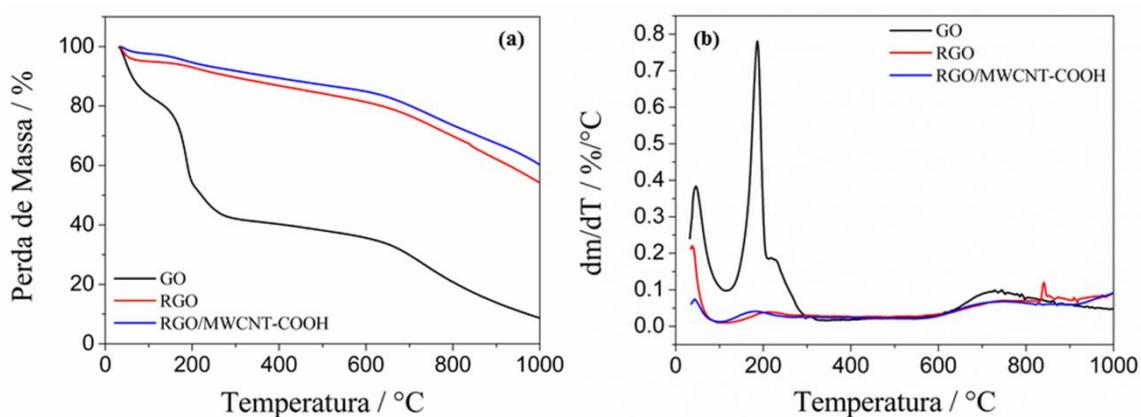


Figura 4.2. Curvas de (a) TG e (b) DTG das amostras de óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e nanocompósito híbrido sob atmosfera dinâmica de nitrogênio.

As curvas TG e DTG da amostra de GO mostraram a ocorrência de três processos de perda de massa. A primeira perda (17%) ocorreu até 110 °C e pode ser associada à presença de umidade e resíduos de solventes do processo de síntese do material. A segunda (40%) ocorreu até a temperatura de 300 °C e provavelmente está associada à degradação de grupos funcionais oxigenados ligados na superfície e extremidade das nanofolhas. Uma terceira perda acontece em temperatura superior, provavelmente relacionada à degradação das nanofolhas de GO [115, 116].

Analisando as curvas TG e DTG para a amostra de RGO, observa-se nitidamente uma diminuição da perda de massa quando comparada ao GO. No mesmo intervalo de temperatura usado no cálculo para o GO (110 a 300 °C) a amostra de RGO perdeu somente 5% de massa, sugerindo dessa forma que uma significativa quantidade de grupos oxigenados foram removidos pelo tratamento com hidrazina [63, 115, 116]. A redução química das nanofolhas de GO é uma etapa de extrema importância, uma vez estas nanofolhas necessitam apresentar alto grau de redução (restauração das ligações π conjugadas) para a aplicação em eletrodos de capacitores.

As curvas TG e DTG para a amostra de RGO/MWCNT-COOH não apresentaram diferença significativa em relação a amostra de RGO, provavelmente devido à pequena quantidade de MWCNT-COOH presente no compósito (15% m/m).

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

Os grupos funcionais oxigenados presentes na estrutura dos nanomateriais de carbono são ativos no infravermelho (IV). Deste modo, a espectroscopia de absorção do IV pode fornecer uma medida qualitativa prática e eficiente do grau de oxigenação desses nanomateriais [117, 118].

Os espectros de absorção na região do infravermelho para o GO, RGO, RGO/MWCNT-COOH e nanotubos de carbono funcionalizados e não funcionalizados são (MWCNT, MWCNT-COOH) são mostrados na Figura 4.3. Foi realizada a atribuição para as bandas mais intensas, como será discutido a seguir.

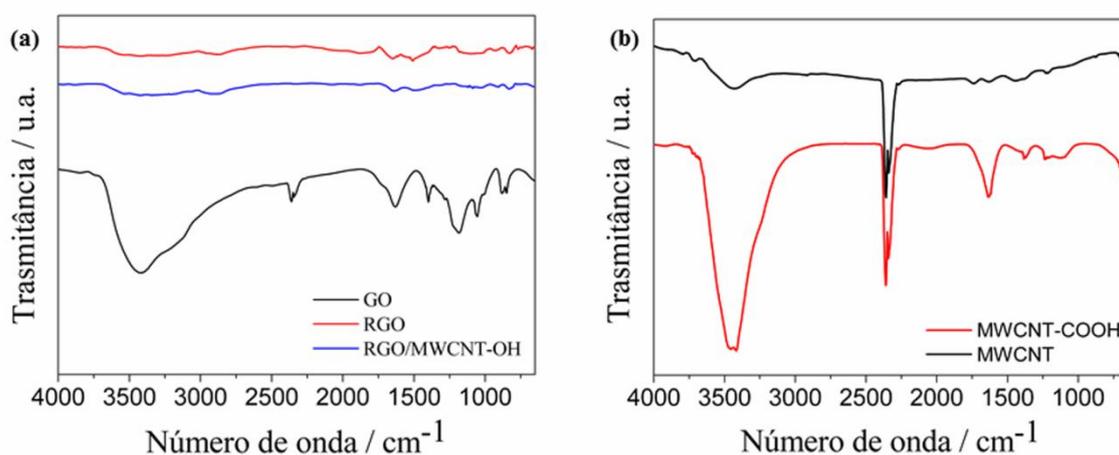


Figura 4.3. Espectros de IV das amostras de nanomateriais de carbono. (a) Óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e nanocompósito híbrido. (b) Nanotubos de carbono funcionalizados e não funcionalizados.

Os espectros de absorção IV para as amostras de GO, RGO e RGO/MWCNT-COOH mostraram as principais bandas observadas na literatura (Figura 4.3 (a)) [33, 82, 118, 119]. O GO exibiu modos vibracionais característicos de grupos hidrofílicos oxigenados, condizentes com a estrutura deste material. A banda larga centrada em 3420 cm^{-1} foi atribuída à frequência de estiramento O-H de grupos fenólicos, alcoólicos, carboxílicos e de água adsorvida. Em 1630 e 1728 cm^{-1} verificou-se a presença de bandas referentes ao estiramento C=O característico de grupos carbonila e ácido carboxílico e cetonas. O modo vibracional observado em 1400 cm^{-1} foi atribuído à deformação O-H. Em 1180 e 850 cm^{-1} foram observados modos vibracionais relativos à

deformação C-H. A banda na região de 1057 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento do grupo C-O-C de éster e éter.

Analisando-se o espectro IV para o RGO, nota-se que houve uma significativa diminuição na intensidade das principais bandas. Tal fato indica que provavelmente a maioria dos grupos funcionais foram removidos pela ação da hidrazina [33, 82, 118, 119]. Este resultado está de acordo com o observado na análise termogravimétrica, que também indicou uma satisfatória redução pela hidrazina. Não foi observada mudança significativa entre os espectros do RGO e do nanocompósito híbrido RGO/MWCNT-COOH devido à pequena quantidade de MWCNT-COOH presente no compósito.

A Figura 4.3 (b) compara os espectros IV do MWCNT e MWCNT-COOH. Na amostra oxidada claramente se detecta a presença de grupos oxigenados resultantes do processo oxidativo. Uma banda larga e intensa centrada em 3440 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento O-H de grupos ácido carboxílico, fenóis e lactonas. Em 1620 cm^{-1} observa-se a presença da banda característica de estiramento C=O de cetonas e ácidos carboxílicos. Em 1370 cm^{-1} observa-se a banda correspondente à deformação C-H. Em relação ao espectro da amostra não oxidada, observa-se majoritariamente a banda centrada em 3440 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento O-H de água adsorvida.

4.1.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão teve por objetivo avaliar as propriedades morfológicas dos diversos tipos de nanomateriais de carbono estudados. A Figura 4.4 mostra as micrografias de transmissão para o nanotubo funcionalizado e não funcionalizado.

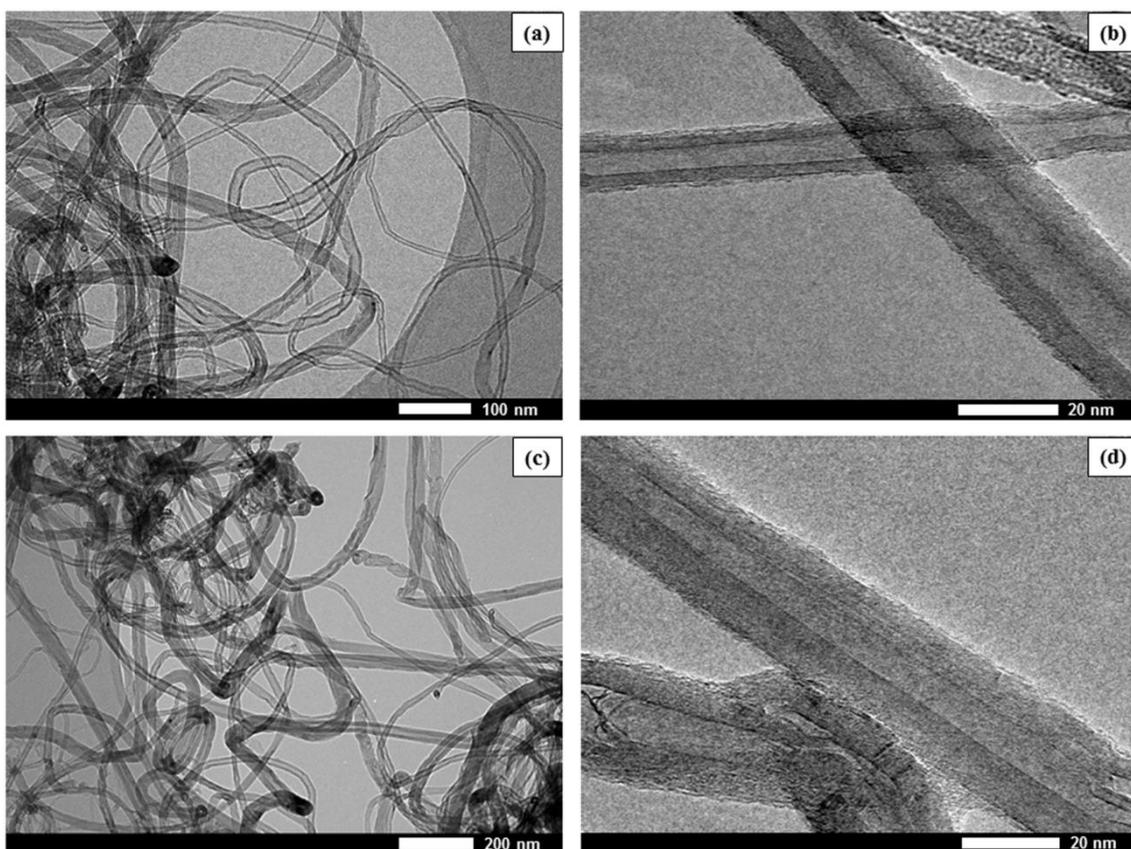


Figura 4.4. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas: (a) e (b) não funcionalizados; (c) e (d) funcionalizados.

Analisando as imagens pode-se perceber que os dois tipos de nanotubos estão dispostos randomicamente na forma de feixes curvos e altamente densos, com uma distribuição visual de diferentes diâmetros (Figura 4.4 (a e c)). Nota-se que os tubos possuem diferentes números de paredes (Figura 4.4 (b e d)). Em ambos os tipos de amostra os nanotubos apresentam paredes com elevado grau de perfeição, com presença de pequenos defeitos no caso das amostras funcionalizadas. Não há evidência de uma alta concentração de partículas metálicas derivadas do catalisador empregado na síntese, tão pouco de estruturas de carbono amorfo. Isto demonstra que estes nanotubos possuem elevada pureza, confirmando assim, os dados já apresentados na análise termogravimétrica para esta amostra.

A Figura 4.5 mostra as micrografias de transmissão para as nanofolhas de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.

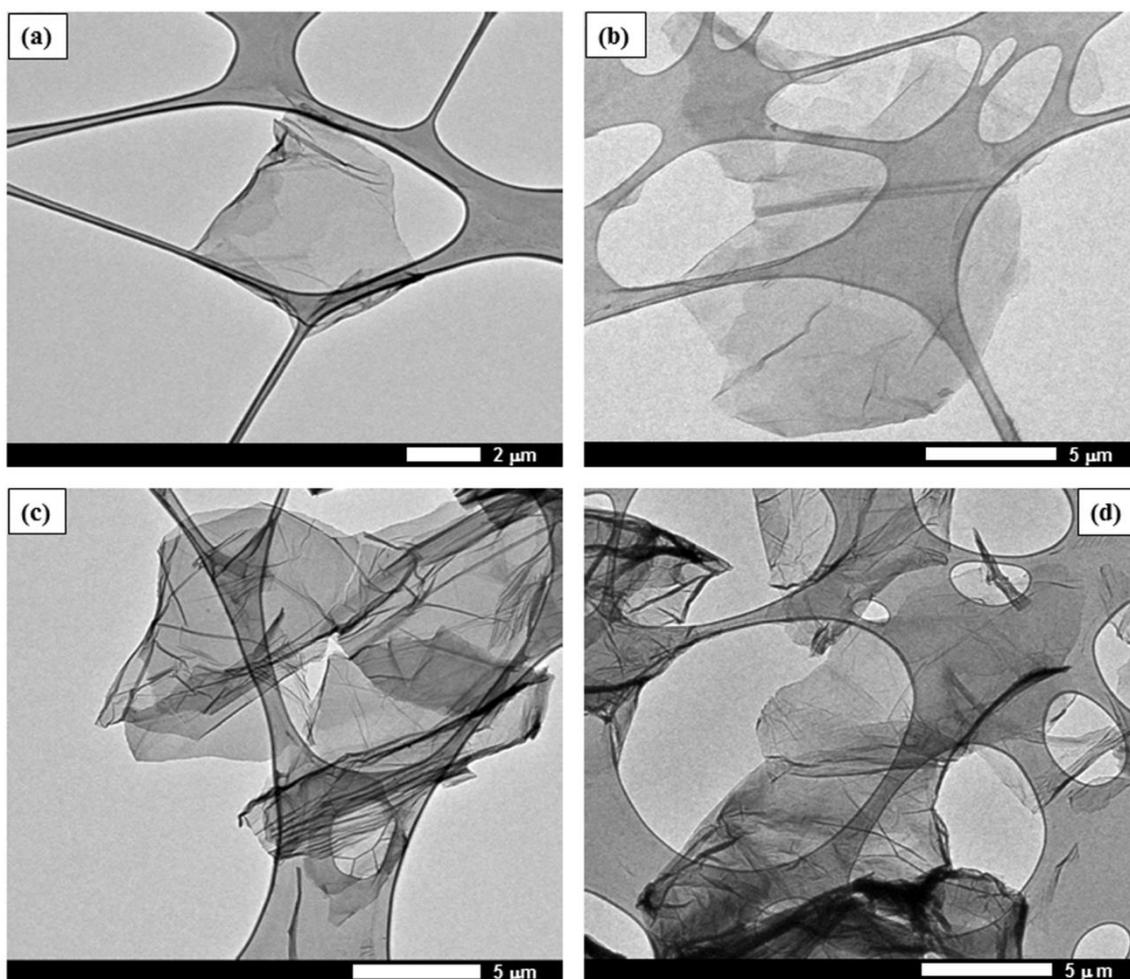


Figura 4.5. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanofolhas de grafeno: (a) e (b) óxido de grafeno; (c) e (d) óxido de grafeno reduzido.

A partir das imagens de MET para a amostra de GO pode se notar a presença de nanofolhas finas e transparentes com a presença de rugas e bordas dobradas, mostrando um aspecto típico de papel de seda, característico de amostras de grafeno [4, 54, 120]. As folhas possuem largura média da ordem de 10 μm. Nas imagens de MET para a amostra de RGO é possível perceber que o aspecto de papel de seda foi mantido após a redução química e que houve conservação das principais características morfológicas das nanofolhas.

4.1.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)

As imagens de microscopia de força atômica para as nanofolhas de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com seus respectivos perfis de altura são mostradas na Figura 4.6 (a e b). A caracterização por AFM tem sido um dos métodos mais empregados para indicar o grau de esfoliação de amostras de GO dispersas em solvente [115, 116, 121, 122].

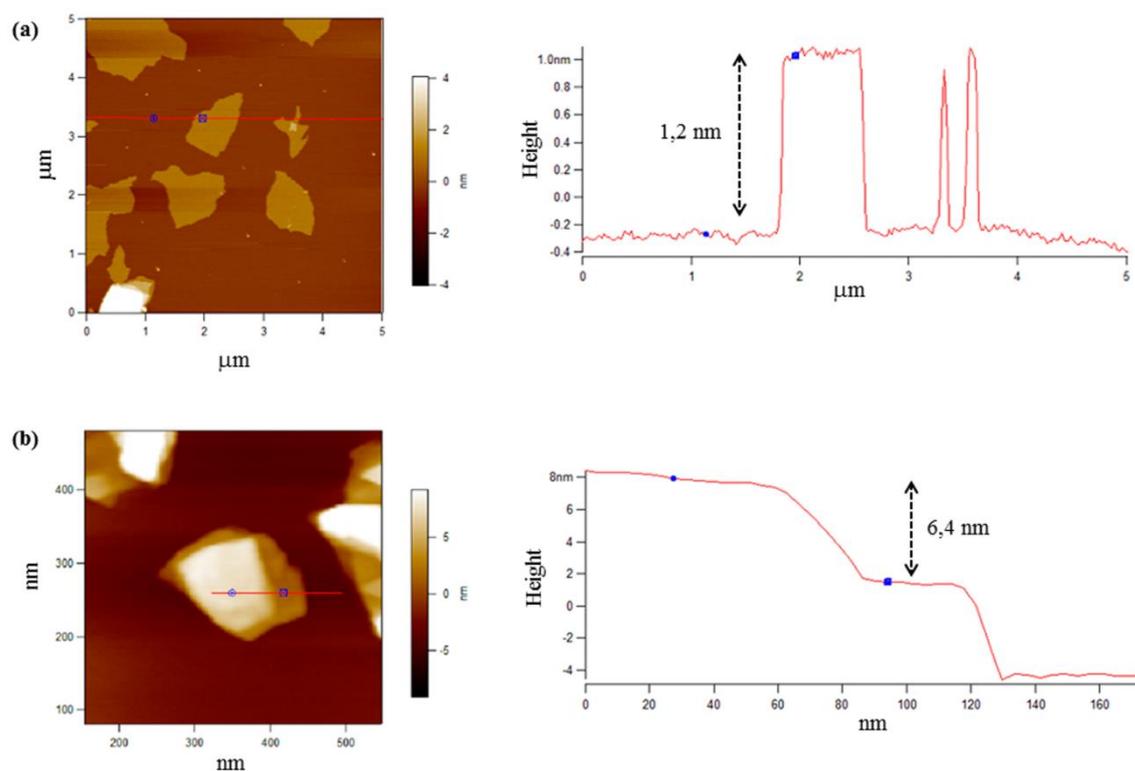


Figura 4.6. Imagens de microscopia de força atômica com respectivo perfil de altura das amostras de (a) óxido de grafeno e (b) óxido de grafeno reduzido.

A espessura das nanofolhas de GO e RGO foi determinada pela medida dos seus respectivos perfis de altura. A imagem de AFM do GO esfoliado em água por tratamento com ultrassom (Figura 4.6 (a)) revela a presença de nanofolhas com espessura uniforme de aproximadamente 1,0 nm. Este resultado está de acordo com dados previamente publicados na literatura que mostram que valores nessa ordem de grandeza podem ser atribuídos a amostras com uma ou poucas camadas de grafeno, indicando assim que o GO foi efetivamente esfoliado [115, 116, 121, 123]. Enquanto a

espessura teórica esperada para uma única folha de grafeno é de 0,34 nm, nanofolhas de GO tem uma espessura maior que este valor devido à presença de grupos oxigenados ligados covalentemente na estrutura do material [115, 122, 124].

A amostra de RGO mostrou um maior valor de espessura quando comparada ao GO (Figura 4.6 (b)), provavelmente devido à formação de agregados de nanofolhas após o processo de redução. Com a restauração parcial das ligações conjugadas as nanofolhas de RGO tendem a se aglomerar formando camadas mais espessas. Além disso, o processo de medida do perfil de altura deve ser realizado em uma única nanofolha de RGO isolada, que nem sempre é facilmente visualizada ou obtida pelos motivos citados acima.

4.1.5. Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X de pó também tem sido amplamente empregada para se obter a distância interplanar entre nanofolhas de grafeno bem como inferir sobre o grau de esfoliação das amostras de óxido de grafeno [78, 118, 125-127]. A Figura 4.7 mostra os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras de óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e nanocompósito híbrido.

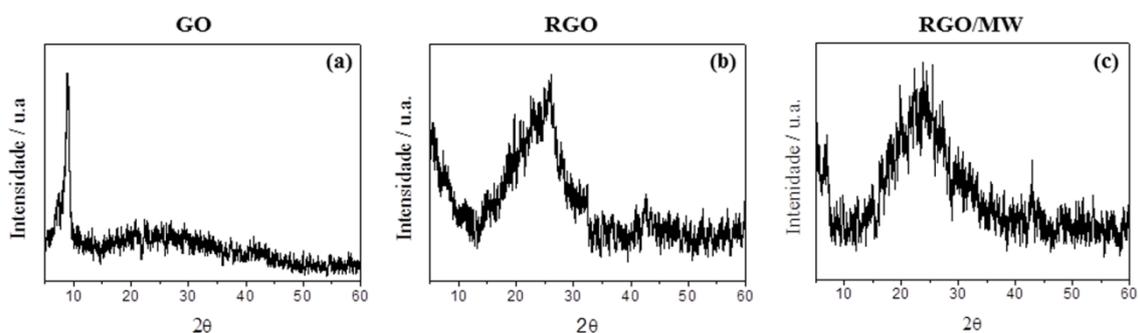


Figura 4.7. Difratogramas de raios-X de pó das amostras de (a) óxido de grafeno (b) óxido de grafeno reduzido e (c) nanocompósito híbrido.

O padrão de difração do óxido de grafeno (Figura 4.7 (a)) exibe um único pico agudo centrado em 9° , o qual corresponde a uma distância interplanar de 0,98 nm, calculada utilizando a Lei Bragg. Tal resultado está consistente com a espessura aparente de nanofolhas de GO exibindo uma ou poucas camadas de grafeno, as quais são observadas em aproximadamente 1,0 nm [118, 128], conforme já discutido na seção

4.1.4 deste capítulo (Microscopia de Força Atômica). O resultado obtido por difração de raios-X corrobora com o observado por AFM que mostrou uma espessura média de 1,2 nm para a amostra de GO. Tal resultado indica que o grafite foi transformado em óxido de grafeno e que a maioria dos grupos oxigenados estão quimicamente ligados na superfície das nanofolhas de grafeno depois da oxidação.

Após a redução, o pico em 9° desaparece e observa-se o surgimento de um novo pico centrado em 26° (Figura 4.7 (b)) que corresponde a uma distância entre as nanofolhas de RGO de 0,343 nm; indicando que o processo de redução ocorreu satisfatoriamente. A diminuição da distância interplanar do GO para o RGO ocorreu devido ao desaparecimento de uma grande quantidade de grupos oxigenados existentes na superfície das nanofolhas de grafeno por ação da hidrazina, que levou a uma consequente diminuição do espaço interplanar. Diversos trabalhos na literatura mostram resultados semelhantes ao obtido neste estudo [82, 118, 126].

A amostra de RGO/MW exibiu um pico em 23° correspondendo a uma distância interplanar de 0,386 nm indicando assim que o processo de redução no nanocompósito híbrido também ocorreu de forma eficiente. Houve um ligeiro aumento na distância interplanar em comparação com o RGO. Tal fato pode estar associado à presença dos nanotubos de carbono que levam à formação de um nanocompósito tridimensionalmente estruturado, no qual os NTCs podem ligar nanofolhas de grafeno adjacentes e inibir sua agregação. Esta hipótese está em concordância com os resultados de microscopia eletrônica de varredura e transmissão que serão apresentados na seção 4.2.2.1 deste capítulo. A Figura 4.8 mostra um esquema do processo de formação do nanocompósito híbrido durante a etapa de redução química dos nanomateriais (GO e MWCNT-COOH) com hidrazina.

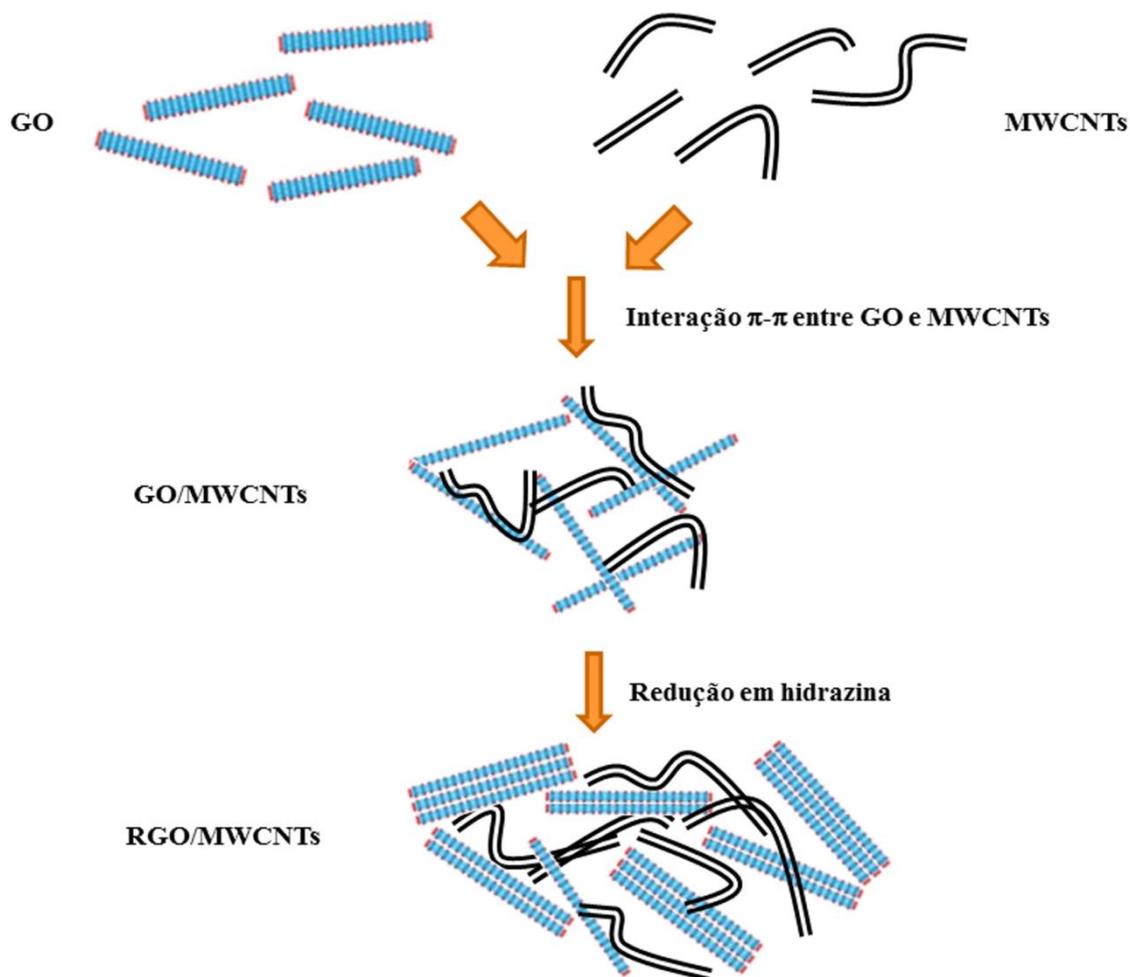


Figura 4.8. Formação do nanocompósito híbrido durante a etapa de redução química dos nanomateriais de carbono. Os MWCNTs estão dispostos tridimensionalmente conectando as nanofolhas de grafeno.

4.1.6. Condutividade Elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas utilizando o método da sonda quatro pontas. Espera-se que nanomateriais de carbono utilizados na preparação de eletrodos para capacitores eletroquímicos forneçam elevados valores de condutividade elétrica. No intuito de avaliar tal propriedade, o óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e o nanocompósito híbrido foram submetidos à medida.

A amostra de GO não apresentou resultados de condutividade elétrica mensuráveis utilizando o equipamento de medida, uma vez que tem características de isolante elétrico em virtude das funcionalizações existentes em sua estrutura, as quais

provocam interrupção da estrutura eletrônica conjugada das nanofolhas, prejudicando assim o processo de condução eletrônica. Os valores de condutividade dessa amostra são tão baixos que estão além da sensibilidade de medida do aparelho utilizado. O RGO exibiu um valor médio de condutividade de 2,5 S/cm, o qual indica que o processo de redução química diminuiu significativamente o número de grupos funcionais presentes nas nanofolhas de GO, restaurando parcialmente sua condutividade elétrica. Já o nanocompósito híbrido apresentou uma condutividade de 20,0 S/cm, ou seja, 8 vezes maior quando comparada ao RGO indicando, assim, que a adição de nanotubos de carbono reduz a resistência elétrica do nanocompósito híbrido. Resultados de condutividade elétrica de nanomateriais de carbono para aplicação em capacitores mostram resultados da ordem de 0,3 até 11,5 S/cm [78, 82]. Isto indica que os materiais sintetizados neste trabalho se mostram promissores para aplicação em eletrodos de capacitores eletroquímicos.

4.2. Eletrodos

Eletrodos de nanomateriais de carbono foram elaborados visando sua aplicação em capacitores eletroquímicos. Ao todo foram preparados 4 tipos diferentes de eletrodos, dentre os quais, dois foram preparados em substrato de alumínio e os demais em membrana de éster de celulose como descrito na Tabela 2.1 (seção 2.2.5). A qualidade destes eletrodos quanto à homogeneidade e a obtenção de uma morfologia favorável à utilização em capacitores eletroquímicos será analisada a seguir.

4.2.1. Eletrodos preparados sobre substrato de alumínio

Recentemente, a modificação da superfície de nanomateriais de carbono visando aumentar sua compatibilidade com outros materiais como, por exemplo, eletrólitos, têm sido sugerida como uma estratégia promissora para melhorar o desempenho eletroquímico dos dispositivos preparados empregando tais materiais [20, 23, 33]. Neste trabalho, o eletrodo de RGO foi modificado com moléculas do polímero PILTFSI. Neste caso uma dispersão de RGO na presença do polímero foi preparada e utilizada para a produção dos eletrodos. Antes de depositá-la na forma de um filme de

RGO ela foi caracterizada por medida de seu potencial zeta, no intuito de compreender como o polímero interage com as nanofolhas de RGO.

4.2.1.1. Potencial Zeta

O potencial zeta da dispersão de RGO em DMF foi medido antes e depois da adição do polímero PILTFSI. Anteriormente à adição, o potencial zeta apresentou o valor de -38,3 mV provavelmente devido à superfície das nanofolhas de RGO estar carregada negativamente por causa dos grupos oxigenados não totalmente reduzidos. Após a adição do polímero houve uma reversão no valor do potencial zeta para 71,4 mV sugerindo que os grupos funcionais carregados negativamente foram recobertos e estabilizados por policátions carregados positivamente presentes no PILTFSI. A cobertura do polímero sobre as folhas de RGO provavelmente ocorre por causa da interação entre o cátion do polímero e os elétrons π presentes nas nanofolhas de RGO, além da densidade negativa de carga nas funções oxigenadas. A Figura 4.9 mostra um modelo de interação entre o polímero PILTFSI e as nanofolhas de RGO.

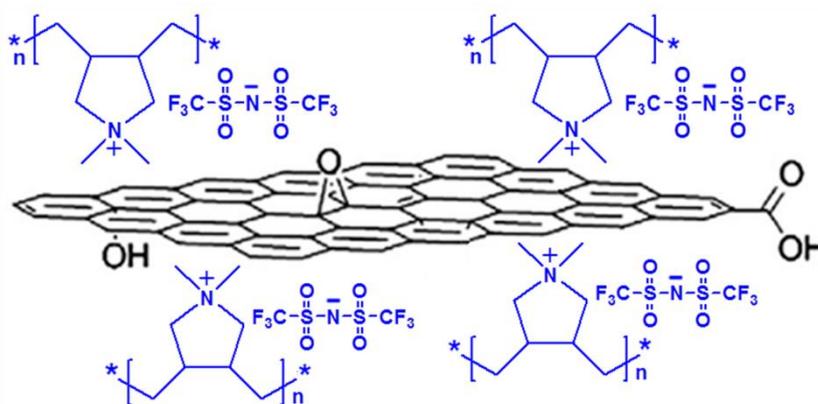


Figura 4.9. Modelo de interação do tipo cátion-elétrons π existente entre as moléculas do polímero PILTFSI e a superfície das nanofolhas de RGO.

Os eletrodos preparados sobre substrato de alumínio foram depositados por gotejamento das dispersões de RGO e da mistura de RGO e PILTFSI em folhas de alumínio, próprias para uso eletroquímico. Estes eletrodos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia de raios-X por dispersão em

energia (EDS) como será mostrado a seguir. Os resultados dessas duas técnicas serão apresentados e discutidos em conjunto.

4.2.1.2. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia*

A Figura 4.10 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para os dois eletrodos preparados (nomeados de RGO e PIL:RGO). Foram realizadas imagens da superfície dos eletrodos e dos mesmos em perfil, ou seja, em uma seção transversal.

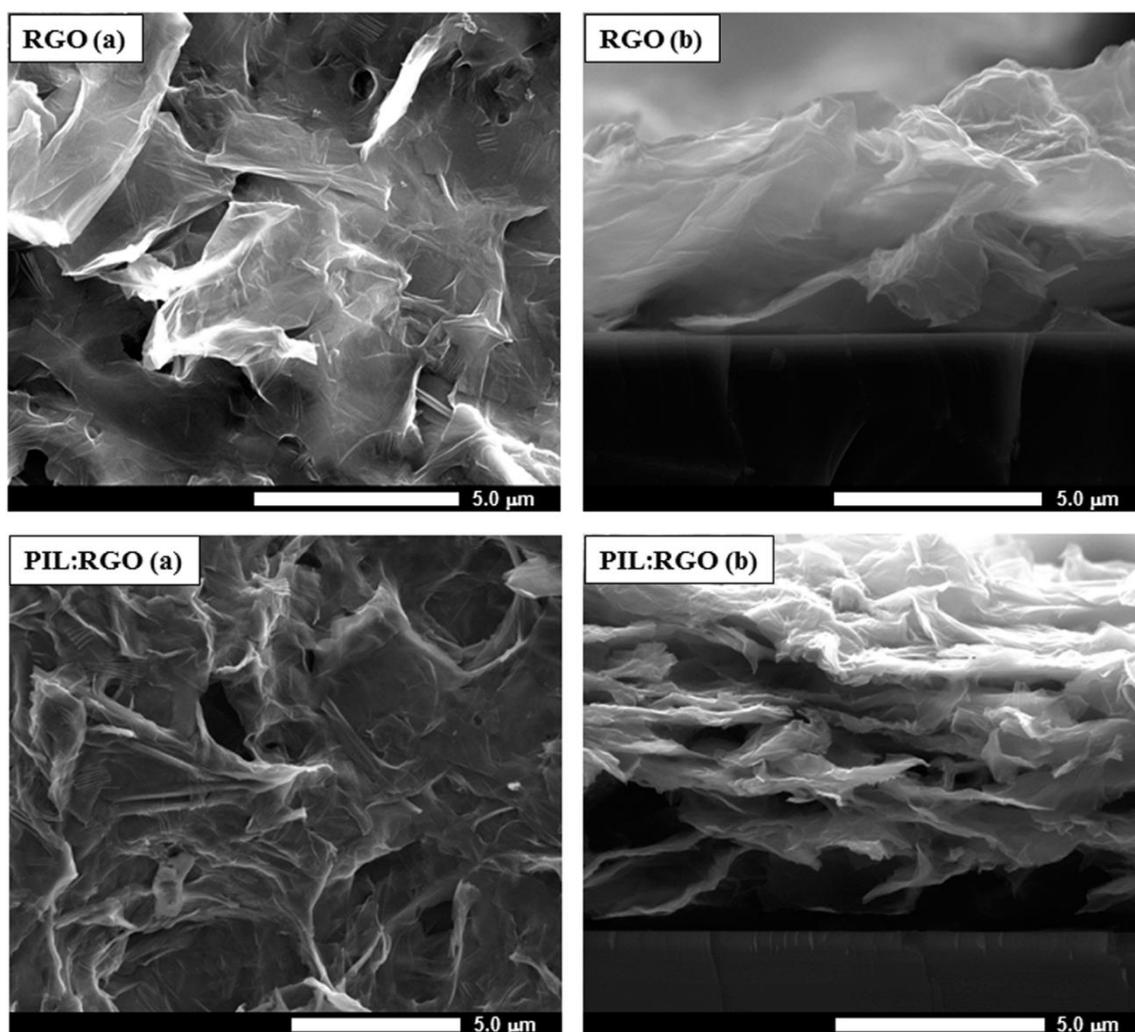


Figura 4.10. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos eletrodos RGO e PIL:RGO preparados sobre substrato de alumínio. (a) Imagem da superfície do filme e (b) do perfil do filme.

Através das imagens da superfície dos filmes (Figura 4.10 (a)) é possível perceber que as duas amostras de eletrodos mostraram que as nanofolhas de RGO estão interconectadas e com boa cobertura formando uma superfície de carbono condutora, a qual é extremamente importante para obtenção de altos valores de capacitância. Comparando as imagens de RGO e PIL:RGO obtidas em perfil (Figura 4.10 (b)), pode-se notar que a amostra de PIL:RGO apresenta uma morfologia bastante favorável para a aplicação em eletrodos de capacitores eletroquímicos, uma vez que ela mostra uma estrutura aberta formada por finas folhas com uma ou algumas estruturas em camadas, as quais podem contribuir para uma alta área superficial acessível aos íons do eletrólito. Isso sugere que as moléculas do polímero estão recobrando a superfície de RGO e

provavelmente agem como um espaçador para as nanofolhas, aumentando assim o espaço intercamadas. O espectro de EDS para a eletrodo PIL:RGO com seu respectivo mapa de varredura é mostrado na Figura 4.11 (a e b).

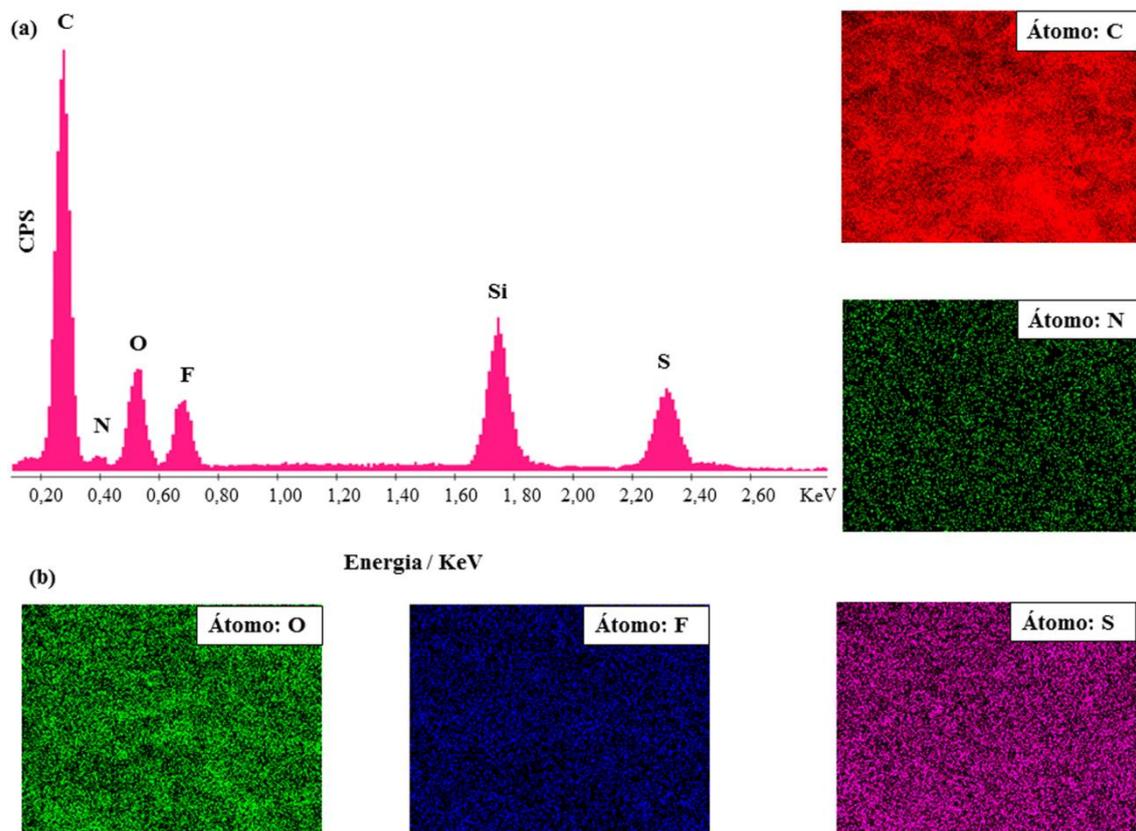


Figura 4.11. (a) Espectro de EDS do eletrodo de PIL:RGO. (b) Mapa de EDS dos elementos C, N, O, F e S do eletrodo PIL:RGO.

A partir da análise do espectro (Figura 4.11 (a)), pode se confirmar a presença do polímero recobrindo as nanofolhas de RGO, uma vez que os picos observados (C, N, O, F e S) são relativos aos átomos que compõem o polímero PILTFSI. O sinal de Si observado é relativo ao substrato usado durante o experimento. O mapa de EDS (Figura 4.11 (b)) para os átomos citados foi obtido na mesma amostra e confirma que o polímero recobriu homogeneamente as nanofolhas de RGO. O uso desta técnica para apoiar a conclusão de cobertura de superfície tem sido empregado em outros trabalhos envolvendo materiais similares aos utilizados neste estudo como, por exemplo, grafeno/PIL e grafeno/nanotubos de carbono/líquido iônico [23, 33].

4.2.2. Eletrodos preparados sobre membrana

Os eletrodos de nanomateriais de carbono preparados sobre membrana foram compostos por RGO e por uma mistura de RGO e nanotubos de carbono (nomeados de RGO e RGO/MW respectivamente). Com o intuito de avaliar suas características morfológicas que poderiam influenciar no desempenho eletroquímico, eles foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e transmissão. Os resultados dessas duas técnicas serão apresentados e discutidos em conjunto.

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

A Figura 4.12 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura dos dois eletrodos preparados. Novamente, foram realizadas imagens da superfície dos eletrodos e dos mesmos em perfil, ou seja, em uma seção transversal.

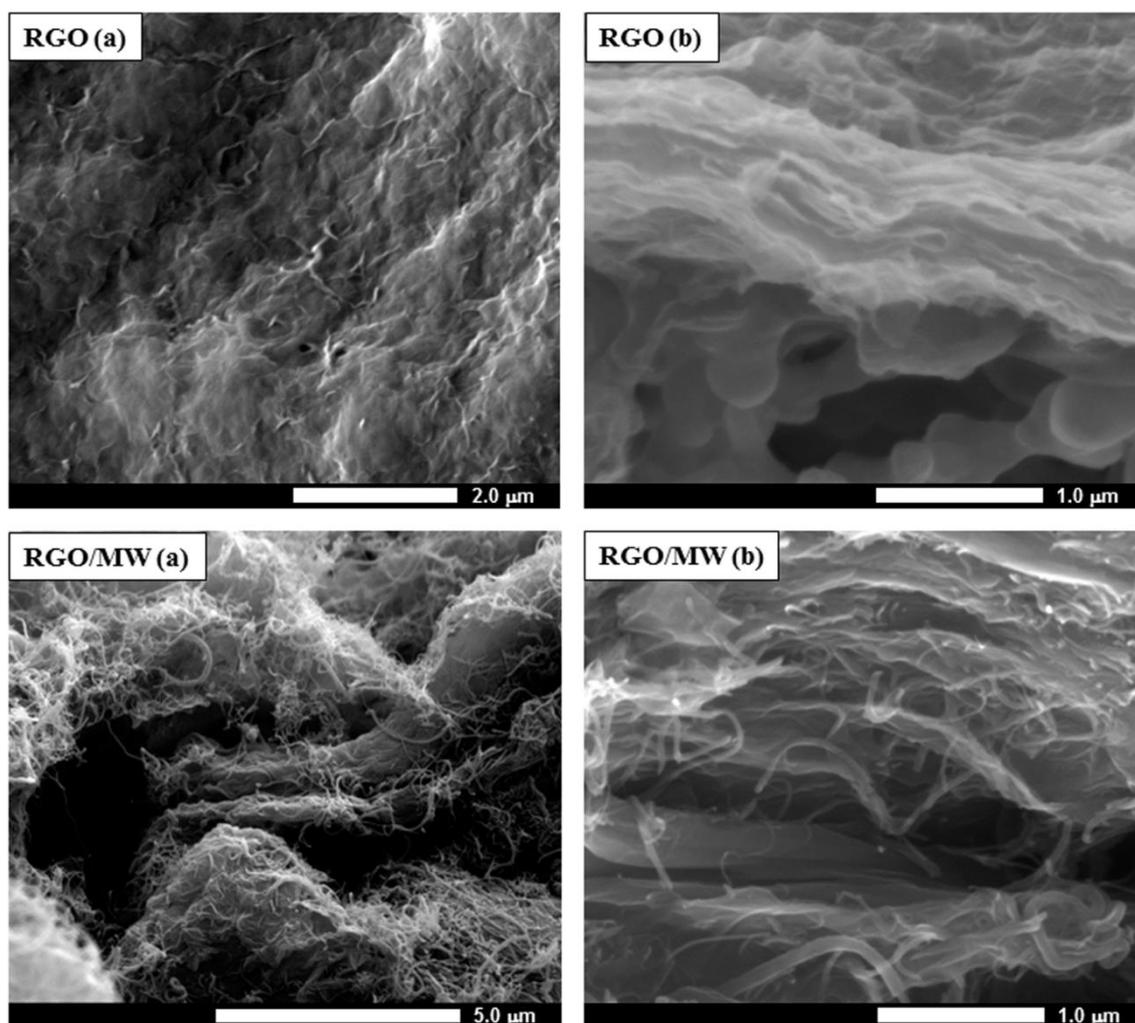


Figura 4.12. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos eletrodos RGO e RGO/MW preparados sobre membrana. (a) Imagem da superfície do filme e (b) do perfil do filme.

A partir da análise das imagens pode-se perceber que os dois eletrodos apresentaram características morfológicas distintas. As imagens da superfície do eletrodo de RGO (Figura 4.12 (a)) mostraram uma cobertura completa de toda a membrana, com todas as folhas de RGO interligadas formando uma rede condutora. Nas imagens em perfil para esse mesmo eletrodo (Figura 4.12 (b)), observa-se uma estrutura em camadas, provavelmente causada pelo fluxo de nanofolhas de RGO durante a filtração.

As imagens da superfície do eletrodo de RGO/MW (Figura 4.12 (a)) mostraram que as nanofolhas de RGO foram recobertas por nanotubos de carbono, formando uma rede entrelaçada de feixes por toda a extensão das nanofolhas. Neste

eletrodo observa-se que os nanotubos impediram o completo empilhamento das nanofolhas de RGO, aumentando assim o espaço entre elas e levando a obtenção de um nanocompósito híbrido com uma arquitetura mais aberta e porosa, como se pode observar nas imagens em perfil (Figura 4.12 (b)). Esta morfologia pode ser bastante favorável para aplicação em eletrodos de capacitores eletroquímicos, uma vez que pode aumentar a área de contato entre o eletrodo e o eletrólito e facilitar o transporte de íons e de elétrons na região interna do eletrodo. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão do eletrodo de RGO/MW também corroboram com essa observação e são mostradas na Figura 4.13. Dessa forma, esses nanotubos podem melhorar o desempenho capacitivo dos eletrodos de RGO, uma vez que podem contribuir para diminuir a agregação das nanofolhas, além de formarem uma rede condutora tridimensional.



Figura 4.13. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do eletrodo de RGO/MW preparado sobre membrana.

CAPÍTULO 5

Resultados e Discussão

Capacitores eletroquímicos

Este capítulo reúne os resultados dos capacitores preparados a partir dos eletrodos estudados e discutidos no capítulo anterior. O efeito dos diferentes eletrodos para as propriedades do capacitor serão avaliadas.

Para cada capacitor serão apresentados resultados de voltametria cíclica, espectroscopia de impedância e ciclagem galvanostática de carga e descarga. Os capacitores serão avaliados e comparados quanto ao desempenho, com o objetivo de identificar sistemas promissores para a continuidade da pesquisa.

5.1. Capacitores na configuração empilhada

Capacitores na configuração empilhada foram preparados a partir dos eletrodos de nanomateriais de carbono RGO e PIL:RGO depositados sobre substrato de alumínio conforme mostrado na Tabela 2.2 (seção 2.2.5). O líquido iônico usado como eletrólito nestes dispositivos foi o 1-metil-1-propil-pirrolidínio bis(trifluorometilsulfonil)imida ou MPPyTFSI. As propriedades dos capacitores foram avaliadas a 25 e 60 °C. A Figura 5.1 mostra imagens do dispositivo preparado neste trabalho.

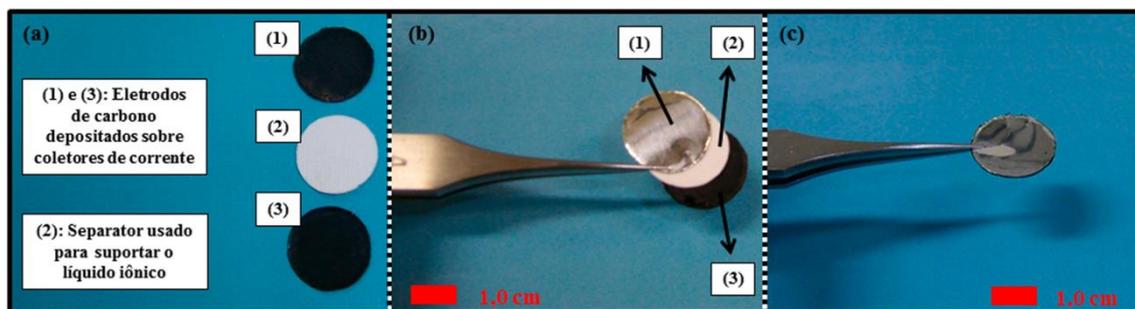


Figura 5.1. Imagens do supercapacitor empilhado desenvolvido neste trabalho. (a) Eletrodos de nanomateriais de carbono e separador embebido com líquido iônico. (b) Sequência usada na preparação do dispositivo. (c) Supercapacitor final montado.

5.1.1. Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria cíclica é uma das técnicas mais confiáveis e o método preferido pela maioria dos autores para estudar capacitores eletroquímicos de dupla camada, uma

vez que ela fornece informações detalhadas sobre a capacitância de dupla camada elétrica e de sua dependência com o potencial [129].

O voltamograma cíclico de um capacitor ideal deve apresentar um aspecto retangular, com o formato da curva numa direção de varredura de potencial sendo imagem especular do formato observado na outra direção, sem nenhuma variação de corrente com o potencial [67, 130]. Entretanto, os capacitores reais fogem do comportamento ideal apresentando, frequentemente, variação da corrente com potencial devido a uma série de fatores como, por exemplo, resistências nos materiais dos eletrodos e reações de oxirredução responsáveis pela presença de pseudocapacitâncias, dependendo do material constituinte do capacitor [29, 130].

As medidas de voltametria cíclica são fundamentais para a caracterização de capacitores eletroquímicos, uma vez que, além de permitir determinar a faixa de potencial em que o capacitor pode operar sem sofrer reações de oxidação ou redução, ela permite determinar a quantidade de carga armazenada na dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/eletrólito e conseqüentemente calcular a capacitância dos dispositivos.

A partir do estudo da estabilidade eletroquímica dos líquidos iônicos por voltametria de varredura linear, apresentado na seção 3.1.2, optou-se por utilizar um intervalo de potencial entre -1,5 e 1,5 V, por ser esta uma faixa de potencial em que o líquido iônico MPPyTFSI apresentava grande estabilidade eletroquímica, não exibindo fenômenos pronunciados de oxirredução. A Figura 5.2 mostra os voltamogramas cíclicos dos capacitores RGO e PIL:RGO nas temperaturas de 25 e 60 °C.

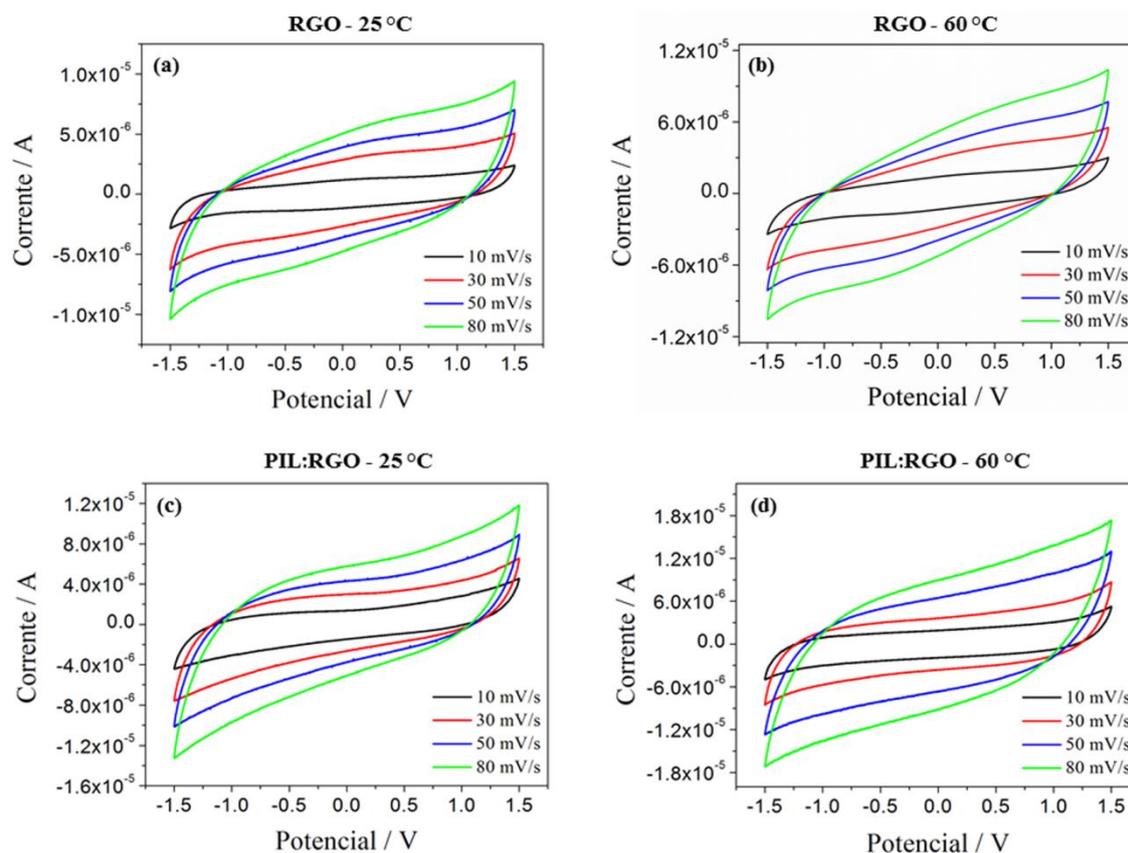


Figura 5.2. Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura dos capacitores empilhados a 25 e 60 °C. (a) e (b) Capacitor RGO. (c) e (d) Capacitor PIL:RGO.

O estudo das propriedades dos capacitores com relação à temperatura é importante, uma vez que a maioria dos capacitores é utilizado em circuitos ou em dispositivos que sofrem aquecimento com o uso, logo o capacitor não deve apresentar perda nas suas características nessas condições [131].

A partir da análise da Figura 5.2, nota-se que as curvas para os capacitores RGO e PIL:RGO em todas as velocidades de varredura apresentaram uma forma quase retangular, a qual está associada ao comportamento capacitivo [130, 132]. De fato, os voltamogramas observados foram típicos de capacitores eletroquímicos preparados com material de carbono, apresentando resistividade relacionada aos grupos funcionais não totalmente reduzidos pela hidrazina (e aqueles devido ao polímero no dispositivo com PIL:RGO) [130].

A região dos voltamogramas em que ocorre a reversão da varredura em potencial (extremidade pontiaguda do voltamograma) deve ser o mais próximo de 90

graus, indicando assim a existência de uma baixa resistência de contato. Grandes valores de resistência distorcem essa região fazendo com que ela adquira uma forma afinada tipicamente com um ângulo oblíquo [29, 125]. Como pode se observar as curvas de VC dos capacitores não exibiram essa característica sugerindo que os dispositivos devem apresentar baixos valores de resistência.

A capacitância da célula (C_{cel}) foi calculada a partir das curvas de VC usando a Equação 3 e os melhores resultados foram obtidos para a velocidade de varredura de 10 mV/s [23, 133, 134].

$$C_{cel} = \frac{I}{dV/dt} \quad (3)$$

em que C_{cel} é a capacitância da célula em Farad, I é a corrente média (A) e dV/dt é a velocidade de varredura (V/s). Em um sistema simétrico, devido a capacitância em série formada em um sistema de dois eletrodos, a capacitância específica (C_{esp}) em Farad por grama de material ativo do eletrodo está relacionada com a capacitância da célula de acordo com a Equação 4 descrita abaixo [23, 133, 134]:

$$C_{esp} = \frac{2 \times C_{cel}}{m} \quad (4)$$

em que m é a massa de material ativo de um eletrodo (g).

O capacitor RGO apresentou capacitâncias de 17,0 e 20,2 F/g a 25 e 60 °C respectivamente. Já o capacitor PIL:RGO exibiu capacitâncias de 64,3 e 80,0 F/g a 25 e 60 °C respectivamente. Estes são valores apreciáveis quando comparados com dispositivos baseados em líquidos iônicos sem adição de solventes [29, 131].

O capacitor PIL:RGO apresentou curvas com área ligeiramente maior como pode ser observado na Figura 5.2 (c e d) e, conseqüentemente, os valores de capacitância foram superiores ao capacitor RGO. Este aumento na capacitância é uma consequência da modificação da superfície do eletrodo pelas moléculas de PIL que o tornam mais acessível para os íons do eletrólito em comparação ao eletrodo de RGO. Esta observação está de acordo com os resultados de microscopia eletrônica de varredura apresentados na seção 4.2.1.2, uma vez que o eletrodo de PIL:RGO mostrou

uma morfologia extremamente favorável para a aplicação em capacitores eletroquímicos.

O aumento de temperatura levou a um acréscimo nos valores de capacitância, provavelmente, em virtude da maior mobilidade das espécies iônicas. Em um trabalho recente da literatura [131], os autores usaram uma mistura de nanomateriais de carbono funcionalizados para produzir supercapacitores usando líquido iônico como eletrólito. Os dispositivos foram testados a 25, 60 e 100 °C, e os resultados mostraram um aumento de 8% na capacitância específica quando o dispositivo operava a 100 °C. Isto demonstra a vantagem do uso de líquidos iônicos como eletrólitos em capacitores, uma vez que eles permitem que os dispositivos operem em altas temperaturas sem perda de suas propriedades. Os dois capacitores preparados no presente trabalho não mostraram outros fenômenos que poderiam ser induzidos pela temperatura, como por exemplo, degradação dos líquidos iônicos o que resultaria na alteração do perfil dos testes eletroquímicos. Esse comportamento é muito importante para aplicações reais em que os dispositivos devem suportar variações de temperatura sem perda de características.

Taxa de capacidade é um parâmetro importante para avaliar o desempenho de um supercapacitor. Um dispositivo eficiente de estocagem de energia deve prover sua energia mesmo em altas taxas, sejam elas de densidades de corrente ou velocidades de varredura [4, 29, 82, 135]. A Figura 5.3 mostra a influência da variação da taxa de varredura na capacitância específica dos capacitores RGO e PIL:RGO.

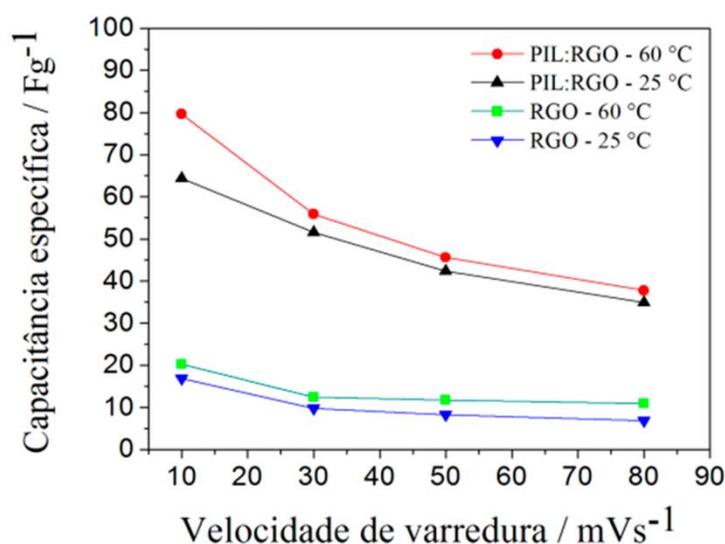


Figura 5.3. Capacitâncias específicas dos capacitores PIL:RGO e RGO obtidas por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura a 25 e 60 °C calculadas utilizando a corrente média I (A).

Como se pode observar na Figura 5.3, a capacitância específica diminuiu gradualmente com o aumento da velocidade de varredura, que é um comportamento típico esperado para esses sistemas e, deste modo, observado em diversos outros trabalhos da literatura [78, 135-137]. Quando comparado ao RGO, o capacitor PIL:RGO não somente mostrou altos valores de capacitância, mas também os reteve mesmo em altas taxas de varredura. A capacitância específica do capacitor PIL:RGO em 25 °C diminuiu somente 20% (de 64,3 para 51,6 F/g) quando a velocidade de varredura aumentou de 10 para 30 mV/s, enquanto o capacitor RGO perdeu 42% de sua capacitância (de 17,0 para 9,8 F/g) sob as mesmas condições. Isto é equivalente a uma capacidade de retenção de 80 e 58% para os capacitores PIL:RGO e RGO, respectivamente. Quando os capacitores são aquecidos a 60 °C a capacidade de retenção foi de 70 e 61% para os capacitores PIL:RGO e RGO, respectivamente.

A melhora na taxa de capacidade observada para o capacitor PIL:RGO pode ser atribuída a efetiva inserção e distribuição das moléculas do polímero PILTFSI entre as nanofolhas de RGO, o que contribuiu para uma melhoria na sua molhabilidade e consequentemente interação com o líquido iônico. Os resultados obtidos indicaram uma alta taxa de capacidade para os dispositivos construídos (especialmente para o capacitor PIL:RGO) quando comparados com outros dados previamente publicados para dispositivos elaborados a partir de eletrodos de RGO [78, 120].

5.1.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

O estudo dos capacitores por espectroscopia de impedância eletroquímica é fundamental para descrever o comportamento eletroquímico das amostras analisadas quando estas são submetidas a um sinal elétrico alternado em uma ampla faixa de frequência [138].

Os dados de EIE são analisados pelo diagrama de Nyquist, o qual mostra a resposta em frequência do sistema estudado eletrodo/eletrólito [103]. Os diagramas obtidos neste estudo foram muito semelhantes aos observados na literatura para eletrodos compostos por óxido de grafeno reduzido [23, 29, 120]. A Figura 5.4 mostra os diagramas de Nyquist para os capacitores RGO e PIL:RGO a 25 e 60 °C.

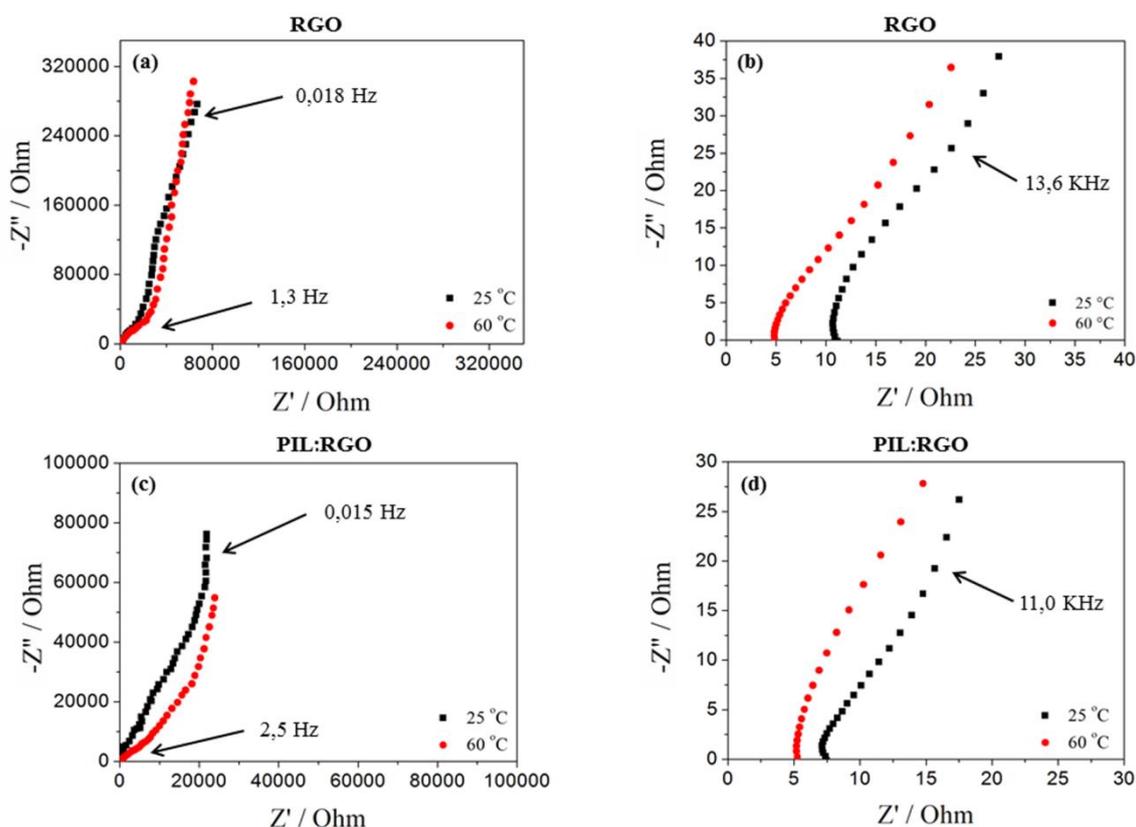


Figura 5.4. Diagramas de Nyquist dos capacitores RGO e PIL:RGO a 25 e 60 °C. (a) Capacitor RGO em todo o intervalo de frequência estudado e (b) capacitor RGO na região de alta frequência. (c) Capacitor PIL:RGO em todo o intervalo de frequência estudado e (d) capacitor PIL:RGO na região de alta frequência.

Como se pode observar através da Figura 5.4, os diagramas de Nyquist para os capacitores podem ser divididos em regiões de alta e baixa frequência. Na região de alta frequência observa-se o início de formação de um pequeno semicírculo em ambos os capacitores, seguido de uma região linear em média e baixa frequência.

A interseção das curvas de impedância com o eixo x fornece o valor da resistência em série equivalente (ESR), a qual é um parâmetro crucial, uma vez que influencia na taxa de carga/descarga dos dispositivos [29, 120, 139].

A ESR representa a combinação total da resistência intrínseca dos materiais ativos do eletrodo, da resistência interfacial entre o eletrodo e o coletor de corrente e da resistência iônica do eletrólito [138]. Observa-se pelos diagramas que a ESR diminui com o aquecimento do sistema em virtude da maior mobilidade adquirida pelas espécies iônicas. Para o capacitor RGO foram observados valores de ESR de 11,0 e 5,0 Ω a 25 e

60 °C respectivamente e para o capacitor PIL:RGO os valores de 7,4 e 5,0 Ω a 25 e 60 °C, respectivamente. Não foram observadas diferenças significativas nos valores de ESR quando comparados RGO e PIL:RGO, mantidos praticamente os mesmos parâmetros de célula tais como: coletor de corrente, massa do material ativo e espessura do eletrodo. Tal fato é importante e mostra que a adição do polímero não causa efeitos indesejados de aumento da resistência elétrica no sistema, o que poderia levar a uma perda de desempenho. Ademais, os capacitores apresentaram baixos valores de resistência, corroborando com os dados obtidos por voltametria cíclica.

A região linear do diagrama de impedância que tipicamente aparece em frequências intermediárias e com um ângulo de 45° em relação ao eixo x (conhecida como impedância de Warburg) está relacionada com a difusão e transporte dos íons no eletrólito [140, 141]. Nos sistemas estudados ela não foi claramente observada, indicando que a difusão iônica nos eletrodos não mostra diferenças significativas entre eles. Isto demonstra que os íons podem facilmente acessar esses eletrodos para haver formação da dupla camada elétrica. Além disso, é importante mencionar que na região de baixa frequência as curvas de impedância aproximam-se de uma linha vertical (com um ângulo próximo de 90°) em ambos os capacitores, o que evidência o comportamento capacitivo dos dispositivos [142].

5.1.3. Ciclagem Galvanostática de Carga e Descarga

A caracterização dos capacitores por ciclagem galvanostática de carga e descarga é fundamental para determinar o comportamento do dispositivo à medida que ele começa a operar. Deseja-se avaliar se o dispositivo consegue manter um desempenho desejável após um número significativo de ciclos. A ciclagem galvanostática também permite calcular a capacitância do dispositivo e é o método de escolha para esse cálculo na indústria de capacitores [134]. Neste tipo de medida a capacitância específica é calculada na etapa de descarga utilizando as Equações 3 e 4 mostradas na seção 5.1.1. Neste caso, I é a corrente aplicada (A) e dV/dt é a inclinação da curva de descarga na Equação 3 (V/s) [23, 133, 134]. O termo dV/dt é obtido utilizando a Equação 5 descrita abaixo [134]:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{V_{max} - \frac{1}{2}V_{max}}{T_2 - T_1} \quad (5)$$

em que V_{max} é o potencial máximo (V) na curva de descarga após a queda ôhmica, T_1 e T_2 são os tempos (s) correspondentes a V_{max} e $\frac{1}{2}V_{max}$, respectivamente.

Um ciclo galvanostático típico de capacitores mostra uma relação quase linear entre o potencial e o tempo. A Figura 5.5 (a) mostra os ciclos de carga e descarga obtidos para os capacitores RGO e PIL:RGO a 25 °C.

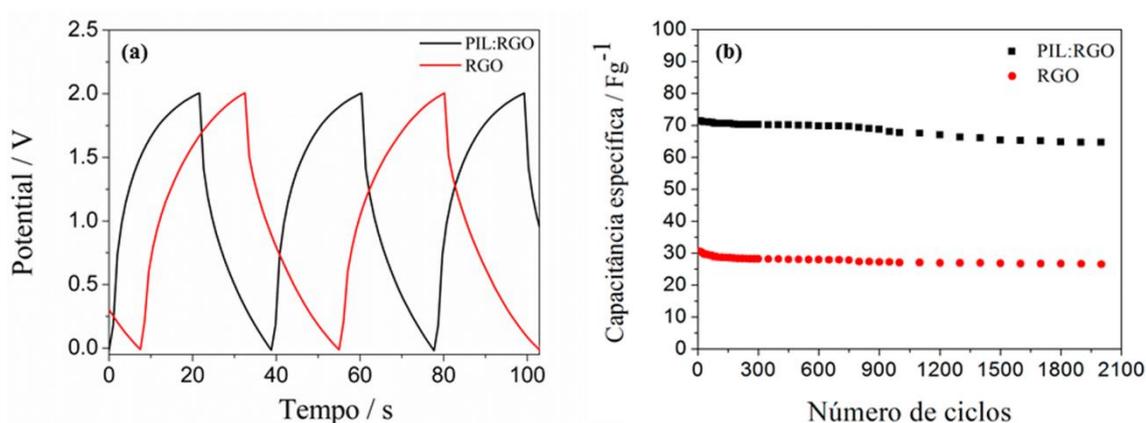


Figura 5.5. (a) Curvas galvanostáticas de carga e descarga dos capacitores RGO e PIL:RGO a 25 °C (densidade de corrente: 0,2 A/g). (b) Variação da capacitância específica em função do número de ciclos de carga e descarga para os capacitores RGO e PIL:RGO.

Como pode-se observar, todas as curvas mostraram forma aproximadamente triangular, a qual reflete uma boa reversibilidade dos dispositivos. Além disso, capacitores apresentaram curvas simétricas de carga e descarga, demonstrando um bom comportamento capacitivo.

A queda súbita no potencial no início da descarga é um fenômeno conhecido como queda ôhmica e usualmente ela está associada com a ESR do capacitor. Fatores que influenciam no aparecimento deste fenômeno em supercapacitores são principalmente a resistência intrínseca do eletrodo, a resistência do *bulk* do eletrólito e a resistência de migração dos íons no eletrodo [125]. A queda ôhmica pode ser minimizada principalmente através da otimização no preparo de cada um dos componentes do capacitor. O pequeno valor observado para este fenômeno mostra que ambos os capacitores tem pequena resistência interna demonstrando boa eficiência capacitiva [23, 100, 132].

A capacitância específica calculada por esta técnica foi de 71,4 e 30,5 para os capacitores PIL:RGO e RGO, respectivamente. Os valores obtidos para as amostras mostram grande similaridade com os resultados obtidos por voltametria cíclica a 25 °C.

Um parâmetro muito significativo que deve ser estudado no desenvolvimento e aplicação de supercapacitores é a estabilidade eletroquímica representada pelo comportamento da ciclagem do dispositivo. Por isso, calculou-se a capacitância dos capacitores em relação ao número de ciclos de carga e descarga em uma densidade de corrente fixa de 0,2 A/g, conforme mostrado na Figura 5.5 (b).

Os capacitores RGO e PIL:RGO exibiram alta estabilidade eletroquímica depois de 2000 ciclos de carga e descarga. A capacitância específica diminuiu somente 10% (capacitor PIL:RGO) e 14% (capacitor RGO) após os 2000 ciclos, indicando assim, que os dispositivos apresentam excelente estabilidade cíclica. A diminuição nos valores de capacitância é um fenômeno comum em supercapacitores e, em geral, ocorre devido a eventos faradaicos não reversíveis a que os materiais constituintes dos dispositivos são susceptíveis. Os resultados obtidos neste trabalho foram similares a outros relatados na literatura para capacitores fabricados a partir de RGO e líquidos iônicos, demonstrando assim a potencialidade dos dispositivos construídos [21, 143, 144].

Além de informar sobre a capacitância específica e reversibilidade dos ciclos de carga e descarga, a ciclagem galvanostática permite obter dois parâmetros cruciais no campo dos supercapacitores: densidade de energia e densidade de potência. Almeja-se que esses parâmetros alcancem os maiores valores possíveis. A molhabilidade dos materiais de carbono pelo eletrólito é um dos fatores mais importantes para se avançar nessa direção, além é claro, do aumento da voltagem de operação do dispositivo, que é facilitada pelo uso de eletrólitos baseados em líquidos iônicos.

A densidade de energia, a qual é calculada pela Equação 6 indica a quantidade de energia que o capacitor armazena por unidade de massa. Ao contrário, a densidade de potência, que é obtida pela Equação 7, mostra o quão rápido o capacitor pode entregar essa energia armazenada em seus terminais [20, 29, 67, 80].

$$E = \frac{1}{2} \cdot C_{esp} \cdot V^2 \quad (6)$$

$$P = \frac{V^2}{4.m.R_{esr}} \quad (7)$$

em que C_{esp} é a capacitância específica total da célula (F/g), V é a voltagem máxima de carregamento (V), m é a massa total dos dois eletrodos (Kg) e R_{esr} é a resistência em série equivalente (Ω).

O capacitor RGO exibiu valores de 1,8 kW/kg e 7,2 Wh/kg enquanto o capacitor PIL:RGO alcançou valores de 2,1 kW/kg e 40,0 Wh/kg para densidades de potência e energia, respectivamente. Os resultados obtidos neste estudo são comparáveis e até mesmo melhores que valores relatados em outros estudos previamente publicados [131, 145]. Por exemplo, no trabalho conduzido por Balducci e colaboradores (2007) usando o líquido iônico N-butil-N-metilpirrolidínio bis(trifluorometilsulfonil)imida, o qual é muito similar ao usado neste estudo, foram obtidos resultados de 2,0 kW/kg e 20,0 Wh/kg (para densidade de potência e energia) em uma célula operando em 3,5 V [133]. Isto demonstra o bom desempenho alcançado pelo capacitor PIL:RGO preparado neste trabalho.

5.2. Capacitores na configuração planar

Capacitores na configuração planar foram preparados a partir dos eletrodos de nanomateriais de carbono contendo RGO e o nanocompósito híbrido (RGO/MWCNT-COOH), ambos suportados em membrana de éster de celulose. Quatro tipos diferentes de líquidos iônicos foram testados como eletrólitos nestes dispositivos, sendo eles: EMITFSI, EMIFSI, EMIBF₄, SET₃TFSI. As propriedades dos capacitores foram avaliadas na temperatura de 25 °C. Foram obtidos dispositivos ultrafinos e planares a partir dos eletrodos preparados conforme mostrado na Figura 5.6.

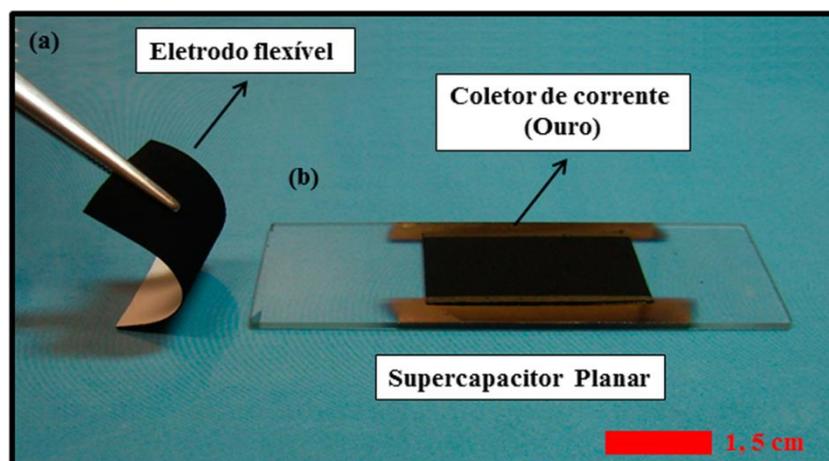


Figura 5.6. Capacitor ultrafino na configuração planar. (a) Eletrodo flexível utilizado na preparação do capacitor planar. (b) Dispositivo real preparado.

5.2.1. Voltametria Cíclica (VC)

De acordo com a estabilidade eletroquímica dos líquidos iônicos apresentada na seção 3.1.2, utilizou-se o mesmo intervalo de potencial entre -1,5 e 1,5 V para todos os líquidos iônicos empregados na preparação dos capacitores, semelhante ao usado no estudo dos capacitores empilhados (seção 5.1.1). Adotou-se esse intervalo porque além de possibilitar uma comparação efetiva entre todos os líquidos iônicos, essa é uma faixa de potencial em que eles praticamente não apresentaram fenômenos faradaicos pronunciados. As medidas de voltametria cíclica foram usadas inicialmente para caracterizar todos os capacitores com eletrodos de RGO e obter os valores de capacitância. A Figura 5.7 mostra os voltamogramas obtidos para os capacitores.

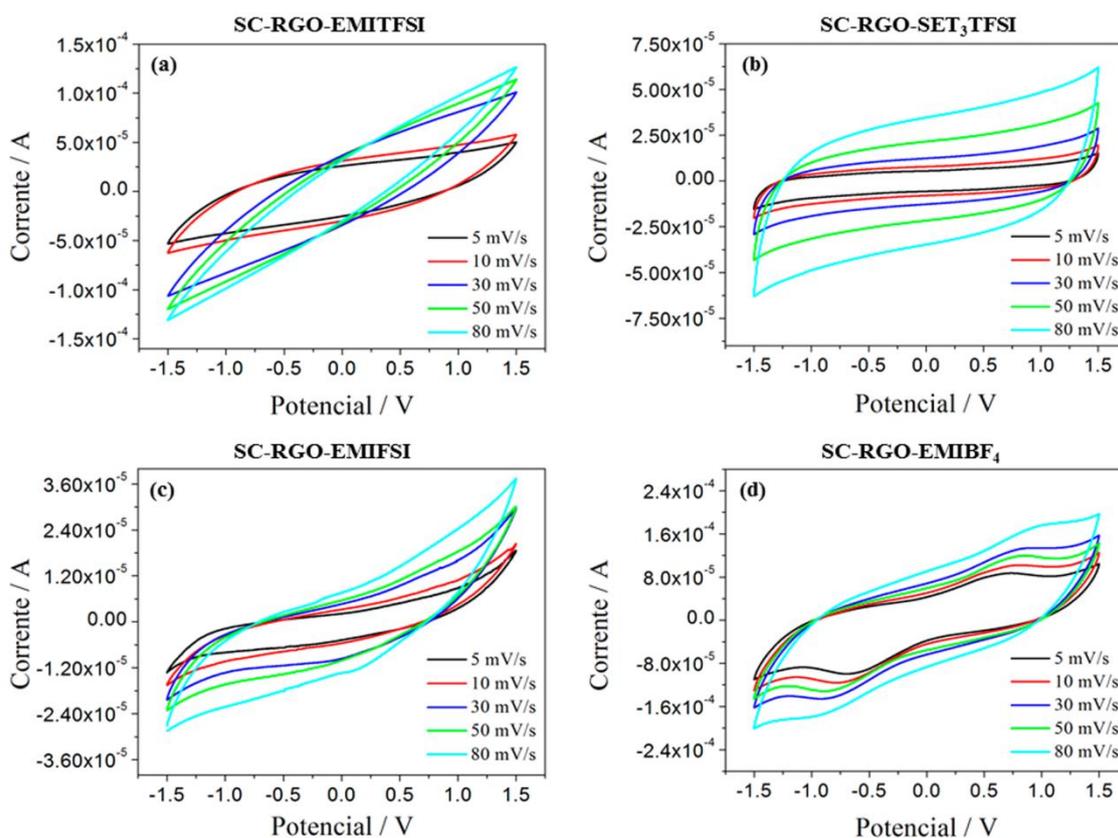


Figura 5.7. Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura dos capacitores planares a 25 °C. (a) Capacitor SC-RGO-EMITFSI. (b) SC-RGO-SET₃TFSI. (c) SC-RGO-EMIFSI. (d) SC-RGO-EMIBF₄.

Como pode ser observado, todas as curvas apresentam uma forma retangular distorcida, típica de supercapacitores preparados com materiais de carbono, mesmo em baixas taxas de varredura. Esta distorção é causada principalmente pela resistência associada ao *bulk* do eletrólito, resistência de migração dos íons no eletrodo e pela resistência intrínseca do eletrodo (relacionada aos grupos funcionais não totalmente reduzidos pela hidrazina) [89, 130]. Notavelmente, o capacitor SC-RGO-EMITFSI exibiu um aumento na resposta em corrente quando comparado com os capacitores SC-RGO-EMIFSI e SC-RGO-SET₃TFSI, indicando um comportamento capacitivo favorável. Com a exceção do capacitor SC-RGO-EMIBF₄, não foram observados fenômenos de oxirredução, indicando assim, que os íons se deslocam até a superfície do eletrodo de nanomaterial de carbono formando uma dupla camada elétrica devido a interações coulombianas ao invés de reações eletroquímicas.

A capacitância específica foi calculada de acordo com as equações 3 e 4 (seção 5.1.1) e os melhores resultados foram encontrados para as menores velocidades de varredura. Tal fato está de acordo com trabalhos da literatura que relatam este mesmo comportamento observado [21, 120, 146]. Em baixas velocidades de varredura a difusão dos íons do *bulk* do eletrólito até o eletrodo é mais efetiva, podendo alcançar regiões mais internas e pouco disponíveis para a formação da dupla camada elétrica. Ao contrário, em altas velocidades de varredura a capacidade destes íons em acessar estas superfícies mais internas do eletrodo diminui consideravelmente. A partir da Figura 5.7 pode se observar que com o aumento da velocidade de varredura as curvas de VC tornaram-se mais inclinadas (aproximadamente 45° em relação ao eixo de potencial). Este efeito também foi observado em outros trabalhos previamente publicados [120, 125, 132, 147]. A Tabela 5.1 sumariza todos os resultados de capacitância encontrados para os dispositivos construídos. Serão apresentados somente os valores referentes às menores velocidades de varredura, uma vez que os outros foram proporcionalmente menores.

Tabela 5.1. Valores de capacitâncias para os capacitores planares preparados.

Capacitor	Velocidade de varredura / mV/s	Capacitância específica / F/g
SC-RGO-EMITFSI	5	63,7
	10	38,0
	30	20,7
SC-RGO-EMIFSI	5	12,6
	10	8,0
	30	3,7
SC-RGO-EMIBF ₄	5	28,1
	10	16,6
	30	7,1
SC-RGO-SET ₃ TFSI	5	8,4
	10	5,8
	30	3,0

Como mencionado na seção 5.1.1, a região de reversão da varredura em potencial está intimamente relacionada com a resistência em série equivalente (ESR). As curvas de VC principalmente a baixas taxas de varredura não evidenciaram regiões extremamente afinadas, indicativo de elevados valores de resistências. O capacitor SC-RGO-SET₃TFSI mostrou o melhor formato nesse sentido, indicando provavelmente pequena ESR.

De acordo com os dados, entre os quatro dispositivos preparados o capacitor SC-RGO-EMITFSI apresentou melhor desempenho capacitivo. A condutividade do eletrólito é um parâmetro importante, entretanto, não deve ser o fator determinante deste comportamento. Outros fatores, particularmente a resistência relacionada à difusão dos íons do eletrólito nos poros do eletrodo deve ser considerada.

Como o capacitor SC-RGO-EMITFSI apresentou um desempenho muito superior aos demais, esse dispositivo foi escolhido para a preparação de um capacitor utilizando o eletrodo de RGO/MW e o líquido iônico EMITFSI. Neste caso, novas amostras de eletrodos foram sintetizadas e empregadas na preparação do capacitor, como detalhado na seção 2.2.6.

A Figura 5.8 (a) mostra as curvas de voltametria cíclica obtidas para o capacitor preparado com os eletrodos de RGO/MW e líquido iônico EMITFSI.

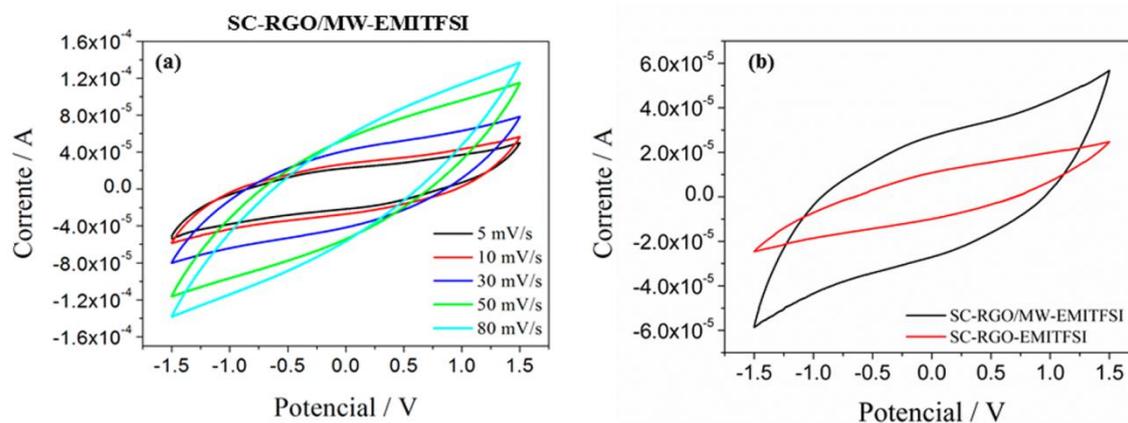


Figura 5.8. (a) Voltamogramas em diferentes velocidades de varredura do capacitor planar com eletrodos de RGO/MW a 25 °C. (b) Voltamogramas dos capacitores formados por eletrodos de RGO e RGO/MW a uma taxa de varredura de 10 mV/s.

A partir das Equações 3 e 4 (seção 5.1.1) calculou-se a capacitância do dispositivo preparado, obtendo os seguintes valores de acordo com a velocidade de varredura: 123,0 F/g; 72,3 F/g e 54,1 F/g para 5, 10 e 30 mV/s, respectivamente.

As curvas de VC desse dispositivo (Figura 5.8 (a)) também mostraram um comportamento típico de capacitor, evidenciado por uma forma quase retangular. O maior valor de capacitância obtido para este capacitor pode ser atribuído à incorporação dos nanotubos de carbono na estrutura do eletrodo formado por nanofolhas de RGO. Os nanotubos agem da maneira esperada, como espaçadores entre as nanofolhas, prevenindo a aglomeração entre elas. Assim, o eletrodo pode ser mais facilmente acessado pelos íons do eletrólito com a assistência dos NTCs. Além disso, os NTCs são capazes de interconectar nanofolhas de grafeno promovendo caminhos condutivos para o transporte de elétrons e reduzindo, assim, a resistência interna do eletrodo conforme mostrado na Figura 1.9 (c).

O maior valor de capacitância obtido corroborou com os resultados apresentados de microscopia eletrônica de varredura e transmissão para este eletrodo (seção 4.2.2.1) os quais mostraram uma morfologia bastante favorável para aplicação em supercapacitores.

Outro ponto importante a cerca deste eletrodo híbrido é que a presença dos nanotubos de carbono pode incorporar ao sistema uma rede de poros. Em um trabalho recente da literatura os autores mostraram que altos valores de capacitância podem ser atingidos quando os poros dos materiais de carbono se ajustam exatamente às dimensões das espécies iônicas componentes do eletrólito [81]. Este estudo foi conduzido com o mesmo líquido iônico usado neste eletrodo (EMITFSI) e mostrou que os maiores valores de capacitância foram obtidos para materiais de carbono com tamanho de poro da mesma ordem de grandeza do tamanho dos íons (0,79 nm para o ânion e 0,76 nm para o cátion), ou seja, na faixa de microporos.

No eletrodo preparado neste trabalho, os nanotubos adicionados podem formar uma rede de poros interconectados que facilitam o transporte dos íons na interface eletrodo/eletrólito, favorecendo a formação da dupla camada elétrica.

A Figura 5.8 (b) mostra os voltamogramas para os capacitores com eletrodos de RGO e RGO/MW. Comparando as duas curvas, fica evidente a maior área exibida pelo voltamograma do capacitor com eletrodos de RGO/MW, além do seu formato mais retangular, indicando sua maior capacitância específica conforme calculado.

A capacitância de um dispositivo devida exclusivamente ao acúmulo de cargas na interface eletrodo/eletrólito é chamada de capacitância de dupla camada elétrica. Diferentemente, a capacitância devido a reações faradaicas é conhecida como pseudocapacitância [67]. Dependendo do material constituinte do capacitor essas reações faradaicas podem apresentar-se de maneira pronunciada. Além disso, a presença de umidade no eletrólito de líquido iônico tem efeito considerável, sendo também responsável pelas reações de oxirredução exibidas pelo dispositivo. As curvas de voltametria cíclica para o capacitor preparado com o líquido iônico EMIBF₄ exibiram picos de oxirredução indicando que esse capacitor também apresenta uma natureza pseudocapacitiva. Assim, a sua capacitância total tem contribuição relativa à dupla camada elétrica e às reações faradaicas que ele exibe. Os grupos oxigenados não completamente reduzidos presentes na superfície do RGO podem interagir especificamente com o líquido iônico EMIBF₄ promovendo reações de oxirredução quando esse capacitor é submetido a uma diferença de potencial. Além disso, os resultados de análise termogravimétrica e de voltametria de varredura linear (seções 3.1.1 e 3.1.2) mostraram que o líquido iônico EMIBF₄ possui o maior teor de água dentre todas as amostras testadas, corroborando assim com as reações faradaicas evidenciadas pelo dispositivo construído com este líquido iônico.

A Figura 5.9 mostra o efeito da taxa de varredura na capacitância específica para os supercapacitores preparados com eletrodos RGO e RGO/MW e EMITFSI como eletrólito.

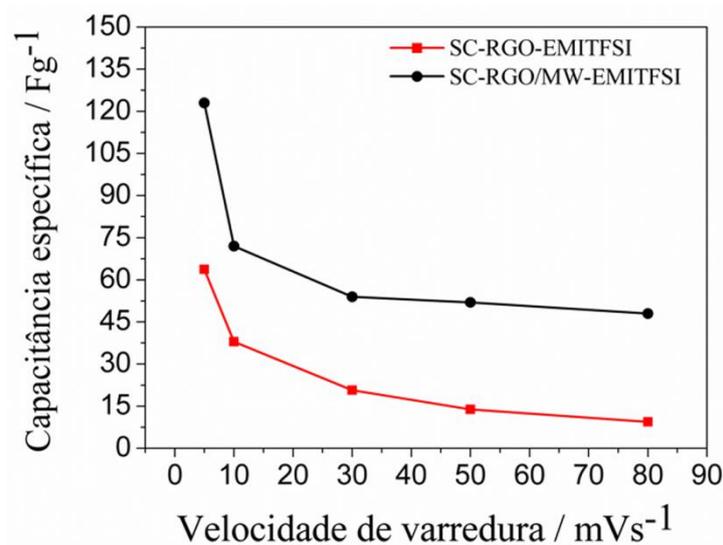


Figura 5.9. Capacitâncias específicas dos capacitores SC-RGO/MW-EMITFSI e SC-RGO-EMITFSI obtidas por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura.

Quando comparado com RGO, o RGO/MW exibiu não somente a maior capacitância específica, mas também conseguiu mantê-la mesmo em altas taxas de varredura. Quando a velocidade aumenta de 5 mV/s para 80 mV/s, a capacitância específica do capacitor SC-RGO/MW-EMITFSI diminui 60% (123,0 F/g para 48,0 F/g), enquanto o capacitor SC-RGO-EMITFSI perde 85% da sua capacitância (63,7 F/g para 9,4 F/g) sob as mesmas condições. A melhora na taxa de capacidade do eletrodo de RGO/MW pode ser atribuída à incorporação dos nanotubos de carbono, os quais permitem um aumento na área superficial acessível, além de melhorar notavelmente a condutividade elétrica do eletrodo.

5.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Figura 5.10 mostra os diagramas de Nyquist para os capacitores preparados na configuração planar a 25 °C.

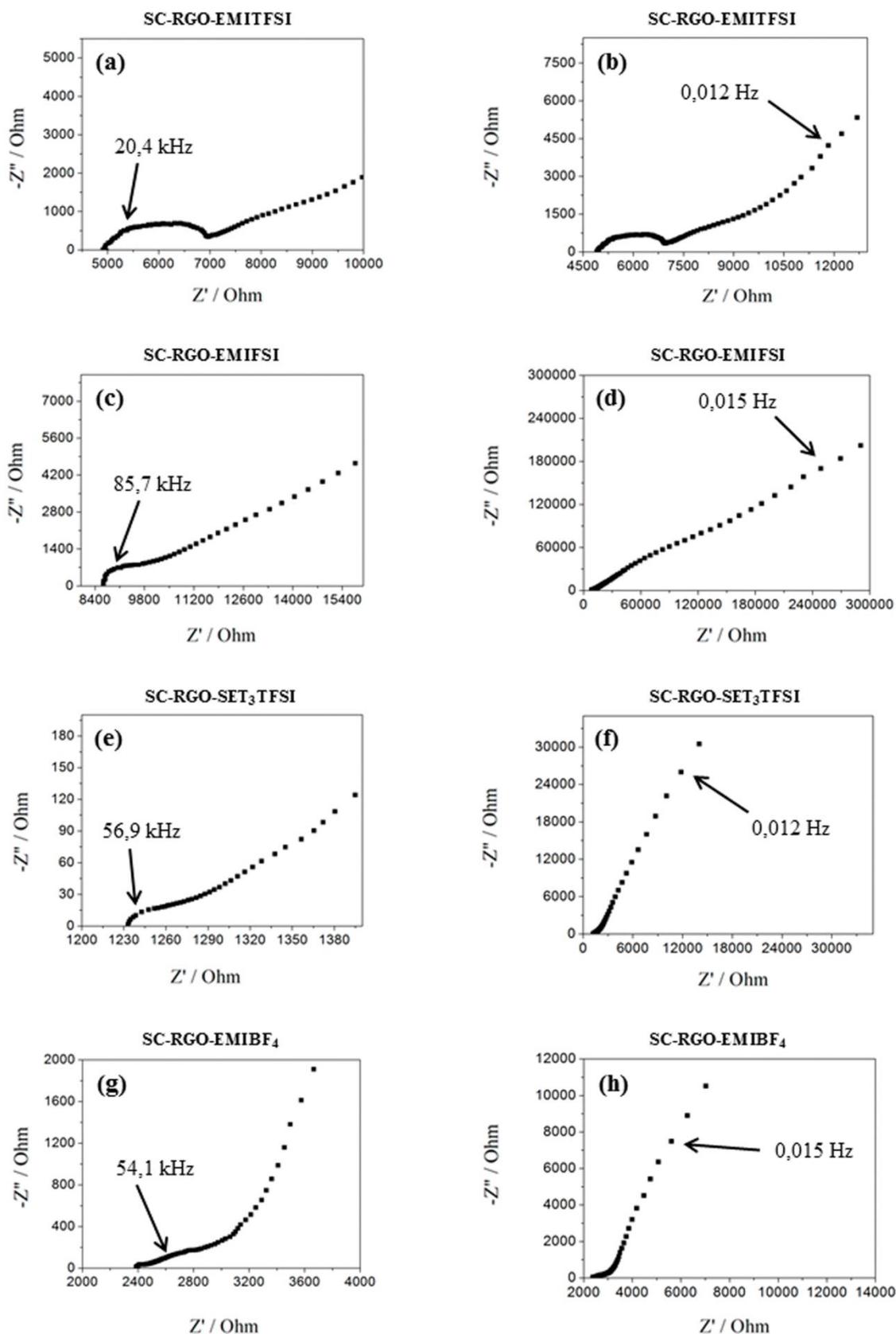


Figura 5.10. Diagramas de Nyquist dos capacitores planares a 25 °C. (b, d, f, h) Diagramas à direita são referentes a todo o intervalo de frequência estudado. (a, c, e, g) Diagramas à esquerda são referentes à região de alta frequência.

Como pode ser observado através da análise dos diagramas, os espectros de impedância de todos os capacitores são muito similares na sua forma. Claramente eles são compostos por um semicírculo, que em algumas amostras apresenta-se de forma sutil, seguido por uma parte linear em média e baixa frequências. Os dispositivos preparados evidenciam desta forma fenômenos típicos de capacitores eletroquímicos de dupla camada [89].

Em médias frequências pode-se notar a influência da porosidade do eletrodo, a qual está relacionada com a penetração dos íons do eletrólito na estrutura porosa dos eletrodos [140]. Como já foi mencionado na seção 5.1.2, esta região é conhecida como impedância de Warburg e ela é mais nitidamente observada no capacitor SC-RGO-EMITFSI.

Entre todos os dispositivos preparados o SC-RGO-SET₃TFSI mostrou o menor valor de resistência em série equivalente (ESR) corroborando com os dados de voltametria cíclica, uma vez que este capacitor apresentou voltamogramas com as extremidades das curvas em um ângulo próximo a 90°, indicando baixa resistência. Todos os capacitores planares exibiram maiores valores de ESR quando comparados aos capacitores empilhados construídos neste trabalho. Provavelmente, tal fato pode ser atribuído a uma maior resistência de contato entre as nanofolhas de RGO e o coletor de corrente, uma vez que nestes dispositivos o coletor é depositado por *sputtering* de um metal condutor nas bordas dos eletrodos de nanomateriais de carbono e desta forma, não é possível garantir um perfeito contato entre o metal depositado e a camada de carbono, além de não se poder garantir também a homogeneidade do depósito metálico a cada aplicação.

A Figura 5.11 compara os diagramas de impedância para o capacitor com eletrodos de RGO e de RGO/MW.

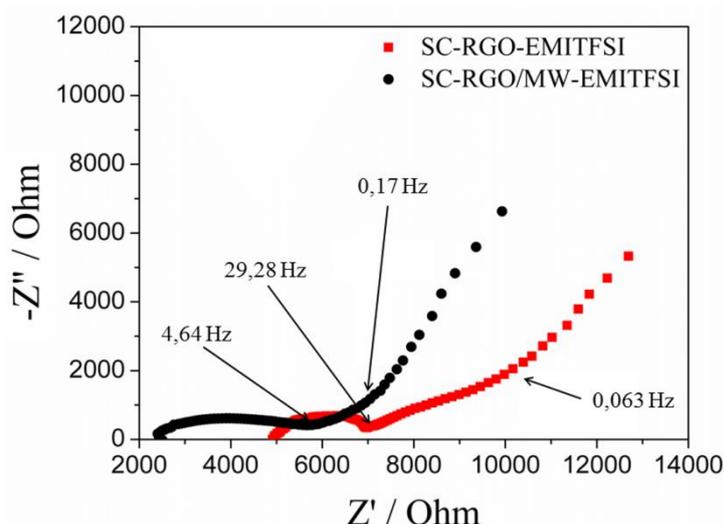


Figura 5.11. Diagramas de impedância dos capacitores preparados com eletrodos de RGO e RGO/MW.

A diferença no comportamento eletroquímico desses capacitores também foi corroborada por EIE conforme mostrado na Figura 5.11 acima. Ambas as curvas de impedância mostraram semicírculos rebaixados em alta frequência seguidos por regiões lineares em intermediárias e baixas frequências com diferentes inclinações. Em alta frequência, a intercessão da curva com o eixo real representa a resistência em série equivalente (R_1), a qual inclui a resistência eletrônica do eletrodo e a resistência interfacial entre o eletrodo e o coletor de corrente. No final dos semicírculos rebaixados em frequência intermediária (4,64 Hz para o supercapacitor com RGO/MW e 29,28 Hz para o supercapacitor com RGO) é possível determinar o valor da resistência R_2 , a qual pode ser associada com a resistência de migração dos íons nos pequenos poros dos materiais dos eletrodos. A resistência total ($R_1 + R_2$) afeta a taxa na qual os supercapacitores podem ser carregados e descarregados. Os filmes de carbono preparados por filtração exibiram espessuras e massa de aproximadamente 10 μm e 1,4 mg, respectivamente. A larga quantidade de carbono disponível para formar interface com o líquido iônico leva a complexas características observadas nos diagramas de impedância. O valor de resistência total do SC-RGO/MW-EMITFSI foi de 5775 Ω , a qual é menor que do capacitor SC-RGO-EMITFSI (7008 Ω). Além disso, o menor valor de resistência para o supercapacitor SC-RGO/MW-EMITFSI pode indicar um melhor deslocamento dos íons sobre o eletrodo de RGO/MW comparado com o de RGO.

A resposta linear com inclinação perto de 45° foi observada na faixa de frequência de 2,04 até 0,17 Hz para o capacitor com RGO/MW e de 29,28 até 0,063 Hz para o capacitor com RGO. Esta contribuição para a resposta total de impedância é chamada de impedância Warburg e está relacionada com a difusão dos íons no interior dos poros para formar a dupla camada eléctrica. Finalmente, a inclinação observada na região de baixa frequência (de 0,04 até 0,01 Hz para o capacitor com RGO/MW e de 0,05 até 0,01 Hz para o capacitor com RGO) não foi tão próxima de 90° como esperado para um componente puramente capacitivo.

5.2.3. Ciclagem Galvanostática de Carga e Descarga

As medidas galvanostáticas de carga e descarga foram realizadas nos capacitores SC-RGO-EMITFSI e SC-RGO/MW-EMITFSI com o intuito de avaliar sua estabilidade eletroquímica e seu ciclo de vida. A Figura 5.12 mostra os ciclos de carga e descarga obtidos bem como a relação entre a capacitância e o número de ciclos, ambos calculados em uma densidade de corrente fixa de 0,2 A/g.

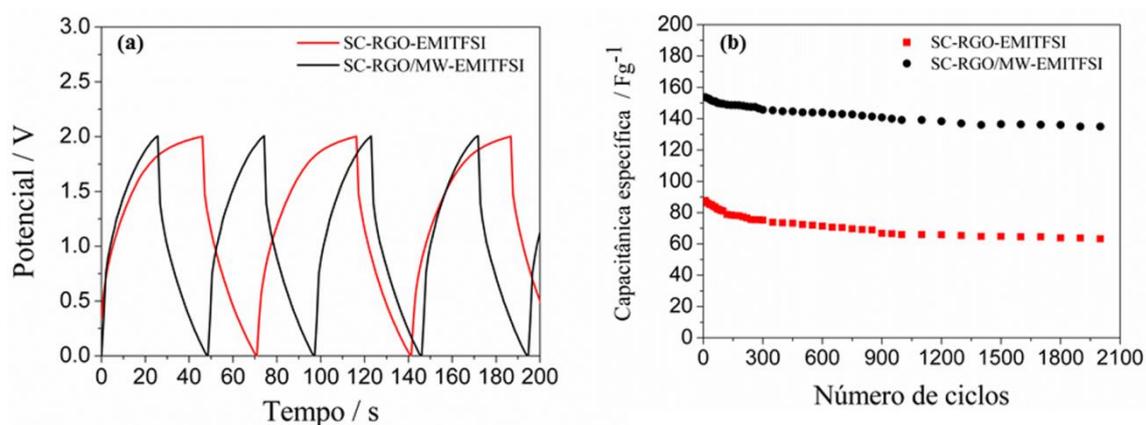


Figura 5.12. (a) Curvas galvanostáticas de carga e descarga dos capacitores SC-RGO-EMITFSI e SC-RGO/MW-EMITFSI a 25°C (densidade de corrente: 0,2 A/g). (b) Variação da capacitância específica em função do número de ciclos de carga e descarga dos capacitores SC-RGO-EMITFSI e SC-RGO/MW-EMITFSI.

A partir da análise da Figura 5.12 (a), nota-se que ambos dispositivos apresentaram ciclos galvanostáticos típicos de capacitores, evidenciado por uma forma

semelhante a um triângulo, confirmando assim a formação de uma eficiente dupla camada elétrica e boa propagação de carga através dos dois eletrodos.

A capacitância específica foi calculada por esta técnica utilizando as equações 3, 4 e 5 (seções 5.1.1 e 5.1.3) obtendo-se os valores de 87,7 e 153,7 F/g para os capacitores SC-RGO-EMITFSI e SC-RGO/MW-EMITFSI, respectivamente, mostrando dessa forma similaridade com o valor calculado por voltametria cíclica.

Devido a menor condutividade elétrica do eletrodo composto por apenas RGO (2,5 S/cm), sua capacitância foi significativamente menor quando comparada ao eletrodo de RGO/MW. Além disso, a estrutura única do eletrodo formado pelo nanocompósito híbrido também contribuiu para o aumento na capacitância, conforme já discutido. Ambos os capacitores mostraram boa estabilidade eletroquímica depois de 2000 ciclos de carga e descarga, conforme se pode observar na Figura 5.12 (b). O capacitor SC-RGO-EMITFSI mostrou uma capacidade de retenção de sua capacitância de 72% enquanto o capacitor SC-RGO/MW-EMITFSI exibiu 88% de capacidade de retenção.

O alto valor de capacitância obtida para o capacitor SC-RGO/MW-EMITFSI resultou em um dispositivo com características superiores de densidade de energia e potência, quando comparado com o SC-RGO-EMITFSI. Estes parâmetros (densidade de energia e potência, respectivamente) foram calculados de acordo com as Equações 6 e 7 (seção 5.1.3) e os valores obtidos foram 41,3 Wh/kg e 3,5 kW/kg (para SC-RGO/MW-EMITFSI) e 26,4 Wh/kg e 1,5 kW/kg (para SC-RGO-EMITFSI).

Não são encontrados na literatura capacitores na configuração planar preparados da mesma forma que a praticada neste trabalho, impossibilitando assim, a comparação das eficiências destes dispositivos desenvolvidos.

CAPÍTULO 6

Conclusões

Neste trabalho foi realizado um estudo fundamental e sistemático de nanomateriais de carbono, bem como de líquidos iônicos, visando à aplicação direta desses materiais na construção de capacitores eletroquímicos no estado sólido. Foram explorados dois tipos de configuração para montagem dos supercapacitores: configuração empilhada e planar.

- **Capacitores na configuração empilhada**

O líquido iônico 1-metil-1-propil-pirrolidínio bis(trifluorometilsulfonil)imida apresentou boa estabilidade térmica e eletroquímica, além de condutividade adequada para seu emprego como eletrólito de supercapacitores. Este líquido iônico foi adequado para uso com o poli(líquido iônico) sintetizado em virtude de sua similaridade química.

As amostras de RGO e PIL:RGO exibiram potencial para uso como materiais de eletrodo. Com relação aos capacitores preparados, nota-se que o capacitor contendo eletrodos de PIL:RGO apresentou desempenho capacitivo superior quando comparado ao capacitor contendo apenas RGO nos seus eletrodos. A utilização do poli(líquido iônico) como material componente de eletrodos de supercapacitores mostrou ser uma estratégia promissora para obtenção de dispositivos com alta eficiência capacitiva.

O alto valor de capacitância obtida para o capacitor PIL:RGO quando comparado com o capacitor RGO indica que o polímero PILTFSI aumenta a compatibilidade do RGO com eletrólitos de líquido iônico e melhora a acessibilidade dos íons do LI à superfície do nanomaterial de carbono.

O alto valor de capacitância encontrado no dispositivo preparado neste trabalho indica que a molhabilidade do RGO com o líquido iônico 1-metil-1-propil-pirrolidínio bis(trifluorometilsulfonil)imida foi facilitada por moléculas do PILTFSI aderidas eletrostaticamente à superfície do RGO. Acredita-se que esse polímero aumenta a área superficial efetiva acessível aos íons do eletrólito favorecendo a formação de uma dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito. Desta maneira, pode se concluir que o óxido de grafeno reduzido modificado com PILTFSI mostrou excelentes vantagens para aplicação como eletrodo de supercapacitor.

- **Capacitores na configuração planar**

Todos os líquidos iônicos utilizados nesta parte do estudo apresentaram boa estabilidade térmica e eletroquímica, além de condutividade adequada para sua utilização como eletrólitos de supercapacitores.

A configuração planar apresenta um novo conceito para a preparação de supercapacitores no estado sólido, em que é possível explorar a maximização da área superficial dos nanomateriais, além de possibilitar o desenvolvimento de dispositivos miniaturizados com características ultrafinas.

Recentemente, muitas tentativas têm sido propostas na literatura para a fabricação de filmes híbridos de grafeno/nanotubos de carbono utilizando técnicas como *layer-by-layer* (LbL) e deposição química de vapor (CVD) para aplicação em eletrodos de supercapacitores. Entretanto, tais métodos exigem muito tempo e não são adequados para produção em maior escala. Além disso, tais técnicas tornam difícil a fabricação de filmes flexíveis. Neste trabalho foi desenvolvido um método para obtenção de filmes finos, híbridos e flexíveis utilizando eletrodos de nanomateriais de carbono, que possibilitou que a configuração planar pudesse ser aplicada no desenvolvimento de um dispositivo inovador.

Os eletrodos de RGO e RGO/MW mostraram bom potencial para uso em supercapacitores. A combinação de RGO e nanotubos de carbono mostrou ser adequada, uma vez que melhorou o desempenho capacitivo do dispositivo preparado com este eletrodo híbrido. Houve um ganho de 93% para o melhor valor de capacitância com o emprego de nanotubos de carbono no eletrodo de RGO.

Diante do exposto nesta seção, pode-se ressaltar ainda que ambas as configurações podem ser produzidas como filmes finos e apresentam ganhos em segurança pelo uso de materiais sólidos e líquidos impregnados. Em termos de tempo e dificuldade experimentais a configuração planar requer maiores cuidados na preparação quando comparada à configuração empilhada, contudo, os dispositivos planares apresentaram maior desempenho capacitivo.

O conceito de um capacitor eletroquímico de dupla camada com alto desempenho e baseado em eletrodos e eletrólitos nanoestruturados foi concretizado neste trabalho. Para que estes dispositivos se tornem soluções tecnológicas devem-se

desenvolver métodos de produção em série além de diminuir os custos envolvidos com os materiais avançados utilizados em suas preparações.

CAPÍTULO 7

Referências Bibliográficas

- [1] Du C, Pan N. Supercapacitors using carbon nanotubes films by electrophoretic deposition. **Journal of Power Sources**. 2006;160(2):1487-94.
- [2] Sanghi S, Willett E, Versek C, Tuominen M, Coughlin EB. Physicochemical properties of 1,2,3-triazolium ionic liquids. **RSC Advances**. 2012;2(3):848-53.
- [3] Galinski M, Lewandowski A, Stepniak I. Ionic liquids as electrolytes. **Electrochimica Acta**. 2006;51(26):5567-80.
- [4] Du X, Guo P, Song H, Chen X. Graphene nanosheets as electrode material for electric double-layer capacitors. **Electrochimica Acta**. 2010;55(16):4812-9.
- [5] Pint CL, Nicholas NW, Xu S, Sun Z, Tour JM, Schmidt HK, et al. Three dimensional solid-state supercapacitors from aligned single-walled carbon nanotube array templates. **Carbon**. 2011;49(14):4890-7.
- [6] Pont A-L, Marcilla R, De Meazza I, Grande H, Mecerreyes D. Pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids as mechanically and electrochemically stable polymer electrolytes. **Journal of Power Sources**. 2009;188(2):558-63.
- [7] Koel M. **Ionic Liquids in Chemical Analysis**. Boca Raton 2009.
- [8] Ohno H. **Electrochemical Aspects of Ionic Liquids**. New Jersey 2005.
- [9] Niedermeyer H, Hallett JP, Villar-Garcia IJ, Hunt PA, Welton T. Mixtures of ionic liquids. **Chemical Society Reviews**. 2012;41(23):7780-802.
- [10] Pandey S. Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts. **Analytica Chimica Acta**. 2006;556(1):38-45.
- [11] Lewandowski A, Swiderska-Mocek A. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries - An overview of electrochemical studies. **Journal of Power Sources**. 2009;194(2):601-9.
- [12] Borges RS, Reddy ALM, Rodrigues M-TF, Gullapalli H, Balakrishnan K, Silva GG, et al. Supercapacitor Operating At 200 Degrees Celsius. **Scientific Reports**. 2013;3:1-6.
- [13] Trigueiro JPC, Lavall RL, Silva GG. Supercapacitors based on modified graphene electrodes with poly(ionic liquid). **Journal of Power Sources**. 2014;256(0):264-73.
- [14] Trigueiro JPC, Silva GG, Pereira FV, Lavall RL. Layer-by-layer assembled films of multi-walled carbon nanotubes with chitosan and cellulose nanocrystals. **Journal of Colloid and Interface Science**. 2014;432(0):214-20.
- [15] Anastas PT. **Green Solvents**. Weinheim 2010.

- [16] Olivier-Bourbigou H, Magna L. Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. 2002;182-183(0):419-37.
- [17] Vander Hoogerstraete T, Wellens S, Verachtert K, Binnemans K. Removal of transition metals from rare earths by solvent extraction with an undiluted phosphonium ionic liquid: separations relevant to rare-earth magnet recycling. **Green Chemistry**. 2013;15(4):919-27.
- [18] Appetecchi GB, Kim GT, Montanino M, Alessandrini F, Passerini S. Room temperature lithium polymer batteries based on ionic liquids. **Journal of Power Sources**. 2011;196(16):6703-9.
- [19] Wei D, Ng TW. Application of novel room temperature ionic liquids in flexible supercapacitors. **Electrochemistry Communications**. 2009;11(10):1996-9.
- [20] Kim TY, Lee HW, Stoller M, Dreyer DR, Bielawski CW, Ruoff RS, et al. High-Performance Supercapacitors Based on Poly(ionic liquid)-Modified Graphene Electrodes. **ACS Nano**. 2010;5(1):436-42.
- [21] Fu C, Kuang Y, Huang Z, Wang X, Yin Y, Chen J, et al. Supercapacitor based on graphene and ionic liquid electrolyte. **Journal of Solid State Electrochemistry**. 2011;15(11-12):2581-5.
- [22] Lewandowski A, Galinski M. Carbon-ionic liquid double-layer capacitors. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. 2004;65(2-3):281-6.
- [23] Tamailarasan P, Ramaprabhu S. Carbon Nanotubes-Graphene-Solidlike Ionic Liquid Layer-Based Hybrid Electrode Material for High Performance Supercapacitor. **The Journal of Physics Chemistry C**. 2012;116(27):14179-87.
- [24] Meine N, Benedito F, Rinaldi R. Thermal stability of ionic liquids assessed by potentiometric titration. **Green Chemistry**. 2010;12(10):1711-4.
- [25] Bard AJ, Faulkner LR. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York 2001.
- [26] Wei D, Ivaska A. Applications of ionic liquids in electrochemical sensors. **Analytica Chimica Acta**. 2008;607(2):126-35.
- [27] Marszalek M, Arendse FD, Decoppet J-D, Babkair SS, Ansari AA, Habib SS, et al. Ionic Liquid–Sulfolane Composite Electrolytes for High-Performance and Stable Dye-Sensitized Solar Cells. **Advanced Energy Materials**. 2013;4(6):1-8.

- [28] Ke C, Li J, Li X, Shao Z, Yi B. Protic ionic liquids: an alternative proton-conducting electrolyte for high temperature proton exchange membrane fuel cells. **RSC Advances**. 2012;2(24):8953-6.
- [29] Cheng Q, Tang J, Ma J, Zhang H, Shinya N, Qin LC. Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density. **Physical Chemistry Chemical Physics**. 2011;13(39):17615-24.
- [30] Frackowiak E. Supercapacitors based on carbon materials and ionic liquids. **Journal of The Brazilian Chemistry Society**. 2006;17(6):1074-82.
- [31] Yuan J, Antonietti M. Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles. **Polymer**. 2011;52(7):1469-82.
- [32] Mecerreyes D. Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes. **Progress in Polymer Science**. 2011;36(12):1629-48.
- [33] Tung TT, Kim TY, Shim JP, Yang WS, Kim H, Suh KS. Poly(ionic liquid)-stabilized graphene sheets and their hybrid with poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Organic Electronics**. 2011;12(12):2215-24.
- [34] Kim T, Lee H, Kim J, Suh KS. Synthesis of Phase Transferable Graphene Sheets Using Ionic Liquid Polymers. **ACS Nano**. 2010;4(3):1612-8.
- [35] Paradise M, Goswami T. Carbon nanotubes - Production and industrial applications. **Materials & Design**. 2007;28(5):1477-89.
- [36] Baughman RH, Zakhidov AA, de Heer WA. Carbon Nanotubes - The Route Toward Applications. **Science**. 2002;297(5582):787-92.
- [37] Belin T, Epron F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Materials Science and Engineering: B**. 2005;119(2):105-18.
- [38] Meyyappan M. **Carbon nanotubes: science and applications**. Boca Raton 2005.
- [39] Zarbin AJG, Oliveira MM. Nanoestruturas de Carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis? **Química Nova**. 2013;36(10):1533-9.
- [40] Moniruzzaman M, Winey KI. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. **Macromolecules**. 2006;39(16):5194-205.
- [41] Byrne MT, Gun'ko YK. Recent Advances in Research on Carbon Nanotube-Polymer Composites. **Advanced Materials**. 2009;22(15):1672-88.
- [42] Matos CF, Galembeck F, Zarbin AJG. Multifunctional materials based on iron/iron oxide-filled carbon nanotubes/natural rubber composites. **Carbon**. 2012;50(12):4685-95.

- [43] Lopes MC, de Castro VG, Seara LM, Diniz VPA, Lavall RL, Silva GG. Thermosetting polyurethane-multiwalled carbon nanotube composites: Thermomechanical properties and nanoindentation. **Journal of Applied Polymer Science**. 2014;131(23):41207-15.
- [44] De Volder MFL, Tawfick SH, Baughman RH, Hart AJ. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. **Science**. 2013;339(6119):535-9.
- [45] Dai L, Chang DW, Baek J-B, Lu W. Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage. **Small**. 2012;8(8):1130-66.
- [46] King PJ, Higgins TM, De S, Nicoloso N, Coleman JN. Percolation Effects in Supercapacitors with Thin, Transparent Carbon Nanotube Electrodes. **ACS Nano**. 2012;6(2):1732-41.
- [47] Yu Jin K, Haegeun C, Chi-Hwan H, Woong K. All-solid-state flexible supercapacitors based on papers coated with carbon nanotubes and ionic-liquid-based gel electrolytes. **Nanotechnology**. 2012;23(6):65401-7.
- [48] Canestraro CD, Schnitzler MC, Zarbin AJG, da Luz MGE, Roman LS. Carbon nanotubes based nanocomposites for photocurrent improvement. **Applied Surface Science**. 2006;252(15):5575-8.
- [49] Terrones M. Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes. **Annual Review of Materials Research**. 2003;33:419–501.
- [50] Raffaella RP, Landi BJ, Harris JD, Bailey SG, Hepp AF. Carbon nanotubes for power applications. **Materials Science and Engineering: B**. 2005;116(3):233-43.
- [51] Trigueiro JPC, Silva GG, Lavall RL, Furtado CA, Oliveira S, Ferlauto AS, et al. Purity evaluation of carbon nanotube materials by thermogravimetric, TEM, and SEM methods. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. 2007;7(10):3477-86.
- [52] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**. 2004;306(5696):666-9.
- [53] Choi W, Lahiri I, Seelaboyina R, Kang YS. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**. 2010;35(1):52-71.
- [54] Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker SI, Seal S. Graphene based materials: Past, present and future. **Progress in Materials Science**. 2011;56(8):1178-271.

- [55] Young RJ, Kinloch IA, Gong L, Novoselov KS. The mechanics of graphene nanocomposites: A review. **Composites Science and Technology**. 2012;72(12):1459-76.
- [56] Yoo JJ, Balakrishnan K, Huang J, Meunier V, Sumpter BG, Srivastava A, et al. Ultrathin Planar Graphene Supercapacitors. **Nano Letters**. 2011;11(4):1423-7.
- [57] Byon HR, Lee SW, Chen S, Hammond PT, Shao-Horn Y. Thin films of carbon nanotubes and chemically reduced graphenes for electrochemical micro-capacitors. **Carbon**. 2011;49(2):457-67.
- [58] Yang S-Y, Chang K-H, Tien H-W, Lee Y-F, Li S-M, Wang Y-S, et al. Design and tailoring of a hierarchical graphene-carbon nanotube architecture for supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry**. 2011;21(7):2374-80.
- [59] Wang G, Sun X, Lu F, Sun H, Yu M, Jiang W, et al. Flexible Pillared Graphene-Paper Electrodes for High-Performance Electrochemical Supercapacitors. **Small**. 2012;8(3):452-9.
- [60] Shioyama H. Cleavage of graphite to graphene. **Journal of Materials Science Letters**. 2001;20(6):499-500.
- [61] Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**. 2010;4(8):4806-14.
- [62] Ribeiro H, Silva WM, Rodrigues M-TF, Neves JC, Paniago R, Fantini C, et al. Glass transition improvement in epoxy/graphene composites. **Journal of Materials Science**. 2013;48(22):7883-92.
- [63] Park S, An J, Potts JR, Velamakanni A, Murali S, Ruoff RS. Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. **Carbon**. 2011;49(9):3019-23.
- [64] Tan YB, Lee J-M. Graphene for supercapacitor applications. **Journal of Materials Chemistry A**. 2013;1(47):14814-43.
- [65] Quintana M, Vazquez E, Prato M. Organic Functionalization of Graphene in Dispersions. **Accounts of Chemical Research**. 2013;46(1):138-48.
- [66] Somani PR, Somani SP, Umeno M. Planer nano-graphenes from camphor by CVD. **Chemical Physics Letters**. 2006;430(1-3):56-9.
- [67] Conway BE. **Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications**. New York 1999.
- [68] Sharma P, Bhatti TS. A review on electrochemical double-layer capacitors. **Energy Conversion and Management**. 2010;51(12):2901-12.

- [69] Pandolfo AG, Hollenkamp AF. Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal of Power Sources**. 2006;157(1):11-27.
- [70] Garcia-Martinez J. **Nanotechnology for the Energy Challenge**. Weinheim 2010.
- [71] Conte M. Supercapacitors Technical Requirements for New Applications. **Fuel Cells**. 2010;10(5):806-18.
- [72] Béguin F, Frackowiak E. **Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems**. Boca Raton 2010.
- [73] Barsukov IV, Johnson CS, Doninger JE, Barsukov VZ. **New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells**. Dordrecht 2006.
- [74] Larminie J, Lowry J. **Electric Vehicle Technology Explained**. West Sussex 2003.
- [75] Soldano C, Mahmood A, Dujardin E. Production, properties and potential of graphene. **Carbon**. 2010;48(8):2127-50.
- [76] Ferreira HS, Rangel MC. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**. 2009;32(7):1860-70.
- [77] Zarbin AJG. Química de (nano)materiais. **Química Nova**. 2007;30(6):1469-79.
- [78] Sun M, Wang G, Li X, Li C. Irradiation preparation of reduced graphene oxide/carbon nanotube composites for high-performance supercapacitors. **Journal of Power Sources**. 2014;245(0):436-44.
- [79] Huang Z-D, Zhang B, Oh S-W, Zheng Q-B, Lin X-Y, Yousefi N, et al. Self-assembled reduced graphene oxide/carbon nanotube thin films as electrodes for supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry**. 2012;22(8):3591-9.
- [80] Frackowiak E. Carbon materials for supercapacitor application. **Physical Chemistry Chemical Physical**. 2007;9(15):1774-85.
- [81] Largeot C, Portet C, Chmiola J, Taberna P-L, Gogotsi Y, Simon P. Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor. **Journal of the American Chemical Society**. 2008;130(9):2730-1.
- [82] Lu X, Dou H, Gao B, Yuan C, Yang S, Hao L, et al. A flexible graphene/multiwalled carbon nanotube film as a high performance electrode material for supercapacitors. **Electrochimica Acta**. 2011;56(14):5115-21.

- [83] Huang Z-D, Liang R, Zhang B, He Y-B, Kim J-K. Evolution of flexible 3D graphene oxide/carbon nanotube/polyaniline composite papers and their supercapacitive performance. **Composites Science and Technology**. 2013;88(0):126-33.
- [84] Cheng Q, Tang J, Shinya N, Qin L-C. Polyaniline modified graphene and carbon nanotube composite electrode for asymmetric supercapacitors of high energy density. **Journal of Power Sources**. 2013;241(0):423-8.
- [85] Jha N, Ramesh P, Bekyarova E, Itkis ME, Haddon RC. High Energy Density Supercapacitor Based on a Hybrid Carbon Nanotube–Reduced Graphite Oxide Architecture. **Advanced Energy Materials**. 2012;2(4):438-44.
- [86] Li M, Ding J, Xue J. Mesoporous carbon decorated graphene as an efficient electrode material for supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**. 2013;1(25):7469-76.
- [87] Yang S, Feng X, Wang L, Tang K, Maier J, Müllen K. Graphene-Based Nanosheets with a Sandwich Structure. **Angewandte Chemie International Edition**. 2010;49(28):4795-9.
- [88] Yin S, Zhang Y, Kong J, Zou C, Li CM, Lu X, et al. Assembly of Graphene Sheets into Hierarchical Structures for High-Performance Energy Storage. **ACS Nano**. 2011;5(5):3831-8.
- [89] Stoller MD, Park S, Zhu Y, An J, Ruoff RS. Graphene-Based Ultracapacitors. **Nano Letters**. 2008;8(10):3498-502.
- [90] Trigueiro JPC, Borges RS, Lavall RL, Calado HDR, Silva GG. Polymeric nanomaterials as electrolyte and electrodes in supercapacitors. **Nano Research**. 2009;2(9):733-9.
- [91] Feng J, Sun X, Wu C, Peng L, Lin C, Hu S, et al. Metallic Few-Layered VS₂ Ultrathin Nanosheets: High Two-Dimensional Conductivity for In-Plane Supercapacitors. **Journal of the American Chemical Society**. 2011;133(44):17832-8.
- [92] Peng L, Peng X, Liu B, Wu C, Xie Y, Yu G. Ultrathin Two-Dimensional MnO₂/Graphene Hybrid Nanostructures for High-Performance, Flexible Planar Supercapacitors. **Nano Letters**. 2013;13(5):2151-7.
- [93] Balducci A, Henderson WA, Mastragostino M, Passerini S, Simon P, Soavi F. Cycling stability of a hybrid activated carbon//poly(3-methylthiophene) supercapacitor with N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid as electrolyte. **Electrochimica Acta**. 2005;50(11):2233-7.

- [94] McFarlane DR, Sun J, Golding J, Meakin P, Forsyth M. High conductivity molten salts based on the imide ion. **Electrochimica Acta**. 2000;45(8-9):1271-8.
- [95] Handa N, Sugimoto T, Yamagata M, Kikuta M, Kono M, Ishikawa M. A neat ionic liquid electrolyte based on FSI anion for electric double layer capacitor. **Journal of Power Sources**. 2008;185(2):1585-8.
- [96] Wang Y, Zaghbi K, Guerfi A, Bazito FFC, Torresi RM, Dahn JR. Accelerating rate calorimetry studies of the reactions between ionic liquids and charged lithium ion battery electrode materials. **Electrochimica Acta**. 2007;52(22):6346-52.
- [97] Sugimoto T, Atsumi Y, Kikuta M, Ishiko E, Kono M, Ishikawa M. Ionic liquid electrolyte systems based on bis(fluorosulfonyl)imide for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**. 2009;189(1):802-5.
- [98] Zhang S, Lu X, Zhou Q, Li X, Zhang X, Li S. **Ionic Liquids: Physicochemical Properties**. Amsterdam 2009.
- [99] O'Mahony AM, Silvester DS, Aldous L, Hardacre C, Compton RG. Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids. **Journal of Chemical & Engineering Data**. 2008;53(12):2884-91.
- [100] Denshchikov KK, Izmaylova MY, Zhuk AZ, Vygodskii YS, Novikov VT, Gerasimov AF. 1-Methyl-3-butylimidazolium tetrafluoroborate with activated carbon for electrochemical double layer supercapacitors. **Electrochimica Acta**. 2010;55(25):7506-10.
- [101] Xu K, Ding MS, Richard Jow T. A better quantification of electrochemical stability limits for electrolytes in double layer capacitors. **Electrochimica Acta**. 2001;46(12):1823-7.
- [102] Baek B, Lee S, Jung C. Pyrrolidinium Cation-based Ionic Liquids with Different Functional Groups: Butyl, Butyronitrile, Pentenyl, and Methyl Butyrate. **International Journal of Electrochemical Science**. 2011;6:6220-34.
- [103] Ticianelli EA, Gonzales ER. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. São Paulo 2005.
- [104] Hagiwara R, Ito Y. Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions. **Journal of Fluorine Chemistry**. 2000;105(2):221-7.
- [105] Zhang Z, Yang L, Luo S, Tian M, Tachibana K, Kamijima K. Ionic liquids based on aliphatic tetraalkylammonium dications and TFSI anion as potential electrolytes. **Journal of Power Sources**. 2007;167(1):217-22.

- [106] Yang L, Zhang Z, Gao X, Zhang H, Mashita K. Asymmetric sulfonium-based molten salts with TFSI⁻ or PF₆⁻ anion as novel electrolytes. **Journal of Power Sources**. 2006;162(1):614-9.
- [107] Atkins PW. **Físico-química**. Rio de Janeiro 1999.
- [108] Green MD, Schreiner C, Long TE. Thermal, Rheological, and Ion-Transport Properties of Phosphonium-Based Ionic Liquids. **The Journal of Physical Chemistry A**. 2011;115(47):13829-35.
- [109] Ahmad Z, Isa MIN. Ionics conduction via correlated barrier hopping mechanism in CMC-SA solid biopolymer electrolytes. **International Journal of Latest Research in Science and Technology**. 2012;1(2):70-5.
- [110] Tang J, Sun W, Tang H, Radosz M, Shen Y. Enhanced CO₂ Absorption of Poly(ionic liquid)s. **Macromolecules**. 2005;38(6):2037-9.
- [111] Gaspar H, Pereira C, Rebelo SLH, Pereira MFR, Figueiredo JL, Freire C. Understanding the silylation reaction of multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**. 2011;49(11):3441-53.
- [112] Murugesan S, Myers K, Subramanian V. Amino-functionalized and acid treated multi-walled carbon nanotubes as supports for electrochemical oxidation of formic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**. 2011;103(3-4):266-74.
- [113] Lee J, Kim M, Hong CK, Shim SE. Measurement of the dispersion stability of pristine and surface-modified multiwalled carbon nanotubes in various nonpolar and polar solvents. **Measurement Science and Technology**. 2007;18(12):3707.
- [114] Kharissova OV, Kharisov BI, de Casas Ortiz EG. Dispersion of carbon nanotubes in water and non-aqueous solvents. **RSC Advances**. 2013;3(47):24812-52.
- [115] Paredes JI, Villar-Rodil S, Solís-Fernández P, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Graphene Nanosheets Derived from Graphite Oxide. **Langmuir**. 2009;25(10):5957-68.
- [116] Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**. 2007;45(7):1558-65.
- [117] Kim UJ, Furtado CA, Liu X, Chen G, Eklund PC. Raman and IR Spectroscopy of Chemically Processed Single-Walled Carbon Nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**. 2005;127(44):15437-45.

- [118] Cote LJ, Cruz-Silva R, Huang J. Flash Reduction and Patterning of Graphite Oxide and Its Polymer Composite. **Journal of the American Chemical Society**. 2009;131(31):11027-32.
- [119] Guo H-L, Wang X-F, Qian Q-Y, Wang F-B, Xia X-H. A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets. **ACS Nano**. 2009;3(9):2653-9.
- [120] Zhang D, Yan T, Shi L, Peng Z, Wen X, Zhang J. Enhanced capacitive deionization performance of graphene/carbon nanotube composites. **Journal of Materials Chemistry**. 2012;22(29):14696-704.
- [121] Jia B, Zou L. Graphene nanosheets reduced by a multi-step process as high-performance electrode material for capacitive deionisation. **Carbon**. 2012;50(6):2315-21.
- [122] Liu W, Yan X, Lang J, Chen J, Xue Q. Influences of the thickness of self-assembled graphene multilayer films on the supercapacitive performance. **Electrochimica Acta**. 2012;60(0):41-9.
- [123] Chen C, Yang Q-H, Yang Y, Lv W, Wen Y, Hou P-X, et al. Self-Assembled Free-Standing Graphite Oxide Membrane. **Advanced Materials**. 2009;21(29):3007-11.
- [124] McAllister MJ, Li J-L, Adamson DH, Schniepp HC, Abdala AA, Liu J, et al. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. **Chemistry of Materials**. 2007;19(18):4396-404.
- [125] Wang H, Liu Z, Chen X, Han P, Dong S, Cui G. Exfoliated graphite nanosheets/carbon nanotubes hybrid materials for superior performance supercapacitors. **Journal of Solid State Electrochemistry**. 2011;15(6):1179-84.
- [126] Subrahmanyam KS, Vivekchand SRC, Govindaraj A, Rao CNR. A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization. **Journal of Materials Chemistry**. 2008;18(13):1517-23.
- [127] Park S, An J, Jung I, Piner RD, An SJ, Li X, et al. Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents. **Nano Letters**. 2009;9(4):1593-7.
- [128] Cote LJ, Kim F, Huang J. Langmuir - Blodgett Assembly of Graphite Oxide Single Layers. **Journal of the American Chemical Society**. 2008;131(3):1043-9.
- [129] Niu J, Pell WG, Conway BE. Requirements for performance characterization of C double-layer supercapacitors: Applications to a high specific-area C-cloth material. **Journal of Power Sources**. 2006;156(2):725-40.

- [130] Frackowiak E, Béguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. **Carbon**. 2001;39(6):937-50.
- [131] Borges RS, Ribeiro H, Lavall RL, Silva GG. Temperature stable supercapacitors based on ionic liquid and mixed functionalized carbon nanomaterials. **Journal of Solid State Electrochemistry**. 2012;16(11):3573-80.
- [132] Yang C-C, Hsu S-T, Chien W-C. All solid-state electric double-layer capacitors based on alkaline polyvinyl alcohol polymer electrolytes. **Journal of Power Sources**. 2005;152(0):303-10.
- [133] Balducci A, Dugas R, Taberna PL, Simon P, Plée D, Mastragostino M, et al. High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte. **Journal of Power Sources**. 2007;165(2):922-7.
- [134] Stoller MD, Ruoff RS. Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. **Energy & Environmental Science**. 2010;3(9):1294-301.
- [135] Chen Y, Zhang XO, Zhang DC, Yu P, Ma YW. High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes. **Carbon**. 2011;49(2):573-80.
- [136] Xu B, Wu F, Chen R, Cao G, Chen S, Wang G, et al. Room temperature molten salt as electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors. **Journal of Power Sources**. 2006;158(1):773-8.
- [137] Yuan C, Gao B, Su L, Zhang X. Interface synthesis of mesoporous MnO₂ and its electrochemical capacitive behaviors. **Journal of Colloid and Interface Science**. 2008;322(2):545-50.
- [138] Sun D, Yan X, Lang J, Xue Q. High performance supercapacitor electrode based on graphene paper via flame-induced reduction of graphene oxide paper. **Journal of Power Sources**. 2013;222(0):52-8.
- [139] Lei Z, Christov N, Zhao XS. Intercalation of mesoporous carbon spheres between reduced graphene oxide sheets for preparing high-rate supercapacitor electrodes. **Energy & Environmental Science**. 2011;4(5):1866-73.
- [140] Portet C, Taberna PL, Simon P, Laberty-Robert C. Modification of Al current collector surface by sol-gel deposit for carbon-carbon supercapacitor applications. **Electrochimica Acta**. 2004;49(6):905-12.

- [141] Hsieh C-T, Hsu S-M, Lin J-Y, Teng H. Electrochemical Capacitors Based on Graphene Oxide Sheets Using Different Aqueous Electrolytes. **The Journal of Physical Chemistry C**. 2011;115(25):12367-74.
- [142] Cao L, Xu F, Liang YY, Li HL. Preparation of the Novel Nanocomposite $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Ultra-Stable YZeolite}$ and Its Application as a Supercapacitor with High Energy Density. **Advanced Materials**. 2004;16(20):1853-7.
- [143] Jeong H-K, Jin M, Ra EJ, Sheem KY, Han GH, Arepalli S, et al. Enhanced Electric Double Layer Capacitance of Graphite Oxide Intercalated by Poly(sodium 4-styrenesulfonate) with High Cycle Stability. **ACS Nano**. 2010;4(2):1162-6.
- [144] Sato T, Masuda G, Takagi K. Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications. **Electrochimica Acta**. 2004;49(21):3603-11.
- [145] Rodrigues M-TF, Ajayan PM, Silva GG. Fast Vortex-Assisted Self-Assembly of Carbon Nanoparticles on an Air-Water Interface. **The Journal of Physical Chemistry B**. 2013;117(21):6524-33.
- [146] Zhu Y, Stoller MD, Cai W, Velamakanni A, Piner RD, Chen D, et al. Exfoliation of Graphite Oxide in Propylene Carbonate and Thermal Reduction of the Resulting Graphene Oxide Platelets. **ACS Nano**. 2010;4(2):1227-33.
- [147] Lu W, Qu L, Henry K, Dai L. High performance electrochemical capacitors from aligned carbon nanotube electrodes and ionic liquid electrolytes. **Journal of Power Sources**. 2009;189(2):1270-7.

ANEXO

Produção Científica

1. Artigos publicados em periódicos

Trigueiro, J. P. C.; Lavall, R. L.; Silva, G. G. Supercapacitors based on modified graphene electrodes with poly(ionic liquid). **Journal of Power Sources**. 2014, 256, 264-273.

Trigueiro, J. P. C.; Silva, G. G.; Pereira, F. V.; Lavall, R. L. Layer-by-layer assembled films of multi-walled carbon nanotubes with chitosan and cellulose nanocrystals. **Journal of Colloid and Interface Science**. 2014, 432, 214-220.

2. Artigos submetidos e em fase final de redação

Trigueiro, J. P. C.; Lavall, R. L.; Silva, G. G. Hierarchical Nanocomposites of Graphene Nanosheets/Multiwalled Carbon Nanotubes as Electrodes for In-plane Supercapacitors. **Journal of Power Sources (submitted) 2015**.

Lopes, M. C.; Trigueiro, J. P. C.; Castro, V. G.; Lavall, R. L.; Silva, G. G. Nanocompósitos de poliuretano termorrígido com nanotubos de carbono de paredes múltiplas: otimização do processo de dispersão dos nanotubos e sua influência nas propriedades finais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia (submetido) 2015**.

Ortega, P. F. R.; Trigueiro, J. P. C.; Silva, G. G.; Lavall, R. L. A novel gel nanocomposite polymer electrolyte based on silica, PVDF and imidazolium ionic liquid for supercapacitors applications.

3. Trabalhos apresentados em congressos

Rodrigues, M. T. F.; Trigueiro, João Paulo C.; Lavall, R. L.; Silva, G. G. Nanocompósitos híbridos de negro de fumo/nanotubos de carbono de paredes múltiplas para aplicação em supercapacitores eletroquímicos. **5º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono**, 2014, Belo Horizonte, Brasil.

Rodrigues, Cíntia S.; Ortega, P. F. R.; Trigueiro, João Paulo C.; Matos, H. M.; Silva, G. G.; Lavall, R. L. Estudo eletroquímico de novos eletrólitos poliméricos géis flexíveis formados por poli(fluoreto de vinilideno) e o líquido iônico 1-etil-3-metil-imidazólio bis(fluorosulfonyl)imida. **XXVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química**, 2014, Poços de Caldas, Brasil.

Ortega, P. F. R.; Trigueiro, João Paulo C.; Silva, G. G.; Lavall, R. L. A novel polymer electrolyte based on PVDF and imidazolium ionic liquid for applications in supercapacitors. **XIII Brazilian MRS Meeting**, 2014, João Pessoa, Brasil.

Lopes, M. C.; Santos, M. C. G.; Damião, G. A. C.; Trigueiro, João Paulo C.; Castro, V. G.; Lavall, R. L.; Silva, G. G. Compósitos de poliuretano termorrígido com nanotubos de carbono de paredes múltiplas: avaliação da dispersão dos nanotubos e sua influência nas propriedades mecânicas e elétricas da matriz. **XIV Latin American Symposium on Polymers**, 2014, Porto de galinhas, Brasil.

Alexandre, S. A.; Trigueiro, João Paulo C.; Pereira, F. V.; Lavall, R. L. Avaliação da capacidade de dispersão de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em solução de quitosana: efeito da concentração dos nanotubos. **XIV Latin American Symposium on Polymers**, 2014, Porto de galinhas, Brasil.

Trigueiro, João Paulo C.; Lavall, R. L.; Silva, G. G. Supercapacitors based on graphene/carbon nanotube composite electrodes and ionic liquid electrolytes. **XII Brazilian MRS Meeting**, 2013, Campos do Jordão, Brasil.

Trigueiro, João Paulo C.; Lavall, R. L.; Silva, G. G. Supercapacitors based poly(ionic liquid)-modified graphene electrodes. **Graphene Brazil 2013**, 2013, Búzios, Brasil.

Trigueiro, João Paulo C.; Freire, M. A.; Lavall, R. L.; Silva, G. G. Preparation and characterization of electrodes based on carbon nanomaterials modified with poly(ionic liquid) for application in supercapacitors. **XI Brazilian MRS Meeting**, 2012, Florianópolis, Brasil.

Trigueiro, João Paulo C.; Freire, M. A.; Lavall, R. L.; Silva, G. G. Eletrodos baseados em nanomateriais de carbono para aplicação em supercapacitores. **4º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono**, 2012, Goiânia, Brasil.