

**Universidade Federal de Minas Gerais  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Química**

**Sandra Aparecida Alexandre**

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS DE ELETRODOS E  
ELETRÓLITOS PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES  
FLEXÍVEIS**

Belo Horizonte-MG  
2019

**Sandra Aparecida Alexandre**

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS DE ELETRODOS E  
ELETRÓLITOS PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES  
FLEXÍVEIS**

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.

Ficha Catalográfica

A381p Alexandre, Sandra Aparecida  
2019 Preparo e caracterização de materiais de eletrodos  
T e eletrólitos para aplicação em supercapacitores  
flexíveis [manuscrito] / Sandra Aparecida Alexandre.  
2019.

[xi], 101 f. : il.

Orientador: Rodrigo Lassarote Lavall.

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

Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses 2. Capacitores - Teses 3.  
Eletrólitos - Teses 4. Eletrodos - Teses 5. Nanotubos de  
carbono - Teses 6. Óxidos - Teses 7. Compostos de  
carbono - Teses 8. Nanotecnologia - Teses I. Lavall,  
Rodrigo Lassarote, Orientador II. Título.

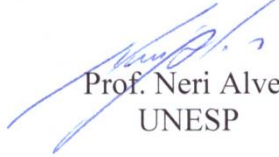
CDU 043

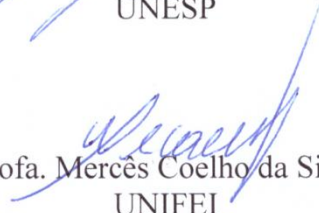
**"Preparo e Caracterização de Materiais de Eletrodos e Eletrólitos para  
Aplicação em Supercapacitores Flexíveis"**

**Sandra Aparecida Alexandre**


Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

  
Prof. Rodrigo Lassarote Lavall - Orientador  
UFMG

  
Prof. Neri Alves  
UNESP

  
Profa. Mercês Coelho da Silva  
UNIFEI

  
Prof. Tulio Matencio  
UFMG

  
Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira  
UFMG

Belo Horizonte, 29 de março de 2019.

Este trabalho foi desenvolvido sob orientação do Profª Dr. Rodrigo Lassarote Lavall.

Ao meu marido Fagner, com todo amor!

Aos meus pais, Maria e João, e a minha irmã Sara.

A todos aqueles que, de alguma forma,  
ajudaram-me durante a elaboração desta tese.

Vocês, em inúmeros momentos, tornaram a minha caminhada mais suave.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade, pela bondade, pela força e por ter colocado inúmeras pessoas maravilhosas em meu caminho, as quais foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Ao professor Dr. Rodrigo Lassarote Lavall, meus sinceros agradecimentos pela orientação, dedicação, oportunidade, confiança, paciência e principalmente pela amizade.

Ao professor Dr. João Paulo C. Trigueiro, pela imensa ajuda, ensinamentos, apoio e principalmente pela amizade.

À Professora Dra. Glaura Goulart Silva pela cooperação durante a realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

Ao Pedro, pela convivência e parceria durante a pesquisa.

Ao pesquisador Dr. Ricardo Santamaría, pelo saberes e conhecimentos compartilhados com o nosso grupo.

Ao Felipe Medeiros pelas análises térmicas, pela amizade e conversas (muito divertidas), que amenizaram os momentos de frustrações.

À Neuma pelo companheirismo e amizade.

Ao Alan pela ajuda com as ciclagens galvanostáticas e pela amizade.

Ao professor Dr Luiz Carlos de Oliveira e sua aluna Izabela, pela ajuda com as análises de adsorção/dessorção de  $N_{2(g)}$ .

Aos companheiros de laboratórios (Lab 133, Lab 117, Lab 217 e Lab 261) pela convivência e por proporcionarem um ambiente de trabalho produtivo. Em especial, Luiza, Glenda, Garbas e Vinícius.

Aos técnicos do Centro de Microscopia da UFMG, em especial ao Breno, pelas imagens de MEV.

Aos funcionários do Depto. de Química, que contribuíram de alguma forma para que este trabalho fosse concluído. Em especial as funcionárias da secretaria, Lílian e Alessandra.

À minha família, em especial ao meu pai João, minha mãe Maria e minha irmã Sara, pelo amor, pelo apoio e incentivo.

Agradeço ainda a Cileide pela amizade e convivência nos últimos anos.

Ao meu marido, Fagner, pelo amor, compreensão, apoio e incentivo durante esta pesquisa. Depois que te conheci, o mundo ficou mais bonito. Nos momentos em que me senti desanimada, Deus e você me proporcionam forças para continuar.

*Não a nós, **Senhor**, nenhuma glória para nós, **mas** sim ao **Teu nome**, por teu amor e por tua fidelidade!*  
Salmo 115.



## RESUMO

No presente trabalho foram preparados onze distintos supercapacitores (nas configurações simétrica e assimétrica) contendo diferentes materiais ativos de eletrodos e eletrólitos do tipo ionogel. O principal foco da pesquisa foi a construção de dispositivos flexíveis que fornecessem altas capacitância e densidades de energia (superiores a  $10 \text{ Wh.Kg}^{-1}$ ), sem comprometimento da ciclabilidade, isto é, que operassem por um grande número de ciclos. As escolhas dos ionogéis foram feitas de modo a possibilitar a construção de supercapacitores (SCs) flexíveis. Foram avaliados três diferentes ionogéis, os quais foram preparados a partir da adição de líquidos iônicos (LIs) a matrizes de poli (líquidos iônicos) -PLIs. Três matrizes de PLIs e três diferentes LIs foram selecionados por possuírem o mesmo ânion e cátions parecidos, a fim de melhorar a compatibilidade desses compostos. Os ionogéis de concentração de 50% (em massa) de LI foram escolhidos por fornecer boas condutividades iônicas e janelas de potencial (2,5V), sem comprometimento da estabilidade mecânica dos géis, permitindo com isso a construção de SCs na configuração tipo sanduíche (eletrodo | ionogel | eletrodo), sem a necessidade de uso de separadores. Para o preparo do ionogel 1 foi usado o PLI [EPIm][FSI] e o LI [EMIm][FSI]. Já para o ionogel tipo 2, usou-se o PIL [EPIm][TFSI] e o LI [EMIm][TFSI]. Por sua vez, no ionogel tipo3, foram empregados o PLI [A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Am][TFSI] e o LI [MPPy][TFSI]. O ionogel tipo 1 foi o que forneceu maiores valores de condutividade iônica. Os ionogéis 1 e 2 exibiram aspecto gelatinoso, proporcionando boa aderência aos materiais dos eletrodos e assim, possibilitando o preparo de SCs flexíveis. Em contrapartida, o ionogel 3, um filme de aspecto ceroso, promoveu o descolamento dos materiais do eletrodo dos coletores correntes, sendo portanto, inadequado para a construção de dispositivos flexíveis. Os materiais ativos dos eletrodos foram: (i) nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados (f-MWCNT), (ii) óxidos de grafeno reduzido (r-GO) e (ii) nanocompósitos (r-GO:f-MWCNT), sendo estes dois últimos sintetizados via redução com hidrazina. A composição dos nanocompósitos baseou-se em dados da literatura que indicava que nesta concentração, os CNT atuariam como espaçadores entre as folhas de r-GO, proporcionando uma maior área superficial para a formação da dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito. Os SCs foram preparados com esses eletrodos na configuração simétrica, isto é, ambos os eletrodos de mesmo material e também assimétrica com eletrodos distintos (um eletrodo de r-GO e outro de f-MWCNT). Os dados da caracterização eletroquímica mostraram que o supercapacitor assimétrico (r-GO | Ionogel 1 | f-MWCNT) apresentou o melhor desempenho eletroquímico fornecendo altos valores de capacitância, densidade de energia e de potência, com pouca variação desses parâmetros ao longo de 2000 ciclos de operação. Neste trabalho, destaca-se duas contribuições inéditas importantes ao estado da arte de supercapacitores: (i) desenvolvimento de eletrólitos géis do tipo PLI/LI (ionogéis tipo 1 e 2) de alta aderência aos materiais do eletrodo (contribuindo para diminuição da resistência de contato) e (ii) descrição completa do comportamento dos diferentes supercapacitores sólidos e flexíveis desenvolvidos com determinação simultânea da voltagem das células e dos potenciais de cada eletrodo.

**Palavras chaves:** Supercapacitores flexíveis, ionogéis, líquidos iônicos, poli(líquidos iônicos), nanotubos de carbono, óxidos de grafeno reduzido, nanocompósitos carbono/carbono.

## ABSTRACT

In the present work, eleven different supercapacitors (in the symmetric and asymmetric configurations) were prepared containing different active materials for the electrodes and ionogel type electrolytes. The main focus of the research was the construction of flexible devices that provide high capacitances and energy densities (greater than  $10 \text{ Wh Kg}^{-1}$ ), without compromising the cyclability. The ionogels choice was made in order to allow the construction of flexible supercapacitors (SCs). Three different ionogels were evaluated, which were prepared with the addition of ionic liquids (ILs) to poly (ionic liquids) matrices - PILs. Three matrices of PILs and three ILs were selected to have the same anion and similar cations in order to improve the compatibility between these compounds. The ionogels with 50wt% of IL were chosen once they provide good ionic conductivities and potential windows (2.5V), without compromising the mechanical stability of the gels, thus allowing the construction of SCs in the sandwich configuration (electrode|ionogel|electrode) without the need of separators. For the preparation of ionogel 1 the PIL [EPIIm] [FSI] and the IL [EMIm] [FSI] were used. For type 2 ionogel, the PIL [EPIIm] [TFSI] and the IL [EMIm] [TFSI] were employed. In the type 3 ionogel, the PIL [A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Am] [TFSI] and the IL [MPPy] [TFSI] were chosen. The type I ionogel provided the highest values of ionic conductivity. The ionogels 1 and 2 exhibited gelatinous appearance, providing good adhesion to the electrode materials and thus, making possible the preparation of flexible supercapacitors. In contrast, ionogel 3, a waxy-like film, promoted detachment of electrode materials from current collectors, and it is therefore unsuitable for the construction of flexible devices. The active materials of the electrodes were: (i) functionalized multi-walled carbon nanotubes (f-MWCNT), (ii) reduced graphene oxides (r-GO) and (iii) nanocomposites (r-GO: f-MWCNT). The composition of the nanocomposites was based on data from the literature that indicates that in this concentration the CNTs would act as spacers between the sheets of r-GO, providing a larger surface area for the formation of the electrical double layer in the electrode/electrolyte interface. The supercapacitors were prepared with these electrodes in the symmetrical configuration, ie both electrodes of the same material, and also in the asymmetric one with different electrodes (one electrode of r-GO and another electrode of f-MWCNT). The electrochemical characterization data showed that the asymmetric supercapacitor (r-GO|Ionogel 1|f-MWCNT) presented the best electrochemical performance providing high capacitance, energy and power densities, with little variation of these parameters over 2000 operating cycles. In this work, two important new contributions to the state of the art of supercapacitors are highlighted: (i) the development of gel electrolytes of type PIL/IL (ionogels types 1 and 2) with high adhesion to the electrode materials (decreasing the contact resistances) and (ii) complete description of the behavior of the different solid and flexible supercapacitors with simultaneous determination of the voltage of the cells and the potentials of each electrode.

**Keywords:** Flexible supercapacitors, ionogels, ionic liquids, poly (ionic liquids), carbon nanotubes, reduced graphene oxides, carbon /carbon nanocomposites.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (a) Representação de um capacitor convencional de placas paralelas e (b) representação das linhas do campo elétrico ( $\vec{E}$ ) de um capacitor de placas paralelas carregado. Adaptado de [14].....	3
Figura 2: Esquema representativo de classificação inicial de supercapacitores.....	4
Figura 3: Classificação para SCs considerando o mecanismo de armazenamento e o material ativo em cada um dos eletrodos [3].....	5
Figura 4: Representação esquemática da formação das duplas camadas elétricas num supercapacitor (EDLC) carregado. Em destaque a interface eletrodo positivo/ eletrólito.(Fig. Adaptada[17]).....	6
Figura 5: Modelos de dupla camada elétrica para o eletrodo positivo de um SC carregado: (a) Helmholtz, (b) Gouy-Chapman, (c) Stern e (d) Grahame ( Figura Adaptada[20]). .....	6
Figura 6: Gráfico de Ragone para densidade de energia e densidade de potencia para dispositivos eletroquímicos. Adaptado de CAIA et al. (2010)[23]. .....	10
Figura 7: Exemplos dos principais cátions usados para fabricar LIs ( esquerda para direita): imidazólio, pirrolidíneo, piridíneo , piperidíneo, trietilamônio e trietil sulfônio. Figura adaptada[48]. .....	12
Figura 8: Principais ânions presentes em LIs (esquerda para direita): cloreto, brometo, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, hexafluoroarsenato, diacnamida, trifluorometanosulfonato, bis ( trifluorometanosulfonil) imida (TFSI), Bis (fluorometanosulfonil)imida (FSI).].....	12
Figura 9: Representação esquemática de poli(líquidos iônicos)(a) polications, (b) poliânions, (c) e (d) copolímeros aleatórios. Adaptação de [59]. .....	13
Figura 10: Representações de polications com seus respectivos contra-íons usados na obtenção de poli(líquidos iônicos)(PLI). Adaptação de [59].....	13
Figura 11: Representações de poliânions com seus respectivos contra-íons usados na obtenção de poli(líquidos iônicos)(PLI). Adaptação de [59]......	14
Figura 12: Diagrama representativo dos supercapacitores preparados. ....	18
Figura 13: Estruturas moleculares representativas dos poli (líquidos iônicos) –PLI .....	19
Figura 14: Estruturas moleculares representativas dos líquidos iônicos –LI .....	19
Figura 15: (a) Esquema representativo da reação de polimerização do [VPIIm][Br].Adaptado [75] e (b) o polímero [EPIIm][Br] obtido pela reação de polimerização do precursor. ....	20
Figura 16: Esquema representativo da troca aniônica dos íons Br- pelos ânions FSI- ou TFSI no poli(líquido) iônico [EPIIm][Br] .....	21
Figura 17: (a) Esquema representativo da troca aniônica do íon [Cl <sup>-</sup> ] pelo ânion [TFSI <sup>-</sup> ] no poli( cloreto de dialil dimetilamônio) e (b) Poli(líquido iônico) [A <sub>2</sub> M <sub>2</sub> Am][TFSI] obtido após troca aniônica. ....	22
Figura 18: Representação esquemática do preparo de eletrodos via <i>casting</i> . .....	24
Figura 19: (a) Dispersões contendo ( da esquerda para a direita): f-MWCNT em H <sub>2</sub> O(l), r-GO em DMF (l) e nanocompósito r-GO:f-MWCNT em DMF (l) e (b) eletrodos de f-MWCNT depositados em folha de aço após secagem em estufa vácuo (70°C/3h). .....	24
Figura 20: Esquema da preparação de um supercapacitor flexível .....	25

Figura 21: Montagem de um capacitor flexível de placas retangulares: (a) capacitores planos separados (180°), (b) capacitores contendo ionogel 1 flexionado (60°) e (c) capacitor com ionogel 1 flexionado (30°) .....	26
Figura 22: Supercapacitores flexionados em diferentes ângulos de curvatura: (a) 180°, (b) 60° e (c) 30°. .....	26
Figura 23: Representação esquemática dos experimentos de ciclagem galvanostática de carga-descarga. ....	29
Figura 24: Curvas TG e DTG obtidas por análise termogravimétrica: (a) f-MWCNT, (b) GO, (c) r-GO e (d) nanocompósito r-GO: f-MWCNT. ....	30
Figura 25: Imagens por MEV dos f-MWCNT: (a) escala de 1,0 µm e (b) 300 nm. ....	32
Figura 26: Imagens por MEV do óxido de grafeno (GO): (a) escala de 10,0 µm e (b) 2,0 µm. ....	32
Figura 27: Imagens por MEV do óxido de grafeno reduzido (r-GO) na escala 2,0 µm. ....	32
Figura 28: Imagens por MEV do nanocompósito r-GO: MWCNT: (a) escala de 2,0 µm e (b) 300 nm. ....	33
Figura 29: Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2(g)</sub> para os materiais de eletrodos : (a) f-MWCNT, (b) r-GO e (c) nanocompósito r-GO:f-MWCNT. ....	34
Figura 30: Curvas de distribuição de tamanho de poros (BJH) para os materiais dos eletrodos: (a) f-MWCNT, (b) r-GO e (c) nanocompósito r-GO:f-MWCNT. ....	34
Figura 31: Filmes dos PLIs formados: (a) [EPIm][FSI], (b) [EPIm][TFSI] e (c) [A <sub>2</sub> M <sub>2</sub> Am][TFSI]. ....	36
Figura 32: Espectros de RMN de <sup>1</sup> H para: o precursor [VPIIm][Br] antes da polimerização (inferior) e o poli-líquido iônico [VPIIm][Br] obtido após a reação de polimerização (superior). ....	36
Figura 33: Espectros ATR-FTIR para o LI (a) e PLI's (b-d) contendo cátion imidazólio (Im <sup>+</sup> ) e estruturas moleculares correspondentes: (a) [VPIIm][Br], (b) [EPIm][Br], (c) [EPIm][FSI] e (d) [EPIm][TFSI]. ....	37
Figura 34: Espectros ATR-FTIR ampliados entre 1600 e 650 cm <sup>-1</sup> , para os PLIs: (a) [EPIm][FSI] e (b) [EPIm][TFSI]. ....	37
Figura 35: Espectros de ATR-FTIR (à direita): (a) polímero comercial [A <sub>2</sub> M <sub>2</sub> Am][Cl] e (b) PIL [A <sub>2</sub> M <sub>2</sub> Am][TFSI] obtido após troca aniônica. Espectro do PIL [A <sub>2</sub> M <sub>2</sub> Am][TFSI] (à esquerda) ampliado. ....	38
Figura 36: Soluções poliméricas (esquerda) com 50% (m/m) de LI em acetona, e os respectivos ionogéis secos (direita): (a) [EMIm][FSI]-PLI em [EPIm][FSI]-LI, (b) [EMIm][TFSI]-PLI em [EPIm][TFSI]-LI e (c) [MPPy][TFSI]-PLI em [A <sub>2</sub> M <sub>2</sub> Am][TFSI]-LI (ver Tabela 2, Materiais e Métodos). ....	40
Figura 37: Diagramas de impedância para os eletrólitos géis (a), (b) e (c) com diferentes conc. de LI a 25°C. ....	40
Figura 38: Voltamogramas de varredura linear para os três eletrólitos preparados com diferentes concentrações de LI: (a) tipo 1, (b) tipo 2 e (c) tipo 3. ....	43
Figura 39: Estruturas moleculares dos poli ( líquidos iônicos) –PLI e líquidos iônicos –LI, usados no preparo dos ionogéis deste trabalho. ....	49

Figura 40: (a) Diagrama de Nyquist para os SCs simétricos os planos (180°) SC1, SC2 e SC3 com eletrodos de f-MWCNT e ionogéis 1, 2 e 3, respectivamente. (b) Diagrama ampliado na região de alta frequência.....	51
Figura 41: (a) Diagrama de Nyquist para os capacitores simétricos (180°) SC4, SC5 e SC6 com eletrodos de r-GO e ionogéis 1, 2 e 3, respectivamente. (b) Diagrama ampliado na região de alta frequência.....	51
Figura 42: (a) Diagrama de Nyquist para os SCs simétricos (180°) SC7, SC8 e SC9 com eletrodos de r-GO:f-MWCNT e ionogéis 1, 2 e 3, respectivamente. (b) Diagrama ampliado na região de alta frequência. ....	51
Figura 43: (a) Diagrama de Nyquist para o capacitor assimétrico plano (180°) (SC10) com eletrodos de r-GO e de f-MWCNT e ionogéis 1, 2 e 3. (b) Diagrama ampliado na região de alta frequência.....	52
Figura 44: Representação esquemática do circuito equivalente $R_1(C_1[R_2W])C_2$ . ....	52
Figura 45: Voltamogramas em diferentes janelas eletroquímicas (0- 1,5 V; 0- 2,0 V; 0- 2,5 V e 0-3,0 V) para os SCs simétricos planos (180°) preparados com eletrodos de f-MWCNT: (a) SC1, (b) SC2 e (c) SC3.....	54
Figura 46: Voltamogramas em diferentes janelas eletroquímicas (0- 1,5 V; 0- 2,0 V; 0- 2,5 V e 0-3,0 V) para os SCs simétricos planos (180°) preparados com eletrodos de r-GO: (a) SC4, (b) SC5 e (c) SC6...55	55
Figura 47: Voltamogramas nas janelas eletroquímicas de 0- 1,5 V; 0- 2,0 V; 0- 2,5 V e 0-3,0 V para os SCs simétricos planos (180°) com eletrodos compósitos de r-GO: f-MWCNT: (a) SC7, (b) SC8 e (c) SC9.....	55
Figura 48: Voltamogramas em diferentes janelas eletroquímicas (0- 1,5 V; 0- 2,0 V; 0- 2,5 V e 0-3,0 V) para o SCs assimétrico plano (180°) preparado com eletrodos de r-GO e de f-MWCNT: (a) SC10.....	55
Figura 49: Curvas de carga/descarga gavanostática para um SC ideal (Adaptado de Roldán et. al., 2015 [3]).....	58
Figura 50: (a) Curvas de carga-descarga em dois eletrodos (20° ciclo), (b) $C_{esp, capacitor}$ e dens. de energia e (c) dens. de potência e eficiência coulômbica para o capacitor SC1 em função da densidade de corrente .....	60
Figura 51: (a) Curvas de carga-descarga em dois eletrodos (20° ciclo), (b) $C_{esp, capacitor}$ e dens. de energia e (c) dens. de potência e eficiência coulômbica para o capacitores SC2 em função da densidade de corrente.....	60
Figura 52: (a) Curvas de carga-descarga em dois eletrodos (20° ciclo), (b) $C_{esp, capacitor}$ e dens. de energia e (c) dens. de potência e eficiência coulômbica para o capacitor SC3 em função da densidade de corrente. ....	60
Figura 53: a) Curvas de carga-descarga em 2 eletrodos (20° ciclo), (b) $C_{esp, capacitor}$ e dens. de energia e (c) dens. de potência e eficiência coulômbica para o capacitor SC4 em função da densidade de corrente.....	60
Figura 54: a) Curvas de carga-descarga em 2 eletrodos (20° ciclo), (b) $C_{esp, capacitor}$ e dens. de energia e (c) dens. de potência e eficiência coulômbica para o capacitor SC5 em função da densidade de corrente.....	61

Figura 55: (a) Curvas de carga-descarga em 2 eletrodos (20° ciclo), (b) $C_{\text{esp, capacitor}}$ e dens. de energia e (c) dens. de potência e eficiência coulômbica para o capacitor SC6 em função da densidade de corrente.....	61
Figura 56: (a) Curvas de carga-descarga em 2 eletrodos (20° ciclo), (b) $C_{\text{esp, capacitor}}$ e dens. de energia e (c) dens. de potência e eficiência coulômbica para o capacitor SC7 em função da densidade de corrente .....	61
Figura 57: (a) Curvas de carga-descarga em 2 eletrodos (20° ciclo), (b) $C_{\text{esp, capacitor}}$ e dens. de energia e (c) dens. de potência e eficiência coulômbica para os capacitor SC8 em função da densidade de corrente.....	61
Figura 58: (a) Curvas de carga-descarga em 2 eletrodos (20° ciclo), (b) $C_{\text{esp, capacitor}}$ e dens. de energia e (c) dens. de potência e eficiência coulômbica para o capacitor SC9 em função da densidade de corrente. ....	62
Figura 59: (a) Curvas de carga-descarga em 2 eletrodos (20° ciclo), (b) $C_{\text{esp, capacitor}}$ e dens. de energia e (c) dens. de potência e eficiência coulômbica para o SC assimétricos SC10 em função da densidade de corrente.....	62
Figura 60: (a) Curvas de carga-descarga em 2 eletrodos (20° ciclo), (b) $C_{\text{esp, capacitor}}$ e dens. de energia e (c) dens. de potência e eficiência coulômbica para o SC assimétricos SC11 em função da densidade de corrente.....	62
Figura 61: Curvas de carga/descarga gavanostática em 2/3 eletrodos (20° ciclo) a $0,5 \text{ A g}^{-1}$ para os SCs preparados com eletrodos de f-MWCNT: (a) SC1, (b) SC2 e (c) SC3. ....	69
Figura 62: Curvas de carga/descarga gavanostática em 2/3 eletrodos (20° ciclo) a $0,5 \text{ A g}^{-1}$ para os SCs preparados com eletrodos de r-GO: (a) SC4, (b) SC5 e (c) SC6.....	70
Figura 63: Curvas de carga/descarga gavanostática em 2/3 eletrodos (20° ciclo) a $0,5 \text{ A g}^{-1}$ para os SCs preparados com eletrodos compósitos de r-GO:f-MWCNT: (a) SC7, (b) SC8 e (c) SC9.....	70
Figura 64: Curvas de carga/descarga gavanostática em 2/3 eletrodos (20° ciclo) a $0,5 \text{ A g}^{-1}$ para os SCs assimétricos preparados com eletrodos de r-GO e de f-MWCNT: (a) SC10 e SC11. ....	70
Figura 65: Esquema representativo as reações de degradação entre r-GO e LI [EMIm][TFSI]. Adapt. [154].....	73
Figura 66: Conjunto eletrodos contendo eletrólito tipo 3 (SC3) depositados sobre folhas de aço após período de armazenagem de 31 dias.....	75
Figura 67: (a) curvas de carga/descarga ( $0,5 \text{ A.g}^{-1}$ e janela de 2,5 V), (b) retenções de caapcitanca, energia e potencia e (c) eficiências coulômbica e energética, em função do número de ciclos para SC1. ....	76
Figura 68: (a) curvas de carga/descarga ( $0,5 \text{ Ag}^{-1}$ e janela de 2,5V), (b) retenções de capacitância, energia e potencia e (c) eficiências coulômbica e energética, em função do número de ciclos para SC4. ....	76
Figura 69: (a) curvas de carga/descarga ( $0,5 \text{ Ag}^{-1}$ e janela de 2,5V), (b) retenções de capacitância, energia e potencia e (c) eficiências coulômbica e energética, em função do número de ciclos para SC7. ....	76
Figura 70: (a) curvas de carga/descarga ( $0,5 \text{ Ag}^{-1}$ e janela de 2,5V), (b) retenções de caapcitanca, energia e potencia e (c) eficiências coulômbica e energética, em função do número de ciclos para SC10. ....	77

Figura 71: Diagrama de Nyquist para os dispositivos flexionados em diferentes ângulos: (a) SC1 e (b) SC10.....	82
Figura 72: Voltamogramas cíclicos a $50 \text{ mVs}^{-1}$ , obtidos para SC1 e SC10 nos ângulos de 180, 60 e 30°. .....	83
Figura 73: Gráficos de carga e descarga ( $0,5 \text{ Ag}^{-1}$ ) para SC1 flexionado em (a) 180°, (b) 60° e (c) 30° .	84
Figura 74: Gráficos de carga e descarga ( $0,5 \text{ Ag}^{-1}$ ) para SC10 flexionado em (a) 180°, (b) 60° e (c) 30°	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes e materiais utilizados para o preparo dos supercapacitores.....	17
Tabela 2: Eletrólitos géis preparados pela mistura de diferentes PLI e LI.....	18
Tabela 3: Perdas de massas obtidas por análise termogravimétrica para os materiais carbonos (f-MWCNT, GO, r-GO e r-GO:f-MWCNT).....	31
Tabela 4: Condutividade para os ionogéis com diferentes concentrações de LI (% em massa), a 25°C. ...	41
Tabela 5: Potenciais ( anódicos e catódicos) e Janelas eletroquímicas calculados para os ionogéis (PLI:LI, 50% em massa) com diferentes concentrações de LI para a densidade de corrente 0,5 mA cm <sup>-2</sup> . .....	44
Tabela 6: Valores de capacitância específica dos eletrodos (C <sub>esp, ele</sub> ), obtidos por VC a 50 m .s <sup>-1</sup> , para os capacitores operando em diferentes janelas eletroquímicas.....	56
Tabela 7: Parâmetros eletroquímicos por C-D (0,5-4,0 A g <sup>-1</sup> ) para o 20° ciclo para os SCs na janela de 2,5 V.....	64
Tabela 8: Parâmetros eletroquímicos obtidos para os SCs por carga-descarga (0,5 A g <sup>-1</sup> e 2,5 V) - 20° ciclo.....	71
Tabela 9: Valores para capacitância, dens. de energia e de potencia, eficiência coulômbica e eficiência energética para os ciclos 1, 1000 e 2000 de carga e descarga (1,0 A g <sup>-1</sup> e 2,5 V), de SC1, SC4, SC7 e SC10 .....	77
Tabela 10: Parâmetros eletroquímicos calculados por ciclagem galvanostática a 0,5 A g <sup>-1</sup> e janela de 2,5 V (20° ciclo), para SC1 e SC10, em diferentes ângulo de curvatura. ....	85



## LISTA DE ABREVIÇÕES E SÍMBOLOS:

**C<sub>ad</sub>**: dupla camada elétrica

**CA**: carvão ativado

**d.d.p.**: diferença de potencial

**E<sup>+</sup>**: eletrodo positivo

**E<sup>-</sup>**: eletrodo negativo

**EIE**: sigla do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica)

**EDLC**: sigla do inglês para *electric double layer capacitor* (capacitor de dupla camada elétrica) ou supercapacitor

**ESR**: sigla do inglês *equivalent series resistance* (resistência em série equivalente)

**ε**: eficiência coulômbica

**f-MWCNT ou MWCNT-COOH**: nanotubos de paredes múltiplas com grupos oxigenados

**GO**: óxido de grafeno

**LI**: líquido iônico

**MEV**: microscopia eletrônica de varredura

**η**: eficiência energética

**PEO**: poli(óxido de etileno)

**PLI**: poli(líquido iônico)

**PVA**: álcool polivinílico (PVA)

**PVdF**: fluoreto de polivinilideno (PVdF)

**r-GO**: óxido de grafeno reduzido

**SCs**: supercapacitores

**SLV**: sigla do inglês *linear sweep voltametry* (voltametria de varredura linear)

**TGA**: análise termogravimétrica

**[A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>PPy][TFSI]**: poli(bis(trifluorometilsulfonil)imideto de *N*-alil-*N*-metil-pirolidínio)

**[BMPy][TFSI]**: bis(trifluorometilsulfonil)imideto de 1-butil-3-metil-imidazólio

**[EPIIm][FSI]**: poli(bis(fluorometilsulfonil)imideto de 1-etil-3-propil-imidazólio)

**[EPIIm][TFSI]**: poli(bis(trifluorometilsulfonil)imideto de 1-etil-3-propil-imidazólio)

**[EMIm][FSI]**: bis(fluorometilsulfonil)imideto de 1-etil-3-metil-imidazólio

**[EMIm][TFSI]**: bis(trifluorometilsulfonil)imideto de 1-etil-3-metil-imidazólio

**[HEMIm][TFSI]**: bis(trifluorometilsulfonil)imideto de 1,2 (hidroxietil)-3-metil-imidazólio

**[Li][FSI]**: bis(fluorometanosulfonil)imideto de lítio

**[Li][TFSI]**: bis(trifluorometanosulfonil)imideto de lítio

**[MPPy][TFSI]**: bis(trifluorometilsulfonil)imideto de 1-metil-3-propil-pirolidínio

**[M<sub>2</sub>PIIm][TFSI]**: bis(trifluorometilsulfonil)imideto de 1,2 (dimetil)-3-propil-imidazólio

**[MBIm][FSI]**: bis(fluorometanosulfonil)imideto de 1-metil-3-butil-imidazólio

## SUMÁRIO

<b>Resumo</b> .....	i
<b>Abstract</b> .....	ii
<b>Lista de Figuras</b> .....	iii
<b>Lista de Tabelas</b> .....	viii
<b>Abreviaturas</b> .....	ix
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. REVISAO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
2.1. Capacitores convencionais .....	3
2.2. Supercapacitores .....	3
2.3. Modelos de dupla camada elétrica.....	5
2.4. Parâmetros Eletroquímicos de Supercapacitores.....	8
2.5. Eletrodos para supercapacitores .....	10
2.6. Eletrólitos para supercapacitores .....	11
2.7. Condutividade iônica de eletrólitos líquidos e géis .....	14
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>17</b>
4.1 Reagentes.....	17
4.2 Obtenção dos supercapacitores.....	18
4.3 Síntese dos poli (líquidos iônicos)-PLI .....	18
4.4 Preparo das soluções poliméricas .....	22
4.5 Síntese do r-GO .....	22
4.6 Síntese do nanocompósito r-GO:f-MWCNT (8:2).....	23
4.7 Preparo dos eletrodos.....	23
4.8 Caracterização dos materiais carbonos: TGA, MEV e isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2(g)</sub> .....	26
4.9 Caracterização dos ionogéis: ATR-FTIR, RMN de 1H e SLV .....	27
4.10 Caracterização dos Supercapacitores: EIE, VC e Ciclagem Galvanostática.....	28
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>30</b>
5.1. Caracterizações dos materiais carbonosos: TGA, MEV e Isotermas de Adsorção .....	30
5.1.1 Análise termogravimétrica .....	30
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
5.1.3 Isotermas de adsorção e dessorção (BET) .....	33
5.2. Caracterizações Poli (líquidos iônicos) .....	36

5.2.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (1H- RMN).....	36
5.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR). ....	37
5.3. Caracterização dos eletrólitos géis ( ionogéis) .....	39
5.3.1. Medidas de Impedância Eletroquímica dos Eletrólitos Géis .....	40
5.3.2. Voltametria de varredura linear (SLV) para os eletrólitos géis .....	43
5.4. Caracterização dos SCs planos (180°).....	47
5.4.1. Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	50
5.4.2. Voltametria Cíclica (VC) .....	53
5.4.3. VC em Diferentes Janelas de Potencial Eletroquímico.....	54
5.4.4. Ciclagem galvanostática.....	57
5.4.5. Carga/descarga (2 eletrodos) em diferentes densidades de correntes (0,5-4,0 Ag <sup>-1</sup> ).....	59
5.4.6. Ciclagem galvanostática (2/3 eletrodos) na densidade de corrente de 0,5Ag <sup>-1</sup> .....	69
5.4.7. Ciclagem galvanostática (2000 ciclos, 0,5 Ag-1) .....	75
5.5. Capacitores Flexionados (180°, 60 E 30°) .....	82
5.5.1. Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	82
5.5.2. VC para os capacitores SC1 e SC10 flexionado a 180°, 60 e 30° .....	83
5.5.3. Ciclagem galvanostática de SC1 e SC10 em diferentes ângulos de curvatura. ....	84
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>87</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>90</b>
<b>8. ANEXOS.....</b>	<b>101</b>

### 1. INTRODUÇÃO

Os dispositivos capazes de armazenar energia estão cada vez mais presentes no dia a dia da sociedade moderna, principalmente devido ao crescimento no uso de dispositivos portáteis como os notebooks, celulares entre outros observados nas últimas décadas. Juntamente com esse aumento no uso, têm-se também a necessidade de eletroportáteis mais compactos, leves e flexíveis, como também o desenvolvimento de baterias e supercapacitores capazes de armazenar e disponibilizar energia de modo mais eficiente, possibilitando o transporte dos mesmos sem a interrupção no uso ou perda de informações.

As baterias e capacitores eletroquímicos (ou supercapacitores) armazenam a energia de modos distintos. Nas baterias a energia é disponibilizada por meio de processos faradaicos, isto é, que envolvem transferência de elétrons. Já num capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica (EDLC, sigla para *electric double-layer capacitor*) ideal, ela é armazenada por meio de formação de dupla camada elétrica, ou seja, processos capacitivos caracterizados pela adsorção reversível de íons em seus eletrodos, sob a ação de um campo elétrico.

Existem também os pseudocapacitores, nos quais os processos faradaicos reversíveis de oxirredução que ocorrem na superfície do eletrodo dão origem a pseudocapacitâncias que armazenam a energia em conjunto com a formação da dupla camada elétrica (processos capacitivos). Esses processos de oxirredução se assemelham aos de uma bateria recarregável e geralmente ocorrem devido à adição de óxidos metálicos ou polímeros condutores que são usados como eletrodos. Contudo, a bateria não apresenta relação linear da carga com a voltagem. Apesar dos ganhos na capacitância específica e na densidade de energia nos pseudocapacitores quando comparados ao EDLC, os processos faradaicos provocam a diminuição da densidade de potência e da ciclabilidade[1].

A vantagem no uso de supercapacitores (SCs) em comparação com as baterias como fonte de armazenamento de energia, é que eles fornecem uma densidade de potência superior ( $10 \text{ KW.kg}^{-1}$ ), e podem ser usados em situações onde a liberação de energia rápida é necessária. No entanto, a substituição de baterias por supercapacitores é limitada, uma vez que os supercapacitores ainda fornecem uma densidade de energia menor em comparação com as baterias ( $0,5\text{-}10 \text{ Wh Kg}^{-1}$ ) [2–4]. Assim, nos últimos anos tem crescido a associação de SCs e baterias em aparelhos eletrônicos, gerando o que se chama de dispositivos híbridos, os quais operam com diferentes mecanismos de armazenamento de energia em cada um dos eletrodos, visando proporcionar um maior desempenho em termos de energia e potência.

Um dos modos de aumentar a performance dos SCs é a seleção dos materiais usados no conjunto eletrodo/eletrólito, já que estes componentes influenciam drasticamente nos valores de capacitância, densidade de potência, densidade de energia e ciclabilidade [5].

Geralmente, é requerido para os eletrodos de SCS, materiais com elevadas condutividades elétricas, altas áreas superficiais específicas e estabilidades eletroquímicas [6]. Entre os materiais mais estudados para uso como eletrodos de SCs estão os nanotubos de carbono (CNTs) e o grafeno [4]. Os CNTs são considerados materiais carbonosos com mesoporosidade (“padrão”) para a formação de dupla camada, além de apresentarem alta condutividade eletrônica. Esses atributos são interessantes quando se utiliza eletrólitos com íons volumosos como no caso dos líquidos iônicos [4]. Já o grafeno, além das altas condutividades eletrônica e da morfologia mesoporosa, possui alta área superficial que é adequada para formação da dupla camada elétrica e conseqüentemente para o armazenamento de energia.

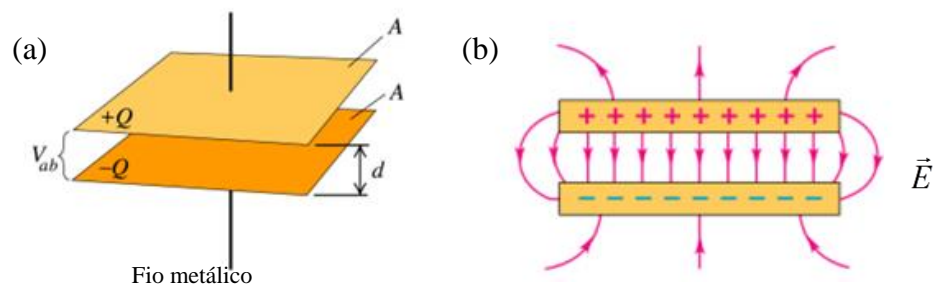
Já o eletrólito deve possuir, entre outras características, ampla janela eletroquímica e alta condutividade iônica. Os ionogéis, preparados através da adição de líquido iônico (LI) a uma matriz polimérica, são interessantes como eletrólitos para SCs por justamente apresentarem altas janelas de estabilidade eletroquímica (entre 2,0-4,0 V), quando comparados aos outros eletrólitos aquosos e orgânicos, além de altas condutividades iônicas ( $\sigma = 2,0-11,0 \text{ mS cm}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$ ) [7,8].

Dessa forma, este trabalho visou o desenvolvimento de supercapacitores flexíveis contendo diferentes eletrólitos poliméricos sólidos do tipo ionogéis (a base de líquido iônico) e eletrodos preparados com nanotubos de paredes múltiplas funcionalizados (f-MWCNT), óxido de grafeno reduzido (r-GO) e nanocompósito de r-GO:f-MWCNT. O preparo do nanocompósito visou a obtenção de maiores áreas superficiais, uma vez, que estudos relatam que o CNT pode atuar como espaçador das folhas grafíticas durante a redução química do óxido de grafeno. A proporção de 20% de CNT no nanocompósito foi a escolhida por ser uma das mais recomendada na literatura. Isso porque em concentrações superiores a 20%, têm-se a aglomeração dos nanotubos que seriam prejudiciais para a formação da dupla camada elétrica e conseqüentemente para o desempenho do supercapacitor [9,10].

## 2. REVISAO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Capacitores convencionais

Os capacitores convencionais consistem basicamente de dois condutores elétricos (eletrodos), separados por uma dada distância, podendo conter ou não um material isolante (dielétrico) entre eles. Ao ser ligado a uma fonte de tensão contínua (por exemplo, uma bateria), a tensão do capacitor irá aumentar de zero até se igualar a tensão da fonte, fazendo com que os eletrodos fiquem polarizados com cargas opostas. A separação das cargas estabelece uma diferença de potencial entre os eletrodos polarizados e possibilita o armazenamento de energia sob a forma de campo elétrico [11–13]. A representação de um capacitor convencional, cujos eletrodos são placas metálicas de área  $A$ , separados por uma distância  $d$ , polarizados com cargas elétricas contrárias, é mostrada a seguir na Figura 1:



**Figura 1: (a) Representação de um capacitor convencional de placas paralelas e (b) representação das linhas do campo elétrico ( $\vec{E}$ ) de um capacitor de placas paralelas carregado. Adaptado de [14]**

A capacitância de um capacitor de placas paralelas pode ser calculada pelas Equações 1 e 2 a seguir:

$$C = k \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad \text{(Equação 1)}$$

em que:  $C$  é a capacitância (F),  $k$  constante dielétrica do meio,  $\varepsilon_0$  é a permissividade no vácuo,  $A$  é a área de cada eletrodo ( $m^2$ ) e  $d$  é a distância entre eletrodos (m).

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V} \quad \text{(Equação 2)}$$

em que:  $\Delta Q$  (C) é a carga armazenada em num dos eletrodos em função da diferença de potencial  $\Delta V$ (V) entre os dois eletrodos polarizados.

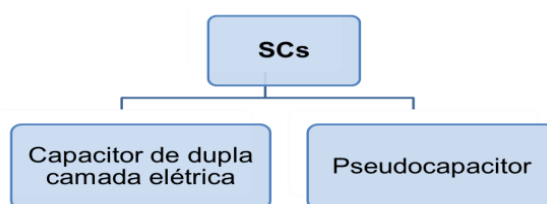
### 2.2. Supercapacitores

Os Supercapacitores (SCs) também chamados de ultracapacitores ou ainda capacitores eletroquímicos são dispositivos capazes de fornecer maiores valores de capacitância e densidade de energia que os capacitores convencionais [15]. Os capacitores convencionais geralmente

forneem capacitâncias na ordem de  $\mu\text{F}$  a  $\text{mF}$ , enquanto os supercapacitores podem chegar a apresentar dezenas ou até mesmo centenas de Farads (F) [16]. As principais razões disso é a presença do eletrólito nos SCs e o material (em geral de escala nanométrica) usado como eletrodo.

Nos SCs em vez do dielétrico tem-se a presença do eletrólito, o qual pode ser definido como um composto ou substância que contém espécies portadoras de cargas (cátions e ânions) capazes de promover uma condução iônica. Os eletrodos dos SCs, por sua vez, em geral são preparados com materiais de alta área superficial e porosidade, entre os quais se destacam os materiais carbonos, polímeros condutores e óxidos de metais de transição (para o caso de pseudocapacitores).

Os eletrodos de um SC ao serem conectados a uma fonte externa, por exemplo uma bateria, serão polarizados com cargas opostas de modo semelhante ao que ocorre no capacitor convencional. Em virtude da diferença de potencial elétrico aplicada, surgirá na superfície do eletrodo, próximo à interface, a condução de corrente elétrica e conseqüentemente o acúmulo de cargas. Por sua vez, os íons presentes no eletrólito irão migrar até as superfícies polarizadas para então formar a dupla camada elétrica. O armazenamento de energia, por sua vez, poderá ocorrer por processo faradaicos ou capacitivos. Sendo que os processos faradaicos envolvem transferência de elétrons, ou seja, reações oxirredução. Já os processos capacitivos envolvem somente a formação da chamada dupla camada elétrica através da adsorção/dessorção de íons na interface do eletrodo. Assim, em função do mecanismo de armazenamento de energia e do material ativo (usado nos eletrodos), os supercapacitores (SCs) foram inicialmente classificados (Figura 2) em: capacitor de dupla camada elétrica e pseudocapacitor.



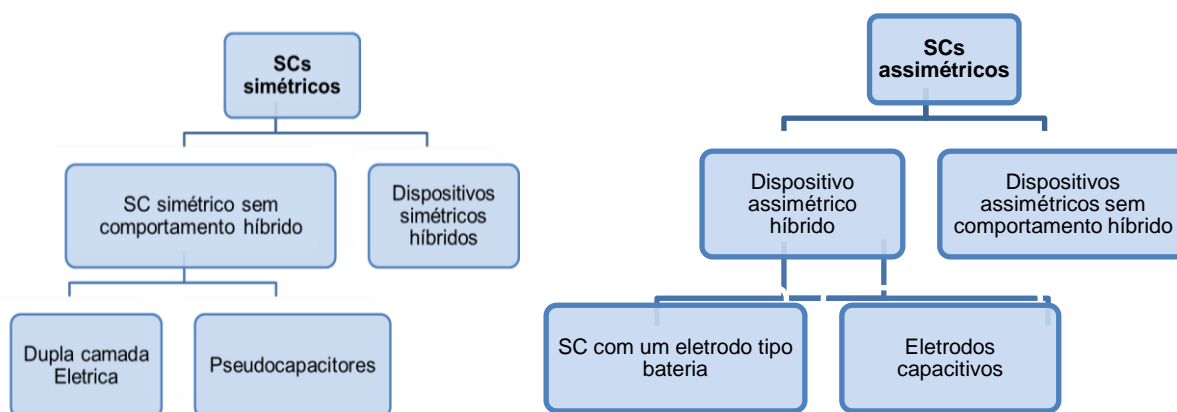
**Figura 2: Esquema representativo de classificação inicial de supercapacitores.**

No capacitor de dupla camada elétrica (EDLC, sigla do inglês para *electric double layer capacitor*) ideal, o armazenamento de energia engloba somente a formação da dupla camada elétrica por fenômenos físicos de separação de cargas no *bulk* do eletrólito e de adsorção de íons nas interfaces eletrólito/eletrodo, ou seja, os chamados processos capacitivos. Já no pseudocapacitor, observa-se a presença destes fenômenos, além dos processos faradaicos.

Uma outra classificação existente envolve simetrias ou assimetrias que podem ser criadas em virtude de diferenças de massas e/ou materiais empregados no preparo dos eletrodos

ou ainda mecanismos de armazenamento de energia. Neste caso os dispositivos serão classificados em simétrico, assimétrico e híbrido. No SC simétrico os eletrodos são preparados com o mesmo material (em geral com a mesma massa) e operam com o mesmo tipo de armazenamento de energia (capacitivo ou pseudocapacitivo). Já os SCs assimétricos são os que possuem eletrodos de materiais e/ou massas diferentes (o mecanismo de energia pode ser igual ou distinto em cada um deles). Por fim, têm-se os dispositivos híbridos, embora apresentem certa semelhança aos assimétricos, seus componentes são baseados na combinação de um eletrodo tipo bateria com um de supercapacitor (EDCL ou pseudocapativo) [3].

A Figura 3 mostra um esquema representativo da classificação para SCs (simétrico, assimétrico e híbrido), recomendado internacionalmente, baseado no mecanismo de armazenamento de energia e material ativo (em cada eletrodo individual):



**Figura 3: Classificação para SCs considerando o mecanismo de armazenamento e o material ativo em cada um dos eletrodos [3].**

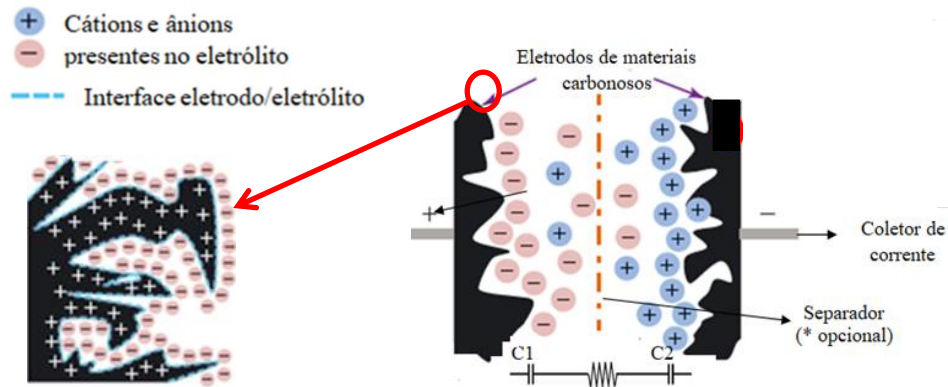
Os capacitores construídos com materiais de carbono (nanotubos de carbono (CNT), carvão ativado (CA), óxidos de grafeno reduzidos (rGO) e *carbon black*) e que operam predominantemente por formação de dupla camada elétrica, correspondem ao tipo mais comum de capacitores simétricos [3].

### 2.3. Modelos de dupla camada elétrica

A polarização dos eletrodos do SC faz surgir um campo elétrico que induz o movimento dos íons no eletrólito, fazendo com que os cátions migrem na direção do eletrodo negativo (**cátodo**) e os ânions no sentido do eletrodo positivo (**ânodo**). Essa migração, e a posterior adsorção dos íons na superfície dos eletrodos polarizados, levam à formação da dupla camada elétrica. Com isso, a energia será armazenada com a formação de duplas camadas elétricas nas interfaces eletrodo/eletrólito do SC.



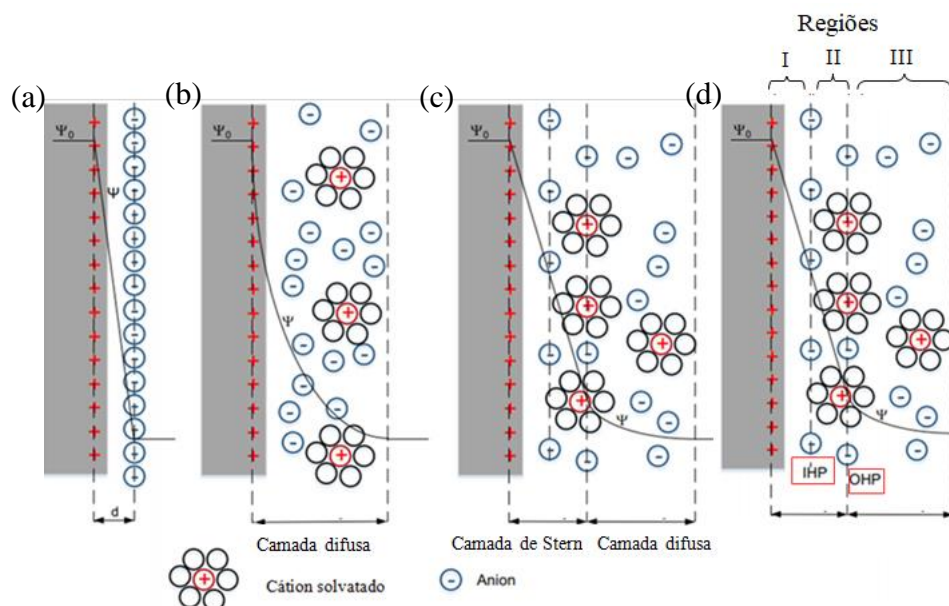
A seguir um esquema ilustrativo (Figura 4) de formação das duplas camadas elétricas (EDL) de um supercapacitor, cujo eletrólito é um líquido iônico (não foi utilizado nenhum solvente):



**Figura 4: Representação esquemática da formação das duplas camadas elétricas num supercapacitor (EDLC) carregado. Em destaque a interface eletrodo positivo/eletrólito. (Fig. Adaptada[17]).**

Alguns modelos de dupla camada elétrica foram propostos a fim de melhor elucidar a variação do potencial elétrico ( $\psi$ ) quando o capacitor se encontra carregado. Cabe ressaltar que haverá a formação de duas duplas camadas, ou seja, uma dupla camada para cada interface eletrodo/eletrólito. Contudo, para fins didáticos, serão abordados os principais modelos de dupla camada elétrica descritos na literatura apenas para o eletrodo positivo carregado. Além disso, considerou-se que o eletrodo está sólido e o eletrólito (líquido) em solução homogênea.

Na Figura 5 a seguir se encontram as representações de alguns modelos de dupla camada elétrica para somente o eletrodo positivo carregado: (a) Modelo de Helmholtz, (b) Modelo de Gouy-Chapman e (c) Modelo de Stern e (d) Modelo de Grahame.



**Figura 5: Modelos de dupla camada elétrica para o eletrodo positivo de um SC carregado: (a) Helmholtz, (b) Gouy-Chapman, (c) Stern e (d) Grahame ( Figura Adaptada[20]).**

### 2.3.1 Modelo de Helmholtz

O modelo de dupla camada de Helmholtz (1853) é semelhante ao do capacitor convencional. Nele cada dupla camada elétrica de um supercapacitor carregado consiste em duas camadas (ou regiões) de cargas opostas: (i) uma camada referente à carga do eletrodo carregado (positiva ou negativa) e (ii) a outra camada (monocamada de contra-íons) situada próxima a superfície do eletrodo a uma distância em torno de 1nm. Portanto, como já mencionado o SC carregado teria duas duplas camadas ao todo, considerando os dois eletrodos carregados com cargas opostas. Porém, esse modelo é limitado, uma vez que considera somente a variação linear do potencial elétrico ( $\psi$ ) a partir da interface eletrodo/eletrólito até a camada carregada [17].

### 2.3.2. Modelo de Gouy- Chapman

No modelo de Gouy–Chapman (1910-1913) supõe-se que os íons sejam cargas pontuais que poderiam aproximar-se indefinidamente e com relativa facilidade à superfície carregada do eletrodo. Os íons teriam sua mobilidade governada pela combinação de efeitos de difusão (gradientes de concentração) e eletrostáticos (diferença de potencial), formando uma camada difusa [18]. O potencial elétrico ( $\psi$ ) variaria exponencialmente com a separação entre cada dupla camada formada (plano de íons) e a respectiva interface eletrodo/eletrólito. Já na solução (no *bulk* do eletrólito) a concentração das espécies iônicas diminuiria com o aumento da distância das mesmas em relação à interface eletrodo/eletrólito. No entanto, este modelo falha para os casos de eletrólitos com altas concentrações de íons, uma vez que ele superestima a capacitância, pois ele não considera o fato de que os íons já adsorvidos na interface dificultam a adsorção de outros íons [19–21]. Além disso, é desconsiderado o fenômeno de solvatação, uma vez que nem todas as espécies de carga contrária a um dado eletrodo carregado contribuem efetivamente para a formação da dupla camada quando estão solvatados.

### 2.3.3 Modelo de Stern

O modelo de Stern (1924) buscou combinar os dois modelos anteriores. Neste modelo os íons teriam tamanhos finitos, assim eles não poderiam se aproximar indefinidamente do eletrodo carregado, além de serem susceptíveis a solvatação [22]. Cada uma das camadas carregadas (separada por uma distância da superfície do eletrodo) seria composta, por sua vez, por duas regiões (ou planos): (i) uma região compacta (camada de Stern (H)) e outra região difusa (camada difusa ou camada de Gouy-Chapman). Na região compacta mais interna (mais próxima do eletrodo, também chamada de camada de Stern), os contra íons estariam nas proximidades da

superfície do eletrodo, e o potencial elétrico ( $\psi$ ) decresceria linearmente com a distância em relação ao eletrodo. Já na região difusa (mais externa em relação a interface eletrólito/eletrodo) o potencial decresce de forma exponencial.

### 2.3.4. Modelo de Grahame

O modelo de Grahame (1947) engloba os três modelos anteriores, sendo cada uma das duplas camadas, nas interfaces eletrodo/eletrólito, composta por três regiões: (i) Plano de Helmholtz interno (IHP), (ii) Plano de Helmholtz externo (OHP) e (iii) Camada difusa (Gouy-Chapman). Considerando, como exemplo, a dupla camada formada no eletrodo positivo, tem-se no plano de Helmholtz interno (IHP) a máxima aproximação e adsorção de moléculas de solvente e, também a adsorção específica de ânions. No plano de Helmholtz externo (OHP), por sua vez, apresenta espécies hidratadas (cátions). Sendo que tanto no plano IHP quanto no OHP o potencial varia linearmente com a distância em relação a interface do eletrodo. Por fim, na camada difusa (Gouy-Chapman) têm-se excesso de cátions e/ou ânions, com o potencial variando exponencialmente com a distância de separação [22].

## 2.4. Parâmetros Eletroquímicos de Supercapacitores

No caso de SCs os principais parâmetros eletroquímicos de interesse de estudo são: capacitância, densidade de energia e densidade de potência. A capacitância de um capacitor ( $C_{dl} = k\epsilon_0(A/d)$ , Equação 1) é proporcional, a quantidade de carga acumulada nos eletrodos, bem como natureza do eletrólito ( $\epsilon_0$ ).

A dupla camada elétrica em cada interface eletrodo/eletrólito pode ser vista como uma espécie de capacitor individual. Assim, o supercapacitor (EDLC), totalmente carregado, pode ser representado como a associação de dois capacitores simétricos C1 e C2, carregados com cargas opostas e ligados em série. Sendo a capacitância total equivalente desse capacitor simétrico ( $C_{capacitor}$ ) calculada pela Equação 3 abaixo:

$$\frac{1}{C_{capacitor}} = \frac{1}{C_{eletrodo+}} + \frac{1}{C_{eletrodo-}} \quad \text{(Equação 3)}$$

Considerando que os eletrodos (positivo e negativo) sejam de mesmo material e tenham as mesmas dimensões e massas. Além disso, que as duplas camadas formadas fossem simétricas (armazenassem a mesma energia), resultaria que as capacitâncias dos eletrodos individuais seriam iguais, ou seja,  $C^+ = C^-$ . Assim, a equação (3) que relaciona a capacitância do capacitor com as capacitâncias dos eletrodos individuais poderia ser expressa como Equação 4:

$$C_{capacitor} = \frac{C_{eletrodo}}{2} \quad \text{(Equação 4)}$$

Por fim, a capacitância específica ( $Fg^{-1}$ ) do capacitor simétrico EDLC ( $C_{esp, capacitor EDLC}$ ) poderia então ser relacionada com a capacitância específica de um dos eletrodos individuais ( $C_{esp, eletrodo}$ ), pela expressão (Equação 5) a seguir:

$$C_{esp, capacitor, EDLC} = \frac{C_{caapcitor}}{m_{total}} = \frac{C_{eletrodo}}{2} \frac{1}{2m_{eletrodo}} = \frac{C_{esp, eletrodo}}{4} \quad \text{(Equação 5)}$$

em que  $C_{esp, capacitor EDLC}$  é a capacitância específica total do capacitor de dupla camada elétrica (EDLC),  $C_{esp, eletrodo}$  é a capacitância específica de um único eletrodo.

A partir da equação (5) através de manipulações matemáticas é possível obter a capacitância específica de um eletrodo individual ( $C_{esp, eletrodo}$ ) (equação 6) :

$$\begin{aligned} C_{esp, capacitor, EDLC} &= \frac{C_{esp, eletrodo}}{4} \\ \frac{i\Delta t}{m_{total}\Delta V} &= \frac{C_{esp, eletrodo}}{4} \\ \frac{i\Delta t}{2m_{eletrodo}\Delta V} &= \frac{C_{esp, eletrodo}}{4} \\ C_{esp, eletrodo} &= 2 \frac{i\Delta t}{m_{eletrodo}\Delta V} = 2 \frac{q}{m_{eletrodo}\Delta V} \end{aligned} \quad \text{(Equação 6)}$$

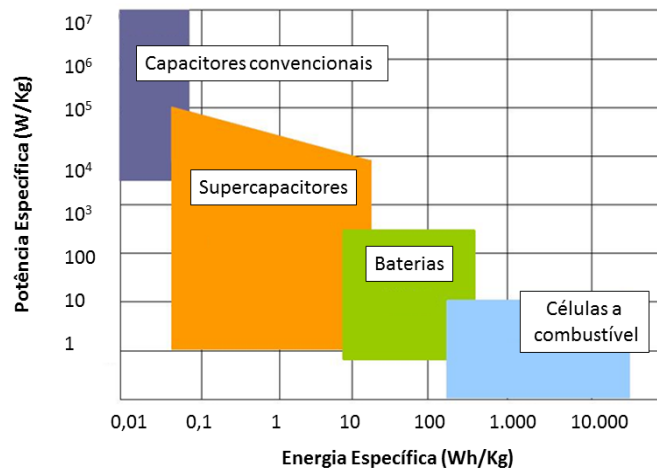
sendo,  $q$  é a carga acumulada na interface eletrólito/eletrodo,  $i$  é a corrente que passa pelo circuito,  $m$  é a massa de um eletrodo individual,  $\Delta t$  é o tempo necessário para que o capacitor com eletrodos totalmente carregados sejam descarregados, e  $\Delta V$  é a diferença de potencial entre o instante  $t_1$  que inicia o descarregamento até o instante  $t_2$ , em que o capacitor se encontra totalmente descarregado.

A formação da dupla camada elétrica (EDLC) influencia diretamente nos valores de capacitância  $C$  ( $F g^{-1}$ ), densidade de energia  $E$  ( $Wh Kg^{-1}$ ) e densidade de potência  $P$  ( $W Kg^{-1}$ ), como descrito nas Equações 7 e 8 a seguir:

$$E(WhKg^{-1}) = \frac{1}{2} \frac{C_{esp, capacitor} V^2}{3,6} \quad \text{(Equação 7)}$$

$$P(WKg^{-1}) = \frac{E}{\Delta t} 3600 \quad \text{(Equação 8)}$$

Em comparação com o desempenho dos capacitores eletrolíticos convencionais, os supercapacitores apresentam valores superiores para a densidade de energia. Porém, em relação às baterias, eles apresentam maior densidade de potência, mas com menor densidade de energia [2–4]. Na Figura 6 é mostrado o diagrama de Ragone que correlaciona os valores de densidade de energia (E) e potência (P) para os principais dispositivos eletroquímicos.



**Figura 6:** Gráfico de Ragone para densidade de energia e densidade de potência para dispositivos eletroquímicos. Adaptado de CAIA et al. (2010) [23].

## 2.5. Eletrodos para supercapacitores

Entre as principais características que os materiais de eletrodos de supercapacitores (SCs) devem apresentar estão: altas condutividades elétricas, altas áreas superficiais (200-2000 g m<sup>-2</sup>) e porosidades adequadas que facilitem o acesso dos íons presentes no eletrólito, além de serem facilmente polarizáveis. Os materiais carbonosos, como por exemplo, os nanotubos de carbono (CNT), óxido de grafeno reduzido (r-GO) e carvão ativado (CA), estão entre os materiais mais usados como eletrodos de SCs por atenderem exatamente estas demandas [18,24–28]. No entanto, cada um desses materiais tem suas vantagens e limitações para a fabricação de eletrodos de supercapacitores.

O carvão ativado (CA) devido à alta área superficial específica (1000-3000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), razoável custo e, excelentes estabilidades eletroquímicas e térmicas foi um dos primeiros materiais a serem pesquisados como eletrodos de supercapacitores [29]. Todavia, como são materiais amorfos, eles possuem alta resistência o que prejudica a condutividade elétrica. Além disso, a distribuição irregular no tamanho das partículas e uma grande quantidade de microporos (diâmetros < 2nm) em relação aos mesoporos, dificulta o acesso dos íons na interface eletrólito/eletrodo comprometendo a formação da dupla camada quando eletrólitos contendo íons muito volumosos são utilizados [4,6,25,30].

Comparado com o carvão ativado, os nanotubos de carbono (CNT) apresentam altas condutividades elétricas e mesoporosidade (diâmetro de poros > 2 nm). Porém, os CNTs possuem menores áreas superficiais, o que pode levar consequentemente capacitâncias mais baixas em relação ao CA [4,25,31]. Por isso, é comum quando se utiliza CNT como eletrodos, a adição de polímeros condutores (PANI, PEDOT) ou ainda a adição de óxidos metálicos (MnO<sub>2</sub>, NiO) para aumentar a capacitância total do supercapacitor por meio de reações redox (pseudocapacitância) [25].

O óxido de grafeno reduzido (r-GO), obtido após redução do óxido de grafeno (GO) via rota térmica, eletroquímica ou química, vem sendo explorado atualmente como material promissor para eletrodos de supercapacitores [25,27,32]. Contudo, os r-GOs obtidos por essas rotas podem apresentar baixas áreas superficiais devido ao empacotamento das nanofolhas causado pela restauração das estruturas gráficas [33]. Por isso, algumas pesquisas recentes, tem buscado a produção de estruturas tridimensionais de r-GO (em especial do tipo “espumas”), visando aumentar a área superficial e porosidade do material para formação de dupla camada elétrica. Porém, os processos de produção dessas espumas com estruturas 3D, desenvolvidos até o momento, geralmente são dispendiosos e caros ou ainda de difícil reprodutibilidade [33–38]. Além disso, na preparação de supercapacitores flexíveis, em que essas estruturas 3D de r-GO for empregadas, pode ocorrer comprometimento da morfologia do material do eletrodo à medida que o dispositivo for sendo flexionado.

## 2.6. Eletrólitos para supercapacitores

Como já mencionado, o desempenho de um supercapacitor não depende apenas do material do eletrodo, sendo também fortemente afetado pelo eletrólito empregado. O eletrólito influencia a resistência equivalente ( $R_{eq}$  ou do inglês *equivalent series resistance*- ESR), bem como a energia ( $E = \frac{1}{2} CV^2$ ) e potência ( $P = V^2/4ESR$ ) do dispositivo, uma vez que a diferença de potencial aplicada à célula é determinada pela janela eletroquímica do eletrólito (faixa de potencial na qual o eletrólito não sofre reações químicas de decomposição). Além, da condutividade do eletrólito e da difícil acessibilidade dos íons aos poros do separador (quando usado), a ERS é afetada pela resistência elétrica dos eletrodos e pela resistência entre estes e o coletor de corrente [39].

Os principais tipos de eletrólitos utilizados em SCs são: (i) soluções aquosas ácidas ou básicas, como por exemplo H<sub>2</sub>SO<sub>4(aq)</sub> e KOH<sub>(aq)</sub>, (ii) soluções orgânicas tipicamente caracterizadas por um sal de amônio dissolvido em acetonitrila ou carbonato de propileno e (iii) líquidos iônicos [40–43]. A estreita faixa de potencial elétrico de trabalho (no caso dos eletrólitos aquosos), inflamabilidade, riscos de vazamentos e toxicidade (alguns orgânicos) são

alguns dos problemas corriqueiros enfrentados pelo uso desses eletrólitos [44]. Uma alternativa a esses problemas surgiu com o uso de eletrólitos poliméricos sólidos (onde os sais de lítio são dissolvidos em matrizes poliméricas como poliéteres, poliuretanos, etc.) e géis (em que as matrizes poliméricas, como polímeros à base de fluoreto de polivinilideno - PVdF são utilizadas apenas como suporte para soluções de sais de lítio) [45]. Mais recentemente, os ionogéis (géis formados por uma matriz polimérica e líquidos iônicos) estão sendo introduzidos como candidatos a eletrólitos de SCs.

### 2.6.1 Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos são compostos que possuem amplas janelas de estabilidade eletroquímicas (2,5-4,0 V), altas estabilidade térmicas e altas condutividades iônicas ( $5,0 - 8,0 \text{ mS cm}^{-1}$ ), baixa volatilidade e inflamabilidade [46]. Essas características fizeram com que os LIs sejam amplamente usados como eletrólitos de dispositivos armazenadores de energia [47,48]. Em termos estruturais, os LIs são basicamente sais iônicos de baixa energia reticular, com pontos de fusão  $< 100^\circ\text{C}$ , formados por cátions e ânions, sem presença de solventes [48]. Na sua grande maioria, eles são constituídos por cátions volumosos e ânions de tamanho variando de pequeno a moderado. Em razão desta assimetria entre os cátions e ânions, a energia reticular destes LIs é pequena, o que dificulta a formação de estruturas cristalinas ordenadas [48]. Devido a isso, a maioria dos líquidos iônicos são líquidos a temperatura ambiente, sendo inclusive chamados por alguns autores como RTILs da sigla em inglês para *Room temperature ionic liquids*. [49]. A Figura 7 e 8 mostram as estruturas dos principais cátions e ânions, os quais podem se combinar de diferente formas, para formar os LIs mais comumente usados como eletrólitos de supercapacitores.

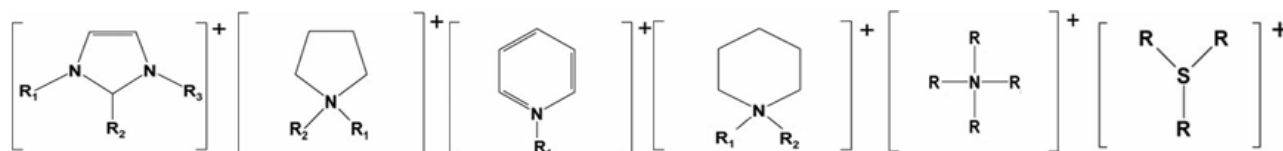


Figura 7: Exemplos dos principais cátions usados para fabricar LIs ( esquerda para direita): imidazólio, pirrolidínio, piridíínio , piperidínio, trialquil amônio e trialquil sulfônio. Figura adaptada[48].

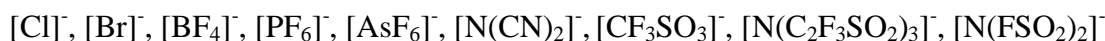
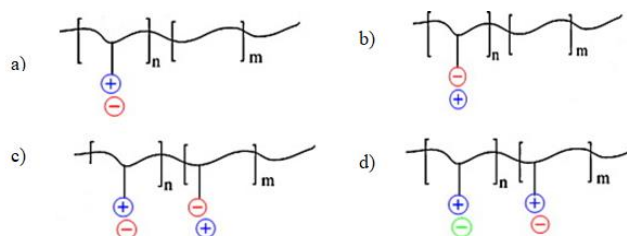


Figura 8: Principais ânions presentes em LIs (esquerda para direita): cloreto, brometo, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, hexafluoroarsenato, diacnamida, trifluorometanosulfonato, bis ( trifluorometanosulfonil) imida (TFSI), Bis (fluorometanosulfonil)imida (FSI).]

## 2.6.2 Eletrólitos Poliméricos Sólidos

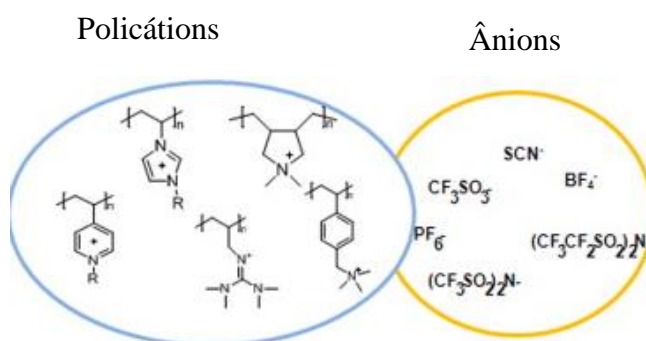
No caso de supercapacitores flexíveis, o uso de líquidos iônicos puros tem sido limitado devido ao risco de vazamentos. Por isso, tem crescido nos últimos anos pesquisas sobre eletrólitos poliméricos sólidos [25,50,51]. Entre os diferentes tipos de eletrólitos poliméricos sólidos, têm-se o denominado ionogel que é obtido a partir da adição de líquidos iônicos à uma matriz polimérica. Entre as matrizes poliméricas mais comumente usadas no preparo dos ionogéis estão o poli (óxido de etileno) (PEO), álcool polivinílico (PVA), fluoreto de polivinilideno (PVdF) e mais recentemente os poli (líquidos iônicos)-PLI [18,46,49,52–57].

Os poli(líquidos iônicos) usados como matrizes poliméricas de ionogéis, são resultados da polimerização de monômeros de líquidos iônicos e podem apresentar cadeias poliméricas sob a forma de policátion ou poliânions, ou ainda como copolímeros aleatórios. Num policátion, as cargas positivas estão contidas ao longo das cadeias poliméricas, portanto com mobilidade reduzida, enquanto os ânions possuem maior mobilidade por interagirem com elas por interações eletrostáticas. Nos poliânions ocorre o inverso, a carga negativa esta imobilizada na cadeia polimérica e o cátion possui maior liberdade de movimento [58]. Nos PLIs aleatórios diversas estruturas e propriedades podem ser obtidas. A seguir nas Figura 9, 10 e 11 se encontram representações esquemáticas de alguns tipos de poli (líquidos iônicos):



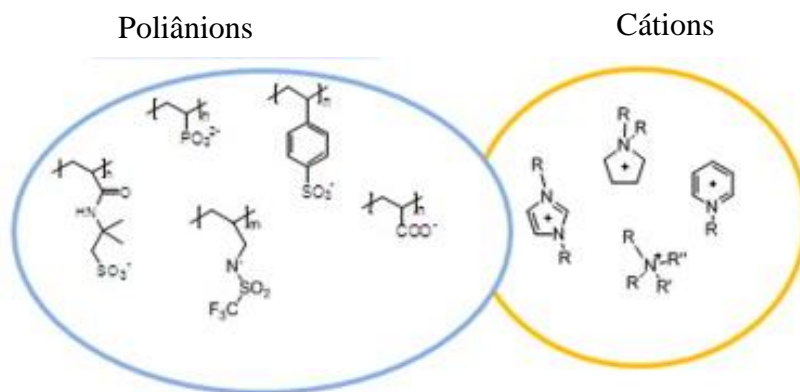
**Figura 9:** Representação esquemática de poli(líquidos iônicos)(a) policátions, (b) poliânions, (c) e (d) copolímeros aleatórios. Adaptação de [59].

Abaixo alguns dos principais policátions e poliânions, com seus respectivos contraíons, mais comumente usados na obtenção de PLIs.



**Figura 10:** Representações de policátions com seus respectivos contra-íons usados na obtenção de poli(líquidos iônicos)(PLI). Adaptação de [59].





**Figura 11:** Representações de poliânions com seus respectivos contra-íons usados na obtenção de poli(líquidos iônicos)(PLI). Adaptação de [59].

No preparo do ionogéis, em geral a fase líquida, ou seja, o líquido iônico (LI), é adicionado em quantidades apreciáveis a matriz polimérica PLI, normalmente em concentrações superiores a 40% (m/m) [47,52,53,56,60,61].

Estudos recentes demonstram que a presença dos LIs permitem que os ionogéis apresentem maiores condutividades iônicas ( $\sigma = 1,1$  a  $3,5 \text{ mS cm}^{-1}$ ) e janelas eletroquímicas mais amplas (d.d.p. = 2,0-4,0 V) em relação a outros eletrólitos poliméricos géis [46,50,52,53,55,62]. Além disso, o estado sólido gelatinoso dos ionogéis permitem que eles sejam usados como separadores dos eletrodos, contribuindo para diminuição da resistência em serie equivalente do capacitor [52,53,57]. Outro aspecto importante, desse estado sólido gelatinoso é que ele proporciona uma boa aderência entre o eletrólito e o eletrodo, além de possibilitar que um supercapacitor seja curvado ou torcido em diferentes ângulos sem riscos de vazamentos. Assim, os ionogéis surgem como eletrólitos promissores para obtenção de SCs flexíveis com bons desempenhos eletroquímicos [6,46].

## 2.7. Condutividade iônica de eletrólitos líquidos e géis

Sabe-se que o movimento de íons numa dada velocidade e direção produz um fluxo iônico, resultando no transporte de massa e carga. Assim, o fluxo iônico, e portanto a condutividade iônica, num dado eletrólito líquido pode ocorrer basicamente por três mecanismos: difusão, migração e convecção[63].

Na difusão, o transporte iônico se dá mediante a um gradiente de potencial químico (diferença de atividade ou concentração), ou seja, a movimentação dos íons (massa e carga) ocorre de regiões com maior concentração de espécies para regiões de menor concentração ( Lei de Fick) [63]. A movimentação de íons carregados até a superfície de um eletrodo (por exemplo, em um capacitor sendo carregando) é dada pela ação de um campo elétrico, ou seja, é devida a uma diferença de potencial elétrico e por isso é denominada migração [64]. Por último, o

transporte iônico, tanto de massa como carga, devido a movimentação do eletrólito em virtude da diferença de densidade, temperatura e/ou pressão é chamado de convecção.

A condutividade iônica de um eletrólito de modo geral, além dos mecanismos de movimentação iônica descritos anteriormente, depende também de outros parâmetros como: grau de dissociação, viscosidade, tamanho e tipo de interação entre os íons [64,65].

Em uma dada temperatura, os parâmetros que afetam substancialmente a condutividade iônica de um eletrólito estão o grau de dissociação e o tamanho dos íons. Uma elevada dissociação, como esperado, aumenta concentração de portadores de cargas no *bulk* do eletrólito e com isso a condutividade também aumenta. Já o tamanho do íon pode afetar a mobilidade iônica de várias formas. Íons muito pequenos tendem a ficar mais atraídos eletrostaticamente aos contra-íons presente no eletrólito, além de serem solvatados com mais facilidade (quando é usado solvente). Por outro lado, ânions grandes tem seu transporte prejudicado devido a menor mobilidade no eletrólito em virtude do aumento de massa [66].

Nos líquidos iônicos puros existem somente íons, ou seja, não tem a presença de solventes, assim a força de atração entre eles é um dos fatores determinantes para a condutividade. Como não existe solvente, os íons de cargas opostas podem estar muito próximos, e assim limitar o número de portadores de cargas efetivo [67]. Também é esperado para eles o aumento da condutividade iônica com o aumento da temperatura, uma vez que o aquecimento provoca diminuição da sua viscosidade [66,68,69].

Os eletrólitos poliméricos sólidos, formado geralmente por um sistema convencional onde um sal é adicionado a um polímero, possuem a condutividade iônica baixa, pois a quantidade de portadores de carga (geralmente são sais de lítio dissolvidos em solvente) é muito pequena e a movimentação dos íons é dependente da movimentação dos segmentos das cadeias poliméricas [52,70,71].

No caso dos eletrólitos poliméricos géis, incluindo os do tipo ionogéis, os portadores de carga, isto é, o componente líquido, geralmente é adicionado em quantidades maiores ou iguais a do componente sólido (matriz polimérica) [52,53,57]. Nesse caso o polímero funciona apenas como um suporte e a condutividade iônica parece ocorrer por mecanismo tipo “*hopping*”, onde os portadores de cargas, sob ação de uma campo elétrico externo, são transportados a partir de sua posição normal na estrutura polimérica para outro local (sítio) equivalente “vazio” [65,72].

## 3. OBJETIVOS

### Objetivos Gerais

Desenvolver e caracterizar capacitores eletroquímicos flexíveis de dupla camada elétrica (EDLC) baseados em eletrodos preparados com materiais carbonosos e eletrólitos poliméricos géis do tipo ionogel.

### Objetivos específicos

- Preparar eletrodos a partir de materiais carbonosos (nanotubos de carbono funcionalizados de paredes múltiplas (f-MWCNT), óxido de grafeno reduzido (r-GO) e nanocompósito r-GO: f-MWCNT (via *casting*).
- Síntetizar poli (líquidos iônicos) (PLI) para uso como matriz polimérica de eletrólitos poliméricos géis do tipo ionogel.
- Síntetizar e caracterizar eletrólitos sólidos poliméricos tipo gel baseados numa matriz polimérica de PLI com adição de líquido iônico (LI) – ionogeis, em diferentes concentrações.
- Preparar e caracterizar supercapacitores (SCs) contendo os diferentes tipos de eletrodos e eletrólitos géis (PLI mais LI, na proporção de 50% em massa de LI).
- Estudar a influência do material usado como eletrodo e do seu modo de preparo e o tipo de ionogel sobre o desempenho eletroquímico em termos de capacitância, densidade de energia e densidade de potência.
- Estudar o efeito da flexão em diferentes ângulos (180°, 60° e 30°) nos parâmetros eletroquímicos dos SCs obtidos.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes

Os reagentes empregados na produção dos supercapacitores estão listados na Tabela 1.

**Tabela 1: Reagentes e materiais utilizados para o preparo dos supercapacitores**

Reagente/materiais	Marca®
Folhas (0,1 mm de espessura) de Aço Inoxidável (Fe:Cr:Ni / 70:19:11%)	Alfa Aesar
Acetona Anidra P.A.	Neon
Clorofórmio P.A	CRQ
<b>f-MWCNT</b> (5% de funcionalização)	Nanocyl
<b>GO</b> ( <i>few layers</i> )	Cheaptubes
Azobisisobutironitrila ( <b>AIBN</b> )	Sigma-Aldrich
Poli(cloreto de dialil dimetil amônio) [ <b>A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Am</b> ][ <b>Cl</b> ]	Aldrich
brometo de 1-vinil-3-propilimidazolio [ <b>VPIIm</b> ][ <b>Br</b> ] (99,5%)	Suzhou Fluolyte Co
bis(fluorometanosulfonil)imideto de lítio [ <b>Li</b> ][ <b>FSI</b> ] (99,5%)	Suzhou Fluolyte Co
bis(trifluorometanosulfonil)imideto de lítio [ <b>Li</b> ][ <b>TFSI</b> ] (99,9%)	Aldrich
bis(trifluorometanosulfonil)imideto de 1-metil-3-propilpirrolidínio [ <b>MPPy</b> ][ <b>TFSI</b> ] (99,9%)	Io-li-tec
bis(fluorometanosulfonil)imideto de 1-etil-3-metilimidazolio [ <b>EMIIm</b> ][ <b>FSI</b> ] (99,9%)	Suzhou Fluolyte Co
bis(trifluorometanosulfonil)imideto de 1-etil-3-metilimidazolio [ <b>EMIIm</b> ][ <b>TFSI</b> ] (99,9%)	Io-li-tec

De acordo com o fabricante (Nanocyl), os nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados (f-MWCNT) possuíam: alta condutividade elétrica, pureza de 95%, diâmetro médio igual a 9,5 nm (HRTEM), comprimento médio de 1  $\mu\text{m}$  (TEM), densidade 100-150  $\text{g L}^{-1}$ , grau de modificação da superfície pela inserção de grupos oxigenados inferior a 8% (determinados por análise termogravimétrica - TGA).

O óxido de grafeno (GO) comercial em monofolhas (Cheaptubes) usado na obtenção, via redução química ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ), do óxido de grafeno reduzido (r-GO) e do nanocompósito (r-GO:F-MWCNT) possuía segundo o fabricante possuía espessura 0,7-1,2 nm, dimensão entre 300-800 nm e pureza de 99%.

## 4.2 Obtenção dos supercapacitores

Neste trabalho foram abordados o preparo de três diferentes eletrólitos ou ionogéis (com 50% de LI em massa) e quatro diferentes eletrodos. Por isso, a fim de facilitar a discussão optou-se por dividir os resultados classificando os capacitores conforme o diagrama (Figura 12) representado abaixo:

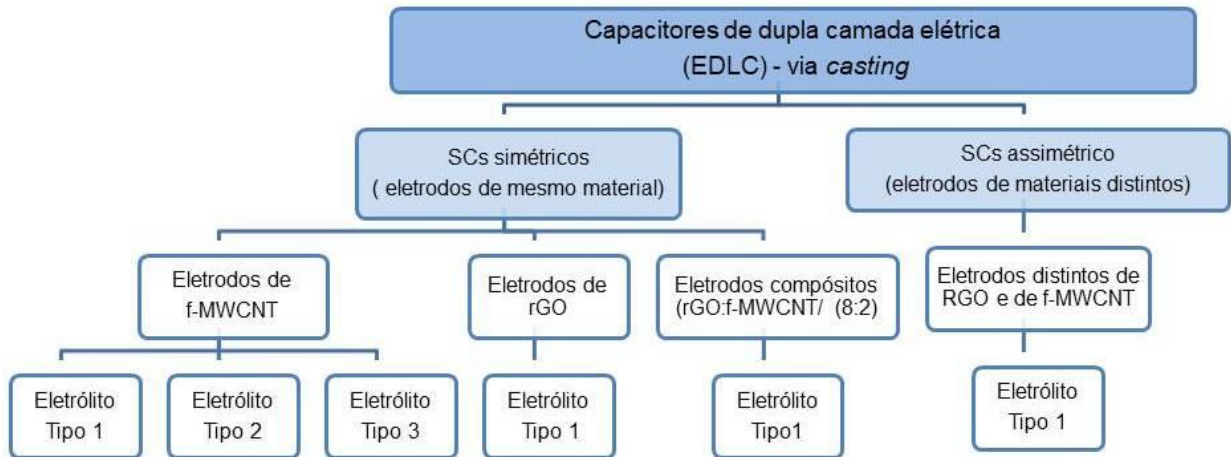


Figura 12: Diagrama representativo dos supercapacitores preparados.

A seguir se encontram as principais etapas empregadas na obtenção dos SCs deste trabalho, ou seja, o preparo de seus principais componentes - eletrólito (ionogel) e eletrodos - e a montagem do mesmo.

## 4.3 Síntese dos poli (líquidos iônicos)-PLI

Os eletrólitos poliméricos géis, denominados tipos 1, 2 e 3 (Tabela 2), obtidos a partir da mistura de diferentes poli(líquidos) iônicos (PLIs) e líquidos iônicos (LIs), foram inicialmente preparados nas concentrações de 30%, 50% e 70% (m/m) de LI.

Tabela 2: Eletrólitos géis preparados pela mistura de diferentes PLI e LI.

Eletrólito	PLI	LI
Tipo 1	[EPIIm][FSI]	[EMIm][FSI]
Tipo 2	[EPIIm] [TFSI]	[EMIm][TFSI]
Tipo 3	[DADMAm] [TFSI]	[MPPy][TFSI]

Há uma grande variedade de nomenclatura e representação para os poli(líquidos iônicos)-PLIs e líquidos iônico- LIs (Figuras 13 e 14). Contudo, neste trabalho adotou-se as descritas a seguir:

#### 4.3.1. Nomenclatura adotada para os Poli(líquidos Iônicos) - PLIs :

[EPIIm] [FSI] = poli (bis(fluorometilsulfonil)imideto de 1-etil-3-propilimidazólio),

[EPIIm] [TFSI] = poli(bis(trifluorometilsulfonil)imideto de 1-etil-3-propilimidazólio),

[A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Am][TFSI]=poli (bis(trifluorometanosulfonil) imideto de dialildimetilamônio).

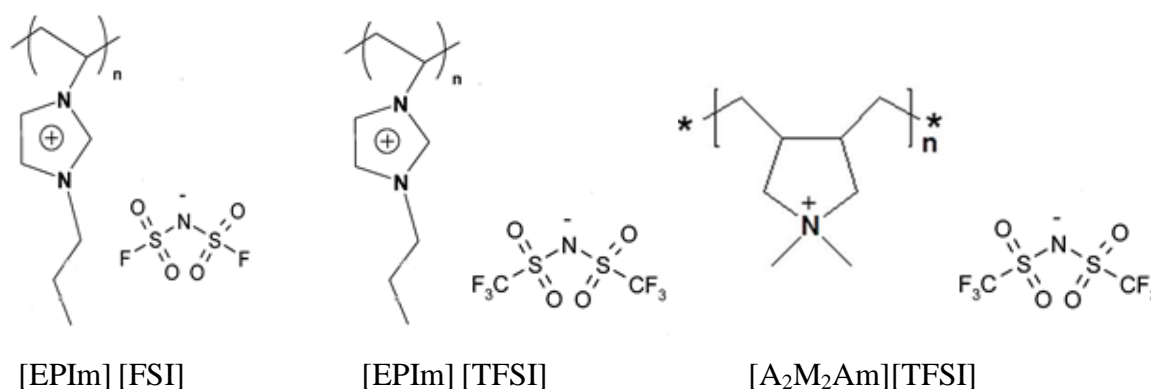


Figura 13: Estruturas moleculares representativas dos poli (líquidos iônicos) –PLI

#### 4.3.2. Nomenclatura adotada para os Líquidos Iônicos (LIs):

[EMIm] [FSI] = bis(fluorometilsulfonil)imideto de 1-etil-3-metil-imidazólio,

[EMIm] [TFSI] = bis(trifluorometilsulfonil)imideto de 1-etil-3-metil-imidazólio,

[MPPy] [TFSI] = bis(trifluorometilsulfonil)imideto de 1-metil-3-propil-pirolidínio.

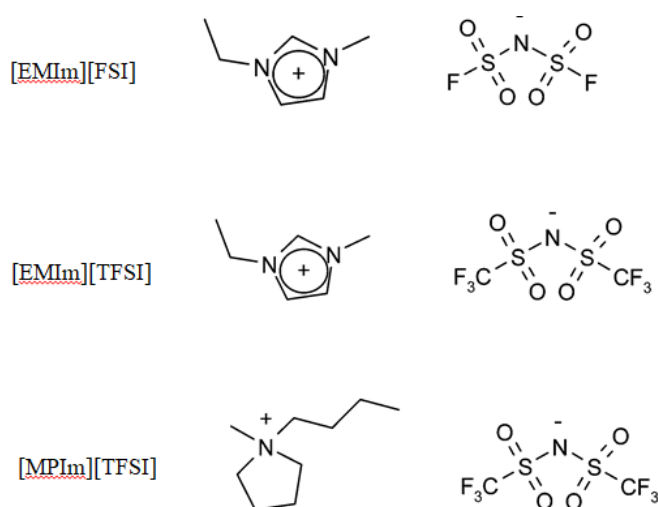


Figura 14: Estruturas moleculares representativas dos líquidos iônicos –LI

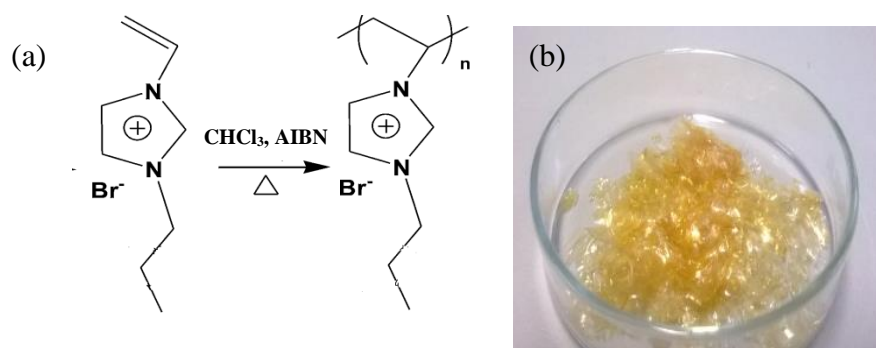
Para o preparo dos eletrólitos dos tipos 1 e 2, ambos contendo o cátion imidazólio ( $\text{Im}^+$ ), fez-se primeiro a polimerização do líquido iônico (monômeros/oligômeros) brometo de 1-vinil-3-propilimidazólio [VPIIm][Br]. Na etapa posterior, realizou-se as trocas aniônicas no poli(líquido iônico) [EPIm][Br] obtido. Assim, neste PLI ocorreu a substituição do íon  $[\text{Br}^-]$  pelos íons [FSI] ou [TFSI], dando origem aos PLIs: (a) bis (fluorometilsulfonil) imideto de 1-metil-3-propil-imidazólio [EPIm][FSI] e (b) bis (trifluorometilsulfonil) imideto de 1-metil-3-propil-imidazólio [EPIm][TFSI], respectivamente [73].

Para a obtenção do PLI usado no preparo do eletrólito tipo 3, partiu-se do polímero comercial poli(cloreto) de dialildimetilamônio [ $\text{A}_2\text{M}_2\text{Am}$ ][Cl], o qual foi submetido a uma troca aniônica do íon  $\text{Cl}^-$  pelo TFSI [74] originando o poli (bis (trifluorometanosulfonil)imideto de dialil dimetilamônio) [ $\text{A}_2\text{M}_2\text{Am}$ ][TFSI].

#### 4.3.3. Polimerização do líquido iônico [VPIIm][Br]

Conforme descrito na literatura por Marcila e colaboradores [73], 3 g do LI brometo de 1-vinil-3propil-imidazólio [VPIIm][Br] foram adicionados em um balão de fundo redondo e solubilizados em  $\text{CHCl}_3(\text{l})$  utilizando atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ . Em seguida adicionou-se 0,06 g do iniciador radicalar AIBN (azobisisobutironitrila). Manteve-se o sistema sob agitação a  $70^\circ\text{C}$  por 3h e ao final obteve-se um precipitado amarelo no fundo do balão, que por sua vez foi filtrado e lavado com  $\text{CHCl}_3$ .

A Figura 15(a) descreve a reação de polimerização utilizada e a Figura 15(b) mostra a fotografia do PLI [VPIIm][Br] após a polimerização .



**Figura 15:** (a) Esquema representativo da reação de polimerização do [VPIIm][Br]. Adaptado [75] e (b) o polímero [EPIm][Br] obtido pela reação de polimerização do precursor.

#### 4.3.4 Trocas aniônicas no poli (líquido iônico) [EPIIm][Br]

Para a realização das trocas aniônicas do  $\text{Br}^-$  pelos ânions FSI ou TFSI, foram utilizadas metodologias já descritas na literatura [73]. Primeiro preparou-se duas soluções iguais de 1,0 g do PLI [EPIIm][Br] em 20 mL de água. Depois foram preparadas outras duas soluções aquosas (100 mL) contendo sais de lítio, uma do sal [Li][FSI] 4 % (m/v) e outra do sal [Li][TFSI] 6% (m/v). A cada uma das soluções poliméricas de [EPIIm][Br] foi adicionado os 100 mL das soluções aquosas dos sais de lítio com o ânion de interesse (FSI e TFSI) [73]. Imediatamente após a adição das soluções, ocorreram as precipitações dos PLIs ([EPIIm][FSI] e [EPIIm][TFSI]). Finalmente os dois diferentes PLIs obtidos (contendo os ânions FSI<sup>-</sup> e TFSI<sup>-</sup>), foram secos em estufa à vácuo 60°C por 4h.

A Figura 16 ilustra a troca aniônica para a obtenção dos PLIs [EPIIm][FSI] ou [EPIIm][TFSI] :

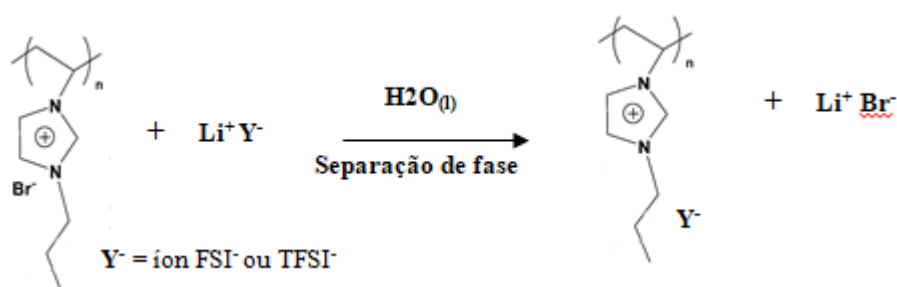
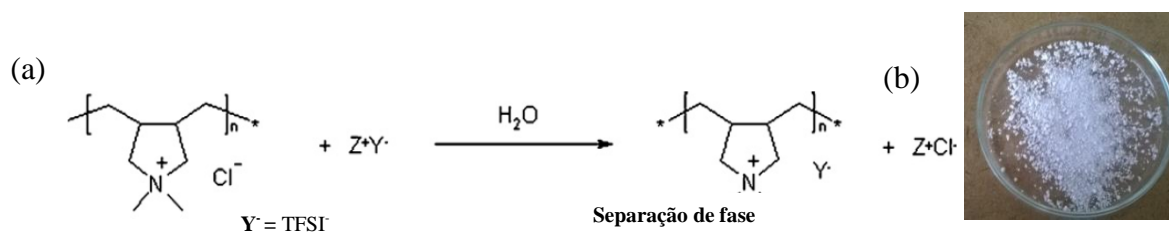


Figura 16: Esquema representativo da troca aniônica dos íons  $\text{Br}^-$  pelos ânions FSI<sup>-</sup> ou TFSI<sup>-</sup> no poli(líquido iônico) [EPIIm][Br]

#### 4.3.5 Troca aniônica no [A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Am][Cl]

Para a obtenção do PLI [A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Am][Cl] utilizou-se a metodologia descrita por Pont e colaboradores [74]. Para isso, 2 mL do polímero comercial poli(cloreto de alildimetilamônio) [A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Am][Cl] (ou PILCl) foram solubilizados em 40 mL de água deionizada. Posteriormente a esta solução foram adicionados 100 mL de uma solução aquosa do sal LiTFSI 4% (m/v). Após a mistura das duas soluções observou-se no béquer a precipitação de um sólido branco, o qual foi filtrado e seco a 60°C por 4h. A Figura 17 mostra a reação de troca, do cloreto pelo ânion TFSI, originando o poli (bis(trifluorometanosulfonil)imideto de dialil dimetilamônio) [A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Am][TFSI].





**Figura 17:** (a) Esquema representativo da troca aniônica do íon [Cl<sup>-</sup>] pelo ânion [TFSI<sup>-</sup>] no poli(cloreto de dialil dimetilamônio) e (b) Poli(líquido iônico) [A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Am][TFSI] obtido após troca aniônica.

#### 4.4 Preparo das soluções poliméricas

Para o preparo de cada uma das três soluções poliméricas estudadas, procedeu-se com a solubilização de 0,5 g do PLI desejado, [EPI<sub>m</sub>][FSI], [EPI<sub>m</sub>][TFSI] ou [A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Am][TFSI], obtidos anteriormente (seção 4.3), em 5 mL de acetona anidra sob agitação magnética por 8h. Após este período, foi adicionado a cada uma das soluções o líquido iônico (LI) correspondente nas proporções: 30%, 50% e 70% (em massa) (etapas 1,2 na Figura 20). Essas soluções são base para o preparo dos ionogéis (eletrólitos poliméricos géis) que são obtidos após a evaporação do solvente, como será abordado adiante.

Somente o nanotubo de carbono funcionalizado (f-MWCNT) foi usado como recebido. Os demais materiais carbonos - óxido de grafeno reduzido e nanocompósito (r-GO:f-MWCNT)- foram sintetizados de acordo com metodologia encontrada na literatura [76].

#### 4.5 Síntese do r-GO

O termo grafeno (Gr), descrito por A. Geim e K. Novoselov em 2004, se refere a uma família de materiais formados geralmente por duas até dez nanofolhas planas de átomos de carbono (com hibridização sp<sup>2</sup>) densamente compactadas e empilhadas de forma organizada. Este alótropo do carbono devido as altas condutividades elétricas e térmicas, boa resistência mecânica, flexibilidade inerente e enorme área superficial específica (valor teórico 2630 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) vem despertando o interesse na área eletroquímica [32].

O óxido de grafeno (GO) obtido a partir do grafite natural é o principal material de partida para obtenção dos grafenos [32,77,78]. Sendo a exfoliação química e a deposição química por vapor (CVD), as quais enfraquecem as ligações entre as nanofolhas através da inserção de grupos funcionalizados, as práticas mais comuns de produção em larga escala do GO. Porém, a presença desses grupos oxigenados, confere baixa condutividade elétrica ao GO. Assim, torna-se necessário o emprego de técnicas de redução (térmica, eletroquímica ou química) para

remover os mesmos das superfícies das nanofolhas para torná-las condutoras [76,79]. Normalmente, a remoção desses grupos oxigenados é feita parcialmente, para prevenir danos significativos as nanofolhas grafíticas. Neste caso, obtêm-se o chamado óxido de grafeno reduzido (r-GO), o qual possui propriedades intermediárias entre o GO e Gr dependendo do seu grau de funcionalização e da aglomeração provocada pela redução parcial [80].

A síntese do r-GO seguiu procedimentos descritos da literatura [10]. Num balão de fundo redondo foram colocados 300 mg de óxido de grafeno (GO) em 100 mL de H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> deionizada. Após 3h de ultrassom de banho acrescentou-se 100 µL de hidrazina e manteve-se o sistema sob agitação mecânica e aquecimento a 80°C/12h. Finalmente o sólido obtido (rGO) foi filtrado e lavado com 500 mL de água destilada e então seco em estufa a vácuo a 60°C/12h.

### 4.6 Síntese do nanocompósito r-GO:f-MWCNT

Com o propósito de garantir um adequado espaçamento entre as folhas do r-GO e conseqüentemente uma boa acessibilidade das espécies iônicas no mesmo, a redução do GO ocorreu na presença de 20% (em massa) de f-MWCNT [9]. Essa proporção (80% de GO para 20% de f-MWCNT, em massa) foi a escolhida visando conseguir o maior número de mesoporos no material de eletrodo [9,10,81–83].

O processo de obtenção do nanocompósito (via rota química com hidrazina) foi realizado conforme descrito na literatura [10]. Para isso, foram misturados 120 mg de GO com 30 mg de f-MWCNT em 50 mL de de H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> deionizada, obtendo-se 150 mg de material carbonoso. Em seguida, foram adicionados 50 µL de hidrazina e então empregado as mesmas condições usadas na redução do GO puro.

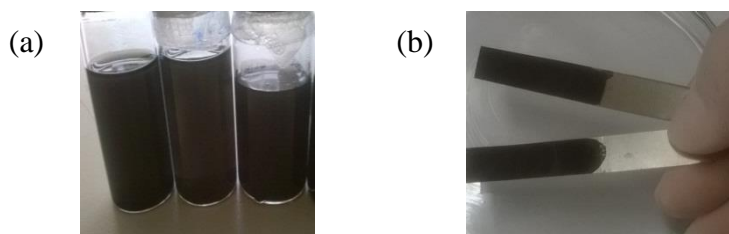
### 4.7 Preparo dos eletrodos

Os eletrodos deste trabalho foram produzidos via *casting* (Figura 18) através da dispersão de 9 mg de material carbonoso (MWCNT, RGO ou nanocompósito (r-GO:MWCNT)) em 15 mL de dispersante em ultrassom de banho por 3h/25°C. Sendo empregados como dispersante a água para os f-MWCNT e o DMF para o r-GO e o nanocompósito (r-GO:f-MWCNT). Após um período de repouso de 30 min, procedeu-se com a deposição da dispersão sobre folhas de aço (previamente submetidas a um “tratamento químico” em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4(aq)</sub> 2% (v/v), por 10 min, num ultrassom de banho), que por sua vez foram secas a 70°C por 3h.



**Figura 18:** Representação esquemática do preparo de eletrodos via *casting*.

Como exemplo, a Figura 19 mostra algumas imagens das dispersões de materiais carbonosos (f-MWCNT, r-GO e nanocompósito (r-GO:MWCNT)), após 3h de ultrassom de banho, bem como dos eletrodos (f-MWCNT) usados no preparo dos supercapacitores obtidos após o gotejamento das mesmas sobre substrato flexível de aço inox e aquecimento  $70^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ . Os demais eletrodos foram depositados da mesma forma e apresentam a mesma aparência.

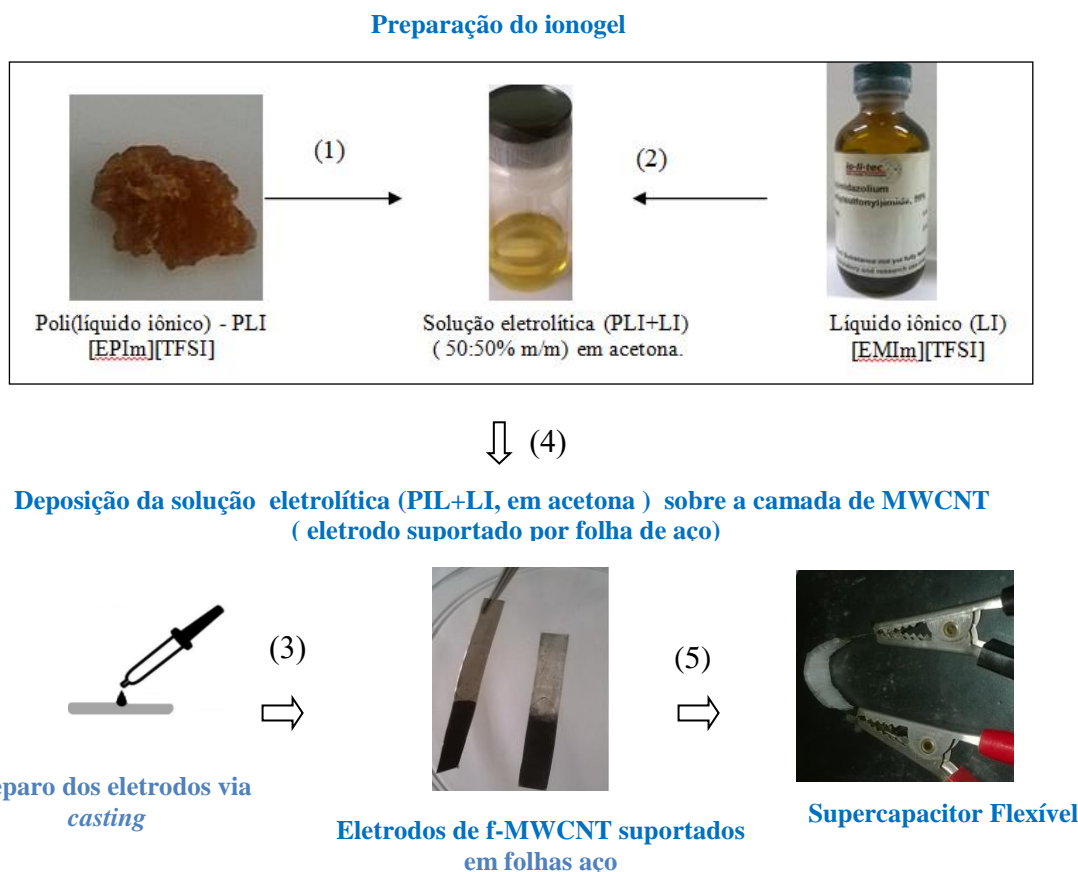


**Figura 19:** (a) Dispersões contendo ( da esquerda para a direita): f-MWCNT em  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , r-GO em  $\text{DMF}(\text{l})$  e nanocompósito r-GO:f-MWCNT em  $\text{DMF}(\text{l})$  e (b) eletrodos de f-MWCNT depositados em folha de aço após secagem em estufa vácuo ( $70^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ ).

Como pode ser visualizado na Figura 19 (b), foram deixadas regiões nas folhas de aço sem material carbonoso, a fim de possibilitar o estabelecimento de conexões elétricas diretamente sobre elas. Isso permitiu que os SCs fossem montados por superposição na configuração “sanduíche”: eletrodo | eletrólito | eletrodo, sem a necessidade de utilização de uma célula eletroquímica (como porta amostra). Além disso, a maleabilidade da folha de aço e a boa aderência dos materiais carbonoso a ela permitiram a obtenção de capacitores flexíveis. O formato retangular foi o escolhido por ser mais adequado à manipulação em diferentes ângulos de curvatura.

Para a montagem dos supercapacitores, foram escolhidas as soluções poliméricas com 50% (m/m) de LI. Isso porque as soluções com essa concentração depois da secas originaram ionogéis com boa condutividade iônica e estabilidade mecânica, características que possibilitam a preparação de capacitores flexíveis.

A Figura 20 mostra uma representação esquemática do preparo de um supercapacitor com eletrólito tipo 2 e eletrodos de f-MWCNT:



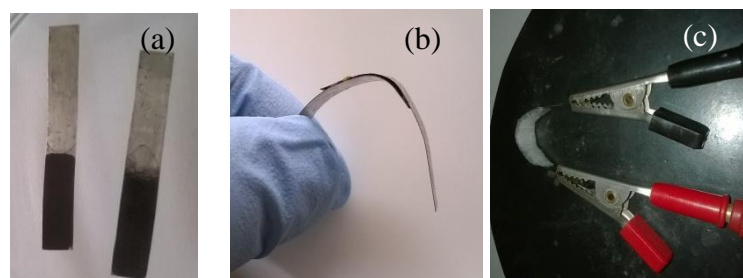
**Figura 20: Esquema da preparação de um supercapacitor flexível**

A etapa (1) mostra o preparo da solução eletrolítica por meio da solubilização do poli(líquido iônico) [EPIm][TFSI] em acetona sob agitação magnética por 4h. Em seguida é adicionado o líquido iônico [EMIm][TFSI] (2), obtendo-se a solução do ionogel (eletrólito polimérico gel) com 50% (m/m) de LI. Na etapa seguinte, sobre os eletrodos individuais de f-MWCNT, r-GO ou nanocompósito (r-GO:f-MWCNT) suportados em folhas flexíveis de aço (via *casting*) (3), a solução eletrolítica é gotejada (4). Após a evaporação da acetona presente na solução eletrolítica, os eletrodos contendo os ionogéis já secos foram dispostos um sobre outro numa conformação tipo “sanduíche” e então flexionados no ângulo de 30°(5).

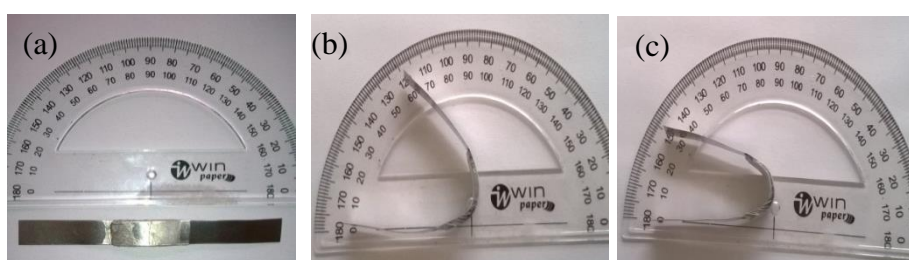
O dispositivo montando pode ser representado por: coletor de corrente|eletrodo com material de carbono|ionogel |eletrodo com material de carbono|coletor de corrente, ou simplificada por: eletrodo com material de carbono | ionogel | eletrodo com material de carbono. O supercapacitor completo poderá ser chamado ao longo do texto de: supercapacitor (SC), capacitor, célula ou dispositivo.

Nas Figura 21 e 22 são mostrado como exemplo um SC de configuração plana (180°), com eletrodos de f-MWCNT obtidos via *casting* e ionogel 1 (50% em massa), sendo flexionado

consecutivamente nos ângulos de 60 e 30°. Os dispositivos preparados com os demais materiais apresentam aspecto semelhante.



**Figura 21: Montagem de um capacitor flexível de placas retangulares: (a) capacitores planos separados (180°), (b) capacitores contendo ionogel 1 flexionado (60°) e (c) capacitor com ionogel 1 flexionado (30°) .**



**Figura 22: Supercapacitores flexionados em diferentes ângulos de curvatura: (a) 180°, (b) 60° e (c) 30°.**

### 4.8 Caracterização dos materiais carbonos: TGA, MEV e isotermas de adsorção/dessorção de $N_{2(g)}$

#### 4.8.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

Para avaliar o comportamento de degradação dos f-MWCNT, GO, rGO e do nanocompósito (r-GO:f-MWCNT) em função da temperatura foram feitas análises termogravimétricas (TGA) no equipamento Q MAX -5000 SHIMADZU®. O intervalo de temperatura usado foi de 25°C até 1000°C, em atmosfera de ar sintético a 5 °C min<sup>-1</sup>.

#### 4.8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas no microscópio FEI® QUANTA 200-FEG - Centro de Microscopia da UFMG. As amostras para MEV foram preparadas dispersando-se cerca de 0,5 mg do material carbonoso em 50 mL de álcool isopropílico com auxílio de banho de ultrassom por 10 min. Uma gota de cada solução, contendo os f-MWCNT, r-GO ou nanocomposito dispersos, foi então depositada diretamente sobre uma grade de carbono HOLEY CARBON® 400 Mesh Cu.

### 4.8.3. Isotermas de Adsorção/Dessorção de N<sub>2(g)</sub>

A análise das isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2(g)</sub> foi empregada a fim de avaliar a área superficial específica (SBET) e a porosidade (volume e diâmetro dos poros) dos materiais carbonos usados como eletrodos. As amostras após terem sido desgaseificadas a (200°C/ 8 h) foram analisadas no equipamento AUTOSORB- IQ2 QUANTA CHROME à 77 K. Por fim o volume total dos poros foi determinado (em P/PO = 0,95) pelo método desenvolvido por Barrett, Joyner e Halena (BJH) [84].

## 4.9 Caracterização dos ionogéis: ATR-FTIR, RMN de <sup>1</sup>H e LSV

### 4.9.1. Espectroscopia no Infravermelho por Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR-FTIR) foi usada para verificar a presença de grupos funcionais dos ânions FSI e TFSI nos poli(líquidos iônicos) (PLIs) formados após as trocas aniônicas. Os espectros na região de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> dos filmes (secos) dos três poli(líquidos iônicos) foram obtidos num espectrômetro THERMO FISHER SCIENTIFIC® NICOLET 380.

### 4.9.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN de <sup>1</sup>H)

A técnica de espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H foi usada para comprovar a polimerização do poli(líquido iônico) [EVIm][Br] e também avaliar as substituições aniônicas realizadas nos três PLIs usados no preparo dos eletrólitos géis. As amostras foram preparadas através da solubilização dos PLI's em solvente apropriado (de acordo com a solubilidade de cada polímero) na proporção de 6 mg mL<sup>-1</sup>. Para o precursor [VPIm][Br] e poli(líquido) iônico [EPIIm][Br] foi usado o D<sub>2</sub>O e para os demais PLIs usou-se o DMSO deuterado. Os espectros foram obtidos num espectrômetro BRUKER-AVANCE DPX® de 200 MHz.

### 4.9.3. Voltametria de Varredura Linear (LSV)

Para avaliar a janela de estabilidade eletroquímica dos três eletrólitos preparados foram realizadas medidas de voltametria de varredura linear (LSV, do inglês, *Linear Sweep Voltammetry*), utilizando um potenciostato AUTOLAB® PGSTAT 30.

Os eletrólitos foram acondicionados em disco de teflon, com área de  $0,2755 \text{ cm}^2$  e  $0,2735 \text{ cm}$  de espessura, o qual foi acoplado entre dois eletrodos bloqueantes de aço inox. Por último foi inserido um fio de prata no eletrólito gel como pseudo referência. A velocidade de varredura usada nas medidas foi de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , a  $25^\circ\text{C}$  no intervalo de  $-3,0$  a  $3,0 \text{ V}$ . As regiões anódicas e catódicas foram varridas independentemente uma da outra, usando para isso diferentes amostras do mesmo eletrólito.

### 4.10 Caracterização dos Supercapacitores: EIE, VC e Ciclagem Galvanostática

#### 4.10.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As medidas de EIE com o objetivo de avaliar as condutividades dos eletrólitos géis e também o comportamento dos capacitores preparados foram realizadas no potenciostato AUTOLAB® PGSTAT30 ECOCHEMIE, no intervalo entre  $1 \text{ MHz}$  e  $10 \text{ mHz}$  (em  $0\text{V}$ ) com amplitude de potencial de  $10 \text{ mV}$ .

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é um método de investigação muito usado para caracterizar sistemas eletroquímicos, incluindo os supercapacitores. Nessa técnica, utiliza-se um potenciostato para aplicação de um sinal senoidal com pequena amplitude ( $5\text{--}10 \text{ mV}$ ) em um intervalo pré-definido de frequências numa tensão DC e monitora-se a magnitude e o ângulo de fase da corrente AC resultante. A impedância resultante é geralmente representada como uma quantidade complexa dada pela equação:  $Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$  [85].

Para a caracterização dos eletrólitos, estes foram depositados em discos de teflon com área de  $0,2755 \text{ cm}^2$ , os quais por sua vez foram acoplados entre dois eletrodos bloqueantes de aço inox. Foram realizadas medidas em triplicata para cada amostra em uma temperatura específica. Já os SCs, preparados com os três tipos de eletrólitos e diferentes materiais como eletrodos, foram avaliados na configuração plana ( $180^\circ$ ) e em função do ângulo de curvatura. Para esta última análise, um mesmo capacitor foi flexionado sucessivas vezes e avaliado nos ângulos de curvatura  $180^\circ$ ,  $60^\circ$  e  $30^\circ$  (sendo que em cada um destes ângulos, o capacitor foi avaliado primeiro por VC e depois EIE).

#### 4.10.2. Voltametria Cíclica (VC)

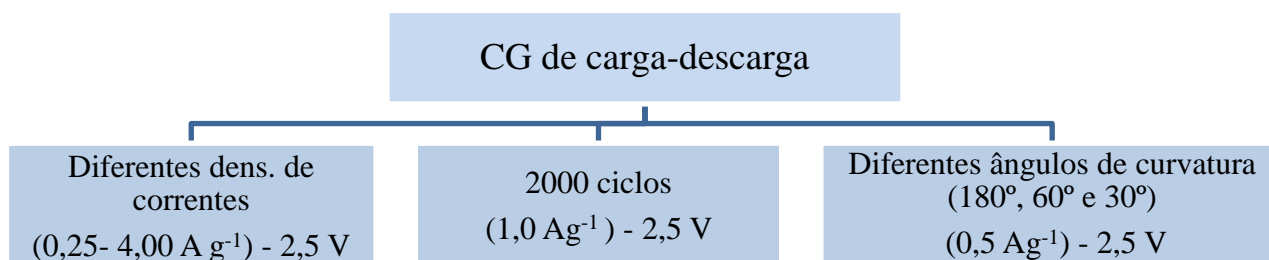
O desempenho e estabilidade eletroquímica dos capacitores preparados foi avaliado por voltametria cíclica em sistemas de dois eletrodos utilizando o potenciostato AUTOLAB®

PGSTAT 30. Foram utilizadas diferentes conformações (capacitores planos e flexionados) e diferentes janelas eletroquímica (de 1,0 a 3,0 V) na velocidade de varredura fixa de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Para os experimentos em diferentes ângulos de curvatura, utilizou-se um mesmo capacitor plano ( $180^\circ$ ) que foi curvado sucessivamente a  $60^\circ$  e  $30^\circ$  (Figura 22). Para cada ângulo foi então realizada a medida de VC do dispositivo com velocidade de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 4.10.3. Ciclagem Galvanostática de Carga-Descarga

O desempenho e os parâmetros eletroquímicos dos capacitores (capacitância, densidade de energia, densidade de potência e eficiência coulômbica) foram avaliados por ciclagem galvanostática (CG) de carga-descarga no equipamento BIOLOGIC® VMP3 (Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes-UFGM). Os capacitores (planos e curvados) foram submetidos num sistema de medida de 2/3 eletrodos (usando o Ag/AgCl como referência).

A descrição dos diferentes experimentos realizados na janela de 2,5 V encontram-se no esquema (Figura 23) a seguir:



**Figura 23:** Representação esquemática dos experimentos de ciclagem galvanostática de carga-descarga.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir se encontram as caracterizações dos materiais usados no preparo do eletrólito e eletrodos usados no supercapacitores avaliados nesta pesquisa.

### 5.1. Caracterizações dos materiais carbonosos: TGA, MEV e Isotermas de Adsorção

#### 5.1.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi usada para avaliar a estabilidade térmica dos materiais carbonosos, os quais foram usados no preparo dos eletrodos dos SCs deste trabalho.

A Figura 24 mostra as curvas TG e DTG para as amostras de: f-MWCNT (como recebido), GO (como recebido), r-GO e do compósito r-GO:f-MWCNT. Sendo esses dois últimos obtidos via redução química com  $N_2H_4(l)$ .

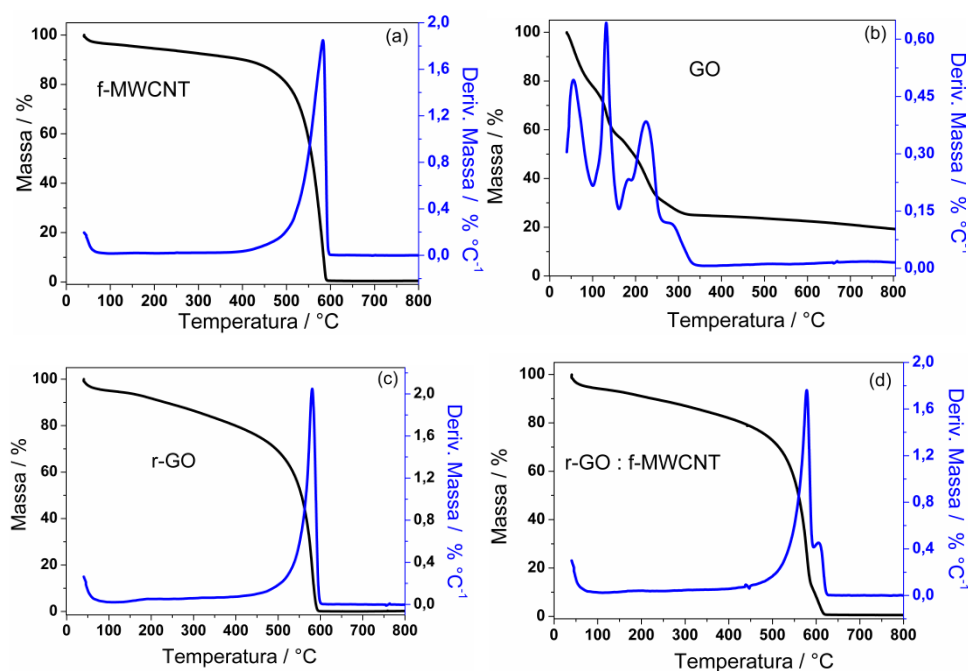


Figura 24: Curvas TG e DTG obtidas por análise termogravimétrica: (a) f-MWCNT, (b) GO, (c) r-GO e (d) nanocompósito r-GO: f-MWCNT.

Analisando as curvas TG e DTG obtidas para amostra dos materiais carbonosos usados como eletrodos (f-MWCNT, r-GO e nanocompósito) verificam-se, de modo geral, a presença de três eventos térmicos principais [86]:

- (i) O primeiro evento entre 25°C e 100°C é provavelmente devido à perda de umidade ou solvente residual oriundo do processo de síntese.

- (ii) O segundo evento, no intervalo de 100-450°C para o f-MWCNT e r-GO:f-MWCNT e na faixa de 100°C a 350°C para r-GO, é atribuído à degradação de grupos funcionais oxigenados (hidroxilas, carboxilas e epoxilas), os quais se encontram ligados nas superfícies das nanofolhas de grafeno ou das paredes dos nanotubos.
- (iii) O último evento, por sua vez, observado em torno 450°C a 650°C é resultado da degradação térmica das estruturas tubulares dos f-MWCNT e/ou das nanofolhas de grafeno.

Para o GO, um material altamente funcionalizado, os três eventos descritos acima são verificados em temperaturas mais baixas e estão intimamente relacionados, com pode ser verificado na Figura 24b e na Tabela 3.

A Tabela 3 contém os valores de porcentagem de perda de massa para todos os materiais de carbono analisados e mencionados anteriormente.

**Tabela 3: Perdas de massas obtidas por análise termogravimétrica para os materiais carbonos (f-MWCNT, GO, r-GO e r-GO:f-MWCNT).**

Amostra	Intervalo de temperatura (°C)/ Perda de massa (%)					
	25-100°C	100-160°C	160-350°C	100-350°C	100-450°C	450-650°C
f-MWCNT	3,2%	-	-	-	5,9%	86,9%
GO	21,6%	19,8%	32,2%	-	-	-
r-GO	4,5%	-	-	8,6%	-	75,7%
r-GO:f-MWNCT	4,7%	-	-	7,1%	-	78,0%

Para o nanotubo de carbono (f-MWCNT) foi obtido um valor de perda de massa em torno de 6%, no intervalo de 100-450°C, o qual é próximo ao que foi fornecido pelo fornecedor (5%). Esse valor é adequado para aplicações em supercapacitores, uma vez que é desejado materiais de carbono com baixos graus de funcionalização. Isso porque os grupos oxigenados diminuem a condutividade elétrica dos materiais de carbono, como CNT e r-GO, devido ao rompimento de parte das ligações  $\pi$  conjugadas das estruturas hexagonais [87].

As curvas TG/DTG para as amostras de r-GO e para o nanocompósito (na faixa de 100°C a 350°C) mostraram diminuições nas perdas de massa quando comparadas com o GO (na faixa de 100-160°C) para o mesmo intervalo de temperatura. Isso mostra claramente, que o processo de redução com hidrazina foi efetivo para remoção de grande parte dos grupos funcionais das estruturas gráficas [76,88,89]. Este resultado é importante, pois indica que houve restauração de parte das ligações  $\pi$  conjugadas nas nanofolhas, que aumentam significativamente a

condutividade elétrica desses materiais e, por conseguinte, melhoram o desempenho eletroquímico dos dispositivos [87].

### 5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As Figura 25 a 28 mostram imagens de microscopia eletrônica de varredura para os materiais carbonosos usados no preparo dos eletrodos.

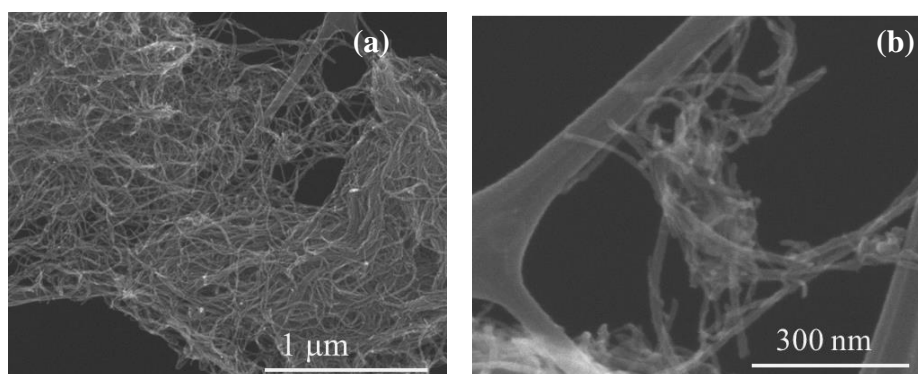


Figura 25: Imagens por MEV dos f-MWCNT: (a) escala de 1,0  $\mu\text{m}$  e (b) 300 nm.

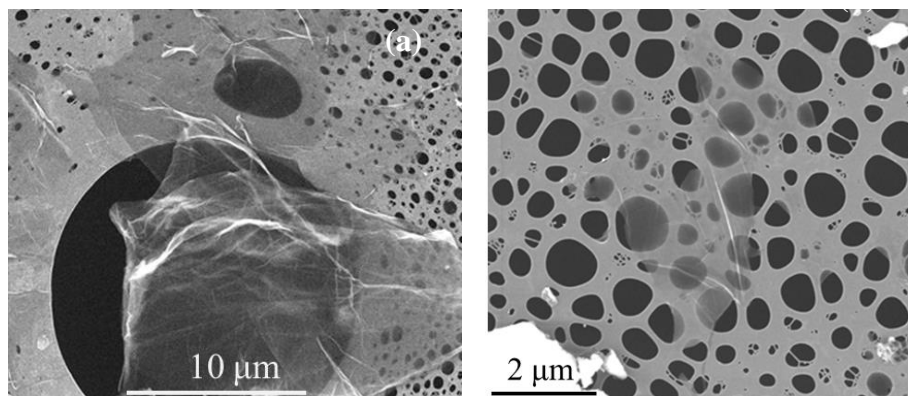


Figura 26: Imagens por MEV do óxido de grafeno (GO): (a) escala de 10,0  $\mu\text{m}$  e (b) 2,0  $\mu\text{m}$ .

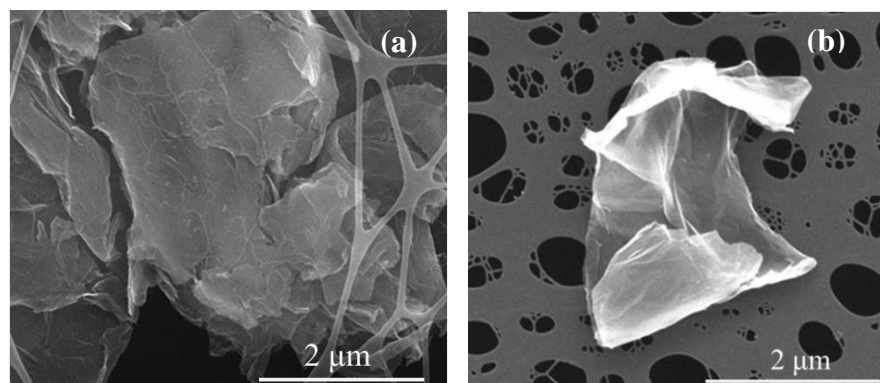


Figura 27: Imagens por MEV do óxido de grafeno reduzido (r-GO) nas escala 2,0  $\mu\text{m}$ .

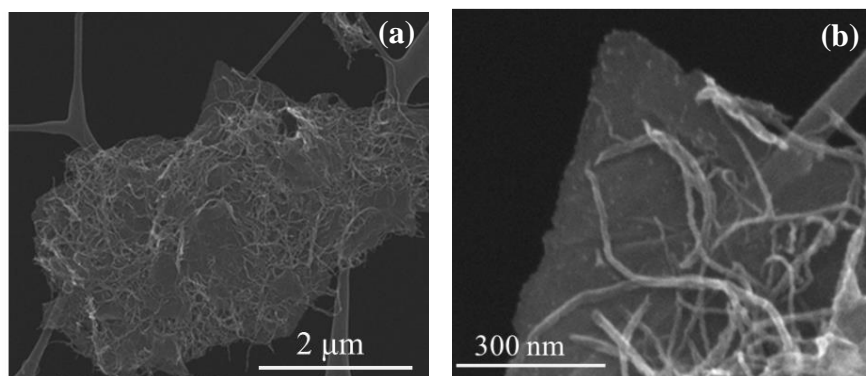


Figura 28: Imagens por MEV do nanocompósito r-GO: MWCNT: (a) escala de 2,0  $\mu\text{m}$  e (b) 300 nm.

Nas imagens de MEV para o GO é possível verificar que essa amostra apresenta aspecto típico conhecido como “veu de seda” ou “folha de seda” [90]. Além disso, a transparência das nanofolhas observadas nas imagens de MEV para o GO pode indicar a presença de poucas nanofolhas empilhadas [91,92]. Por outro lado, nas imagens de r-GO têm-se estruturas opacas com formato de placas interligadas. Tal fato se deve ao processo de redução induzido pela hidrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$ ) que ao reagir com os grupos funcionais ligados nas folhas do GO, em especial os grupos epóxi (C-O-C), os decompõem em  $\text{CO}_2(\text{g})$  e água, promovendo a restauração de parte das ligações  $\pi$  conjugadas das nanofolhas de grafeno. Essa restauração é importante em termos de condutividade elétrica. Contudo, ela promove a agregação das nanofolhas diminuindo a área superficial total e a porosidade da amostra dificultando com isso a formação da dupla camada elétrica nos supercapacitores preparados com tais materiais [93].

Assim, uma estratégia interessante para minimizar os problemas de agregação das nanofolhas de GO durante o processo de redução é realiza-lo em presença de CNT. A função dos CNTs é atuar como espaçador evitando a compactação das folhas de grafeno durante a redução [9,10,94]. Nas imagens obtidas para os nanocompósitos verifica-se que a presença de vários nanotubos de carbono decorando as nanofolhas indicando que eles conseguiram diminuir a formação de placas contínuas, isto é, a aglomeração das nanofolhas de grafeno pelo processo de redução[9,10,94].

Além disso, os NTC parecem estar interligados as nanofolhas, contribuindo com isso para a formação de uma rede condutora 3D. Essa morfologia exibida pelos nanocompósitos é bastante favorável para a aplicação em eletrodos de capacitores eletroquímicos [87].

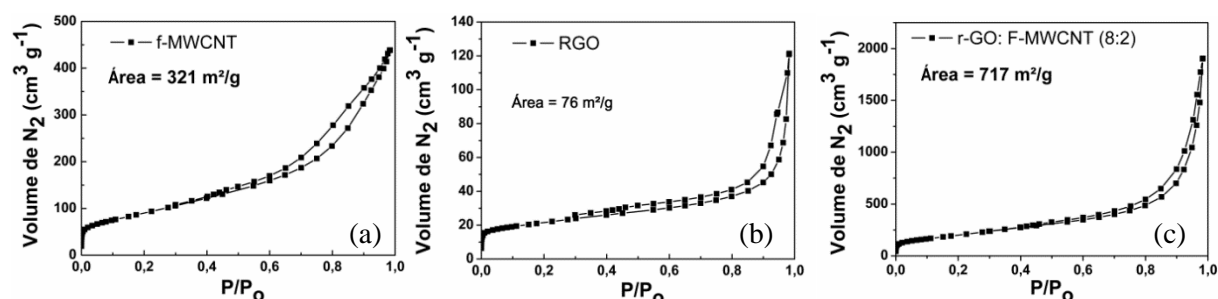
### 5.1.3 Isotermas de adsorção e dessorção

A adsorção (ou dessorção) física é um fenômeno de superfície interfacial, que surge quando um sólido entra em contato com um dado gás. As isotermas de adsorção/dessorção permitem

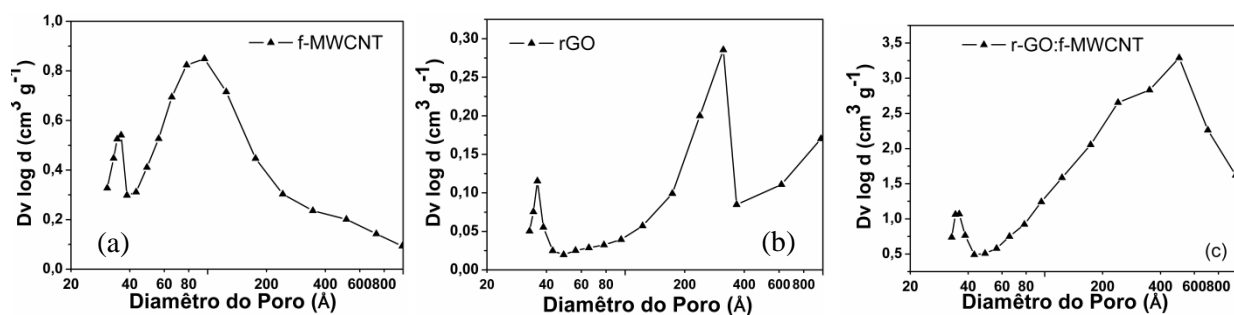
medir os volumes ou quantidades desse gás (em geral usa-se  $N_{2(g)}$ ) adsorvido/dessorvido por um material sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. As formas das isotermas variam de acordo com a área superficial e o tipo de porosidade do material[95,96].

No caso em quem se verifica histerese, ou seja, a presença de dois ramos distintos nas curvas de isotermas, pode se afirmar que o sólido possui mesoporos [95,97].

As Figuras 29 a 30 mostram as isotermas de adsorção/dessorção de  $N_{2(g)}$  para os materiais carbonosos usados para a preparação dos eletrodos neste trabalho. Já na Figura 30 têm-se os gráficos de distribuição de poros obtidos pelo método desenvolvido por Barrett, Joyner e Halena (BJH) [98] que fornece um tratamento matemático dos fenômenos dessorção de gás para sólidos mesoporos.



**Figura 29: Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_{2(g)}$  para os materiais de eletrodos : (a) f-MWCNT, (b) r-GO e (c) nanocompósito r-GO:f-MWCNT.**



**Figura 30: Curvas de distribuição de tamanho de poros (BJH) para os materiais dos eletrodos: (a) f-MWCNT, (b) r-GO e (c) nanocompósito r-GO:f-MWCNT.**

Analisando as curvas obtidas nas Figura 29 e 30 verificam-se que todas as isotermas exibiram histerese, característica de materiais com mesoporos, como já citado. Sendo o intervalo entre 0,4-0,8 ( $P/P_0$ ) é atribuída aos mesoporos, cujos diâmetros se encontram entre 2 nm - 50 nm [83].

Os diâmetros (obtidos pelo método BJH) se situaram entre 4 – 40nm (Figura 30), para a maior parte dos poros, confirmando que os materiais usados como eletrodos neste trabalho são mesoporosos. A presença de mesoporos é requerida para supercapacitores preparados com

eletrólitos de líquido iônico, pois esse tamanho de poro permite um acesso ideal dos íons pelo material de carbono permitindo a formação da dupla camada elétrica numa maior extensão.

Com o propósito de garantir um adequado espaçamento entre as folhas do r-GO e conseqüentemente uma boa acessibilidade das espécies iônicas no mesmo, realizou-se a redução do GO na presença de 20% (em massa) de f-MWCNT [9]. Essa concentração foi a escolhida visando conseguir um material com porosidade adequada e com alta área superficial. Segundo estudos realizados previamente na literatura, concentrações menores que 10% não impedem de forma significativa a compactação do r-GO. Por outro lado, quando adicionados em concentrações superiores a 20% os nanotubos de carbono podem formar aglomerados levando a uma redução da porosidade e da área superficial do nanocompósito [9,10,81–83].

Na Figura 29 pode-se observar que a maior área superficial obtida (pelo método BET) entre todas as amostras foi para o nanocompósito ( $717 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), corroborando com o que foi mencionado acima. Esse valor indica que a presença dos nanotubos de carbono (CNT) diminuiu o grau de empacotamento das folhas de r-GO durante o processo de redução com hidrazina, ou seja, eles atuaram como espaçadores para as folhas de r-GO. Esse resultado é importante, pois a presença de espaçamento entre as folhas de r-GO garante uma melhor acessibilidade das espécies iônicas do eletrólito no eletrodo. Por conseguinte, a formação das duplas camadas elétricas é também facilitada, e melhores resultados, em termos de valores dos parâmetros eletroquímicos e ciclabilidade, são alcançados.

Dados da literatura relatam que os tamanhos dos íons dos LIs, de modo geral, se situam entre 0,40-1,15 nm [99]. No caso dos LI usados no preparo dos eletrólitos deste trabalho, têm-se a seguinte ordem crescente para o tamanho dos raios iônicos: 0,30 nm ( $\text{FSI}^-$ ) < 0,76 nm ( $\text{EMI}^+$ ) < 0,80 nm ( $\text{TFSI}^-$ ) < 1,1 nm ( $\text{MPPy}^+$ ) [53]. Levando em consideração esses dados, pode se inferir que a princípio todos os íons não teriam dificuldade de acessar os poros dos eletrodos e o ânion  $\text{FSI}^-$  teria maior acessibilidade aos poros desses materiais carbonosos. Também é citado na literatura que uma boa acessibilidade de íons nos materiais de carbono acontece quando o tamanho do íon é a metade do tamanho do poro [100–102]. Contudo, existem outros fatores, além da área superficial/porosidade do eletrodo e do tamanho dos íons do eletrólito que interferem na formação da dupla camada, como por exemplo a orientação espacial favorável e/ou distribuição de densidade eletrônica das espécies iônicas e afinidade química destas com os materiais dos eletrodos, além da densidade de corrente aplicada durante o carregamento do dispositivo [103].

## 5.2. Caracterizações dos Poli (líquidos iônicos)

Como pode ser observado na Figura 31, todos os três PLIs formaram filmes mecanicamente sustentáveis, permitindo assim que eles pudessem ser usados como matrizes poliméricas suporte para os líquidos iônicos (LIs) no preparo dos eletrólitos géis .

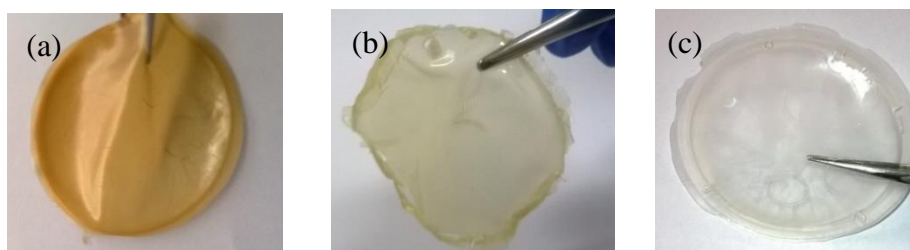


Figura 31: Filmes dos PLIs formados: (a) [EPIIm][FSI], (b) [EPIIm][TFSI] e (c) [A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Am][TFSI].

Para a confirmação da polimerização do composto precursor [VPIIm][Br] (Figura 15, seção 4.3.3) e a caracterização dos filmes dos poli (líquidos iônicos): [EPIIm][Br], [EPIIm][FSI], [EPIIm][TFSI] e [A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Am], foram usadas a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de <sup>1</sup>H) e a espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR).

### 5.2.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (<sup>1</sup>H- RMN)

A Figura 32 mostra os espectros de <sup>1</sup>H-RMN obtidos para o precursor [VPIIm][Br] e para o poli ( líquido iônico) -PLI [EPIIm][Br], respectivamente.

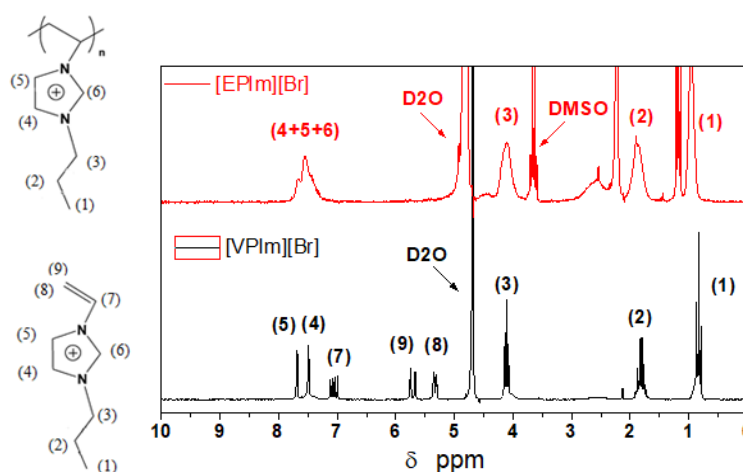


Figura 32: Espectros de RMN de <sup>1</sup>H para: o precursor [VPIIm][Br] antes da polimerização (inferior) e o poli-líquido iônico [EPIIm][Br] obtido após a reação de polimerização (superior).

Comparando os espectros do precursor [VPIIm][Br] e do poli (líquido iônico) [EPIIm][Br], nota-se a supressão dos picos entre 5 e 6 ppm, associados aos hidrogênios vinílicos, indicando a polimerização do precursor. O mesmo padrão de mudança foi descrito na literatura para poli (líquidos iônicos) após a reação de polimerização (similares ao usado neste trabalho) de monomeros contendo o cátion vinil-alquilimidazólio e haleto como ânion [25,75].

### 5.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR).

Nas figuras 33 e 34 estão os espectros obtidos na região do IV para o precursor (a) e para os poli (líquidos iônicos) contendo o cátion imidazólio ( $\text{Im}^+$ ): (b) [EPIIm][Br], (c) [EPIIm][FSI] e (d) [EPIIm][TFSI].

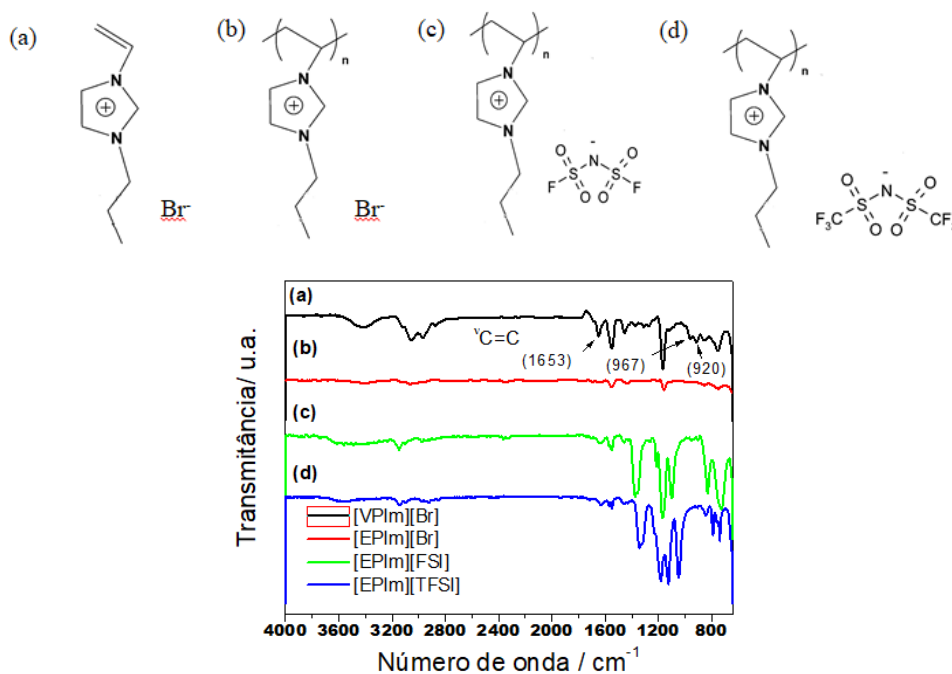


Figura 33: Espectros ATR -FTIR para o LI (a) e PLI's(b-d) contendo cátion imidazólio ( $\text{Im}^+$ ) e estruturas moleculares correspondentes: (a) [VPIIm][Br], (b) [EPIIm][Br], (c) [EPIIm][FSI] e (d) [EPIIm][TFSI].

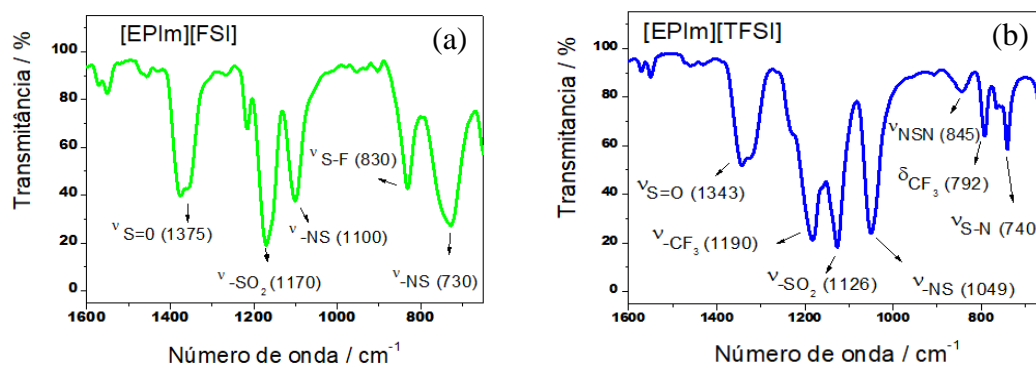


Figura 34: Espectros ATR-FTIR ampliados entre 1600 e 650  $\text{cm}^{-1}$ , para os PLIs: (a) [EPIIm][FSI] e (b) [EPIIm][TFSI].



Observando os espectros da Figura 33 (a,b) para o precursor [VPIIm][Br] e para o PIL [EPIIm][Br], respectivamente, pode-se inferir que ocorreu a polimerização do primeiro originando o segundo, como já evidenciado por RMN de  $^1\text{H}$ . No espectro Figura 33 (a), composto não polimerizado [VPIIm][Br], observa-se bandas de estiramento da ligação C=C presente no grupo polivinilideno do cátion imidazólico em 1653, 967 e 920  $\text{cm}^{-1}$ . Analisando os espectros (a) e (b) na Figura 33, para o poli(líquido iônico) [EPIIm][Br], percebe-se a diminuição na intensidade da banda de vibração em 1653  $\text{cm}^{-1}$  e o desaparecimento das bandas em 970 e 920  $\text{cm}^{-1}$ . Isso também foi observado por Jin e colaboradores após a polimerização do composto [VPIIm][I] [104].

A troca aniônica no PLI [EPIIm][Br] também foi verificada. Contudo algumas das bandas do cátion imidazólico e presentes nos ânions FSI e TFSI se sobrepõem. Nos espectros ampliados [EPIIm][FSI] (a) e [EPIIm][TFSI] (b) (Figura 34), respectivamente, é possível identificar alguns dos modos de vibração descritos na literatura para os ânions [FSI] e [TFSI] [71,105,106].

No espectro da Figura 34(a), do PLI [EMI][FSI], têm-se as principais bandas características do ânion [FSI]: em 1375 e 1170  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$ -SO<sub>2</sub>), em 830  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{ass}}$  S-F) e em 730  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  N-S) [53,107–109]. Já no espectro da Figura 34 (b), referente ao [EPIIm][TFSI], verifica-se a presença de bandas atribuídas ao ânion [TFSI]: 1343 $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{ass}}$ -SO<sub>2</sub>), em 1126  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  e  $\delta$  C-SO<sub>2</sub>-N) e em 1190  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{ass}}$ -CF<sub>3</sub>) e 790  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$ -CF<sub>3</sub>) [105,106,110,111].

Na Figura 35 têm-se os espectros no IV para o polímero comercial, contendo o cátion pirrolidínio (Py<sup>+</sup>), antes (e) e após (f) a realização da troca do Cl<sup>-</sup> pelo TFSI.

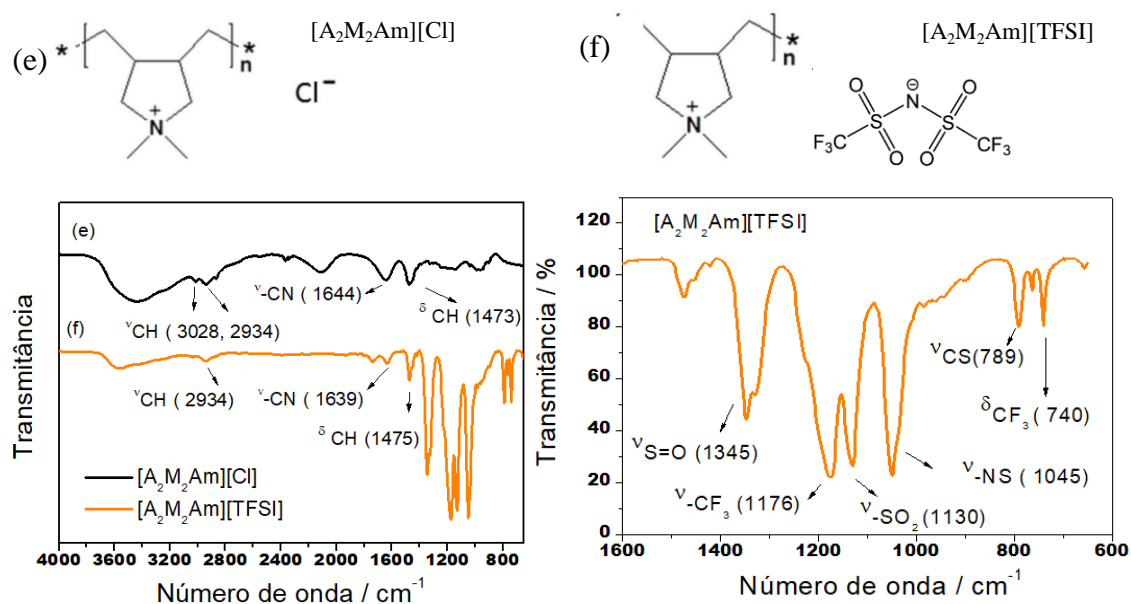


Figura 35: Espectros de ATR-FTIR (à direita): (a) polímero comercial [A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Am][Cl] e (b) PIL [A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Am][TFSI] obtido após troca aniônica. Espectro do PIL [A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Am][TFSI] (a esquerda) ampliado.

Analisando os espectros (e) e (f) da Figura 35 para os polímeros [A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Am][Cl] e [A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Am][TFSI], respectivamente, são observadas as bandas atribuídas ao cátion pirrolidínio (Py<sup>+</sup>) em 3028, 2934 e 1642 cm<sup>-1</sup>, sendo as duas primeiras devidas aos modos de estiramentos do grupo -CH e a última dos modos do grupo -CN<sup>-</sup> [112]. A presença das bandas características dos grupos -SO<sub>2</sub>, -CF<sub>3</sub> e -NS (melhor observadas no espectro ampliado), confirmam a substituição do ânion [Cl<sup>-</sup>] pelo ânion [TFSI<sup>-</sup>] [105,106,110,111].

### 5.3. Caracterização dos eletrólitos géis (ionogéis)

A aplicação de polímeros para imobilizar os líquidos iônicos (LIs) de forma autossustentada, combinando a flexibilidade dos primeiros com a condutividade iônica dos últimos, tem sido desenvolvida para uso em dispositivos eletroquímicos com eletrólitos sólidos [47,52,53,113,114]. Um fator chave para a obtenção de sistemas úteis é a miscibilidade entre o LI e o polímero. Problemas de vazamentos de líquidos são frequentes quando a interação LI:matriz polimérica é baixa ou quando grandes quantidades de LI são usadas [113]. Além disso, é necessário atentar para o efeito da presença de polímeros na condutividade do eletrólito (ionogel), principalmente quando pequenas quantidades de LI são usadas.

Os poli (líquidos iônicos) (PLIs) obtidos neste trabalho, apresentaram boa solubilidade em acetona possibilitando a formação de soluções eletrolíticas poliméricas estáveis, mesmo após a adição dos líquidos iônicos (LI). Isso permitiu o preparo de eletrólitos com a adição de LIs nas concentrações de 30, 50 e 70% em massa (ver Tabela 2, Materiais e Métodos). Para cada um dos ionogéis foram escolhidos o PLI e o LI de modo que ambos contivessem cátions com estruturas semelhantes e mesmo ânion. Com isso buscou-se melhorar a compatibilidade entre a matriz de (PLI) e o líquido iônico (LI), como também a mobilidade dos íons no *bulk* do sistema. Além disso, procurou-se avaliar a influência do ânion ([FSI<sup>-</sup>] ou [TFSI<sup>-</sup>]) e do cátion (pirrolidínio [Py<sup>+</sup>] ou imidazólio[Im<sup>+</sup>]) nas propriedades dos respectivos eletrólitos e no desempenho dos supercapacitores preparados com os mesmos.

A Figura 36 a seguir mostra imagens de soluções eletrolíticas preparadas e os respectivos ionogéis obtidos após a evaporação do solvente.

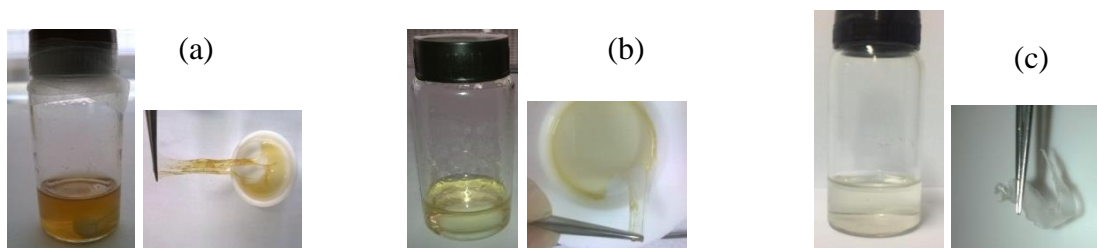


Figura 36: Soluções poliméricas (esquerda) com 50% (m/m) de LI em acetona, e os respectivos ionogéis secos (direita): (a) [EMIm][FSI]-PLI em [EPIIm][FSI]-LI, (b) [EMIm][TFSI]-PLI em [EPIIm][TFSI]-LI e (c) [MPPy][TFSI]-PLI em [A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Am][TFSI]-LI (ver Tabela 2, Materiais e Métodos).

Para todos os ionogéis obtidos após a secagem das soluções eletrolíticas (Figura 36) verificou-se a compatibilidade entre os componentes (PLI e LI), não sendo observada a separação de fases ou vazamento de LI. Os ionogéis cujas matrizes (PLIs) tinham o cátion (EPIIm<sup>+</sup>) (tipo 1 e 2) após a adição LI na ordem de 50% em massa (ou superiores) não formaram filmes/membranas autossustentados e aderiram facilmente à diferente superfícies. Já aqueles contendo o PLI [A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Am][TFSI] (tipo 3) formam filmes flexíveis. Cabe ressaltar, que boa aderência dos eletrólitos aos eletrodos é um fator importante para a diminuição da resistência de contato na interface eletrólito/eletrodo de supercapacitores.

### 5.3.1. Medidas de Impedância Eletroquímica dos Eletrólitos Géis

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi usada para avaliar a condutividade iônica dos ionogéis contendo diferentes concentrações (% em massa) de líquido iônico (LI). A Figura 37 mostra os diagramas de Nyquist obtidos a 25°C para as amostras dos três ionogéis produzidos com os respectivos LIs (ver Tabela 2, Materiais e Métodos).

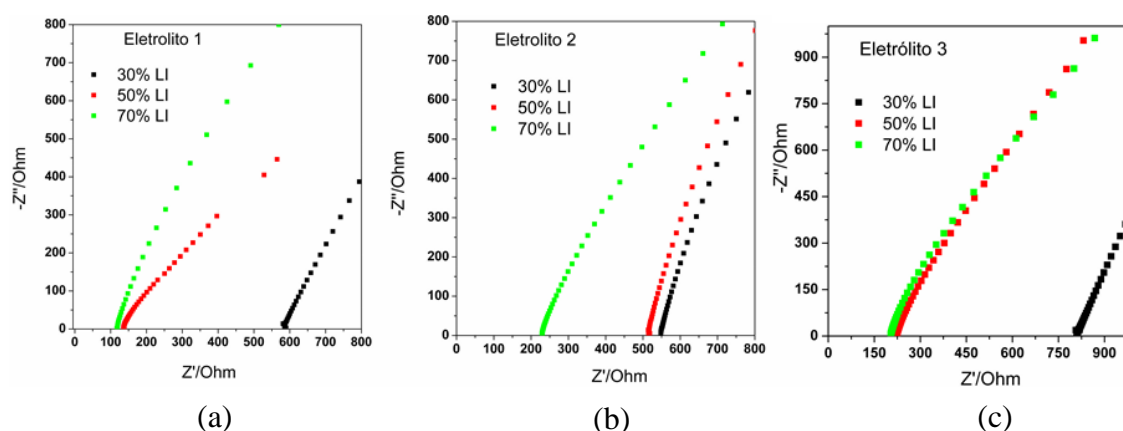


Figura 37: Diagramas de impedância para os eletrólitos géis (a), (b) e (c) com diferentes conc. de LI a 25°C.

A partir dos dados de resistência obtidos a partir dos Diagramas de Nyquist calculou-se a condutividade iônica ( $\sigma$ ) para todos os ionogéis preparados, utilizando a equação abaixo:

$$\sigma = \frac{L}{A} \times \frac{1}{R} \quad \text{(Equação 9)}$$

Em que  $\sigma$  é a condutividade iônica ( $\text{mS cm}^{-1}$ ),  $L$  é a espessura da amostra (cm),  $A$  é a área da amostra ( $\text{cm}^2$ ) e  $R$  é a resistência (ohm).

Sabe-se que a condutividade iônica de um eletrólito depende da combinação de vários fatores como mecanismo de transporte, disponibilidade e mobilidade dos portadores de carga, estado físico, força de interação íon-íon, entre outros. No caso de um eletrólito sob a ação de um campo elétrico unitário, a condutividade pode ser definida como:

$$\sigma(T) = \sum_i q_i n_i \mu_i \quad \text{(Equação 10)}$$

sendo  $i$  o portador de carga num dado volume,  $q$  a carga,  $n$  a concentração dos portadores de carga e  $\mu$  a mobilidade do portador de carga na presença de um campo elétrico constante [71].

A Tabela 4 a seguir mostra os valores de condutividade iônica ( $25^\circ\text{C}$ ), calculados para os eletrólitos com diferentes concentrações de LI (% em massa) e LIs puros (100%).

**Tabela 4: Condutividade para os ionogéis com diferentes concentrações de LI (% em massa), a  $25^\circ\text{C}$ .**

Ionogel	Condutividade iônica/ $\text{mS.cm}^{-1}$			
	30% LI	50% LI	70% LI	100% LI
<b>Tipo 1</b> [EPI <sub>m</sub> ][FSI]:[EMI <sub>m</sub> ][FSI]	0,9	3,7	7,2	13,7
<b>Tipo 2</b> EPI <sub>m</sub> ][TF <sub>FSI</sub> ]:[EMI <sub>m</sub> ][TF <sub>FSI</sub> ]	1,8	1,9	4,3	9,9
<b>Tipo 3</b> [A <sub>2</sub> M <sub>2</sub> Am][TF <sub>FSI</sub> ]:[MPPy][TF <sub>FSI</sub> ]	1,1	2,4	4,2	5,6

De acordo com a literatura é esperada uma condutividade iônica entre  $10^{-1} - 10 \text{ mS cm}^{-1}$  para os ionogéis. Apesar desses valores serem mais baixos quando comparados a outros eletrólitos sólidos como os hidrogéis, os ionogéis apresentam maiores valores de janelas eletroquímicas, além de maiores estabilidades térmicas.

Tiruye e colaboradores [53] trabalhando com ionogéis cuja matriz era o poli (líquido iônico) –  $[A_2M_2Am][TFSI]$  – na qual foi adicionada os seguintes LIs (60% em massa):  $[BMPy][TFSI]$ ,  $[BMPy][FSI]$ ,  $[HEMIm][TFSI]$ , encontraram condutividades entre  $0,41-2,09$   $mS\ cm^{-1}$  a  $25^\circ C$ .

Oliveira e outros [57] também trabalharam com ionogéis, nos quais os LIs  $[MBIm][FSI]$  e  $[M2PIm][TFSI]$  foram adicionados ao poli (líquido iônico)  $-[A_2M_2Am][TFSI]-$  na concentração de 60% em massa, obtiveram as condutividades de  $3,2\ mS\ cm^{-1}$  e  $0,5\ mS\ cm^{-1}$ , respectivamente, a  $25^\circ C$ .

Como pode ser observado na Tabela 4 os valores de condutividade para os ionogéis foram superiores aqueles a outros sistemas (PLI:LI) descritos na literatura com concentrações semelhantes [53,57].

Estudos tem demonstrado, que para os ionogéis preparados com PLI, as suas condutividades apresentam a mesma tendência dos LIs adicionados [47,50,52,53,114]. Além disso, quando os PLIs possuem estruturas policatiônicas é esperado que os ânions tenham maior mobilidade no interior do eletrólito. Consequentemente, a natureza e tamanho do ânion interferem de modo significativo na condutividade iônica desses eletrólitos.

Cowan e colaboradores (2016) [114] prepararam ionogéis pela adição de LI (incluindo  $[EMIm][FSI]$  e  $[EMIm][TFSI]$ ) entre 50-80% (em massa) à uma matriz polimérica de poli (líquidos iônicos). Sendo essa composta por 10% (em mol) de copolímeros com grupos vinilimidazólicos e 90% (em mol) de grupos metilimidazólicos, tendo como contraíon o  $[TFSI]$ . O LI e a matriz foram misturados em acetonitrila na presença do iniciador radicalar AIBN e, após a evaporação do solvente, obteve-se as membranas de ionogéis. Segundo os pesquisadores, foram encontradas condutividades mais elevadas ( $25^\circ C$ ) para os ionogéis com LI  $[EMIm][FSI]$  ( $\sigma \sim 0,7 \times 10^{-2}\ S\ cm^{-1}$ ), em comparação com ao ionogéis preparados com  $[EMIm][TFSI]$  ( $\sigma \sim 10^{-4}\ S\ cm^{-1}$ ). Sendo ambos LIs adicionados na concentração 70% em massa.

Tiruye e colaboradores (2016) [53], trabalhando com quatro diferentes ionogéis preparados a partir do PLI poli(bis(fluorosulfonil) imideto de dialildimetil amônio)  $[D_2M_2Am][TFSI]$  como matriz polimérica e quatro diferentes líquidos iônicos, como já mencionado, também encontraram os maiores valores de condutividade ( $\sigma = 2,1\ mS\ cm^{-1}$ ) para os eletrólitos contendo o ânion  $[FSI]$  em relação aos obtidos com o ânion  $TFSI$  ( $\sigma = 0,4$  a  $0,9\ mS\ cm^{-1}$ ).

Segundo Galinski e colaboradores (2006) [48], os LIs baseados no cátion  $[EMIm]^+$  têm condutividade na ordem de  $10\ mS\ cm^{-1}$ , consideravelmente maior que outros LIs contendo os cátions tetraquilamônio, pirrolidínio, piperidínio ou piridínio ( $\sigma = 0,1$  a  $5\ mS\ cm^{-1}$ ).

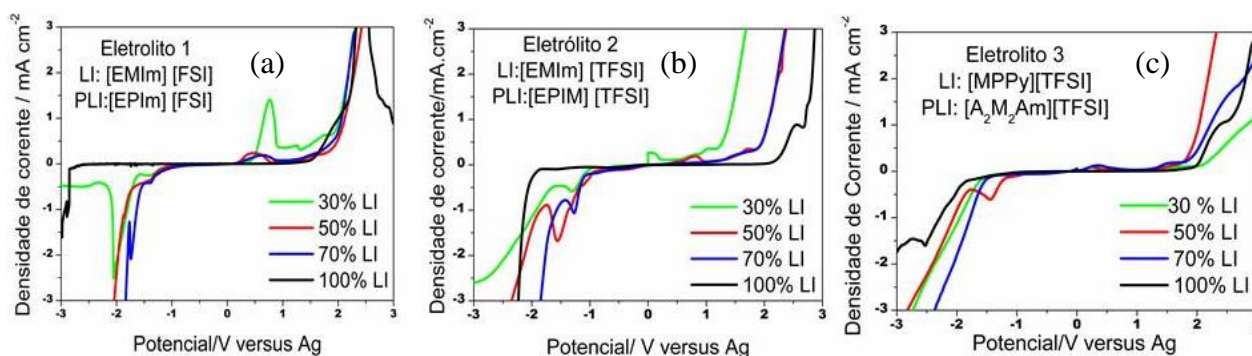
Neste presente trabalho, os ionogéis 2 e 3 (ambos com mesmo ânion TFSI), somente diferenciando-se pelos cátions, apresentaram valores de condutividade próximos. Somente para os líquidos iônicos puros é que foi observada uma maior condutividade para o LI contendo o cátion [EMIm<sup>+</sup>] em relação ao LI contendo o cátion [MPPy<sup>+</sup>]. Foi verificado também que a influência do cátion na condutividade parece ser menos marcante que àquela observada para os ânions. Isso provavelmente está relacionado a uma menor mobilidade do cátion (maior volume) em relação ao ânion (menos volumoso), uma vez que não foram observadas diferenças significativas entre as condutividades dos ionogéis 2 e 3, ambos contendo LI com o mesmo ânion TFSI, porém com diferentes cátions (imidazólio e pirrolidínio).

Em relação ao ânion constituinte, os eletrólitos 1 e 2 preparados nesta presente pesquisa, ambos contendo os mesmos cátions, tanto no poli ( líquido iônico) quanto no líquido iônico, a 25°C (Tabela 4), apresentaram a mesma tendência descrita na literatura em relação ao ânion, ou seja, aqueles preparados com o ânion [FSI] apresentaram maior condutividade em relação aos que continham o ânion [TFSI]. Esse resultado provavelmente é devido ao volume do ânion FSI (95 Å<sup>3</sup>), descrito na literatura como de tamanho moderado, ser menor comparado ao ânion TFSI (147 Å<sup>3</sup>) [66].

Apesar dos valores para a condutividade dos ionogéis obtidos serem inferiores aos LIs puros (usados no preparo dos mesmos), os valores obtidos se encontram na faixa descrita na literatura para eletrólitos a base de líquidos iônicos ( $\sigma = 10^{-1}$  a  $10^{-3}$  S cm<sup>-2</sup> a 25°C) [49,115]. Estes resultados demonstram que o preparo de ionogéis com altas condutividades iônicas é uma estratégia possível para a construção de SCs sólidos de alto desempenho [50,52,53,116].

### 5.3.2. Voltametria de varredura linear (SLV) para os eletrólitos géis

A Figura 38 mostra os voltamogramas de SLV para os três tipos de ionogéis preparados.



**Figura 38:** Voltamogramas de varredura linear para os três eletrólitos preparados com diferentes concentrações de LI: (a) tipo 1, (b) tipo 2 e (c) tipo3.

A janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito é um parâmetro de extrema importância, pois ela determina a diferença de potencial na qual o capacitor poderá funcionar sem perdas significativas de desempenho ocasionadas por degradação do eletrólito. Os limites anódicos e catódicos de um eletrólito, são definidos quando o potencial da amostra atinge um determinado valor de densidade de corrente conhecida, como corrente de “cut-off”. Não há um valor pré-determinado para esta corrente. Contudo, em vários trabalhos o valor tem sido estabelecido entre 0,1 a 1,0 mA cm<sup>-2</sup> [48]. Neste trabalho, optou-se pelo valor de 0,5 mA.cm<sup>-2</sup>, por ele ser recorrente em trabalhos relacionados à aplicação de LIs em SCs [11].

Os LIs e também os ionogéis obtidos, de modo geral, apresentaram amplas janelas de estabilidade comparados aos eletrólitos convencionais (sais iônicos em solventes orgânicos) [11]. Inclusive, essas janelas são próximas aos dos LIs puros a eles adicionados. Além disso, como são sólidos, os ionogéis deste trabalho apresentam alta estabilidade mecânica e baixo risco de vazamentos, sendo, portanto promissores para uso em dispositivos flexíveis [52,53].

A Tabela 5 apresenta os valores para os potenciais de oxidação (E anódico) e de redução (E catódico) para os ionogéis (com diferentes concentrações de LI) para a densidade de corrente de corte de 0,5 mA cm<sup>-2</sup>.

**Tabela 5: Potenciais ( anódicos e catódicos) e Janelas eletroquímicas calculados para os ionogéis (PLI:LI, 50% em massa) com diferentes concentrações de LI para a densidade de corrente 0,5 mA cm<sup>-2</sup>.**

Conc. de LI (% em massa)	Eletrólito Tipo 1			Eletrólito Tipo 2			Eletrólito Tipo 3		
	[EPIm][FSI]:[EMIm][FSI]			[EPIm][TFSI]:[EMIm][TFSI]			[A <sub>2</sub> M <sub>2</sub> Am]:[TFSI]		
	Potencial catódico / V	Potencial anódico / V	Janela / V	Potencial catódico / V	Potencial anódico / V	Janela / V	Potencial catódico / V	Potencial anódico / V	Janela / V
<b>30%</b>	-1,70	0,57	2,27	-1,22	+1,28	2,50	-1,74	+2,41	4,15
<b>50%</b>	-1,68	1,97	3,65	-1,18	+1,96	3,14	-1,36	1,91	3,27
<b>70%</b>	-1,53	1,90	3,43	-1,16	+1,96	3,12	-1,64	2,03	3,67
<b>100%</b>	-2,87	1,74	4,61	-2,05	+2,38	4,43	-2,05	2,14	4,19

Na literatura existem diversos estudos comparando janelas de estabilidade de LIs puros e eletrólitos poliméricos, em termos de ânions e cátions em comum. Todavia, os dados encontrados são muito variados [11,48,117].

Howelett e colaboradores (2006) [117] sugeriram que o ânion TFSI<sup>-</sup>, em relação a outros ânions, pode diminuir em até 1,0 V a janela de estabilidade eletroquímica de um LI que possui o cátion [MPPy]<sup>+</sup>.

Trigueiro (2014) [87] trabalhando com LIs com o mesmo ânion (TFSI<sup>-</sup>), encontrou maior potencial para o cátion EMIm<sup>+</sup> (4,1 V) em comparação com o cátion MPPy<sup>+</sup> (3,5 V) na densidade de corrente de 0,1 mA cm<sup>-2</sup>.

Galinsk e colaboradores (2006) [48] fizeram um estudo comparativo de LIs com diferentes cátions contendo mesmo ânion TFSI<sup>-</sup>. Eles encontram intervalo de potencial de 4,1-5,4 V para cátions imidazólicos e de 5,5 - 6,0 V para cátions pirrolidínicos em diferentes densidades de corrente.

No estudo de Mousavi e colaboradores (2016) [11] foi avaliada a influência dos ânions e cátions na estabilidade eletroquímica de LIs para as densidades de corrente de 0,5 mAcm<sup>-1</sup> e 1,0 mAcm<sup>-1</sup>. Segundo os autores, o cátion tem maior influência na janela eletroquímica dos que os ânions. Além disso, para LIs contendo o ânion TFSI, observou-se maiores janelas para aqueles que possuem o cátion pirrolidínio (5,4 V e 5,8 V nas correntes de 0,5 e 1,0 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente) em relação aos que tinham o cátion imidazólio (4,1 V e 4,4 V) para as correntes de 0,5 e 1,0 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente). Isso, segundo os autores, se deve ao fato de que cátions insaturados possuem orbitais LUMO com menor energia e por isso mais susceptíveis à redução.

Tiruye colaboradores (2016) [53], prepararam ionogéis com uma única matriz (PIL contendo o cátion Py<sup>+</sup>) e diferentes LIs (contendo mesmo cátion pirrolidínio e diferentes ânions). Segundo os autores, o eletrólito cujo LI possuía o ânion TFSI<sup>-</sup> apresentou maior estabilidade eletroquímica (3,7 V) em comparação ao que tinha o ânion FSI<sup>-</sup> (3,5 V) para a densidade de corrente de corte de 0,015 mA cm<sup>-2</sup>.

No presente trabalho os eletrólitos baseados no cátion Im<sup>+</sup> seguem a mesma tendência descrita por Tiruye e colaboradores (2016) [53] para até 50% (em massa) de LI, invertendo os comportamentos em concentrações maiores. Embora tenha ocorrido diminuição das janelas eletroquímicas para os ionogéis em relação aos LIs puros, os valores encontrados para a maioria dos sistemas foi superior a 3,0 V. Tal fato é importante, pois este valor é alto em relação à maioria dos eletrólitos convencionais e eletrólitos sólidos poliméricos (não baseados em LI) [52,52,116]. De fato, a utilização de ionogéis PIL/IL para aplicação em supercapacitores é recente e os primeiros trabalhos surgiram em paralelo ao desenvolvimento desta tese [52,53]. Contudo, os ionogéis tipo 1 e 2, que apresentam grande adesão aos materiais do eletrodo são uma contribuição inédita do presente trabalho.



Os ionogéis deste presente estudo com 70% (em massa) de LI apresentaram os maiores valores de condutividades iônicas (a 25°C). Porém, após a secagem os ionogéis (tipo 1 e 2) contendo o cátion imidazólio ( $\text{Im}^+$ ), com essa concentração, se tornaram fluidos viscosos dificultando a montagem (escoamento do gel) e causando perda de estabilidade mecânica pelos capacitores. Assim, a concentração de 50% (em massa) de LI, devido as condutividades iônicas satisfatórias além de processabilidade/estabilidade dimensional adequadas, foi a escolhida para os três diferentes ionogéis usados no preparo dos SCs.

Os ionogéis tipo 1, 2 e 3 são candidatos promissores para serem usados como eletrólitos em SCs flexíveis. Todavia, o fato dos ionogéis 1 e 2 terem aspecto gelatinoso e apresentarem boa aderência ao eletrodo, também contribuiu para diminuição da resistência interna do dispositivo, sem contar que não houve a necessidade de uso de separadores, possibilitando assim um melhor desempenho dos dispositivos.

### 5.4. Caracterização dos SCs planos (180°)

A condução da presente pesquisa teve como objetivo desenvolver um capacitor flexível com bom desempenho eletroquímico, especialmente em termos de densidade de energia, com uma longa vida útil. Os baixos valores de densidade de energia ( $\sim 10 \text{ Wh Kg}^{-1}$ ) dos EDLC, em comparação a baterias, é um dos principais fatores limitantes para o emprego de SCs em vários equipamentos. Procurou-se também estimar qual a melhor condição de operação para o supercapacitor em termos de janela de potencial e densidade de corrente.

A escolha pelo ionogel como eletrólito foi motivada pela busca por flexibilização e possibilidade de miniaturização dos SCs. Além, do aumento na segurança desses dispositivos, uma vez que, eletrólitos sólidos, apresentam menores riscos de vazamento em relação aos líquidos. De fato, a utilização da matriz de poli (líquido iônico) - PIL juntamente com a fase líquida do LI assegura melhor interação entre esses componentes e diminui o vazamento sob pressão. Ademais, os ionogéis tendem a apresentar amplas janelas eletroquímicas e condutividades iônicas pouco inferiores aos líquidos iônicos puros a eles adicionados.

Como os líquidos iônicos possuem íons muito volumosos, os materiais carbonáceos com mesoporos e macroporos seriam os mais adequados para permitir o acesso dos íons do ionogel até a interface eletrólito/eletrodo. Com efeito, a fim de se obter uma maior área para formação da dupla camada, a preferência era por materiais predominantemente mesoporosos. Por isso, os nanotubos de carbonos foram os primeiros materiais a serem avaliados para uso como eletrodos, visto que eles são o material carbonoso “padrão” em termos de mesoporosidade. Todavia, eles também são conhecidos, por não fornecem a priori, altos valores de capacitância e densidade de energia. Em vista disso, numa etapa seguinte avaliou-se o uso do óxido de grafeno reduzido (r-GO) como material de eletrodo. Esse material é mencionado na literatura, em razão dos altos valores de capacitância fornecidos. Entretanto, deve-se destacar dois complicadores encontrados após a caracterização dos materiais de partida. O primeiro foi em relação a redução do material, pois seria necessário diminuir a quantidade de agrupamentos oxigenados do material de partida (óxido de grafeno GO). Isso porque funções oxigenadas reduzem a condutividade elétrica. Além disso, funções oxigenadas, dependendo da quantidade, afetam drasticamente a ciclabilidade, visto elas podem participar de reações de degradação. O segundo complicador está relacionado à área superficial do r-GO obtido. Em decorrência da redução do GO, ou seja, remoção das funções oxigenadas, tem-se o empacotamento das nanofolhas. Isso diminui área superficial do material, dificultando o acesso dos íons do eletrólito aos poros do eletrodo para formar a dupla camada elétrica e também aumentando a resistência do capacitor.

## **Resultados e Discussões – Caracterização de capacitores planos (180°)**

Em vista disso, deparou-se na etapa final da pesquisa com a seguinte situação: os ionogéis eram promissores como eletrólitos, pois permitiam a construção de SCs flexíveis, além da janela de estabilidade eletroquímica relativamente alta, a qual permitiria o tão desejado aumento na densidade de energia ( $E = \frac{1}{2} CV^2$ ). Contudo o f-MWCNT e o r-GO, pelo que foi exposto, poderiam limitar o desempenho dos capacitores. Os f-MWCNT, embora garantisse maior ciclabilidade e densidade de potência, tendiam a fornecer baixas capacitâncias e densidades de energia. Por outro lado, o r-GO, se fosse reduzido em torno de 5% funcionalização, exibiria áreas superficiais reduzidas ( $\sim 40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). Essas baixas áreas superficiais impossibilitava o emprego dos ionogéis, pois os íons volumosos do líquido iônico teriam muita dificuldade de acessar os poros do eletrodo. Por outro lado, altos graus de funcionalização (muito acima de 10%), dificultaria o empacotamento das nanofolhas, e consequentemente maiores áreas superficiais seriam obtidas. Todavia, certamente tornariam o capacitor mais resistivo e também comprometeria a sua ciclabilidade. Por isso, sintetizou-se um r-GO com 10% de funcionalização. No entanto, apesar dessa quantidade de grupos funcionalizados, a área superficial obtida ainda foi baixa ( $\sim 75 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), menor inclusive que aquelas obtidas pelos f-MWCNT. Além disso, os grupos funcionais, que foram “deixados” a fim de minimizar o empacotamento das nanofolhas, e assim se obter uma área superficial mínima para formar dupla camada elétrica, poderiam comprometer a ciclabilidade dos capacitores.

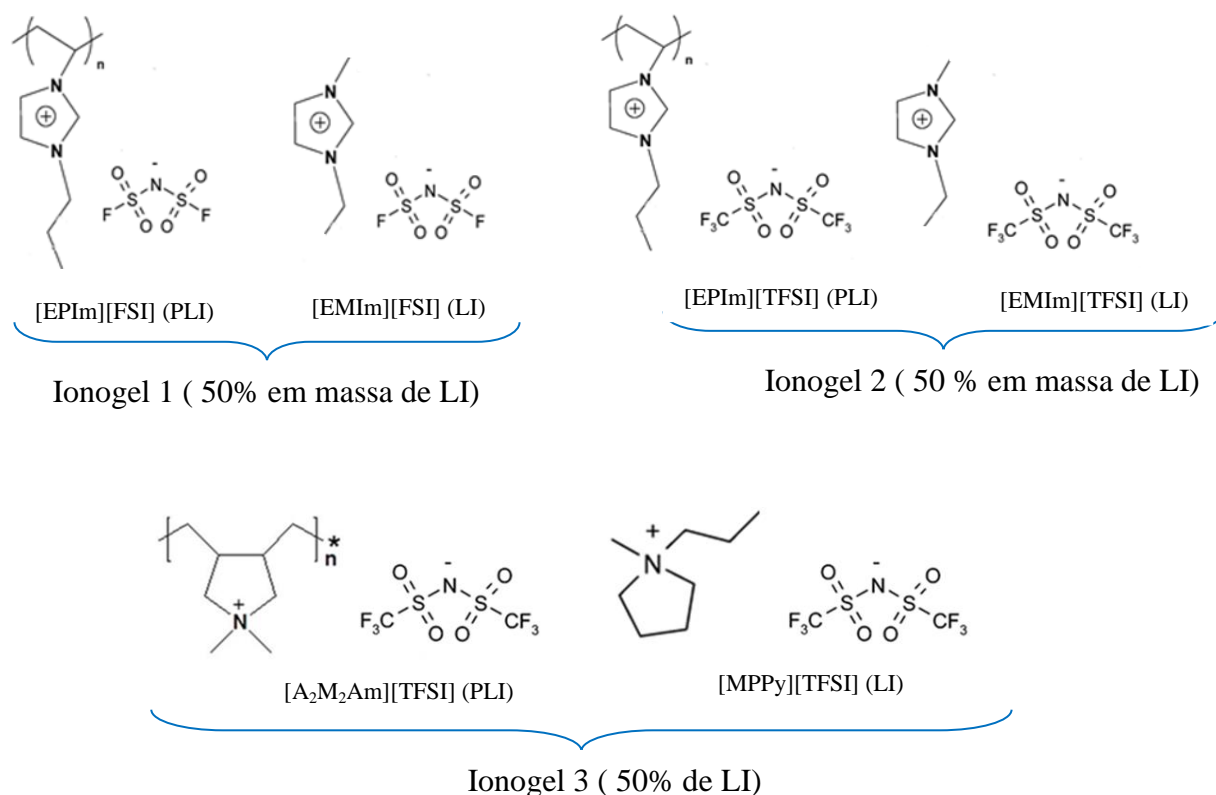
Em virtude desses resultados, procurou-se numa terceira etapa dessa pesquisa por outras alternativas, visando aumentar a densidade energia fornecidas pelos SCs, sem prejudicar a sua ciclabilidade. Nesse contexto, avaliou-se duas possibilidades. Primeiro foi o uso de materiais compósitos e segundo a aplicação de assimetrias na construção dos SCs.

O material nancompósito r-GO:f-MWCNT foi o escolhido, por ser mencionado na literatura, como material com área superior a do r-GO, pois os CNT atuariam como espaçador entre as suas nanofolhas. Além da presença do CNT aumentar a estabilidade das nanofolhas frente as reações de degradação, uma vez que diminuiria a quantidade de r-GO em relação a massa total do eletrodo. Até onde se conhece, a utilização desse tipo de compósito em supercapacitores sólidos baseados em eletrólitos géis de líquidos iônicos não foi descrita na literatura. A assimetria, por sua vez, permitiria a seleção do material mais estável, e com maiores valores de capacitância, para eletrodo positivo e para o negativo, respectivamente.

A seguir serão discutidos os resultados obtidos para os diferentes SCs (planos e flexionados) preparados com os três diferentes eletrólitos (descritos na tabela 2 e Figura 36) com concentração de LI de 50% (em massa) e eletrodos com: (i) r-GO, (ii) f-MWCNT e com o (iii)

## Resultados e Discussões – Caracterização de capacitores planos (180°)

compósito r-GO:f-MWCNT. De agora adiante, os três diferentes eletrólitos serão denominados apenas como ionógeis 1, 2 e 3 ( Figura 39).



**Figura 39:** Estruturas moleculares dos poli ( líquidos iônicos) –PLI e líquidos iônicos –LI, usados no preparo dos ionogéis deste trabalho.

Afim de facilitar a identificação dos supercapacitores preparados com esses ionogéis e também com os diferentes materiais carbonosos foram adotadas as seguintes nomenclaturas para os supercapacitores:

(i) Nomenclatura para os SCs simétricos preparados com eletrodos de f-MWCNT

f-MWCNT | Ionogel 1 | f-MWCNT (SC1)

f-MWCNT | Ionogel 2 | f-MWCNT (SC2)

f-MWCNT | Ionogel 3 | f-MWCNT (SC3)

(ii) Nomenclatura para os SCs simétricos preparados com eletrodos de r-GO

r-GO | Ionogel 1 | r-GO (SC4)

r-GO | Ionogel 2 | r-GO (SC5)

r-GO | Ionogel 3 | r-GO (SC6)

(iii) Nomenclatura para os SCs simétricos preparados com eletrodos de r-GO:f-MWCNT

r-GO:f-MWCNT | Ionogel 1 | r-GO:f-MWCNT (SC7)

r-GO:f-MWCNT | Ionogel 2 | r-GO:f-MWCNT (SC8)

r-GO:f-MWCNT | Ionogel 3 | r-GO:f-MWCNT (SC9)

(iv) Nomenclatura para os SCs assimétricos preparados com eletrodos de r-GO e de f-MWCNT

r-GO | Ionogel 1 | f-MWCNT (SC10)

f-MWCNT | Ionogel 1 | r-GO (SC11)

### 5.4.1. Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os dados de EIE para capacitores podem ser representados em um plano complexo chamado diagrama de Nyquist, no qual a parte real da impedância é representada no eixo das abscissas (processos predominantemente resistivos) e a parte imaginária no eixo das ordenadas (processos predominantemente capacitivos) [117]. Cabe ressaltar que para capacitores com comportamento ideal (puramente capacitivo), sem presença de resistências internas, seria esperado uma reta de inclinação igual a  $90^\circ$  na origem dos eixos [18]. No caso dos supercapacitores não ideais, os processos com diferentes tempos de relaxação podem ser separados ao longo da faixa de frequência avaliada. Sendo que, em altas frequências são observados comportamentos predominantemente resistivos e em baixas frequências têm-se os comportamentos predominantemente capacitivos [31,51,53,87,119].

Geralmente a interpretação molecular dos fenômenos exibidos no diagrama de Nyquist para supercapacitores (não ideais) com eletrólitos sólidos é muito complexa. Por isso, em geral, os dados obtidos são ajustados pelo emprego de circuitos equivalentes, com os valores dos diferentes elementos dos circuitos determinados por ajustes matemáticos. No presente trabalho, a técnica de EIE foi usada para uma primeira avaliação do comportamento resistivo e capacitivo associados aos processos eletroquímicos nos supercapacitores desenvolvidos [52,53].

As Figura 40-43 mostram os diagramas de Nyquist obtidos (em sistema de 2 eletrodos) para os SCs na configuração plana ( $180^\circ$ ), preparados com os três diferentes tipos de eletrólitos e os distintos materiais de eletrodos.

## Resultados e Discussões – Caracterização de capacitores planos (180°)

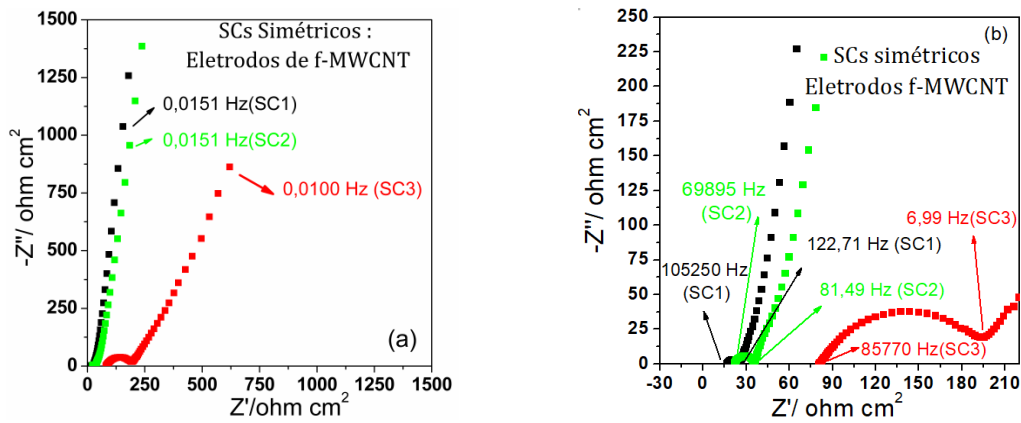


Figura 40: (a) Diagrama de Nyquist para os SCs simétricos os planos (180°) SC1, SC2 e SC3 com eletrodos de f-MWCNT e ionogéis 1, 2 e 3, respectivamente. (b) Diagrama ampliado na região de alta frequência.

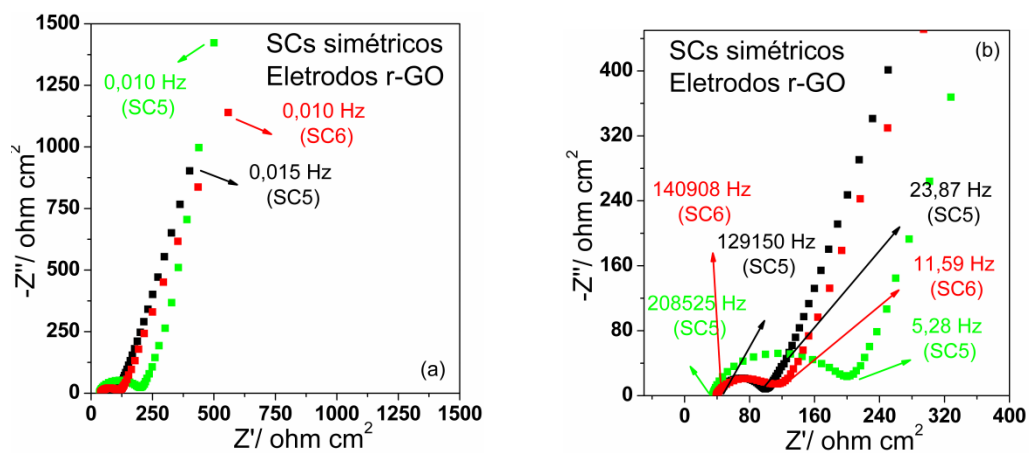


Figura 41: (a) Diagrama de Nyquist para os capacitores simétricos (180°) SC4, SC5 e SC6 com eletrodos de r-GO e ionogéis 1, 2 e 3, respectivamente. (b) Diagrama ampliado na região de alta frequência.

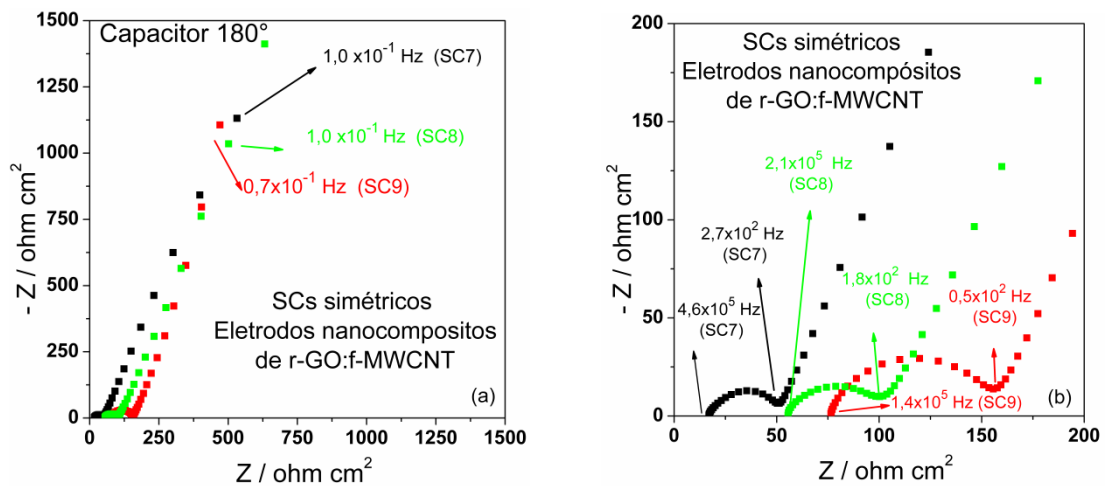


Figura 42: (a) Diagrama de Nyquist para os SCs simétricos (180°) SC7, SC8 e SC9 com eletrodos de r-GO:f-MWCNT e ionogéis 1, 2 e 3, respectivamente. (b) Diagrama ampliado na região de alta frequência.

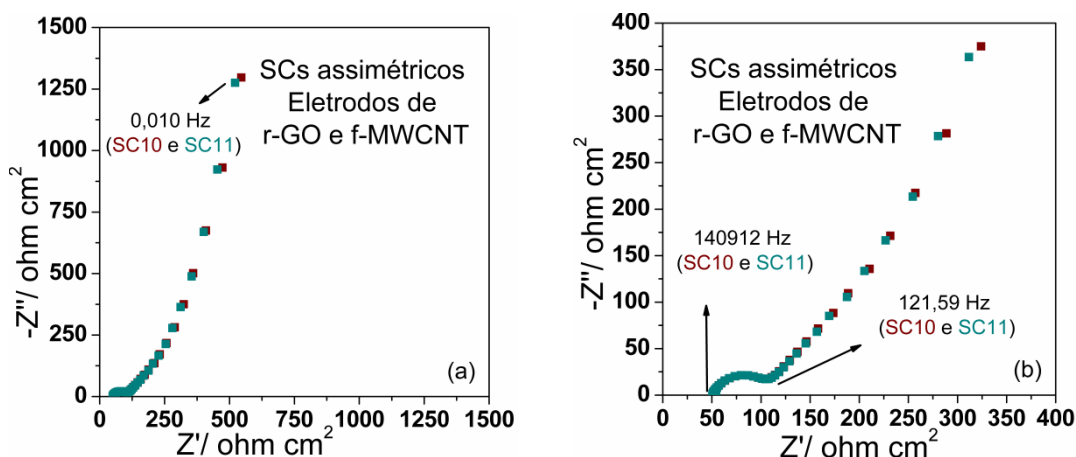


Figura 43: (a) Diagrama de Nyquist para o capacitor assimétrico plano (180°) (SC10) com eletrodos de r-GO e de f-MWCNT e ionogéis 1, 2 e 3. (b) Diagrama ampliado na região de alta frequência.

Os diagramas de Nyquist mostrados nas Figura 40 a 43 são típicos de SCs (com formação de dupla camada elétrica), os quais podem ser divididos em três componentes: (i) um semicírculo em altas frequências, (ii) uma linha de difusão de Warburg (W) em frequências intermediárias e (iii) uma linha reta capacitiva em baixas frequências, representada pelo circuito equivalente (Figura 44)  $R_1(C_1[R_2W])C_2$  [31,118].

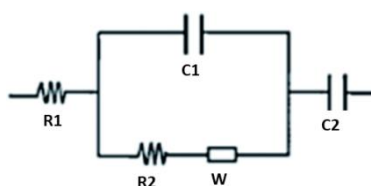


Figura 44: Representação esquemática do circuito equivalente  $R_1(C_1[R_2W])C_2$ .

Como pode ser observado nas Figuras 40-43 todas as curvas de impedância obtidas para os SCs deste trabalho exibiram semicírculos, em altas frequências, seguidos por regiões lineares em médias e baixas frequências com inclinações diferentes.

Os semicírculos obtidos nos diagrama de Nyquist para os supercapacitores podem ser definidos como componentes mistos (capacitivo e resistivo). As resistências  $R_1$  (situada no início do semicírculo) e  $R_2$  (segundo intercepto com o eixo das impedâncias reais no semicírculo) são atribuídas, respectivamente, ao eletrólito e eletrodo [51]. Sendo que  $R_1$  (resistências do eletrólito) envolve os processos de difusão/transporte de carga e  $R_2$  é devida as resistências originadas nas interfaces (eletrodo | eletrólito), incluindo o contato com o coletor de corrente. O diâmetro do semicírculo, por sua vez, fornece a resistência em série equivalente ( $R_2 - R_1$ ) do supercapacitor (ESR). Já a chamada de linha de Warburg (W) é associada a processos de difusão nos poros do eletrodo.

Analisando as Figura 40-43 também é possível perceber que a ESR é dependente do tipo de material empregado no eletrodo bem como no eletrólito. O conhecimento do valor de ERS de um supercapacitor é importante, pois ele influencia a taxa de carga/descarga do SC e com isso o seu desempenho [51,53,56,120–122].

Os dispositivos SC1 e SC2 foram os menos resistivos, exibindo valores de ERS de 9,5 ohm cm<sup>2</sup> para o primeiro e de 13,6 ohm cm<sup>2</sup> para o segundo. Já o SC5, mostrou-se o mais resistivo, sendo encontrado 164,0 ohm para a ERS. Sendo a área geométrica dos capacitores 1,0 cm<sup>2</sup>, foi obtida seguinte ordem crescente para ERS: SC1 (9,5 ohm cm<sup>2</sup>) < SC2 (13,6 ohm cm<sup>2</sup>) < SC7 (30,3 ohm cm<sup>2</sup>) < SC8 (44,6 ohm cm<sup>2</sup>) < SC10-SC11 (54,0 ohm cm<sup>2</sup>) < SC4 (65,5 ohm cm<sup>2</sup>) < SC9 (68,1 ohm cm<sup>2</sup>) < SC6 (75,9 ohm cm<sup>2</sup>) < SC3 (116,3 ohm cm<sup>2</sup>) < SC5 (164,0 ohm cm<sup>2</sup>). As diferenças em relação a cada material serão discutidas em conjunto após a caracterização completa dos dispositivos (impedância, voltametria cíclica e ciclagem galvanostática). Deve-se destacar que esses valores estão de acordo com os presentes na literatura para SCs (ERS em torno de 10-250 ohm cm<sup>2</sup>) tendo como eletrodos materiais carbonosos e eletrólitos géis do tipo ionogel (PLI mais LI) [8,52–54,57,123–126]. Em relação aos SCs com materiais de carbono como eletrodos, porém tendo eletrólitos poliméricos diferente dos ionogéis, isto é, sem adição de LI, os valores de ERS encontrados para os capacitores deste trabalho foram substancialmente menores [51,72].

Em baixas frequências foi possível observar que todos os dispositivos demonstram comportamento capacitor com inclinações das retas próximas de 90°. Da mesma forma que para a ESR, as diferenças nas capacitâncias serão discutidas pelos dados obtidos por voltametria cíclica e ciclagem galvanostática.

Como a impedância foi uma técnica de caracterização inicial e todos os dispositivos apresentaram o comportamento descrito acima: um semicírculo em altas frequências, uma linha de difusão de Warburg em frequências intermediárias e uma linha reta capacitiva em baixas frequências, optou-se por não realizar os ajustes para determinação dos valores de todos os elementos de circuito, incluindo as capacitâncias, uma vez que as informações quantitativas que se aproximam mais do que pode ser demandado de um supercapacitor em aplicações práticas advém dos experimento de ciclagem galvanostática.

### 5.4.2. Voltametria Cíclica (VC)

A fim de avaliar o comportamento eletroquímico dos capacitores bem como obter os valores de capacitância dos dispositivos, a técnica de VC foi empregada em sistema de medida de 2 eletrodos: eletrodo de material de carbono | ionogel | eletrodo de material de carbono.



Como já discutido, a janela eletroquímica do eletrólito é determinada pela estabilidade do mesmo na faixa de potencial de medida. No entanto, o material do eletrodo pode influenciar em possíveis processos de degradação e com isso vir a interferir na estabilidade eletroquímica do dispositivo. Nas medidas de voltametria linear (SLV), as quais foram empregadas apenas na caracterização dos eletrólitos, utilizou-se eletrodos/coletores de corrente de aço inox. Esse procedimento é usual e permite comparar diferentes eletrólitos, mas não reproduz com fidelidade o que acontece no capacitor em funcionamento. Por isso, a voltametria cíclica (VC) em distintas janelas eletroquímicas foi usada para uma primeira avaliação dos dispositivos em diferentes voltagens de trabalho (diferença de potencial aplicada para carregar e descarregar o dispositivo).

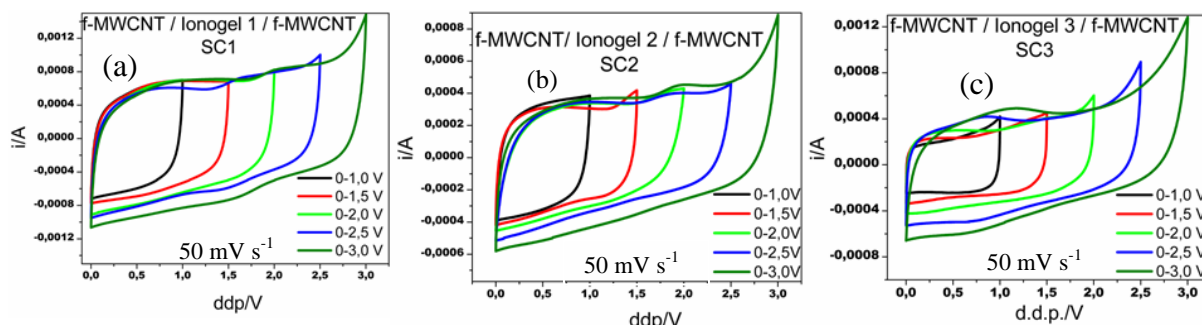
A capacitância específica dos eletrodos ( $C_{esp,ele}$ ) foi calculada a partir dos voltamogramas, nas diferentes condições experimentais, usando a equação abaixo:

$$C_{esp,ele} = \frac{2I}{m_{ele} \frac{dv}{dt}} \quad \text{(Equação 11)}$$

em que  $I$  é a corrente (mA),  $m_{ele}$  a massa de um eletrodo (g) e  $dv/dt$  é a velocidade de varredura de potencial ( $mV s^{-1}$ ).

### 5.4.3. VC em Diferentes Janelas de Potencial Eletroquímico

As Figuras de 45 a 48 mostram os voltamogramas obtidos para os SCs planos (180°) simétricos (SC1 a SC9) e assimétricos (SC10 e SC11), construídos com distintos materiais de eletrodos e de eletrólitos, operando em diferentes janelas de potenciais eletroquímicos (com veloc. fixa de  $50 mV s^{-1}$ ).



**Figura 45: Voltamogramas em diferentes janelas eletroquímicas (0- 1,5 V; 0- 2,0 V; 0- 2,5 V e 0-3,0 V) para os SCs simétricos planos (180°) preparados com eletrodos de f-MWCNT: (a) SC1, (b) SC2 e (c) SC3.**

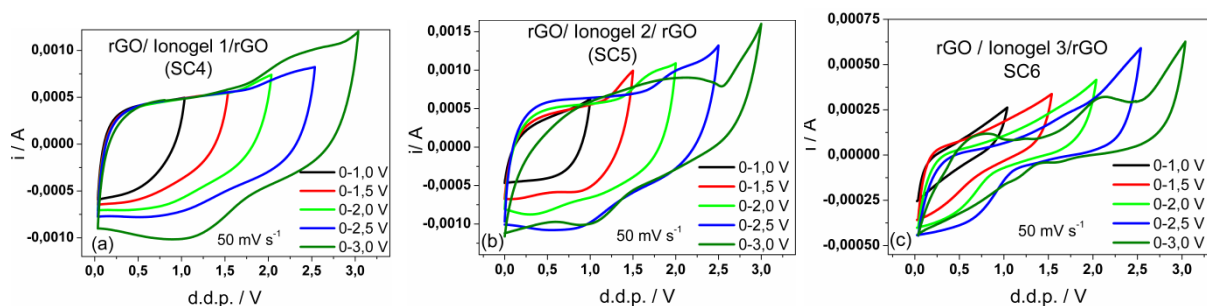


Figura 46: Voltamogramas em diferentes janelas eletroquímicas (0- 1,5 V; 0- 2,0 V; 0- 2,5 V e 0-3,0 V) para os SCs simétricos planos (180°) preparados com eletrodos de r-GO: (a) SC4, (b) SC5 e (c) SC6.

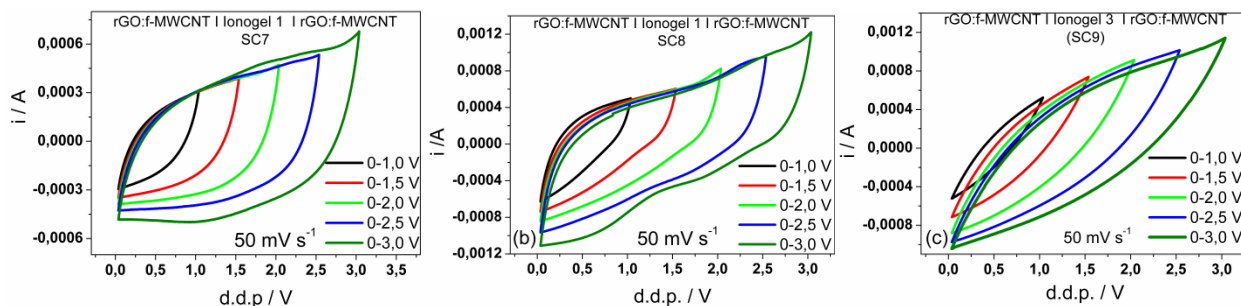


Figura 47: Voltamogramas nas janelas eletroquímicas de 0- 1,5 V; 0- 2,0 V; 0- 2,5 V e 0-3,0 V para os SCs simétricos planos (180°) com eletrodos compostos de r-GO: f-MWCNT: (a) SC7, (b) SC8 e (c) SC9.

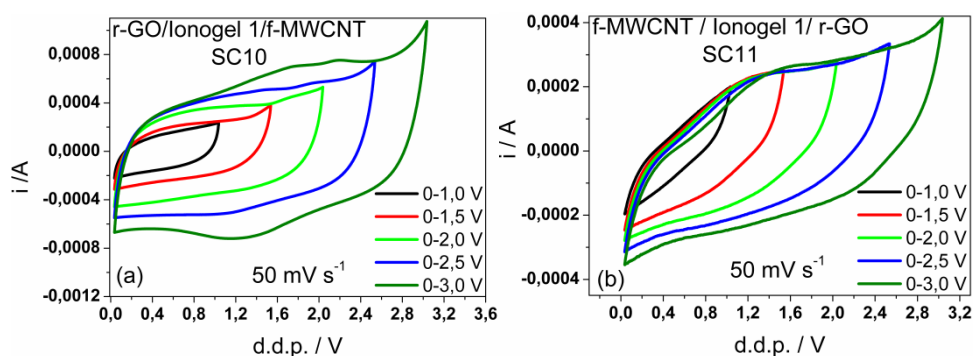


Figura 48: Voltamogramas em diferentes janelas eletroquímicas (0- 1,5 V; 0- 2,0 V; 0- 2,5 V e 0-3,0 V) para o SCs assimétrico plano (180°) preparado com eletrodos de r-GO e de f-MWCNT: (a) SC10.

Na Tabela 6 têm-se as capacitâncias específicas dos eletrodos ( $C_{\text{esp, ele}}$ ) nas diferentes janelas eletroquímicas, calculadas a partir das curvas de VC com auxílio da equação 13.

## Resultados e Discussões – Caracterização de capacitores planos (180°)

**Tabela 6: Valores de capacitância específica dos eletrodos ( $C_{\text{esp, ele}}$ ), obtidos por VC a 50 m .s<sup>-1</sup>, para os capacitores operando em diferentes janelas eletroquímicas.**

Janela Eletroquímica/ V	Capacitância específica do eletrodo ( $C_{\text{esp,ele}}$ ) / F g <sup>-1</sup>										
	SC1	SC2	SC3	SC4	SC5	SC6	SC7	SC8	SC9	SC10	SC11
0-1,0	14,3	12,7	10,2	41,1	17,1	10,1	14,8	15,3	6,9	6,3	8,6
0-1,5	23,0	18,6	17,8	68,3	36,5	21,1	28,9	27,5	13,0	14,2	18,7
0-2,0	32,6	25,4	28,3	76,5	58,2	29,7	46,6	43,7	21,8	30,3	29,73
0-2,5	40,8	40,4	43,0	97,1	87,0	43,3	66,8	63,2	30,9	50,2	42,17
0-3,0	55,4	47,8	60,3	105,7	98,1	51,1	94,7	85,4	40,3	77,7	56,8

**Ionogel 1** (PLI / [EPIm] [FSI] : LI / [EMIm] [FSI], (50:50): SC1, SC4, SC7, SC10, SC11,

**Ionogel 2** (PLI / [EPIm] [TFSI] : LI / [EMIm] [TFSI], (50:50): SC2, SC5, SC8,

**Ionogel 3** (PLI / [A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Am] [TFSI] : LI / [EPPy] [TFSI], (50:50): SC3, SC6, SC9.

Um supercapacitor ideal apresenta, nos voltamogramas, curvas de perfil retangular (*box like*), em virtude da resposta de corrente ser constante em função da tensão aplicada. Quando o dispositivo possui resistências internas, a corrente aumenta com o aumento da tensão, e com isso surgem picos, tanto na varredura anódica quanto na catódica, os quais indicam a presença de reações de oxirredução [5]. Analisando os formatos dos voltamogramas (Figuras 45 a 48), percebe-se picos ao longo das curvas, tanto na oxidação quanto na redução, para todos os SCs (exceto SC9). Esses picos podem ser atribuídos às reações envolvendo grupos oxigenados inseridos nas paredes dos nanotubos de carbono (CNT) e nas estruturas das folhas do r-GO. Tais reações podem gerar fenômenos de pseudocapacitâncias que contribuem para o aumento dos valores de capacitância dos SCs, mas tendem a desaparecer à medida que os dispositivos vão sendo carregados e descarregados, isto é, ciclados [21,127].

Os voltamogramas demonstram ainda que todos os supercapacitores apresentam, em maior ou menor grau, inclinações (aumento de corrente com o aumento da voltagem) devido às resistências relacionadas à diferentes fenômenos como contato entre os diferentes materiais, difusão dos portadores de carga, resistências eletrônicas, entre outras que prejudicam o desempenho dos mesmos [87,128].

Observa-se também um rápido aumento da corrente elétrica conforme a varredura atinge potenciais próximos de 3,0 V (região onde ocorre a reversão da varredura de potencial), para todos SCs estudados. Esses aumentos, por sua vez, indicam a ocorrência de reações de degradação nos materiais empregados no preparo tanto do eletrodo quanto do eletrólito e tendem a comprometer o desempenho do capacitor em termos de ciclabilidade.

Considerando a janelas de 2,0 V verifica-se que a maioria dos capacitores apresentaram capacitâncias específicas para os eletrodos de 30 a 60 F g<sup>-1</sup>. Enquanto para a diferença de potencial de 2,5 V foram encontrados valores entre 40-90 F g<sup>-1</sup> para  $C_{\text{esp, ele}}$ .

Singh e colaboradores (2013) [8] obtiveram por VC a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  (1,6 V) o valor de  $19,6 \text{ F g}^{-1}$  ( $C_{\text{esp,ele}}$ ) para SCs com eletrodos de MWCNT e eletrólito gel (PVdF-HFP mais LI bis(trifluorometano sulfonil)imida de 1-butil-1-metilpirrolidínio [BMPy][TFSI] (20:80)).

No estudo realizado por Pandey e outros [123] para o SCs com eletrodos formado pela mistura de MWCNT/Acetileno *Black*/ PVdF-HFP (70:10:20) e ionogel composto por 1-etil-3-metilimidazolio tetracianoborato [EMIm][TCB] na matriz PVdF-HFP (4:1) foram encontradas as capacitâncias de  $34,4 \text{ F g}^{-1}$  e de  $23,5 \text{ F g}^{-1}$  para as velocidades de 2 e  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , respectivamente, na janela de 2,0 V.

Já na pesquisa de He e colaboradores [129] foi encontrada a capacitância de  $48,1 \text{ F g}^{-1}$ , a  $60 \text{ mV s}^{-1}$  e janela de 4,0 V, para um capacitor com eletrodos de r-GO e o LI puro 1-butil-3-metilimidazoliohexafluorofosfato como eletrólito.

Comparando os valores de ( $C_{\text{esp, ele}}$ ) para os SCs nos estudos citados acima com os obtidos para os SCs deste trabalho, verifica-se que esses últimos forneceram valores próximos ao encontrado na literatura, considerando a mesma janela de potencial.

Pelos dados encontrados para os capacitores (SC1 A SC11) na **Tabela 6** constata-se também que em janelas de voltagens maiores têm-se maiores valores de capacitância (bem como de densidade de energia e de potência). Portanto, seria desejável utilizar a maior janela (0-3,0 V) para maximizar os valores dos parâmetros eletroquímicos fornecidos pelos SCs. Contudo, nessa janela pode ocorrer a decomposição (reações irreversíveis) do conjunto eletrodo/eletrólito comprometendo a integridade do capacitor, à medida que este é carregado e descarregado, reduzindo assim a sua vida útil.

Portanto, considerando os resultados de VC em diferentes janelas juntamente com obtidos por voltametria de varredura linear (SLV) e os dados presentes na literatura, foi escolhida a janela de 0-2,5 V para a realização dos ensaios subsequentes. Essa escolha tem como objetivo minimizar as reações de oxirredução e ao mesmo tempo maximizar a performance do capacitor [53].

#### 5.4.4. Ciclagem galvanostática

A técnica galvanostática é a mais indicada para avaliar o desempenho da célula (dois eletrodos) uma vez que se correlaciona mais de perto com a forma como uma carga é normalmente aplicada a um supercapacitor na maioria das aplicações [130]. Além disso, o equipamento da BIOLOGIC tem um eletrômetro extra, o que possibilita registrar a voltagem da célula e os potenciais (em relação a um eletrodo de referência) dos eletrodos positivo e negativo

simultaneamente e separadamente, como mostrado na Figura 49. Esse ensaio será mencionado ao logo do texto como medida em 2/3 eletrodos ou sistema de 2/3 eletrodos.

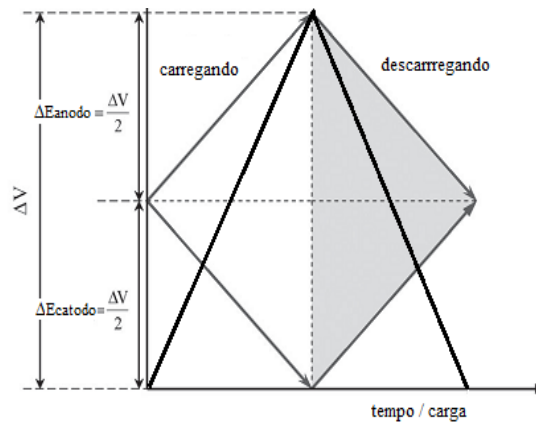


Figura 49: Curvas de carga/descarga galvanostática para um SC ideal (Adaptado de Roldán et. al., 2015 [3])

Para um capacitor ideal, perfeitamente simétrico, construído com dois eletrodos: (i) de mesmo material, (ii) de mesma massa e (iii) que fornecem a mesma capacitância, espera-se que a curva de carga/descarga da célula (em 2 eletrodos, linha preta mais escura) seja triangular com o tempo de carga igual ao tempo de descarga (100% de eficiência coulômbica). Além disso, as curvas dos eletrodos (positivo e negativo) também deverão ser triangulares e simétricas, com o potencial de cada eletrodo ( $\Delta E$ ) correspondendo a metade da diferença de potencial (d.d.p. ou  $\Delta V$ ) aplicada à célula (Figura 49).

A capacitância de cada um dos eletrodos, por sua vez, será o dobro da capacitância da célula completa (ou capacitância do capacitor), isto é:  $C_{\text{capacitor}} = \frac{1}{2} C_{\text{eletrodo}}$ . Em termos da capacitância específica (por massa), teria-se:  $C_{\text{esp, capacitor}} = \frac{1}{4} C_{\text{esp, eletrodo}}$ , sendo a energia deste dispositivo ideal estocada apenas através da formação de uma dupla camada elétrica [3].

Para avaliar o desempenho dos supercapacitores, de modo mais abrangente, existe a necessidade de conhecer à resposta deles em diferentes densidades de corrente, além de verificar vida útil de operação dos mesmos. Por isso, foram realizados dois experimentos de carga-descarga (C-D) galvanostática na janela de estabilidade de 2,5 V. No experimento com variação da densidade de corrente ( $0,5 \text{ A g}^{-1}$  a  $4,0 \text{ A g}^{-1}$ ) (20 ciclos) procurou-se avaliar o comportamento do SC em função da corrente aplicada (*rate capability*). Enquanto no experimento com densidade de corrente fixa ( $1,0 \text{ A g}^{-1}$ ) durante 2000 ciclos, buscou-se avaliar a ciclabilidade, isto é, a vida útil do dispositivo.

Os valores de capacitância específica do capacitor ( $C_{\text{esp, capacitor}}$  ( $\text{F.g}^{-1}$ )), densidade de energia ( $E$  ( $\text{Wh Kg}^{-1}$ )), densidade potência ( $P$  ( $\text{W Kg}^{-1}$ )), ERS (resistência em série equivalente (ohm)), eficiência coulômbica ( $\epsilon$  %) e eficiência energética ( $\eta$  %) obtidos a partir das curvas de

carga/descarga (C-D), para os diferentes SCs preparados, foram calculados através equações 12 a 19, a seguir:

$$C_{esp, capacitor}(Fg^{-1}) = \frac{2.I.\int Vdt}{(m_{+} + m_{-})(V_{descarga}^i)^2} \quad \text{(Equação 12)}$$

$$C_{esp, eletrodo, negativo}(Fg^{-1}) = C_{esp, capacitor} \frac{m_{-} + m_{+}}{m_{-}} \frac{\Delta E_{-} + \Delta E_{+}}{\Delta E_{-}} \quad \text{(Equação 13)}$$

$$C_{esp, eletrodo, positivo}(Fg^{-1}) = C_{esp, capacitor} \frac{m_{-} + m_{+}}{m_{+}} \frac{\Delta E_{-} + \Delta E_{+}}{\Delta E_{+}} \quad \text{(Equação 14)}$$

$$E(WhKg^{-1}) = \frac{1}{2} \frac{C_{esp, capacitor} V^2}{3,6} = \frac{I \int Vdt}{m_{total} \times 3,6} \quad \text{(Equação 15)}$$

$$P(WKg^{-1}) = \frac{Ex3600}{\Delta t} \quad \text{(Equação 16)}$$

$$ESR(ohm) = \frac{V_{carga}^{max} - V_{descarga}^{inicial}}{I} \quad \text{(Equação 17)}$$

$$\varepsilon(\%) = \frac{\Delta t_{descarga}}{\Delta t_{carga}} \times 100 \quad \text{(Equação 18)}$$

$$\eta(\%) = \frac{\int Vdt_{descarga}}{\int Vdt_{carga}} \times 100 \quad \text{(Equação 19)}$$

#### 5.4.5. Carga/descarga (2 eletrodos) em diferentes densidades de correntes (0,5-4,0 A g<sup>-1</sup>)

As Figuras de 50 a 60 (a) mostram as curvas e os parâmetros eletroquímicos obtidos para os SCs deste presente estudo, em sistema de 2 eletrodos (20° ciclo) e janela de 2,5 V, por ciclagem galvanostática de carga-descarga (C-D) em diferentes densidades de correntes (0,5-4,0 A g<sup>-1</sup>). Nas Figuras 50 a 60 (b,c) foram graficados os valores de capacitância ( $C_{esp, capacitor}$ ), densidade de energia, densidade de potência e eficiência coulômbica, mostrando a evolução dos parâmetros eletroquímicos em função das densidades de corrente (rate capability).

(i) SCs preparados com eletrodos de f-MWCNT e distintos eletrólitos

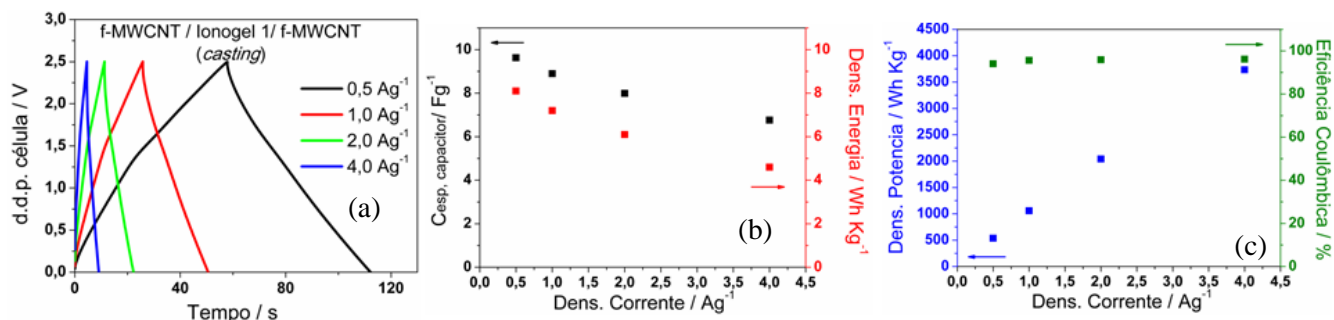


Figura 50: (a) Curvas de carga-descarga em dois eletrodos (20° ciclo), (b)  $C_{\text{esp, capacitor}}$  e dens. de energia e (c) dens. de potência e eficiência coulômbica para o capacitor SC1 em função da densidade de corrente

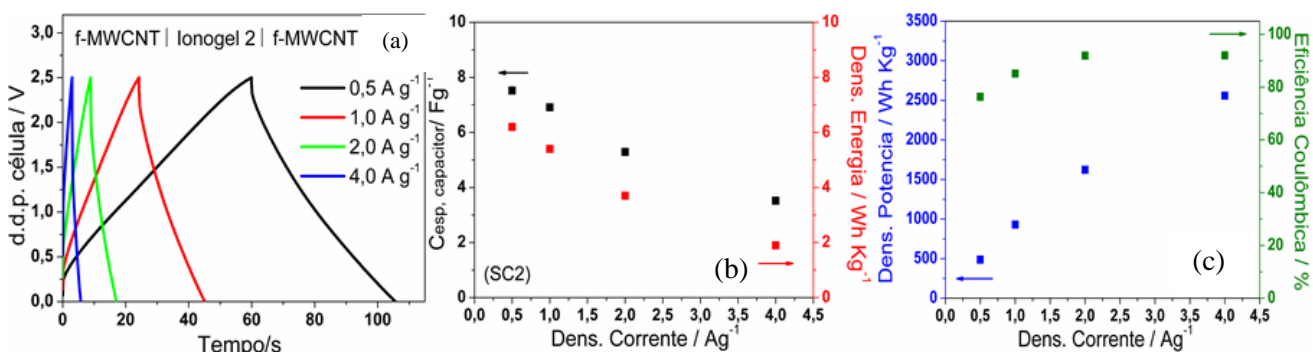


Figura 51: (a) Curvas de carga-descarga em dois eletrodos (20° ciclo), (b)  $C_{\text{esp, capacitor}}$  e dens. de energia e (c) dens. de potência e eficiência coulômbica para o capacitores SC2 em função da densidade de corrente

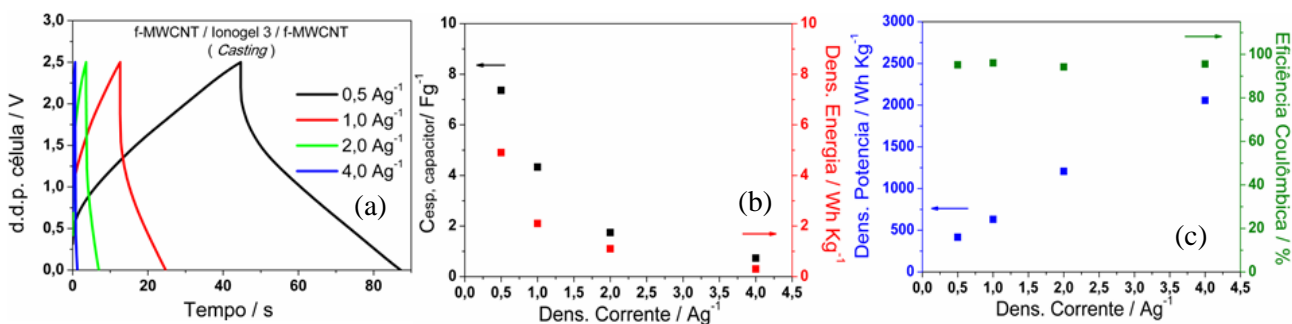


Figura 52: (a) Curvas de carga-descarga em dois eletrodos (20° ciclo), (b)  $C_{\text{esp, capacitor}}$  e dens. de energia e (c) dens. de potência e eficiência coulômbica para o capacitor SC3 em função da densidade de corrente.

(ii) SCs preparados com eletrodos de r-GO e distintos eletrólitos

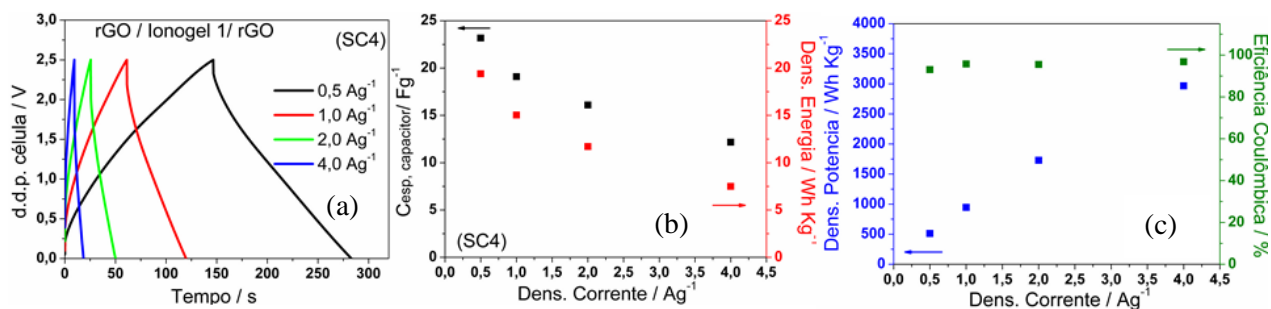


Figura 53: (a) Curvas de carga-descarga em 2 eletrodos (20° ciclo), (b)  $C_{\text{esp, capacitor}}$  e dens. de energia e (c) dens. de potência e eficiência coulômbica para o capacitor SC4 em função da densidade de corrente

## Resultados e Discussões – Caracterização de capacitores planos (180°)

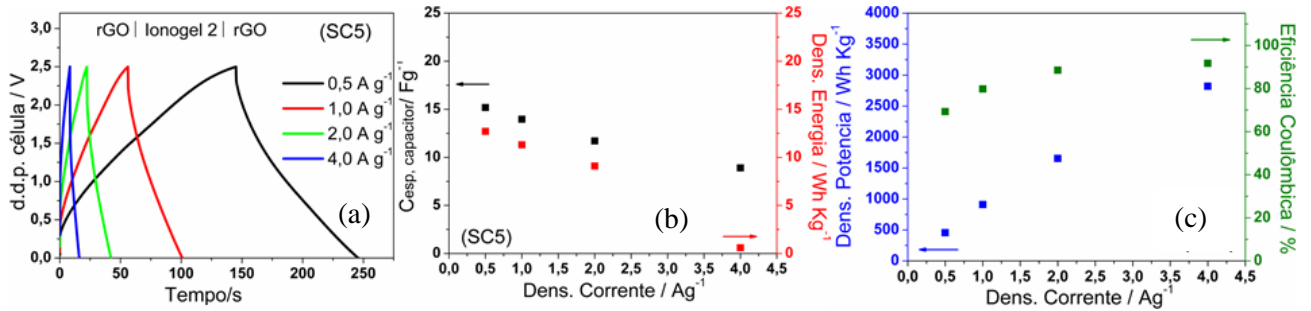


Figura 54: a) Curvas de carga-descarga em 2 eletrodos (20° ciclo), (b)  $C_{\text{esp, capacitor}}$  e dens. de energia e (c) dens. de potência e eficiência coulômbica para o capacitor SC5 em função da densidade de corrente

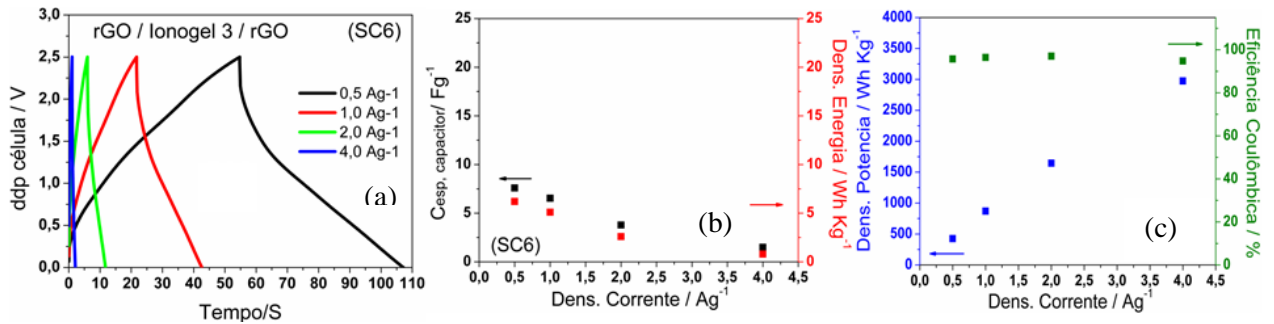


Figura 55: a) Curvas de carga-descarga em 2 eletrodos (20° ciclo), (b)  $C_{\text{esp, capacitor}}$  e dens. de energia e (c) dens. de potência e eficiência coulômbica para o capacitor SC6 em função da densidade de corrente.

### (iii) SCs preparados com eletrodos de nanocompósitos e distintos eletrólitos

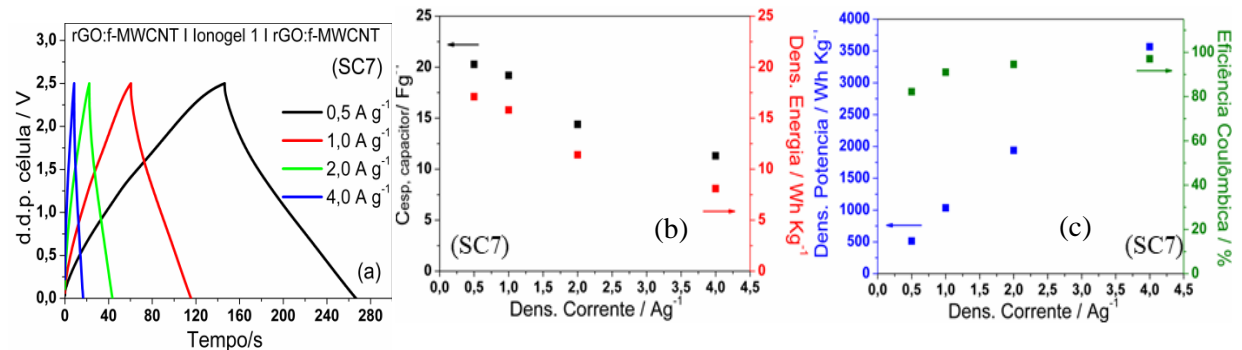


Figura 56: (a) Curvas de carga-descarga em 2 eletrodos (20° ciclo), (b)  $C_{\text{esp, capacitor}}$  e dens. de energia e (c) dens. de potência e eficiência coulômbica para o capacitor SC7 em função da densidade de corrente

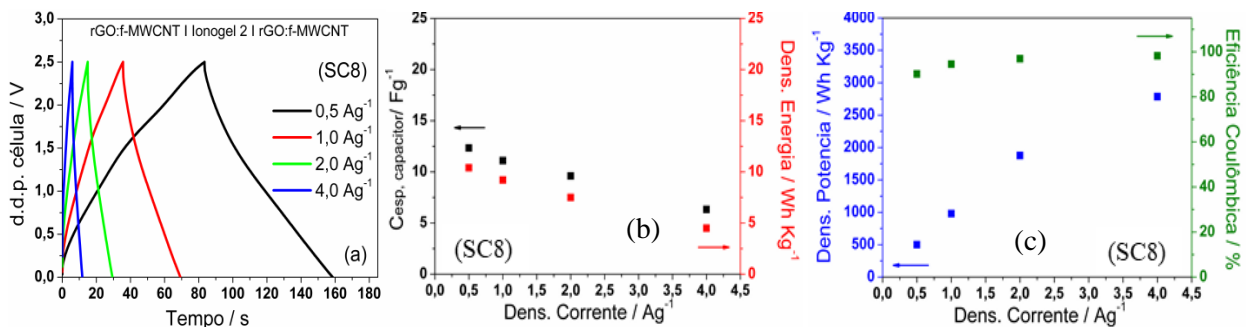


Figura 57: (a) Curvas de carga-descarga em 2 eletrodos (20° ciclo), (b)  $C_{\text{esp, capacitor}}$  e dens. de energia e (c) dens. de potência e eficiência coulômbica para os capacitor SC8 em função da densidade de corrente



## Resultados e Discussões – Caracterização de capacitores planos (180°)

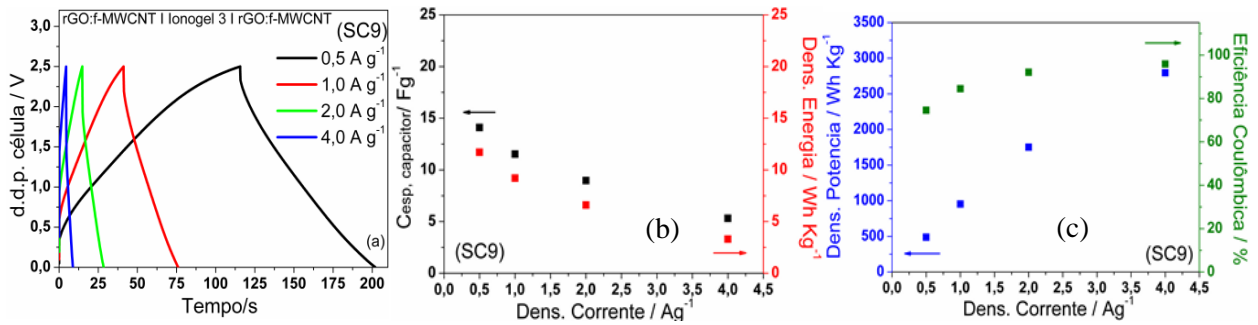


Figura 58: (a) Curvas de carga-descarga em 2 eletrodos (20° ciclo), (b)  $C_{\text{esp, capacitor}}$  e dens. de energia e (c) dens. de potência e eficiência coulômbica para o capacitor SC9 em função da densidade de corrente.

### (iv) SCs assimétricos com diferentes eletrodos ( r-GO e f-MWCNT) e distintos eletrólitos

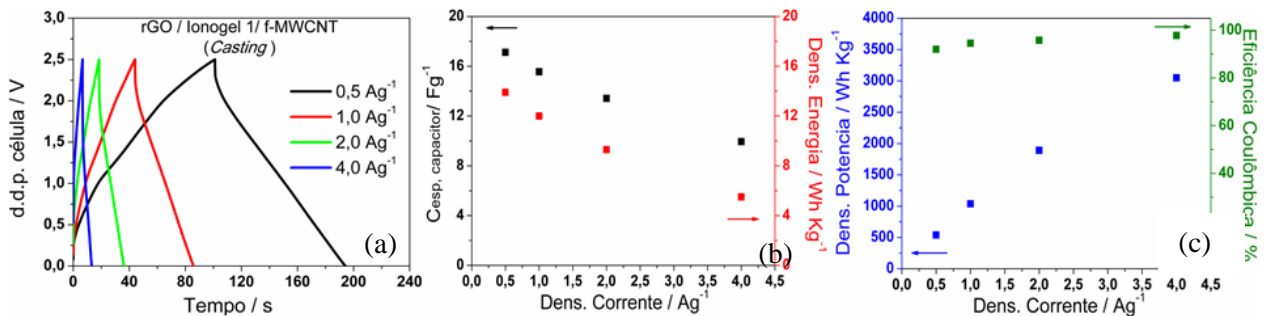


Figura 59: (a) Curvas de carga-descarga em 2 eletrodos (20° ciclo), (b)  $C_{\text{esp, capacitor}}$  e dens. de energia e (c) dens. de potência e eficiência coulômbica para o SC assimétricos SC10 em função da densidade de corrente.

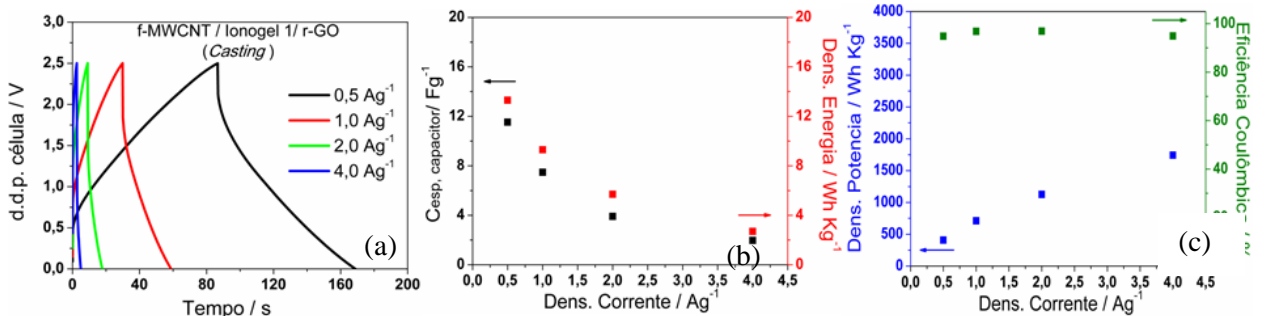


Figura 60: (a) Curvas de carga-descarga em 2 eletrodos (20° ciclo), (b)  $C_{\text{esp, capacitor}}$  e dens. de energia e (c) dens. de potência e eficiência coulômbica para o SC assimétricos SC11 em função da densidade de corrente.

Para o capacitor ideal, a curva obtida por ciclagem C-D teria o formato triangular e simétrico, com 100% de eficiência coulômbica ( $\epsilon$ ) e 100% de eficiência energética ( $\eta$ ). Além disso, seria esperado que a energia nesse dispositivo fosse estocada apenas através da formação de uma dupla camada elétrica [3,53,87]. De modo semelhante, é desejável que valores para eficiência coulômbica de SCs e baterias, de modo geral, fiquem próximos de 100%. Pois isso indica que os processos de oxirredução irreversíveis, os quais poderiam degradar os dispositivos são praticamente inexistentes [131,132]. Portanto, para o capacitor de dupla camada elétrica

(EDLC), espera-se que as curvas sejam triangulares e simétricas e que o mecanismo de armazenamento e disponibilização de energia ocorra somente por processos reversíveis. Em outras palavras, é requerido que ele opere com  $\epsilon\% > 90\%$ , a fim de garantir uma longa ciclabilidade.

Todos os capacitores de SC1 a SC10, independente dos materiais usados como eletrodo ou do eletrólito (ionogel), apresentaram curvas de carga/descarga com distorções dos formatos triangulares, em menor ou maior grau, em todas as densidades de correntes avaliadas. Essas distorções indicam, entre outros fatores, a presença de reações de oxirredução (que originam pseudocapacitâncias) e/ou resistências durante a migração dos íons no *bulk* do eletrólito e/ou ainda dificuldade destes em acessar os poros do material empregado no preparo dos eletrodos.

Todavia, os capacitores simétricos preparados com o ionogel tipo 1 e eletrodos de f-MWCNT ou de nancompósito, bem como o assimétrico SC10, exibiram distorções sutis, evidenciando que as capacitâncias fornecidas foram predominantemente em virtude da formação da dupla camada elétrica. Já os capacitores com eletrodos de r-GO ou com ionogel 3, apresentaram distorções mais acentuadas, indicando a existência de pseudocapacitâncias numa maior extensão. Sendo o dispositivo assimétrico SC11 (f-MWCNT | Ionogel 1 | r-GO) foi o que apresentou maiores distorções do formato triangular.

Em relação a eficiências coulômbicas obtidas, os capacitores preparados com eletrodos de f-MWCNT e r-GO, e tendo como eletrólitos os ionogéis 1 e 3, apresentaram  $\epsilon > 90\%$  na densidade de  $0,5 \text{ A.g}^{-1}$ . Em contrapartida, os dispositivos (SC7 e SC9) contendo esses mesmos ionogéis, porém eletrodos de nancompósito, apresentaram eficiências coulombicas em torno de 80% para essa mesma densidade de corrente. Uma possível explicação para que SC7 e SC9 obtiveram eficiências coulômbicas mais baixas, em comparação aos capacitores com eletrodos de f-MWCNT (SC1 e SC3) e eletrodos de r-GO (SC4 e SC9), é que provavelmente a presença de CNT durante a redução do GO, para gerar o nanocompósito, comprometeu o reestabelecimento das estruturas conjugadas nas folhas gráficas. Isso teria gerado uma maior quantidade de defeitos nas folhas de r-GO, tornando o compósito mais susceptível as reações de degradação frente ao eletrólito.

Os valores de capacitâncias, densidades (energia e potência) e eficiência coulômbica (20º ciclo) para os SCs operando em diferentes densidades de correntes (janela de 2,5 V) se encontram resumidos na Tabela 7.

## Resultados e Discussões – Caracterização de capacitores planos (180°)

**Tabela 7: Parâmetros eletroquímicos por C-D (0,5-4,0 A g<sup>-1</sup>) para o 20° ciclo para os SCs na janela de 2,5 V.**

Parâmetros / C-D 0,5 A g <sup>-1</sup>	Capacitores contendo diferentes eletrodos e eletrólitos										
	SC1	SC2	SC3	SC4	SC5	SC6	SC7	SC8	SC9	SC10	SC11
$C_{\text{esp.cap. (cel)}}/F\text{ g}^{-1}$	9,6	7,5	7,4	23,2	15,8	7,6	20,3	12,3	14,1	17,1	11,5
Dens. E/ Wh Kg <sup>-1</sup>	8,1	6,2	4,9	19,4	12,7	6,2	17,1	10,4	11,7	13,9	9,3
Dens. P / W Kg <sup>-1</sup>	536	487	415	511	455	505	512	500	488	538	408
$\varepsilon / \%$	94,2	76,3	94,9	93,0	69,3	95,7	82,2	90,1	74,6	92,0	94,8
Parâmetros / C-D 1,0 A g <sup>-1</sup>	SC1	SC2	SC3	SC4	SC5	SC6	SC7	SC8	SC9	SC10	SC11
$C_{\text{esp.cap. (cel)}}/F\text{ g}^{-1}$	8,9	6,9	<b>4,3</b>	19,1	14,0	6,5	19,2	11,1	11,5	15,6	7,5
Dens. E/ Wh Kg <sup>-1</sup>	7,2	5,4	2,1	15,4	11,3	5,1	15,8	9,2	9,2	12,0	5,7
Dens. P / W Kg <sup>-1</sup>	1059	930	630	945	911	888	1034	980	953	1037	712
$\varepsilon / \%$	95,6	85,1	95,1	95,7	79,8	96,4	91,0	94,5	84,5	94,5	96,8
Parâmetros / C-D 2,0 A g <sup>-1</sup>	SC1	SC2	SC3	SC4	SC5	SC6	SC7	SC8	SC9	SC10	SC11
$C_{\text{esp.cap. (cel)}}/F\text{ g}^{-1}$	8,0	5,3	<b>1,7</b>	16,1	11,9	3,8	14,4	9,6	9,0	13,4	3,9
Dens. E/ Wh Kg <sup>-1</sup>	6,1	3,7	1,1	11,7	9,1	2,6	11,4	7,5	6,6	9,3	2,7
Dens. P / W Kg <sup>-1</sup>	2041	1622	1206	2429	1655	1246	1938	1876	1751	1891	1126
$\varepsilon / \%$	95,9	91,2	90,0	95,5	88,5	97,0	94,5	96,9	92,1	95,6	96,9
Parâmetros / C-D 4,0 A g <sup>-1</sup>	SC1	SC2	SC3	SC4	SC5	SC6	SC7	SC8	SC9	SC10	SC11
$C_{\text{esp.cap. (cel)}}/F\text{ g}^{-1}$	6,8	3,5	<b>0,7</b>	12,2	8,9	1,5	11,3	6,3	5,3	9,9	2,0
Dens. E/ Wh Kg <sup>-1</sup>	4,6	1,9	0,3	7,5	6,0	0,8	8,1	4,5	3,3	5,5	1,2
Dens. P / W Kg <sup>-1</sup>	3732	2558	2057	2965	2819	1931	3566	2785	2796	3049	1742
$\varepsilon / \%$	96,1	92,0	94,3	96,8	91,7	94,8	91,1	98,2	95,9	97,8	94,9

**Ionogel 1 (PLI / [EPIm] [FSI] : LI / [EMIm] [FSI], (50:50): SC1, SC4, SC7, SC10, SC11,**

**Ionogel 2 (PLI / [EPIm] [TFSI] : LI / [EMIm] [TFSI], (50:50): SC2, SC5, SC8,**

**Ionogel 3 (PLI / [A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Am] [TFSI] : LI / [EPY] [TFSI], (50:50): SC3, SC6, SC9.**

Os dados das Figuras 50 a 60 e da Tabela 7 mostram, como foi apontado anteriormente, que os supercapacitores preparados com nanotubos de carbono foram os que apresentaram menores valores de capacitância e densidade de energia, independente do tipo de eletrólito utilizado. No entanto, deve-se destacar que considerando os sistemas com ionogel 1, os supercapacitores com os eletrodos de f-MWCNT mostraram resultados notáveis em baixas densidades de corrente [8,57]. Apesar do ionogel 1 ser sólido, as capacitâncias e densidades de energia observados estão na ordem de valores de capacitores preparados com materiais carbonosos (MWCNT, carvão ativado e *carbon black*) contendo somente líquido iônico puro como eletrólito [133–136]. De fato, independente do material empregado no eletrodo, os supercapacitores preparados com o ionogel 1 apresentaram desempenho superior (considerando-se a capacitância, densidades de energia e potência) aos dispositivos preparados com os ionogéis 2 e 3. As possíveis razões para esse comportamento serão discutidas em seguida e melhor entendidas com a avaliação das medidas em 2/3 eletrodos.

## **Resultados e Discussões – Caracterização de capacitores planos (180°)**

Considerando ainda os dados apresentados na Tabela 7, pode-se indicar que a utilização do r-GO como material ativo do eletrodo trouxe ganhos significativos para os dispositivos preparados com os ionogéis 1 e 2, se forem considerados somente os valores de capacitância e densidade de energia. Na menor densidade de corrente avaliada ( $0,5 \text{ A g}^{-1}$ ), o capacitor SC4 (preparado com o ionogel 1 e r-GO) apresenta uma capacitância de célula de  $23,2 \text{ F g}^{-1}$  (o que corresponderia a uma capacitância de eletrodo em torno de  $93 \text{ F g}^{-1}$ , se o dispositivo fosse completamente simétrico). Já a densidade de energia de  $19,4 \text{ Wh Kg}^{-1}$  (ver diagrama de Ragone apresentado na Figura 6), é consideravelmente alta, principalmente para um dispositivo completamente sólido [99,137–139]. Os dados da literatura (diagrama de Ragone) mostram que valores entre  $5\text{-}10 \text{ Wh kg}^{-1}$  são esperados para a densidade de energia de capacitores eletroquímicos [138,140].

Neste contexto, os outros capacitores SC7 (eletrodos de nanocompósito) e SC10 (dispositivo assimétrico, com  $(E^-) = \text{r-GO}$  e  $(E^+) = \text{f-MWCNT}$ ), também preparados com ionogel 1, apresentam valores relativamente altos. Na densidade de corrente de  $0,5 \text{ A g}^{-1}$  foram obtidas para os dispositivos SC7 e SC10 as densidades de energia de  $17,1$  e  $13,9 \text{ Wh Kg}^{-1}$ , respectivamente. Para materiais carbonosos, em especial CNT, e ionogel como eletrólito, usualmente são encontradas densidades de energia entre  $3,0$  e  $16,0 \text{ Wh Kg}^{-1}$  [8,54,123,141–143]. Portanto, os resultados exibidos por SC7 e SC10 indicam que o ionogel tipo 1 é bastante promissor para uso em SCs, considerando, como já mencionado, que ele é um eletrólito sólido e conseqüentemente permite construção de dispositivos flexíveis [138].

A densidade de potência, por sua vez, é afetada significativamente pelo intervalo de tempo entre a carga e a descarga do capacitor operando numa certa janela de potencial (equação 18) [25,57]. Embora tenha se verificado que em altas densidades de corrente dificulta-se a formação da dupla camada elétrica, e conseqüentemente diminui a energia armazenada pelos capacitores, a ciclagem nessas condições aumenta os valores de potência fornecidos. Considerando este aspecto, os capacitores SC4, SC7 e SC10, os quais foram preparados com o ionogel 1, também mostram excelentes resultados exibindo densidade de potência entre  $3,0\text{-}3,7 \text{ kW kg}^{-1}$  quando ciclados (carregados e descarregados, sucessivamente) na densidade de corrente de  $4,0 \text{ A g}^{-1}$ .

Ainda considerando os SCs preparados com os ionogéis 1 e 2, os altos valores de capacitância e densidade de energia encontrados quando o r-GO foi empregado, parecem indicar que as abordagens que se seguiram: utilização do compósito r-GO:f-MWCNT e o preparo de dispositivos assimétricos (no caso do ionogel 1), surtiram pouco efeito, uma vez que os valores de capacitância e densidades de energia encontrados foram ligeiramente menores. No entanto,

deve-se avaliar ainda os resultados de *rate capability* (comportamento dos parâmetros eletroquímicos em função da corrente aplicada) e ciclagem para uma conclusão definitiva. De fato, sabe-se que existem diversos fatores que podem interferir no desempenho dos supercapacitores. Contudo, de forma geral, podem ser destacados: o tamanho e a distribuição de cargas dos íons, bem como, o estado físico (líquido ou sólido) dos eletrólitos, a porosidade e área superficial dos materiais usados como eletrodos, presenças de reações faradaicas (reversíveis ou irreversíveis) originadas pela presença de grupos funcionais ou elementos capazes de participar de reações redox, a afinidade química entre eletrodos e eletrólitos, a simetria do dispositivo e ainda as condições de operação (densidade de corrente aplicada e janela de potencial) [9,10,25,53,99,144–146].

Assim, uma das prováveis razões para os comportamentos dos capacitores, cujos eletrodos eram de r-GO, são as maiores porcentagens de grupos funcionalizados inseridos nas estruturas das nanofolhas em relação aos CNTs, que geram pseudocapacitâncias [25]. Porém cabe lembrar que a presença de reações faradaicas irreversíveis, diminuem a ciclabilidade, fato que será abordado posteriormente.

Num capacitor ideal, espera-se que a capacitância não varie em função da corrente aplicada. No entanto, em dispositivos reais, fatores como resistências internas, aquecimentos localizados e degradação com a ciclagem podem causar alteração nas propriedades eletroquímicas em função da corrente aplicada. Por isso, para se conhecer qual é a melhor condição de operação, bem como o desempenho e características de um dado dispositivo, torna-se importante a avaliação da *rate capability*.

Para capacitores cujos eletrólitos são líquidos formados por íons volumosos ou sólidos (como os ionogéis), de modo geral, obtêm-se valores maiores para a capacitância e a energia em densidades de correntes baixas. A razão disso é que nessas condições há um maior tempo para a difusão das espécies iônicas no *bulk* do eletrólito e nos poros dos eletrodos. Desta forma poderá ocorrer uma melhor acomodação dos portadores de carga na interface eletrólito/eletródo permitindo a formação da dupla camada elétrica de modo mais eficiente, principalmente quando se tem íons volumosos como no caso dos LIs [3,24].

Analisando as Figuras 50 a 60 e os valores encontrados na Tabela 7 verifica-se que ocorreram reduções nos valores de capacitância e na densidade de energia para todos os dispositivos, preparados neste estudo, à medida em que se aumentou a densidade de corrente de  $0,5 \text{ A g}^{-1}$  para  $4 \text{ A g}^{-1}$ . Em contraste, as densidades de potências dos capacitores cresceram com o aumento da densidade de corrente aplicada.

## Resultados e Discussões – Caracterização de capacitores planos (180°)

Os capacitores SC1 e SC10, preparados com ionogel 1, foram os que se mostraram menos sensíveis a variação da densidade de corrente. O capacitor SC1, cujos eletrodos eram de f-MWCNT, reteve 83% de capacitância e 75% de energia (em  $2 \text{ A g}^{-1}$ ) em comparação ao valor obtido na densidade de corrente de em  $0,5 \text{ A g}^{-1}$ . Enquanto em  $4 \text{ A g}^{-1}$  este mesmo dispositivo apresentou retenções de 71% para a capacitância e de 57% para a densidade de energia. Já o capacitor assimétrico SC10 conservou cerca de 78% e 58% de capacitância nas densidades de correntes de  $2 \text{ A g}^{-1}$  e  $4 \text{ A g}^{-1}$ , respectivamente, em relação ao valor (encontrado em  $0,5 \text{ A.g}^{-1}$ ). Já para a densidade de energia esse dispositivo exibiu manutenção de 67% (em  $2 \text{ A g}^{-1}$ ) e 39% ( $4 \text{ A g}^{-1}$ ). Isso sugere que o f-MWCNT, atuando como eletrodo positivo, apresentou maior estabilidade eletroquímica em comparação ao r-GO.

Em contrapartida, os dispositivos (SC3 e SC6) preparados com o ionogel 3 (com líquido iônico [MPPy][TFSI]), independente do material usado como eletrodo, exibiram os piores desempenhos em função da densidade de corrente aplicada, entre os capacitores simétricos. Com reduções de 90% e 80% nas capacitância para SC3 e SC6, respectivamente, na densidade de  $4 \text{ A.g}^{-1}$  (em relação a  $0,5 \text{ A.g}^{-1}$ ).

Uma das possíveis razões para as melhores performance dos capacitores contendo o ionogel 1 (SC1, SC4, SC7 e SC10), parece ser devido ao fato do ânion (FSI), presente tanto no PLI como no LI desse eletrólito, possuir menor raio ( $0,30 \text{ nm}$ ) do que o ânion TFSI ( $0,80 \text{ nm}$ ), o qual atua como contra-íon nas matrizes (PLIs) e nos LIs usados nos ionogéis 2 e 3. Isso porque, diâmetros iônicos de pequenas a moderadas dimensões permitem a maior mobilidade dos íons no *bulk* do eletrólito, além de facilitar o acesso dos mesmos aos poros do material do eletrodo para formar a dupla camada elétrica [53].

Já os piores desempenhos dos supercapacitores com ionogel 3, parece estar relacionado ao seu aspecto físico desse eletrólito, o qual se aproxima de materiais parafínicos e de ceras. Essa morfologia provavelmente compromete a sua aderência junto ao material do eletrodo, e em virtude disso dificulta a formação da dupla camada elétrica. Por outro lado, os ionogéis 1 e 2 possuem aspecto gelatinoso e adesivo, o que certamente facilita a aderência dos mesmos na interface eletrodo / eletrólito. Somado a isso, tem-se que a estrutura planar do EMIm<sup>+</sup> juntamente com a sua deslocalização eletrônica no anel imidazólico, parecem proporcionar a este cátion uma melhor interação com as estruturas de carbono com hibridização  $sp^2$  em comparação com o anel com carga localizada do cátion MPPy<sup>+</sup> [99].

O efeito da variação da densidade de corrente no valor da capacitância também foi estudado por Oliveira e colaboradores [57]. Para isso, eles prepararam dois SCs, cujos eletrodos eram de f-MWCNT, porém com eletrólitos do tipo ionogel distintos. Para o preparo dos ionogéis

## Resultados e Discussões – Caracterização de capacitores planos (180°)

foi usada a mesma matriz  $[A_2M_2Am][TFSI]$ . Já os LI usados, na concentração de 60% (em massa), foram o  $[MBIm][FSI]$  e o  $[DPI][TFSI]$ . Considerando o valor inicial a  $0,25 \text{ A g}^{-1}$  na janela de 2,5 V, as retenções obtidas a  $4 \text{ A g}^{-1}$  foram de 75% para o primeiro LI e de 67% para o segundo dispositivos avaliados, respectivamente.

No trabalho realizado por Zarrougui e outros [99] também avaliou-se o desempenho de SCs preparados com eletrodos de r-GO contendo como eletrólito seis diferentes LIs baseados no cátion imidazólio, diferenciando entre si apenas pelo ânion. Os pesquisadores encontraram retenções de 52 a 71% nos valores de capacitância quando a densidade de corrente passava de  $0,5 \text{ A g}^{-1}$  para  $2,5 \text{ A g}^{-1}$ .

Resultados semelhantes foram obtidos por Li e outros [9] trabalhando com capacitores preparados com eletrodos de r-GO (“puro”) e de nancompósitos de r-GO:MWCNT, tendo como eletrólito o líquido iônico  $[EMIm][BF_4]$ . As retenções por eles observadas, quando se variava a densidade de corrente de 0,5 para  $4,0 \text{ A g}^{-1}$ , foram em torno de 79% para os capacitores com eletrodos compósitos de 84% para aqueles com eletrodos de r-GO “puro”.

Tiruye e colaboradores (2016) [53] avaliaram SCs com quatro eletrólitos (tipo ionogel) distintos. Eles utilizaram como matriz dos ionogéis o PLI  $[A_2M_2Am][TFSI]$ , no qual adicionaram os diferentes LIs, os quais por sua vez, tinham o mesmo cátion do PLI  $[BMPy^+]$ , diferenciando-se apenas no ânion. A mistura CA:CB:PVdF (80:10:10) foi usada como eletrodo. Esses capacitores foram avaliados por ciclagem galvanostática ( $2 \text{ mA cm}^{-2}$  e janela de 2,5 V). Segundo os autores, os maiores valores para capacitância ( $C_{\text{esp, eletrodo}}$ ) foram do dispositivo cujo eletrólito continha o líquido iônico (LI)  $[BMPy][FSI]$  ( $125\text{-}150 \text{ F g}^{-1}$ ) em comparação ao com o LI  $[BMPy][TFSI]$  ( $90\text{-}110 \text{ F g}^{-1}$ ). A razão dada por eles para esse resultado, é devido ao menor tamanho do ânion FSI quando comparado ao ânion TFSI, que favorece a mobilidade e a formação da dupla camada elétrica, como já mencionado. Os valores de capacitância dos SCs por eles estudados exibiram pouca variação em função da densidade de corrente. As reduções para  $C_{\text{esp, eletrodo}}$  ficaram entre 10 e 20%, quando se alterava a densidade de corrente de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  para  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Já a energia mostrou mais sensibilidade à variação na densidade de corrente, sendo observadas diminuições de até 80% nesse parâmetro quando se aumentava de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  para  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ .

No presente trabalho foram encontrados comportamentos semelhantes ao descrito por Tyrué e colaboradores (2016) [53], embora trabalhando com eletrodos feitos com materiais diferentes. Os capacitores SC1, SC4, SC7 e SC10, cujo eletrólito (ionogel 1) também contém o ânion  $[FSI]$ , apresentaram melhores desempenhos capacitivos tanto em densidades de correntes

## Resultados e Discussões – Caracterização de capacitores planos (180°)

menores quanto nas maiores, quando comparados aos demais capacitores cujos eletrólitos (ionogéis 2 e 3), os quais continham o ânion [TFSI].

Assim, pelos resultados obtidos na Tabela 7, pode-se inferir que os comportamentos em função da densidade de corrente (*rate capability*) [9,10,52,53,57] e os valores obtidos parâmetros eletroquímicos para os dispositivos estão em conformidade com os dados disponíveis na literatura para supercapacitores, cujos eletrólitos eram LI (puro) ou adicionado em matriz (ionogel) e eletrodos de materiais carbonosos [8,10,25,54,57,82,123,133,134,137,147,148].

Como uma conclusão desse tópico, considerando que a condição ideal de operação desejada para SCs é aquela em que os dispositivos apresentem altos valores (i) de capacitância, (ii) de densidades de energia e (iii) de densidade de potência; mesmo quando eles são carregados/descarregados em altas densidades de corrente (ou seja, em menores tempos), têm-se, novamente, que os capacitores SC4, SC7 e SC10 foram os que apresentaram os melhores desempenhos.

### 5.4.6. Ciclagem galvanostática (2/3 eletrodos) na densidade de corrente de $0,5 \text{ A g}^{-1}$

A fim de estudar o que ocorre em cada um dos eletrodos (positivo e negativo) separadamente e buscar uma explicação mais detalhada dos resultados apresentados até agora, foram realizadas medidas de ciclagem eletrostática, em sistemas de 2/3 eletrodos, na densidade de corrente de  $0,5 \text{ A g}^{-1}$  e janela de 2,5 V. As curvas de carga/descarga obtidas para os dispositivos preparados com os diferentes ionogéis e distintos eletrodos são mostradas a seguir (Figura 61 a Figura 644).

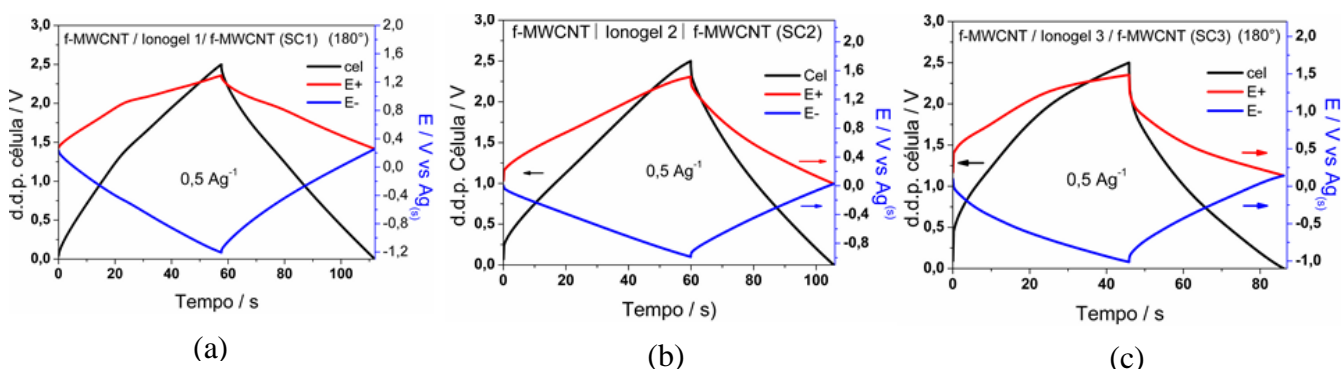


Figura 61: Curvas de carga/descarga galvanostática em 2/3 eletrodos (20º ciclo) a  $0,5 \text{ A g}^{-1}$  para os SCs preparados com eletrodos de f-MWCNT: (a) SC1, (b) SC2 e (c) SC3.



## Resultados e Discussões – Caracterização de capacitores planos (180°)

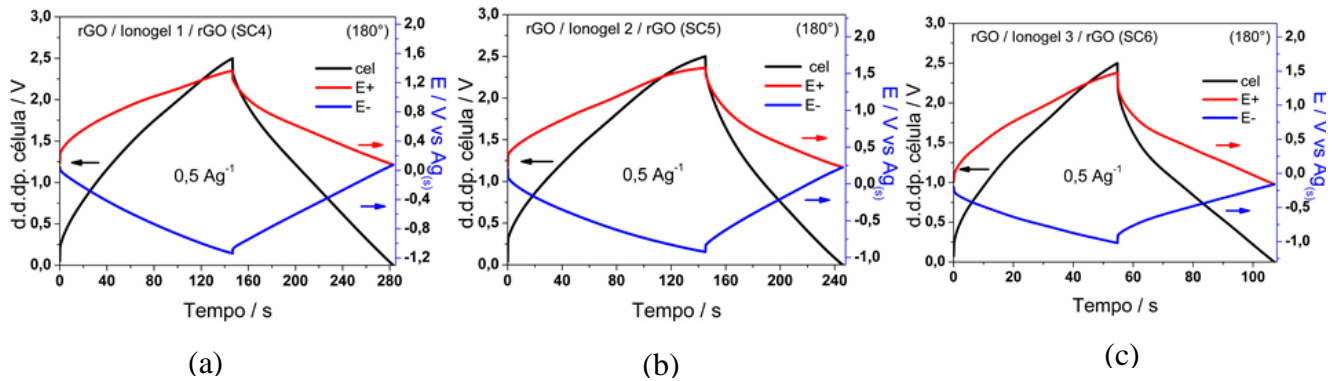


Figura 62: Curvas de carga/descarga gavanostática em 2/3 eletrodos (20° ciclo) a  $0,5 \text{ A g}^{-1}$  para os SCs preparados com eletrodos de r-GO: (a) SC4, (b) SC5 e (c) SC6.

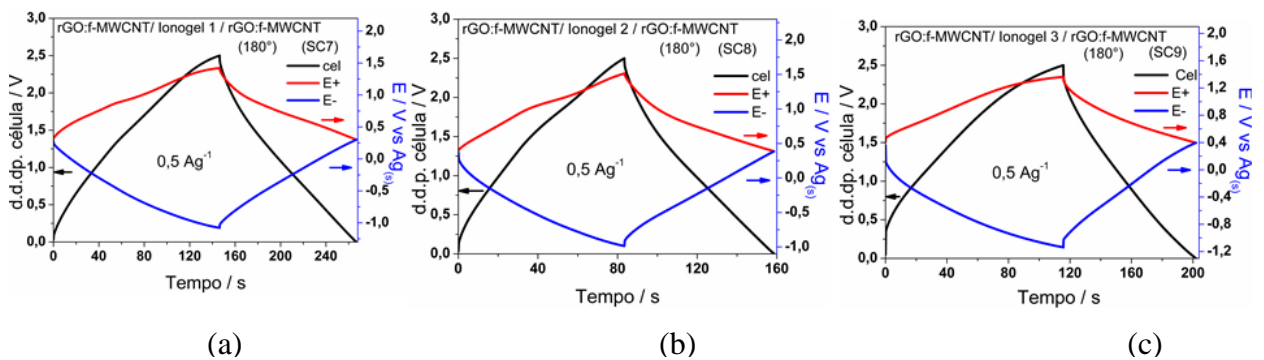


Figura 63: Curvas de carga/descarga gavanostática em 2/3 eletrodos (20° ciclo) a  $0,5 \text{ A g}^{-1}$  para os SCs preparados com eletrodos compostos de r-GO:f-MWCNT: (a) SC7, (b) SC8 e (c) SC9.

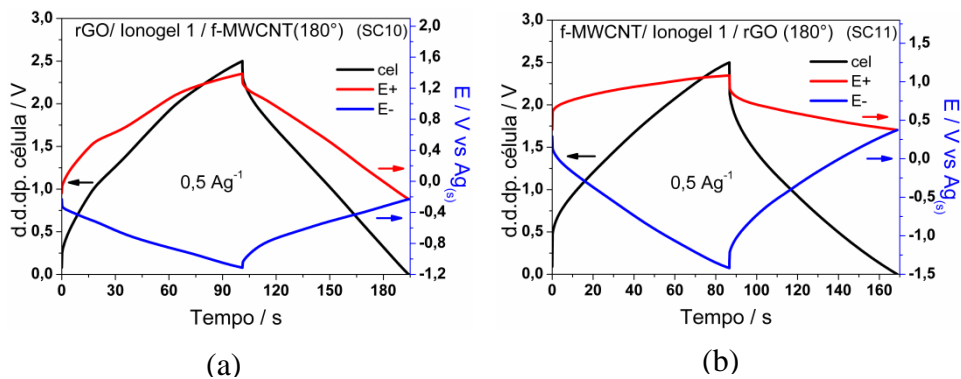


Figura 64: Curvas de carga/descarga gavanostática em 2/3 eletrodos (20° ciclo) a  $0,5 \text{ A g}^{-1}$  para os SCs assimétricos preparados com eletrodos de r-GO e de f-MWCNT: (a) SC10 e SC11.

Os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos para os SCs submetidos a 20 ciclos de carga e descarga se encontram na Tabela 8 a seguir:

## Resultados e Discussões – Caracterização de capacitores planos (180°)

**Tabela 8: Parâmetros eletroquímicos obtidos para os SCs por carga-descarga (0,5 A g<sup>-1</sup> e 2,5 V) - 20° ciclo.**

Parâmetros / C-D 0,5 A.g <sup>-1</sup>	Supercapacitores										
	SC1	SC2	SC3	SC4	SC5	SC6	SC7	SC8	SC9	SC10	SC11
$C_{esp.(E^+)}/F\ g^{-1}$	47,8	25,2	28,0	82,4	42,61	18,0	90,4	44,1	54,9	66,5	73,2
$C_{esp.(E^-)}/F\ g^{-1}$	32,4	38,5	32,1	108,6	82,5	54,0	80,5	53,1	60,6	77,0	39,0
$C_{esp.cap.(cel)}/F\ g^{-1}$	9,6	7,5	7,4	23,2	15,2	7,6	20,3	12,3	14,1	17,1	11,5
ESR* / $\Omega\ cm^2$	48,2	248,4	416,0	71,4	264,2	68,3	67,1	95,3	41,9	83,2	90,8
Dens. E/ Wh Kg <sup>-1</sup>	8,1	6,2	4,9	19,4	12,7	6,2	17,1	10,4	11,7	13,9	9,3
Dens. P / W Kg <sup>-1</sup>	536	487	415	511	455	505	512	500	488	538	408

\*Área dos SCS = 1,0 cm<sup>2</sup>

**Ionogel 1** (PLI / [EPIm] [FSI] : LI / [EMIm] [FSI], (50:50): **SC1, SC4, SC7, SC10, SC11,**

**Ionogel 2** (PLI / [EPIm] [TFSI] : LI / [EMIm] [TFSI], (50:50): **SC2, SC5, SC8,**

**Ionogel 3** (PLI / [A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Am] [TFSI] : LI / [EPPy] [TFSI], (50:50): **SC3, SC6, SC9.**

As curvas em preto (Figura 60 a Figura 64) são devidas as células completas. Já as curvas em vermelho são relacionadas ao eletrodo positivo (E<sup>+</sup>) e as em azul ao eletrodo negativo (E<sup>-</sup>).

A queda brusca (queda ôhmica) na voltagem (ou potencial) observada no início da descarga está relacionada à resistência em série equivalente do dispositivo (ESR). Os supercapacitores preparados com ionogel 1 exibiram valores para a ERS entre 48 e 95 ohm cm<sup>2</sup>. Enquanto os capacitores com ionogel 2 e 3, de modo geral, forneceram valores superiores para ERS (excetuando-se aqueles preparados com eletrodos de nanocompósitos) sendo que os dispositivos SC2 e SC5, ambos contendo ionogel 2 (LI adicionado é o [EMIm][TFSI]), e SC3 com o ionogel 3 (LI adicionado é o [MPPy][TFSI]), foram os mais resistivos. Esses dados estão em acordo com aqueles que foram observados por impedância (EIE), embora os valores sejam diferentes em virtude das características de cada experimento.

Embora a ESR seja um fator muito influenciado pela pressão exercida na montagem das células (e que não foi possível controlar completamente no caso dos dispositivos sólidos deste trabalho os quais foram preparados manualmente), pode-se constatar que a utilização do compósito r-GO:f-MWCNT como material ativo do eletrodo contribuiu para a diminuição da ESR dos supercapacitores em relação às obtidas para os dispositivos simétricos preparados com o r-GO. Isso sem perdas consideráveis na capacitância e densidade de energia no caso das células preparadas com os ionogéis 1 e 2. No que se refere aos supercapacitores com o ionogel 3, foram verificados aumentos dessas duas propriedades, indicando que a utilização do compósito é uma abordagem importante, conforme destacado anteriormente.

Considerando os formatos das curvas de carga-descarga dos dispositivos avaliados, como já mencionado anteriormente, de modo geral, percebe-se distorções do comportamento triangular, tanto para a célula como para cada um dos eletrodos. De fato, os dados da Tabela 8 demonstram que, independente de pequenas diferenças que possam ocorrer nas massas dos

eletrodos positivos e negativos (menores que 6%), existem diferenças entre as capacitâncias dos eletrodos positivos ( $E^+$ ) e negativos ( $E^-$ ). Isso mostra a ocorrência de assimetrias na formação da dupla camada nesses eletrodos [47,114]. As assimetrias verificadas nos valores de capacitâncias dos eletrodos individuais dependem do material usado como eletrodo (tamanho dos poros, área superficiais e presença de grupos funcionais) e também do eletrólito (tamanho e distribuição de carga dos íons, afinidade química com o material do eletrodo, estado físico). No entanto, existem outros fatores que influenciam o surgimento de assimetrias nos valores de capacitância, como reações faradaicas e as condições de operação do dispositivo (densidade de corrente aplicada e janela de potencial) [53,57,103,149]. Deve-se destacar três efeitos importantes: (i) os poros menores dos nanomateriais de carbono podem restringir o acesso de íons mais volumosos, como os encontrados nos líquidos iônicos (considerando ainda as diferenças de tamanho entre cátions e ânions) [53,57,99,150]. De fato, existem trabalhos na literatura que mostram que a organização de líquidos iônicos em nível molecular é complexa e envolve a formação de estruturas supramoleculares e auto-organizadas [151,152]. A complexidade aumenta na presença de uma matriz sólida (PIL) e ainda mais quando um campo elétrico é aplicado; (ii) processos pseudocapacitivos que ocorrem em um eletrodo mas não no outro, uma vez que tais processos acontecem em potenciais específicos; (iii) presença de íons dentro dos poros dos materiais de carbono antes do início do processo de carga dos dispositivos, resultando em diferentes mecanismos que influenciam na formação da dupla camada elétrica: adsorção de contra-íons, troca iônica e dessorção de co-íons [153]. Essa complexidade também é dependente do tipo de eletrodo e de eletrólito utilizados na construção dos supercapacitores.

Os dados apresentados na Tabela 8 demonstram que as maiores discrepâncias entre as capacitâncias dos eletrodos positivo e negativo são verificadas quando o r-GO é utilizado como material ativo nos supercapacitores simétricos (e numa menor escala no supercapacitor assimétrico SC10 (no qual o r-GO está presente no eletrodo negativo). Esse nanomaterial possui os maiores teores de grupos oxigenados superficiais. Grupos carboxílicos, fenólicos e lactâmicos são frequentemente descritos para materiais carbonosos. Como foi destacado anteriormente, reações de oxi-redução com esses grupos podem levar a processos pseudocapacitivos [25] que podem acontecer em um eletrodo e não em outro[103], devido ao potencial que as reações acontecem dependendo do tipo de grupo presente. Isso pode ser uma indicação do que ocorre no caso dos dispositivos com r-GO, nos quais tais processos podem ser predominantes no eletrodo negativo. Essas reações podem ou não ser reversíveis, o que tem influência na ciclabilidade dos dispositivos.

Li e colaboradores [154] propuseram, através de resultados de IR, que no caso de SCs

## Resultados e Discussões – Caracterização de capacitores planos (180°)

contendo r-GO e LI [EMIm][TFSI], o mesmo usado na obtenção do ionogel 2, ocorre a transferência de -OH para o anel imidazólio (EMIm<sup>+</sup>) e em contrapartida o ânion (TFSI) perde átomos de oxigênio (-S=O) para a estrutura do r-GO como mostrado na Figura 65 abaixo:

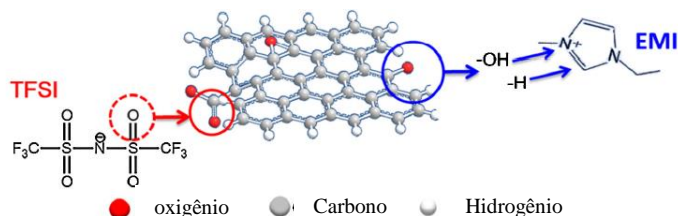


Figura 65: Esquema representativo as reações de degradação entre r-GO e LI [EMIm][TFSI]. Adapt. [154]

Com efeito, segundo os autores, quando o LI era [EMIm][BF<sub>4</sub>] ou [MPPp][TFSI] não eram observadas reações em escalas apreciáveis. Dessa forma, a reação de degradação para ocorrer precisava do trio: cátion imidazólio (EMIm<sup>+</sup>), ânion (TFSI) e também das funções oxigenadas inseridas nas folhas do r-GO. De fato, os dispositivos preparados com o ionogel 2 apresentam baixa eficiência coulômbica (Tabela 8).

Os supercapacitores preparados com ionogéis 2 e 3 exibiram maiores valores para o eletrodo negativo (E<sup>-</sup>), independente do material usado nos eletrodos. Uma observação relevante aqui é que em ambos ionogéis 2 e 3 contém o ânion TFSI, tanto na matriz (PLI) como no líquido iônico (LI). Por outro lado, todos os SCs preparados com ionogel 1, cujo ânion FSI estava presente no PLI e no LI, mostraram valores superiores para os eletrodos positivos (E<sup>+</sup>), quando o r-GO não é utilizado. Esses comportamentos sinalizam que o tamanho do ânion pode possuir papel importante no desempenho do eletrodo positivo nesses dispositivos. O ânion TFSI (largo, 0,80nm) parece ter maior dificuldade de formar dupla camada elétrica no eletrodo positivo do que o ânion FSI, o qual é conhecido pelas suas pequenas dimensões (0,30 nm) [53].

No entanto, os dados de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> mostraram que todos os materiais são mesoporoso, com diâmetros de poros maiores que 2 nm - no caso dos LI usados no preparo dos eletrólitos deste trabalho, têm-se a seguinte ordem crescente para o tamanho: 0,30 nm (FSI) < 0,76 nm (EMIm<sup>+</sup>) < 0,80 nm (TFSI-) < 1,1 nm (MPPy<sup>+</sup>) [53]. Como mencionado, a organização dos líquidos iônicos em nível molecular é complexa e envolve a formação de estruturas supramoleculares e auto-organizadas e portanto, a presença de estruturas maiores que os íons isolados pode influenciar no comportamento dos dispositivos. Há ainda a possibilidade, no caso dos SC1 e SC7 (preparados com o ionogel 1), que alguns tipos de grupos superficiais presentes nos nanotubos estejam participando de reações redox reversíveis no eletrodo positivo e com isso,

aumentando a sua capacitância em relação ao eletrodo negativo devido a contribuições pseudocapacitivas.

Os resultados obtidos por Jing e outros [155] vem ao encontro aos obtidos neste trabalho para os dispositivos com eletrodos de nanocompósito e eletrólito de líquido iônico. Os pesquisadores, de modo semelhante, obtiveram capacitâncias diferentes para os eletrodos positivo e negativo (ambos feitos com nanocompósito de r-GO:MWCNT), isto é, com ligeiras assimetrias. A razão disso, segundo os autores, é a mesma, isto é, a diferença de tamanho dos íons influencia nos valores de capacitância. O LI [MPPp][TFSI], por eles usado como eletrólito, possui o cátion MPPp<sup>+</sup> maior que o do ânion TFSI<sup>-</sup> [155]. O tamanho (raio de van der Waals) para o cátion 1-metil-3-propil-piperidínio é igual a 0,341 nm, enquanto o do ânion TFSI<sup>-</sup> é 0,330 nm [146].

Apesar da pequena diferença de tamanhos, o ânion de tamanho pouco menor, terá mais facilidade de adentrar nos poros do eletrodo positivo do que o cátion no eletrodo negativo. As capacitâncias para o eletrodo positivo (C<sup>+</sup>), para as janelas de 4,0 e 4,2 V, foram 48 e 77 F g<sup>-1</sup>, respectivamente. Enquanto o eletrodo negativo (C<sup>-</sup>) exibiu 43 e 71 F g<sup>-1</sup> para as mesmas diferenças de potenciais.

O dispositivo assimétrico SC11(f-MWCNT | Ionogel 1 | r-GO) foi o que exibiu uma distorção mais acentuada no formato das curvas. Ele também exibiu uma das maiores assimetrias, considerando as capacitâncias dos eletrodos separadamente ( $C_{sp, ele}(E^+) = 73 \text{ F g}^{-1}$  e  $C_{sp, ele}(E^-) = 39 \text{ F g}^{-1}$ ). As distorções nas curvas de carga/descarga e as assimetrias dos valores constatadas para a configuração de SC11, possivelmente pode ter relação, entre outros fatores, com o fato do cátion (EMIm<sup>+</sup>), presente no ionogel 1, ser considerado volumoso. Assim, esse íon deve ter encontrado maior dificuldade para formar dupla camada elétrica no eletrodo negativo, o qual foi preparado com o f-MWCNT. Em contrapartida, o eletrodo positivo, o qual era de r-GO, apresentou-se mais acessível ao ânion de pequenas dimensões (FSI<sup>-</sup>). Além disso, as curvas de carga/descarga para esse supercapacitor mostram que o eletrodo negativo (f-MWCNT) pode ter sofrido alguma degradação com os ciclos de carga/descarga, uma vez que atingiu potenciais mais negativos (-1,42 V) que nos outros dispositivos.

O tamanho dos íons presentes no ionogel 3 (MMPy<sup>+</sup> e TFSI<sup>-</sup>), usado como eletrólito no capacitor SC3 (eletrodos de f-MWCNT), pode ter sido um dos fatores determinante para a pior performance deste dispositivo quando comparados aos demais avaliados nesta pesquisa. Além disso, uma possível porosidade “tortuosa” dos nanotubos de carbono em conjunto com a localização da carga no anel do cátion pirrolidínio, podem também ter contribuído para este resultado.

## Resultados e Discussões – Caracterização de capacitores planos (180°)

Outro fato relacionado ao ionogel tipo 3, foi recorrente durante esta pesquisa. A manipulação dos SCs preparados com este eletrólito prejudicou a aderência do eletrodo (contendo eletrólito) na folha de aço. Foram observados, somente para os capacitores preparados com o ionogel tipo 3, descolamentos do conjunto eletrodo com eletrólito (já seco) do coletor de corrente (folha de aço), após a manipulação de um mesmo capacitor em várias medidas eletroquímicas ou mesmo após o armazenamento por períodos superiores a 20 dias.

Tal constatação, juntamente com os piores desempenhos apresentados pelos dispositivos com o ionogel 3, indicam que para a construção de capacitores flexíveis, ele não é muito adequado como eletrólito. A seguir (Figura 66) mostra algumas imagens de conjuntos formados por eletrodos de MWCNT depositados em folhas de aço contendo eletrólito gel tipo 3, após 31 dias de armazenamento em dessecador.



Figura 66: Conjunto eletrodos contendo eletrólito tipo 3 (SC3) depositados sobre folhas de aço após período de armazenagem de 31 dias.

Pelas discussões apresentadas acima, fica claro que devido à grande complexidade dos dispositivos preparados neste trabalho: materiais de eletrodo com diferentes texturas e grupos funcionais, emprego de líquidos iônicos e de matrizes sólidas baseadas em líquidos iônicos, não é possível uma descrição completa dos mecanismos de funcionamento dos dispositivos. No entanto, os parâmetros eletroquímicos obtidos, em especial densidade de energia, indicaram algumas direções que permitiram selecionar os supercapacitores baseados no ionogel 1 para os ensaios que serão descritos a seguir.

### 5.4.7. Ciclagem galvanostática (2000 ciclos, $0,5 \text{ A g}^{-1}$ )

Os capacitores são dispositivos conhecidos por sua alta ciclabilidade, isto é, eles podem ser carregados e descarregados por um grande número de vezes. Tendo em vista esta premissa, os capacitores **SC1**(f-MWCNT | Ionogel 1 | f-MWCNT), **SC4** (r-GO | Ionogel 1 | r-GO), **SC7** (r-GO:f-MWCNT | Ionogel 1 | r-GO:f-MWCNT) e **SC10** (r-GO | Ionogel 1 | f-MWCNT), foram submetidos a 2000 ciclos de carga/descarga na densidade de corrente fixa de  $1,0 \text{ A g}^{-1}$ . Esse capacitores foram selecionados devido aos resultados superiores obtidos para o ionogel 1 em

## Resultados e Discussões – Caracterização de capacitores planos (180°)

relação aos outros dois eletrólitos (ionogéis 2 e 3) (Tabela 8). As Figuras de 67 a 70 a seguir mostram as curvas de carga-descarga ( $1,0 \text{ A g}^{-1}$ ), gráficos de retenção (capacitância, energia e potência) e eficiências (coulômbica e energética) obtidos para os capacitores SC1, SC4, SC7 e SC10, os quais foram preparados com ionogel 1:

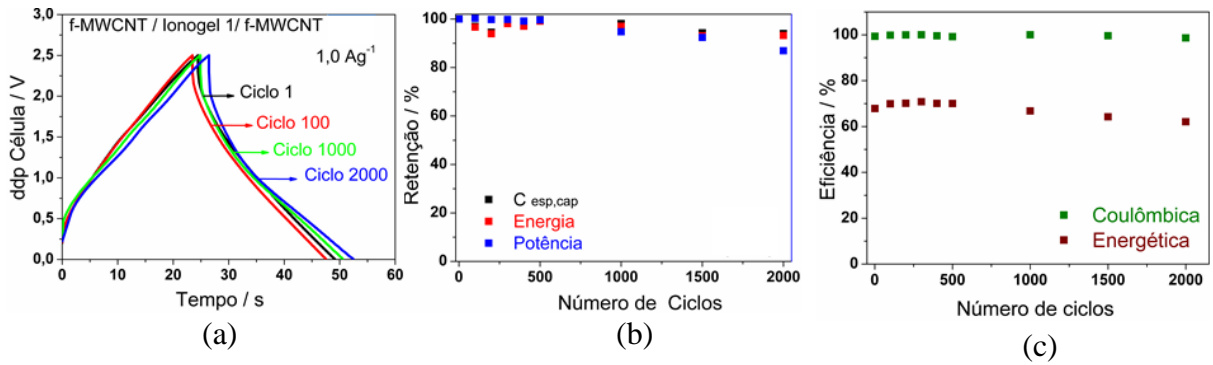


Figura 67: (a) curvas de carga/descarga ( $1,0 \text{ A.g}^{-1}$  e janela de 2,5 V), (b) retenções de capacitância, energia e potência e (c) eficiências coulômbica e energética, em função do número de ciclos para SC1.

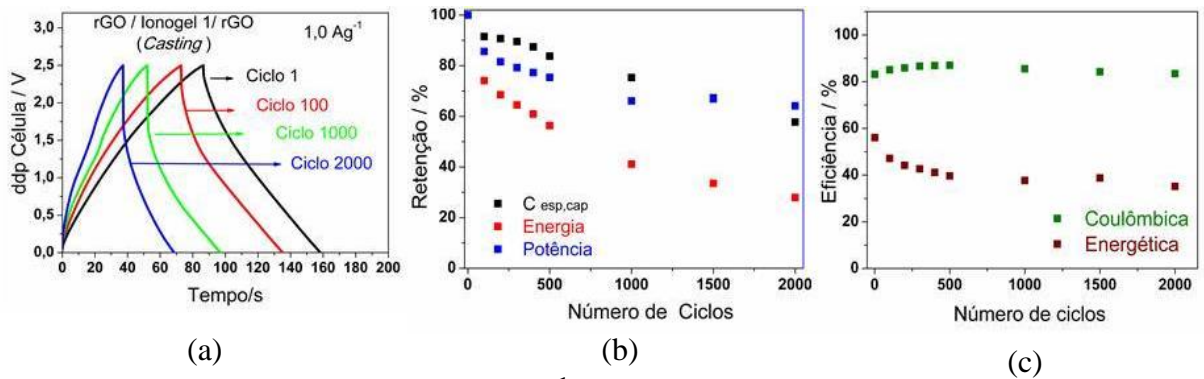


Figura 68: (a) curvas de carga/descarga ( $1,0 \text{ Ag}^{-1}$  e janela de 2,5V), (b) retenções de capacitância, energia e potência e (c) eficiências coulômbica e energética, em função do número de ciclos para SC4.

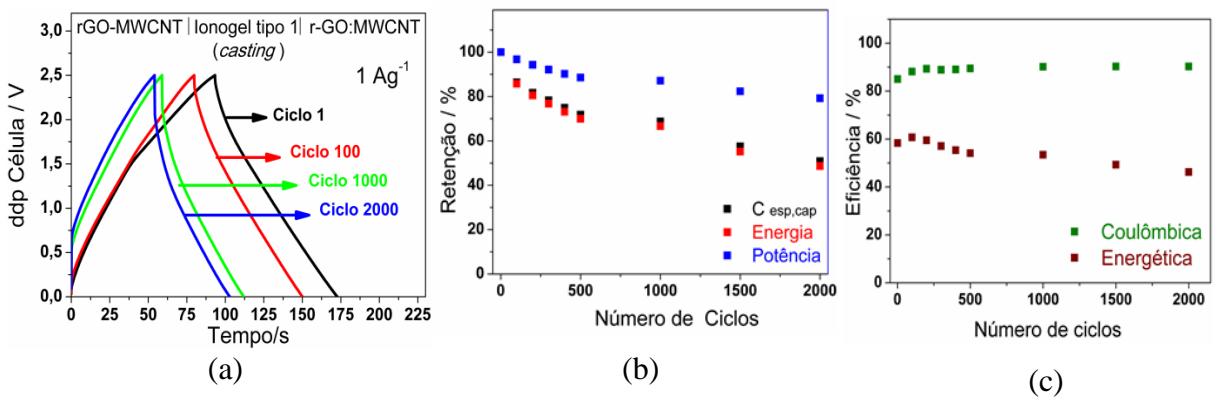


Figura 69: (a) curvas de carga/descarga ( $1,0 \text{ Ag}^{-1}$  e janela de 2,5V), (b) retenções de capacitância, energia e potência e (c) eficiências coulômbica e energética, em função do número de ciclos para SC7.

## Resultados e Discussões – Caracterização de capacitores planos (180°)

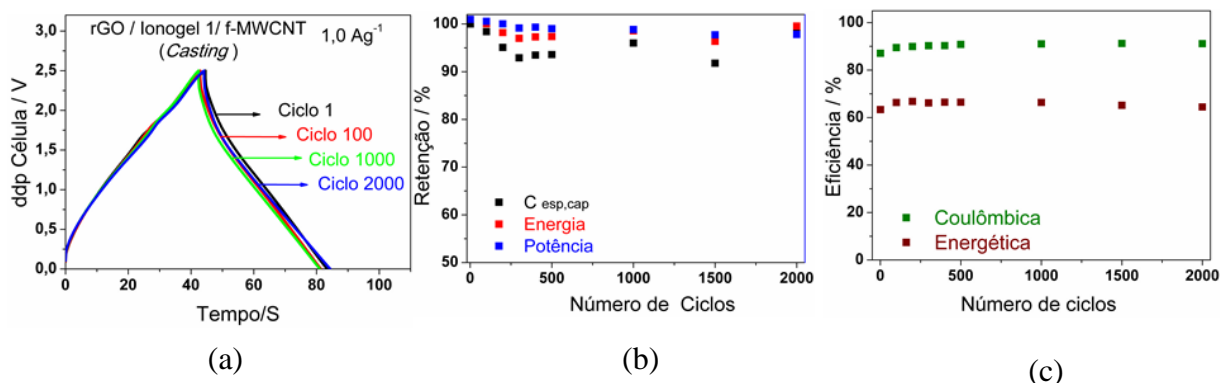


Figura 70: (a) curvas de carga/descarga ( $1,0 \text{ Ag}^{-1}$  e janela de 2,5V), (b) retenções de capacitância, energia e potência e (c) eficiências coulômbica e energética, em função do número de ciclos para SC10.

Na Tabela 9 são mostrados os valores encontrados para a retenção (da capacitância, da densidade de energia e da densidade de potência) e eficiências (coulômbica e energética) para os dispositivos avaliados operando na densidade de corrente de  $1,0 \text{ A g}^{-1}$  (considerando a massa total dos dois eletrodos). Alguns dos valores para os parâmetros obtidos apresentam ligeiras diferenças daqueles de outras seções, uma vez que lotes diferentes do mesmo tipo de SCs foram preparados. Esse efeito deve-se principalmente à variação de pressão durante a montagem das células.

Tabela 9: Valores para capacitância, dens. de energia e de potência, eficiência coulômbica e eficiência energética para os ciclos 1, 1000 e 2000 de carga e descarga ( $1,0 \text{ A g}^{-1}$  e 2,5 V), de SC1, SC4, SC7 e SC10.

Capacitor	Ciclo	Parâmetros Eletroquímicos/ $1,0 \text{ A.g}^{-1}$ (2,5 V)				
		Capacitância esp, capacitor/ $\text{F g}^{-1}$	Densidade de energia/ $\text{Wh Kg}^{-1}$	Densidade de potência/ $\text{W Kg}^{-1}$	Eficiência coulômbica/ ( $\epsilon$ %)	Eficiência energética/ ( $\eta$ %)
SC1	1°	8,5	6,3	923	99,7	67,8
	1000°	8,4	6,1	880	99,6	66,8
	2000°	8,1	5,8	809	98,1	62,1
SC4	1°	25,2	21,4	1022	81,4	56,4
	1000°	17,5	8,1	652	85,5	37,7
	2000°	13,4	5,5	633	83,4	35,1
SC7	1°	27,3	23,0	1042	85,0	58,3
	1000°	15,7	12,7	858	90,2	49,3
	2000°	13,6	10,9	805	90,3	49,3
SC10	1°	13,8	11,1	1027	87,0	63,3
	1000°	13,2	10,6	984	91,0	66,3
	2000°	13,5	10,8	963	91,1	64,4

SCs Simétricos: (SC1):f-MWCNT | Ionogel 1 | f-MWCNT, (SC4): r-GO | Ionogel 1 | r-GO, (SC7): r-GO: f-MWCNT | Ionogel 1 | r-GO:f-MWCNT e SC Assimétrico: (SC10): r-GO | Ionogel 1 | f-MWCNT.



## **Resultados e Discussões – Caracterização de capacitores planos (180°)**

Sabe-se que é desejável que os SCs operem com eficiência coulômbica ( $\epsilon$ ) superior a 90% a fim de garantir uma longa ciclabilidade devido à reversibilidade dos processos. Os capacitores avaliados (SC1, SC7 e SC10) apresentaram  $\epsilon > 90\%$  a partir do ciclo 50. No entanto, para SC4 preparado com eletrodos de r-GO os valores encontrados para eficiência foram baixos ( $\epsilon = 81,4\%$  a  $83,4\%$ ).

Tamilsaram e Ramaprabhu [139] relataram a eficiência de 92% para os primeiros 200 ciclos  $10 \text{ Ag}^{-1}$  para um capacitor com eletrólito ionogel ([BMIm][TFSI] em PAN(2:1)) e eletrodos de grafeno. Após o período de 1000 ciclos, o dispositivo apresentou retenção de 90%. Aqui cabe ressaltar que se os experimentos fossem realizados em densidades de correntes mais baixas, possivelmente a eficiência coulômbica por eles obtidas seria menor. Isso porque em baixas velocidades/correntes os processos de degradação do capacitor (em especial, aqueles que envolvem estruturas gráficas ( $C_{sp}^2$ ) do materiais carbonosos) ocorrem em maior extensão. Pois em geral nestas condições dá-se tempo “suficiente” para que os mesmos ocorram.

Pereira e colaboradores [137] também encontraram baixa eficiência coulômbica ( $\epsilon = 80\%$ ), para um supercapacitor preparado com eletrodos de r-GO e eletrólito composto pela mistura LI ([S<sub>222</sub>][TFSI]) mais GO (0,1 % em massa), operando a  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  e diferença de potencial de 2,5 V.

Portanto, os nossos dados conseguidos para os dispositivos SC4, em relação a eficiência coulômbica, corroboram com os relatados nas pesquisas descritas acima [137,139]. Analisando os dados para os diferentes ciclos para estes capacitores, parece que o alto grau de funcionalização dos materiais r-GO e nanocompósito (em torno de 10%), geraram reações de oxirredução pouco reversíveis que contribuíram para gerar pseudocapacitâncias, mas que não se mantiveram com a ciclagem.

Os dispositivos SC7 (eletrodos compósitos) e também SC10 (eletrodos assimétricos), os quais também continham grupos funcionalizados em seus materiais de eletrodos, ao contrário de SC4, apresentaram eficiências coulômbicas baixas somente nos primeiros ciclos ( $1^\circ$  e  $50^\circ$ ). Há que se considerar, portanto, que outros fatores contribuíram para o desempenho em termos de ciclabilidade, além da quantidade de grupos funcionais nos materiais dos eletrodos nesses dispositivos.

No caso do capacitor SC7 (r-GO:f-MWCNT) | Ionogel 1 | r-GO:f-MWCNT, parece que a presença dos nanotubos de carbono, além de atuarem como espaçadores, também promoveram uma melhor estabilidade das folhas de r-GO [8,131,156]. Isso porque os nanotubos de carbono são mais estáveis frente reações de oxirredução, uma vez, que o capacitor SC1 construídos com eletrodos de f-MWCNT e o mesmo ionogel 1, apresentou  $\epsilon > 98\%$ . Nas imagens obtidas por

MEV, se verifica que as folhas de r-GO nos nanocompositos estão mais planas, e com a superfície recoberta por CNTs .

Já assimetria de SC10, no qual o eletrodo positivo era f-MWCNT, parece ter sido fundamental para os valores de eficiências próximos 90%. Isso porque, parece que as reações envolvendo funções oxigenadas presentes na superfície dos materiais carbonosos com o eletrólito contendo LI [EMIm][FSI], ocorrem preferencialmente no eletrodo positivo [103]. Portanto como os nanotubos de carbono são mais estáveis, uma vez que eles possuem menor grau de funcionalização, o material de f-MWCNT se mostrou mais adequado como eletrodo positivo.

Já em termos de parâmetros eletroquímicos (capacitância, energia e potência) os dispositivos SC4 (r-GO | Ionogel 1 | r-GO) e de SC7 (eletrodos nanocompósitos) foram os que exibiram os maiores valores pra a capacitâncias específicas ( 25-27 F g<sup>-1</sup>) e densidade de energia (21-23 Wh Kg<sup>-1</sup>). Sendo esses valores para o 1° ciclo compatíveis aos relatados na literatura, como pode ser constatado pelos dados de trabalhos serão mencionados a seguir.

Os pesquisadores Pandey e Rastogi [147] encontraram os valores de 7,4 Wh Kg<sup>-1</sup> e 4,5 W Kg<sup>-1</sup> para a densidade de energia e de potência, respectivamente, para um capacitor cujos eletrodos eram de grafeno:PvDF (9:1) e o eletrólito um ionogel ([BMIm][BF<sub>4</sub>]:PvDF-HFP(8:2)), na densidade de corrente de 1,0 mA.cm<sup>-2</sup> e janela de 1,5 V.

Shabeeba e outros[157] avaliaram um capacitor, também preparado com grafeno, porém com ionogel formado pelo líquido iônico [PC6C6C6C14][N(CN)2] em PVA. Eles encontraram 9,25 Wh Kg<sup>-1</sup> para energia e 16,4 KW Kg<sup>-1</sup> para a densidade de potência, por ciclagem galvanostática a 1,0 A g<sup>-1</sup> e janela de 3,0 V.

Na pesquisa de Rana e colaboradores[158] foram obtidos 31 Wh Kg<sup>-1</sup> para a energia e 17,2 W Kg<sup>-1</sup> para a potência. Isso para o dispositivo com eletrodos de r-GO e ionogel (EMIBF<sub>4</sub>:C-p-HEMA:C-PVA (60:31:9)). Estes dados foram para densidade de corrente de 0,1 A.g<sup>-1</sup>, janela de 2,0 V.

Jing e outros [155] encontraram o valor de 24 Wh Kg<sup>-1</sup> para a energia de um capacitor simétrico avaliado por C-D a 1,0 A g<sup>-1</sup> e janela de 4,0 V, preparado com eletrodos de r-GO (com massas iguais) e LI (MPPp-TFSI), o qual foi usado puro e no estado líquido.

Todavia, apesar dos altos valores iniciais para a capacitância, energia e potência exibidos pelos dispositivos SC4 e SC7, constatou-se, no entanto, que a ciclabilidade (retenção dos parâmetros eletroquímicos) para esses dispositivos foi significativamente baixas. Para as capacitâncias, as quedas observadas foram em torno de 50% para ambos capacitores durante a ciclagem (considerando o 1° ciclo). Já as densidades de energia tiveram reduções de 74% (SC4)

## **Resultados e Discussões – Caracterização de capacitores planos (180°)**

e de 53% (SC7) quando os dispositivos atingiram o 2000° ciclos. As densidades de potências, da mesma forma, diminuíram 38% para o primeiro (SC4) e 23% para o segundo capacitor (SC7). Finalmente, as eficiências energéticas (que indicam quando da energia recebida pelo dispositivo na carga é fornecida na descarga) ficaram próximas de 35% para o SC4 e de 49% para o SC7.

A esse respeito têm-se a seguinte situação: as áreas superficiais do r-GO foram menores do que as dos outros materiais empregados no preparo dos eletrodos, conseqüentemente, os altos valores para os parâmetros eletroquímicos de SC4 parecem ter tido contribuição significativa de outros processos (pseudocapacitâncias), como já mencionado, e não somente da formação de dupla camada elétrica. Paralelamente, o nanocompósito SC7, também possuía altos graus de funcionalização (~ 9%), que contribuíram do mesmo modo na geração de pseudocapacitâncias. Contudo, o nanocompósito usado como material de eletrodo de SC7, foi o que apresentou maior área superficial em relação aos outros materiais usados como eletrodos dos dispositivos SC1, SC4 e SC10. Assim, parece que além da pseudocapacitância, o dispositivo SC7 também teve ganhos eletroquímicos (de capacitância, densidade de energia e potência) em relação ao f-MWCNT, devido à dupla camada elétrica ter tido maior facilidade de ser formada, em virtude da maior área superficial do nanomaterial.

No estudo de Trigueiro e outros [10] foi obtido  $\epsilon=72\%$ , para um capacitor com eletrodos de r-GO e eletrólito LI [EMI][TFSI], para a densidade decorrente de  $0,2 \text{ A g}^{-1}$  e janela de 2,0 V, após 2000 ciclos de carga e descarga. Na mesma pesquisa, porém para eletrodos compósitos r-GO:f-MWCNT (9,1:1,5) o valor para eficiência foi igual a  $\epsilon=88\%$  durante o mesmo número de ciclos.

De modo semelhante, Yang, cho e Kim[159] encontraram retenções de 60% e de 80% na capacitância para SCs com eletrodos de r-GO e compósitos r-GO:CNT (9:10), respectivamente. Sendo usado como eletrólito gel polímero a mistura composta por 5M  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$  em PVA. Já as medidas foram por voltametria cíclica a  $100 \text{ V s}^{-1}$  no período de 10 000 ciclos.

Portanto, o desempenho superior (ainda que insatisfatório, em termos de ciclabilidade) do nanocomposito (SC7) em relação ao r-GO (SC4), como material de eletrodo, está em conformidade com dados encontrados na literatura.

Por outro lado, os capacitores SC1 (f-MWCNT | Ionogel 1 | f-MWCNT) e SC10 (r-GO | Ionogel 1 | f-MWCNT) apresentaram excelente desempenho frente a ciclagem, isto é, em termos de vida útil. Além disso, eles mantiveram o formato aproximadamente triangular para as curvas ao longo dos 2000 ciclos. Isso permite inferir que os valores de capacitância obtidos para esses dispositivos foram devidos basicamente à formação de dupla camada elétrica (sem contribuição significativa de pseudocapacitâncias).

## **Resultados e Discussões – Caracterização de capacitores planos (180°)**

---

O capacitor SC1 obteve retenções de 95% e de 92% para a capacitância e para a densidade de energia, respectivamente. Além disso, a eficiência energética ( $\eta$ ) variou de 62 a 68%. Embora os valores encontrados para SC1 sejam altos, considerando que se trata de um dispositivo com eletrólito sólido [57,103], ele foi o que forneceu os menores valores para a capacitância ( $8,5 \text{ F g}^{-1}$ ) e para energia ( $6,3 \text{ Wh Kg}^{-1}$ ) quando comparado aos demais (SC4, SC7 e SC10).

Em contrapartida, o capacitor SC10, considerando o conjunto ciclabilidade e parâmetros eletroquímicos fornecidos, foi o que mostrou melhor desempenho entre todos os avaliados nesta pesquisa. Este capacitor exibiu  $13,8 \text{ Fg}^{-1}$  de capacitância,  $11,1 \text{ Wh Kg}^{-1}$  de densidade de energia e  $1027 \text{ W Kg}^{-1}$  de densidade de potência. As retenções desses parâmetros ficaram entre 94-98%, ao longo dos 2000 ciclos de operação. Ademais, a eficiência energética ( $\sim 64\%$ ) praticamente não variou durante. Estes dados são compatíveis (ou superiores) com outros encontrados na literatura para sistemas com LI puros (no estado líquido) ou eletrólitos sólidos e eletrodos de materiais carbonosos [8,10,25,54,57,82,123,133,134,137,147,148]. Isso considerando a densidade de corrente aplicada ( $1,0 \text{ A.g}^{-1}$ ) e a janela ( $2,5 \text{ V}$ ) usadas durante a medida ( $E = (1/2)CV^2$ ).

Mediante os dados encontrados na literatura e os apresentados na Tabela 9, pode afirmar que o dispositivo SC10 é extremamente interessante e promissor. Primeiro, pelos experimentos realizados, conclui-se que se pode construir supercapacitores com excelente ciclabilidade por meio de assimetrias (materiais diferentes nos eletrodos positivo e negativo), desde que seja escolhido o melhor material para cada um dos eletrodos. Segundo porque os valores fornecidos são altos considerando capacitores de modo geral, ainda mais se tratando um dispositivo no estado sólido. Terceiro, as retenções são muito altas considerando a densidade de corrente usada e o número de ciclos de operação foi 2000 ciclos.

### 5.5. Capacitores Flexionados (180°, 60 e 30°)

Os dispositivos SC1 (f-MWCNT | Ionogel 1 | f-MWCNT) e SC10 (r-GO | Ionogel 1 | f-MWCNT) foram os selecionados para avaliação do efeito de curvatura no desempenho dos mesmos. A razão que determinou a escolha destes foram as retenções por eles apresentadas durante a ciclagem de carga e descarga. Pois, para se avaliar o efeito da curvatura nos parâmetros eletroquímicos de um capacitor faz-se necessário que o número de ciclos de operação não afete significativamente o desempenho dos mesmos. Isso porque, a princípio, a realização dos experimentos requer que um mesmo capacitor seja flexionado sucessivamente nos diferentes ângulos de curvatura.

#### 5.5.1. Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de EIE foi usada a fim de avaliar o efeito do aumento do ângulo de curvatura, no comportamento geral dos capacitores. A Figura 71 mostra os diagramas de Nyquist para SC1 e SC10 flexionados em diferentes ângulos de curvatura.

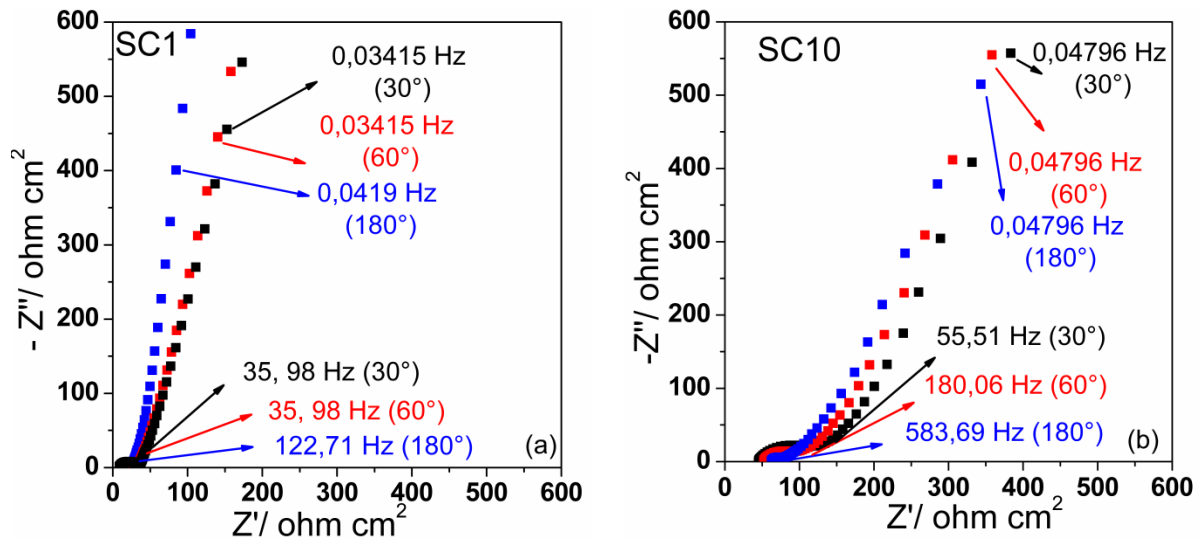


Figura 71: Diagrama de Nyquist para os dispositivos flexionados em diferentes ângulos: (a) SC1 e (b) SC10.

Como pode ser verificado na Figura 71 foram obtidos diagramas típicos de supercapacitores para SC 1 e SC10, os quais como já mencionado, podem ser divididos em três regiões, de alta frequência (esquerda do espectro), média frequência e baixa frequência (direita do espectro).

O ato de curvar os capacitores em diferentes ângulos, também não provocou alterações significativas nos formatos das curvas dos diagramas de Nyquist de SC1 e SC10, indicando que

esses dispositivos mantêm seu comportamento capacitivo ao serem flexionados. Todavia, foram observados pequenos aumentos nas resistências à medida que os capacitores, cuja áreas eram de  $0,5 \text{ cm}^2$ , foram sendo flexionados de  $180^\circ$  até  $30^\circ$ .

- (i) SC1:  $8,5 \text{ ohm cm}^2 (180^\circ) < 21,3 \text{ ohm cm}^2 (60^\circ) < 24,7 \text{ ohm cm}^2 (30^\circ)$ .
- (ii) SC10:  $12,3 \text{ ohm cm}^2 (180^\circ) < 34,8 \text{ ohm cm}^2 (60^\circ) < 66,4 \text{ ohm cm}^2 (30^\circ)$ .

Esses aumentos possivelmente são resultados de aumentos de pressão causados pelas dobraduras.

### 5.5.2. VC para os capacitores SC1 e SC10 flexionado a $180^\circ$ , $60^\circ$ e $30^\circ$

Para os experimentos de voltametria cíclica, utilizou-se o sistema de 2 eletrodos. Um único capacitor retangular plano ( $180^\circ$ ), foi flexionado sucessivamente. Primeiro ele foi curvado a  $60^\circ$  e posteriormente a  $30^\circ$  (ver Figura 22). A intenção aqui foi avaliar se ocorrem modificações no desempenho dos dispositivos advindas de fatores mecânicos relacionados ao processo de flexão/curvatura.

A Figura 72 apresenta os voltamogramas obtidos para SC1(f-MWCNT | Ionogel 1 | f-MWCNT) e SC10 (r-GO | Ionogel 1 | f-MWCNT) nos ângulos de  $180^\circ$ ,  $60^\circ$  e  $30^\circ$ , submetidos à velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  e janela de  $2,5 \text{ V}$ .

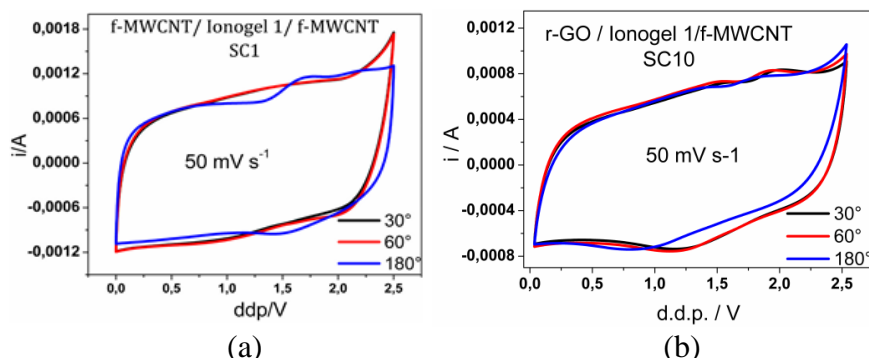
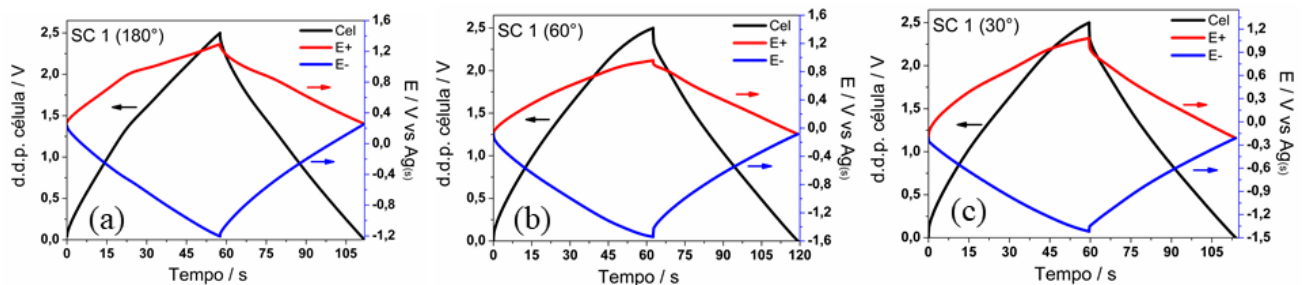


Figura 72: Voltamogramas cíclicos a  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , obtidos para SC1 e SC10 nos ângulos de  $180^\circ$ ,  $60^\circ$  e  $30^\circ$ .

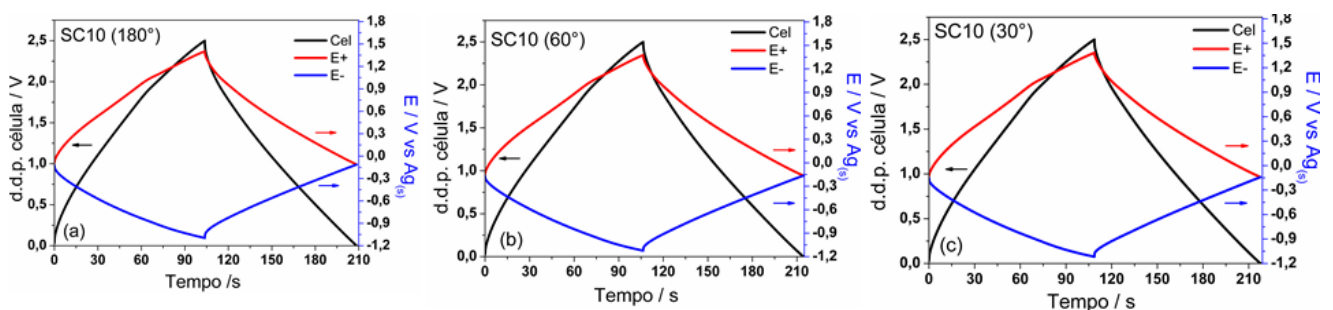
Como pode ser verificado nos voltamogramas obtidos, não houve alterações significativas nos formatos das curvas obtidas em função do ângulo de curvatura ao longo da janela de potencial de  $2,5 \text{ V}$ . O que se observa, é que na região de reversão de potencial têm-se aumentos mais rápidos na corrente na região de reversão do potencial (picos agudos finos) para o dispositivo SC1 nos ângulos de  $30^\circ$  e  $60^\circ$ .

**5.5.3. Ciclagem galvanostática de SC1 e SC10 em diferentes ângulos de curvatura.**

A ciclagem galvanostática em 2/3 eletrodos também foi usada para avaliar o efeito da flexão nos desempenhos eletroquímicos dos supercapacitores, principalmente em relação aos comportamentos dos eletrodos individuais. Para cada tipo de capacitor, do mesmo modo que nos experimentos de VC e EIE, usou-se uma única montagem, a qual foi sendo flexionada sucessivamente de 180 a 30°. Sendo que para cada ângulo, o dispositivo foi submetido a 20 ciclos de carga e descarga. As Figuras 73 (SC1) e Figura 74 (SC10) seguir mostram as curvas obtidas (20° ciclo) na densidade de corrente de  $0,5 \text{ A g}^{-1}$  e janela de 2,5 V, para os dispositivos analisados.



**Figura 73: Gráficos de carga e descarga ( $0,5 \text{ Ag}^{-1}$ ) para SC1 flexionado em (a) 180°, (b) 60° e (c) 30°.**



**Figura 74: Gráficos de carga e descarga ( $0,5 \text{ Ag}^{-1}$ ) para SC10 flexionado em (a) 180°, (b) 60° e (c) 30°**

A Tabela 10 contém os valores calculados para as capacitâncias específicas dos eletrodos (positivos e negativos), bem como a capacitância específica da célula/capacitor, além de outros parâmetros, obtidos por ciclagem galvanostática em 2/3 eletrodos para os ângulos avaliados.

## Resultados e Discussões – Caracterização dos Capacitores Flexionados

**Tabela 10:** Parâmetros eletroquímicos calculados por ciclagem galvanostática a 0,5 A g<sup>-1</sup> e janela de 2,5 V (20° ciclo), para SC1 e SC10, em diferentes ângulo de curvatura.

Parâmetros eletroquímicos (capacitor)	Ciclagem Galvanostática - 0,5 A.g <sup>-1</sup> Ângulos de Curvatura					
	SC1			SC10		
	180°	60°	30°	180°	60°	30°
$C_{\text{esp.eletrodo (+)}} / \text{F g}^{-1}$	46,5	50,7	34,7	58,0	58,3	59,8
$C_{\text{esp.eletrodo (-)}} / \text{F g}^{-1}$	33,2	33,3	40,9	89,5	96,8	97,7
$C_{\text{esp.capacitor}} / \text{F g}^{-1}$	9,6	10,0	9,5	17,4	18,1	18,4
$\text{ESR} / \Omega \text{ cm}^2$	48,2	75,0	81,5	119,8	98,7	95,3
$\varepsilon / \%$	94,2	90,5	91,1	99,4	99,6	99,7
$\text{Dens. } E_{\text{real}} / \text{Wh Kg}^{-1}$	8,1	8,3	7,8	14,7	15,3	15,6
$\text{Dens. } P_{\text{ot}} / \text{W Kg}^{-1}$	536	525	514	513	520	519

Pelos dados encontrados, verifica-se que praticamente não houve alterações nas capacitâncias, energia e potência (capacitor) em relação ao ângulo de curvatura que SC1 e SC10 foram submetidos.

A variação na ESR não é refletida diretamente nesses parâmetros ( $C_{\text{esp.capacitor}}$  e densidade de energia), exercendo uma influência maior nas capacitâncias de cada eletrodo individualmente. Somente as resistências de SC1 apresentou pequenos aumentos de resistência em relação a dobradura dos supercapacitores (  $180^\circ < 60^\circ < 30^\circ$ ). Já para SC10 observou-se o inverso, sutis quedas a medida que o mesmo foi sendo flexionado de  $180^\circ$  até  $30^\circ$ . Essas variações, como já mencionado, provavelmente são devidas as variações nas pressões na montagem dos dispositivos. A eficiência coulômbica, por sua vez, também parece não ser afetada pela dobra dos dispositivos, sendo superior a 90% em todos os casos.

Em relação aos eletrodos individuais, de maneira geral SC1 obteve maiores capacitâncias para os eletrodos positivos ( $E^+$ ), como já discutido, exceto para o ângulo de  $30^\circ$ . A razão para essa variação no ângulo de  $30^\circ$  não é clara, mas provavelmente foi ocasionada por diferenças de acomodação do eletrólito entre os eletrodos devido a dobradura e ciclagem (uma vez que o mesmo dispositivo foi ciclado na ordem  $180^\circ \rightarrow 60^\circ \rightarrow 30^\circ$ ).

Em contrapartida o supercapacitor SC10 apresentou comportamento inverso, com os eletrodos negativos ( $E^-$ ) fornecendo maiores valores de capacitância. Aqui, parece que a assimetria foi o fator preponderante para esse comportamento. Isso porque estudos tem sugerido que o cátion imidazólio possui afinidade química com as folhas de r-GO facilitando com isso a formação da dupla camada elétrica, além de efeitos de pseudocapacitância e outros discutidos anteriormente [149].



## **Resultados e Discussões – Caracterização dos Capacitores Flexionados**

---

Os resultados obtidos por VC, EIE e CG de carga-descarga indicam que SC1 e SC10, preparados com ionogel 1, são, portanto, promissores para uso em equipamentos que exijam flexibilidade do capacitor. Isso porque esses capacitores podem ser flexionados, em diferentes ângulos, sem comprometimento significativo do desempenho dos mesmos. Deve-se destacar o desempenho do supercapacitor SC10, pela combinação do ionogel tipo 1 (como eletrólito) e eletrodos assimétricos (de diferentes materiais), que foram desenvolvidos originalmente no presente trabalho. Esse supercapacitor forneceu valores consideráveis para a capacitância, densidades de energia e potência, eficiências coulômbica e energética, juntamente com uma excelente ciclabilidade e *rate capability*, principalmente considerando-se que se trata de um dispositivo flexível, completamente sólido e de fácil miniaturização.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram preparados três diferentes tipos de eletrólitos poliméricos géis (ionogéis) formados por duas matrizes de poli(líquido iônicos) – PLI e três diferentes líquidos iônicos (LI) nas concentrações de 30%, 50% e 70% (em massa). Os eletrólitos géis poliméricos PLI: LI de composição 50% (em massa) se mostraram bastantes promissores para uso em supercapacitores eletroquímicos em virtude das altas condutividades iônicas e janelas de estabilidades eletroquímicas (~ 2,5 V).

O ionogel tipo 1, formado pela matriz poli(bis(trifluorometilsulfonil)imideto) de 1-etil-3-propilimidazolio[EPIIm][FSI] e o líquido iônico bis( trifluorometilsulfonil) imideto de 1-etil-3-metilimidazolio[EMIm][FSI] apresentou o maior valor para a condutividade iônica  $\sigma = 3,7 \text{ mS cm}^{-1}$  a 25°C. O eletrólito gel tipo 2, cuja matriz PLI e LI continham o mesmo cátion (EMIm<sup>+</sup>), diferindo apenas pela substituição do ânion FSI pelo TFSI, obteve  $\sigma = 1,9 \text{ mS cm}^{-1}$ .

Já o eletrólito tipo 3, contendo como matriz polimérica o poli(bis(trifluorometilsulfonil)imideto) de *N*-alil-*N*-metilpirolidínio e como LI o bis(trifluorometilsulfonil)imideto de 1-metil-3-propil-pirolidínio, exibiu condutividade de 2,40 mS.cm<sup>-1</sup>. Os valores para as janelas de estabilidade eletroquímicas para estes eletrólitos, por sua vez, foram de 2,20 V ( ionogel 1), de 3,14 V (inogel 2) e de 3,27 V (ionogel 3) de acordo com dados de voltametria linear.

Os ionogéis contendo o cátion imidazólio (no caso dos eletrólitos 1 e 2), tanto no PLI quanto no LI, apresentaram melhor aderência aos carbonos nanoestruturados usados como material ativo do eletrodo. Esses dois ionogéis foram sintetizados pela primeira vez nesse trabalho. Já o ionogel 3, que é um filme de aspecto ceroso levou a descolamento do conjunto eletrodo/eletrólito do coletor de corrente (aço) após manipulação prolongada ou longo períodos de armazenamento. Portanto, os ionogéis 1 e 2 se mostraram mais promissores para uso como eletrólitos de supercapacitores flexíveis.

Todos os dispositivos preparados, independente do material de eletrodo e do ionogel usado, apresentaram valores para a resistência (ESR), capacitância, densidade de energia, densidade de potência e eficiências coulômbica e energética dentro do esperado para capacitores de dupla camada elétrica preparados com eletrodos de materiais carbonosos e eletrólito do tipo gel. Contudo, os supercapacitores (SC1, SC4, SC7 e SC10), preparados com ionogel 1, foram os que apresentaram melhores desempenhos eletroquímicos nos experimento de ciclagem galvanostática em função da densidade de corrente e número de ciclos, na janela de 2,5 V. Em termos de ciclabilidade, o capacitor assimétrico SC10 (r-GO | Ionogel 1 | f-MWCNT), foi o

mais promissor. Os valores de capacitâncias específicas (célula), obtidos entre o 1° e 2000° ciclos, na densidade de corrente de 1,0 A g<sup>-1</sup> e janelas de 2,5 V para SC10 foram de 13,5 - 13,8 F g<sup>-1</sup>. Enquanto, a densidade de energia e densidade de potência, respectivamente, ficaram entre 10,6 - 11,1 Wh Kg<sup>-1</sup> e 963 - 1027 W Kg<sup>-1</sup>. As eficiências coulômbicas e energética, por sua vez, foram em torno de 91% e de 65%, respectivamente.

Os resultados obtidos para o supercapacitor SC10 são compatíveis ou superiores aos encontrados na literatura para eletrodos de materiais carbonos e eletrólitos contendo LI (puro ou sob a forma de ionogel) [8,10,25,54,57,82,123,133,134,137,147,148]. Contudo, a alta ciclabilidade por ele apresentada, juntamente com a natureza flexível, o torna um dispositivo promissor para armazenamento e fornecimento de energia para equipamento eletrônicos, em especial os portáteis.

- **PERSPECTIVAS PARA OS TRABALHOS FUTUROS**

Os resultados obtidos por este trabalho para supercapacitores assimétricos flexíveis, utilizando ionogéis como eletrólitos e nanomateriais como eletrodos, são encorajadores. Os altos valores em termos de parâmetros eletroquímicos (capacitância, energia e potência) encontrados entre o 1° e 2000° ciclo, na densidade de corrente de  $1,0 \text{ Ag}^{-1}$  e janela de 2,5 V abriram possibilidades para investigações de outras assimetrias através das variações nas massas dos eletrodos, bem como o emprego de outros materiais, para o preparo dos mesmos. Nos próximos meses será finalizada a redação de um artigo sobre o dispositivo SC10 (r-GO | Ionogel 1 | f-MWCNT), o qual apresentou melhor desempenho nesta pesquisa, com capacitâncias específicas (célula) de  $13,5\text{-}13,8 \text{ Fg}^{-1}$ , densidade de energia entre  $10,6\text{-}11,1 \text{ WhKg}^{-1}$  e densidade de potência entre  $963\text{-}1027 \text{ WKg}^{-1}$ , eficiências coulômbicas e energética torno de 91% e de 65%, respectivamente, pode ser inferir. Além disso, nos próximos meses também serão finalizados estudos comparativos sobre o efeito do modo de preparo dos eletrodos (via *casting* e *buckpapper*) no desempenho de supercapacitores utilizando eletrólito do tipo ionogel.

**7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] S. Shi, C. Xu, C. Yang, J. Li, H. Du, B. Li, F. Kang, Flexible supercapacitors, *Particuology*. 11 (2013) 371–377. doi:10.1016/j.partic.2012.12.004.
- [2] J. Liu, F. Mirri, M. Notarianni, M. Pasquali, N. Motta, High performance all-carbon thin film supercapacitors, *Journal of Power Sources*. 274 (2015) 823–830. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.10.104.
- [3] S. Roldán, D. Barreda, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2014) 1084–1092. doi:10.1039/C4CP05124F.
- [4] B. Brown, B. Swain, J. Hiltwine, D.B. Brooks, Z. Zhou, Carbon nanosheet buckypaper: A graphene-carbon nanotube hybrid material for enhanced supercapacitor performance, *Journal of Power Sources*. 272 (2014) 979–986. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.09.015.
- [5] E. Frackowiak, F. Béguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*. 39 (2001) 937–950. doi:10.1016/S0008-6223(00)00183-4.
- [6] M. Notarianni, J. Liu, F. Mirri, M. Pasquali, N. Motta, Graphene-based supercapacitor with carbon nanotube film as highly efficient current collector, *Nanotechnology*. 25 (2014) 435405. doi:10.1088/0957-4484/25/43/435405.
- [7] Y.J. Kang, S.-J. Chun, S.-S. Lee, B.-Y. Kim, J.H. Kim, H. Chung, S.-Y. Lee, W. Kim, All-Solid-State Flexible Supercapacitors Fabricated with Bacterial Nanocellulose Papers, Carbon Nanotubes, and Triblock-Copolymer Ion Gels, *ACS Nano*. 6 (2012) 6400–6406. doi:10.1021/nn301971r.
- [8] M.K. Singh, Y. Kumar, S.A. Hashmi, ‘Bucky gel’ of multiwalled carbon nanotubes as electrodes for high performance, flexible electric double layer capacitors, *Nanotechnology*. 24 (2013) 465704.
- [9] J. Li, J. Tang, J. Yuan, K. Zhang, X. Yu, Y. Sun, H. Zhang, L.-C. Qin, Porous carbon nanotube/graphene composites for high-performance supercapacitors, *Chemical Physics Letters*. 693 (2018) 60–65. doi:10.1016/j.cplett.2017.12.052.
- [10] J.P.C. Trigueiro, R.L. Lavall, G.G. Silva, Nanocomposites of Graphene Nanosheets/Multiwalled Carbon Nanotubes as Electrodes for In-plane Supercapacitors, *Electrochimica Acta*. 187 (2016) 312–322. doi:10.1016/j.electacta.2015.11.053.
- [11] M.P.S. Mousavi, B.E. Wilson, S. Kashefolgheta, E.L. Anderson, S. He, P. Bühlmann, A. Stein, Ionic Liquids as Electrolytes for Electrochemical Double-Layer Capacitors: Structures that Optimize Specific Energy, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 3396–3406. doi:10.1021/acsami.5b11353.
- [12] E.L.M. Mehl, Capacitores Eletrolíticos de Alumínio: Alguns cuidados e considerações práticas, (n.d.) 6. Disponível em < <http://www.eletr.ufpr.br/mehl/capacitor.pdf> >. Acessado em 20 / 02 / 2019.
- [13] N.F. Panno, Eletrólitos à base de líquido iônico BMI.BF4 para aplicação em capacitores eletroquímicos de níquel, (2010). <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/28608> (Acessado 30/10/2018)
- [14] M. Marzantowicz, Supercapacitors, (n.d.) 44. Disponível em < <http://adam.mech.pw.edu.pl/~marzan/Supercapacitors.pdf> >. Acessado em 20 / 02 / 2019.

- [15] M.V. Kiamahalleh, S.H.S. Zein, G. Najafpour, S.A. Sata, S. Buniran, Multiwalled carbon nanotubes based nanocomposites for supercapacitors: a review of electrode materials, *NANO*. 07 (2012) 1230002. doi:10.1142/S1793292012300022.
- [16] G.A. Snook, P. Kao, A.S. Best, Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 1–12. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.06.084.
- [17] B.K. Kim, S. Sy, A. Yu, J. Zhang, Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion, in: *Handbook of Clean Energy Systems*, American Cancer Society, 2015: pp. 1–25. doi:10.1002/9781118991978.hces112.
- [18] G.P. Pandey, S.A. Hashmi, Solid-state supercapacitors with ionic liquid based gel polymer electrolyte: Effect of lithium salt addition, *Journal of Power Sources*. 243 (2013) 211–218. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.05.183.
- [19] L.R.F. Alleoni, O.A. de Camargo, Modelos de dupla camada difusa de Gouy-Chapman e Stern aplicados a latossolos ácidos paulistas, *Scientia Agricola*. 51 (1994) 315–320. doi:10.1590/S0103-90161994000200018.
- [20] A. González, E. Goikolea, J.A. Barrena, R. Mysyk, Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 58 (2016) 1189–1206. doi:10.1016/j.rser.2015.12.249.
- [21] L. Li Zhang, X. S. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Chemical Society Reviews*. 38 (2009) 2520–2531. doi:10.1039/B813846J.
- [22] L. Pilon, H. Wang, A. d’Entremont, Recent advances in continuum modeling of interfacial and transport phenomena in electric double layer capacitors, *Journal of The Electrochemical Society*. 162 (2015) A5158–A5178.
- [23] Q. Cai, D.J.L. Brett, D. Browning, N.P. Brandon, A sizing-design methodology for hybrid fuel cell power systems and its application to an unmanned underwater vehicle, *Journal of Power Sources*. 195 (2010) 6559–6569. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.04.078.
- [24] V. Ruiz, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, Influence of electrode preparation on the electrochemical behaviour of carbon-based supercapacitors, *J Appl Electrochem*. 37 (2007) 717–721. doi:10.1007/s10800-007-9305-5.
- [25] M. Suleman, M.A.R. Othman, S.A. Hashmi, Y. Kumar, M. Deraman, R. Omar, M.R.M. Jasni, Activated graphene oxide/reduced graphene oxide electrodes and low viscous sulfonium cation based ionic liquid incorporated flexible gel polymer electrolyte for high rate supercapacitors, *Journal of Alloys and Compounds*. 695 (2017) 3376–3392. doi:10.1016/j.jallcom.2016.12.023.
- [26] R. Liu, J. Duay, S.B. Lee, Heterogeneous nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage, *Chem. Commun*. 47 (2011) 1384–1404. doi:10.1039/C0CC03158E.
- [27] R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, B. Scrosati, The role of graphene for electrochemical energy storage, *Nature Materials*. 14 (2015) 271–279. doi:10.1038/nmat4170.
- [28] A.J. Pak, G.S. Hwang, Molecular Insights into the Complex Relationship between Capacitance and Pore Morphology in Nanoporous Carbon-based Supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 34659–34667. doi:10.1021/acsami.6b11192.
- [29] M. Suleman, Y. Kumar, S.A. Hashmi, High-rate supercapacitive performance of GO/r-GO electrodes interfaced with plastic-crystal-based flexible gel polymer electrolyte, *Electrochimica Acta*. 182 (2015) 995–1007.

- [30] V. Ruiz, C. Blanco, R. Santamaría, J.M. Juárez-Galán, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, Carbon molecular sieves as model active electrode materials in supercapacitors, *Microporous and Mesoporous Materials*. 110 (2008) 431–435. doi:10.1016/j.micromeso.2007.06.027.
- [31] R. Farma, M. Deraman, I.A. Talib, R. Omar, J.G. Manjunatha, M.M. Ishak, N.H. Basri, B.N.M. Dolah, Physical and Electrochemical Properties of Supercapacitor Electrodes Derived from Carbon Nanotube and Biomass Carbon, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 17.
- [32] V. Marcelina, N. Syakir, S. Wyantuti, Y.W. Hartati, R. Hidayat, Fitrilawati, Characteristic of Thermally Reduced Graphene Oxide as Supercapacitors Electrode Materials, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 196 (2017) 012034. doi:10.1088/1757-899X/196/1/012034.
- [33] M. Sun, G. Wang, X. Li, C. Li, Irradiation preparation of reduced graphene oxide/carbon nanotube composites for high-performance supercapacitors, *Journal of Power Sources*. 245 (2014) 436–444. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.145.
- [34] Y. Ping, Y. Gong, Q. Fu, C. Pan, Preparation of three-dimensional graphene foam for high performance supercapacitors, *Progress in Natural Science: Materials International*. 27 (2017) 177–181. doi:https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.03.005.
- [35] L. Zhang, D. DeArmond, N.T. Alvarez, Z. Daoli, Beyond graphene foam, a new form of three-dimensional graphene for supercapacitor electrodes - *Journal of Materials Chemistry A (RSC Publishing)*, (2016).
- [36] Y. Zhao, J. Liu, Y. Hu, H. Cheng, C. Hu, C. Jiang, L. Jiang, A. Cao, L. Qu, Highly Compression-Tolerant Supercapacitor Based on Polypyrrole-mediated Graphene Foam Electrodes, *Advanced Materials*. 25 (2013) 591–595. doi:10.1002/adma.201203578.
- [37] N. Zhiqiang, J. Chen, H.H. Hng, A Leavening Strategy to Prepare Reduced Graphene Oxide Foams *Advanced Materials - Wiley Online Library*, (n.d.). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.201200197#> (accessed February 5, 2019).
- [38] J. Liu, L. Zhang, H.B. Wu, J. Lin, Z. Shen, X.W. (David) Lou, High-performance flexible asymmetric supercapacitors based on a new graphene foam/carbon nanotube hybrid film, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3709–3719. doi:10.1039/C4EE01475H.
- [39] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Springer US, 1999. //www.springer.com/us/book/9780306457364 (accessed October 30, 2018).
- [40] E. Frackowiak, Carbon materials for supercapacitor application, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1774–1785. doi:10.1039/B618139M.
- [41] J.R. Miller, P. Simon, Electrochemical capacitors for energy management, *Science Magazine*. 321 (2008) 651–652.
- [42] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, *Nature Materials*. 7 (2008) 845–854. doi:10.1038/nmat2297.
- [43] A. Lewandowski, A. Olejniczak, M. Galinski, I. Stepniak, Performance of carbon–carbon supercapacitors based on organic, aqueous and ionic liquid electrolytes, *Journal of Power Sources*. 195 (2010) 5814–5819.

- [44] A. Lewandowski, M. Galiński, Carbon–ionic liquid double-layer capacitors, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 65 (2004) 281–286. doi:10.1016/j.jpcs.2003.09.009.
- [45] K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chemical Reviews*. 104 (2004) 4303–4418.
- [46] W. Lu, K. Henry, C. Turchi, J. Pellegrino, Incorporating ionic liquid electrolytes into polymer gels for solid-state ultracapacitors, *Journal of the Electrochemical Society*. 155 (2008) A361–A367.
- [47] S. Jeremias, M. Kunze, S. Passerini, M. Schönhoff, Polymerizable Ionic Liquid with State of the Art Transport Properties, (2013). doi:10.1021/jp407083z.
- [48] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępnia, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochimica Acta*. 51 (2006) 5567–5580. doi:10.1016/j.electacta.2006.03.016.
- [49] Z. Yu, Y. He, Y. Wang, L.A. Madsen, R. Qiao, Molecular Structure and Dynamics of Ionic Liquids in a Rigid-Rod Polyanion-Based Ion Gel, *Langmuir*. 33 (2016) 322–331.
- [50] Y. Wang, B. Li, J. Ji, A. Eyler, W.-H. Zhong, A Gum-Like Electrolyte: Safety of a Solid, Performance of a Liquid, *Advanced Energy Materials*. 3 (2013) 1557–1562.
- [51] P.F. Ortega, J.P.C. Trigueiro, G.G. Silva, R.L. Lavall, Improving supercapacitor capacitance by using a novel gel nanocomposite polymer electrolyte based on nanostructured SiO<sub>2</sub>, PVDF and imidazolium ionic liquid, *Electrochimica Acta*. 188 (2016) 809–817.
- [52] G.A. Tiruye, D. Munoz-Torrero, J. Palma, M. Anderson, R. Marcilla, All-solid state supercapacitors operating at 3.5 V by using ionic liquid based polymer electrolytes, *J. of Power Sources*. 279 (2015) 472–480.
- [53] G.A. Tiruye, D. Muñoz-Torrero, J. Palma, M. Anderson, R. Marcilla, Performance of solid state supercapacitors based on polymer electrolytes containing different ionic liquids, *Journal of Power Sources*. 326 (2016) 560–568.
- [54] Y. Kumar, G.P. Pandey, S.A. Hashmi, Gel polymer electrolyte based electrical double layer capacitors: comparative study with multiwalled carbon nanotubes and activated carbon electrodes, *The Journal of Physical Chemistry C*. 116 (2012) 26118–26127.
- [55] M.-A. Néouze, J. Le Bideau, P. Gaveau, S. Bellayer, A. Vioux, Ionogels, new materials arising from the confinement of ionic liquids within silica-derived networks, *Chemistry of Materials*. 18 (2006) 3931–3936.
- [56] L. Nègre, B. Daffos, V. Turq, P.-L. Taberna, P. Simon, Ionogel-based solid-state supercapacitor operating over a wide range of temperature, *Electrochimica Acta*. 206 (2016) 490–495.
- [57] P.S.C. de Oliveira, S.A. Alexandre, G.G. Silva, J.P.C. Trigueiro, R.L. Lavall, PIL/IL gel polymer electrolytes: The influence of the IL ions on the properties of solid-state supercapacitors, *European Polymer Journal*. 108 (2018) 452–460. doi:10.1016/j.eurpolymj.2018.09.024.
- [58] D. Mecerreyes, Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes, *Progress in Polymer Science*. 36 (2011) 1629–1648.
- [59] D. Mecerreyes, Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes, *Progress in Polymer Science*. 36 (2011) 1629–1648.



- [60] Y.J. Kang, Y. Yoo, W. Kim, 3-V solid-state flexible supercapacitors with ionic-liquid-based polymer gel electrolyte for AC line filtering, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 8 (2016) 13909–13917.
- [61] J. Lee, W. Kim, W. Kim, Stretchable carbon nanotube/ion-gel supercapacitors with high durability realized through interfacial microroughness, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 6 (2014) 13578–13586.
- [62] F. Lind, L. Rebollar, P. Bengani-Lutz, A. Asatekin, M.J. Panzer, Zwitterion-Containing Ionogel Electrolytes, *Chem. Mater.* 28 (2016) 8480–8483. doi:10.1021/acs.chemmater.6b04456.
- [63] S. Barrozo, A.V. Benedetti, *COMPREENSÃO MATEMÁTICA DA DIFUSÃO NO CONTEXTO ELETROQUÍMICO*, *Literatura*. 11 (2016) 12.
- [64] O.A. Ohlweiler, Fundamentos de análise instrumental, in: *Fundamentos de Análise Instrumental*, Livros Técnicos e Científicos, 1981.
- [65] W. Kam, C.-W. Liew, J.Y. Lim, S. Ramesh, Electrical, structural, and thermal studies of antimony trioxide-doped poly (acrylic acid)-based composite polymer electrolytes, *Ionics*. 20 (2014) 665–674.
- [66] H.-B. Han, S.-S. Zhou, D.-J. Zhang, S.-W. Feng, L.-F. Li, K. Liu, W.-F. Feng, J. Nie, H. Li, X.-J. Huang, Lithium bis (fluorosulfonyl) imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries: Physicochemical and electrochemical properties, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 3623–3632.
- [67] L.G. Cândido, Líquidos iônicos: efeito da temperatura sobre a condutividade iônica: uma nova formulação da teoria de Arrhenius, (2012). <http://repositorio.unb.br/handle/10482/11415> (accessed October 30, 2018).
- [68] S.G.E. Giap, The hidden property of arrhenius-type relationship: viscosity as a function of temperature, *J. Phys. Sci.* 21 (2010) 29–39.
- [69] A. Grangeiro, A. Queiroz, R. Figueiredo, M.E. Mata, Viscosidades de polpas concentradas de figo-da-índia, *Current Agricultural Science and Technology*. 13 (2007).
- [70] R. Kumar, N. Arora, S. Sharma, N. Dhiman, D. Pathak, Electrical characterization of nano-composite polymer gel electrolytes containing NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> and SiO<sub>2</sub>: role of donor number of solvent and fumed silica, *Ionics*. 23 (2017) 2761–2766.
- [71] W. Kam, C.-W. Liew, J.Y. Lim, S. Ramesh, Electrical, structural, and thermal studies of antimony trioxide-doped poly (acrylic acid)-based composite polymer electrolytes, *Ionics*. 20 (2014) 665–674.
- [72] N. Shukla, A.K. Thakur, A. Shukla, D.T. Marx, Ion Conduction Mechanism in Solid Polymer Electrolyte: An Applicability of Almond-West Formalism, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 16.
- [73] R. Marcilla, J. Alberto Blazquez, J. Rodriguez, J.A. Pomposo, D. Mecerreyes, Tuning the solubility of polymerized ionic liquids by simple anion-exchange reactions, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 42 (2004) 208–212.
- [74] A.-L. Pont, R. Marcilla, I. De Meatza, H. Grande, D. Mecerreyes, Pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids as mechanically and electrochemically stable polymer electrolytes, *Journal of Power Sources*. 188 (2009) 558–563.

- [75] X.-F. Wang, Y. Zhang, Y. Shu, X.-W. Chen, J.-H. Wang, Ionic liquid poly (3-n-dodecyl-1-vinylimidazolium) bromide as an adsorbent for the sorption of hemoglobin, *RSC Advances*. 5 (2015) 31496–31501.
- [76] S. Park, J. An, J.R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali, R.S. Ruoff, Hydrazine-reduction of graphite-and graphene oxide, *Carbon*. 49 (2011) 3019–3023. doi:10.1016/j.carbon.2011.02.071.
- [77] U. Ramabadran, G. Ryan, X. Zhou, S. Farhat, F. Manciu, Y. Tong, R. Ayler, G. Garner, Reduced Graphene Oxide on Nickel Foam for Supercapacitor Electrodes, *Materials (Basel)*. 10 (2017). doi:10.3390/ma10111295.
- [78] Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, K.J. Ganesh, W. Cai, P.J. Ferreira, A. Pirkle, R.M. Wallace, K.A. Cyhosh, M. Thommes, D. Su, E.A. Stach, R.S. Ruoff, Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene, *Science*. 332 (2011) 1537–1541. doi:10.1126/science.1200770.
- [79] B. Xu, H. Wang, Q. Zhu, N. Sun, B. Anasori, L. Hu, F. Wang, Y. Guan, Y. Gogotsi, Reduced graphene oxide as a multi-functional conductive binder for supercapacitor electrodes, *Energy Storage Materials*. 12 (2018) 128–136. doi:10.1016/j.ensm.2017.12.006.
- [80] S. Rasul, A. Alazmi, K. Jaouen, M.N. Hedhili, P.M.F.J. Costa, Rational design of reduced graphene oxide for superior performance of supercapacitor electrodes, *Carbon*. 111 (2017) 774–781. doi:10.1016/j.carbon.2016.10.066.
- [81] K. Yang, K. Cho, S. Kim, Electrochemical characteristics of flexible micro supercapacitors with reduced graphene oxide-carbon nanotubes composite electrodes, *Superlattices and Microstructures*. 118 (2018) 145–151. doi:10.1016/j.spmi.2018.04.014.
- [82] S.-Y. Yang, K.-H. Chang, H.-W. Tien, Y.-F. Lee, S.-M. Li, Y.-S. Wang, J.-Y. Wang, C.-C.M. Ma, C.-C. Hu, Design and tailoring of a hierarchical graphene-carbon nanotube architecture for supercapacitors, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 2374–2380. doi:10.1039/C0JM03199B.
- [83] D. Zhang, X. Wen, L. Shi, T. Yan, J. Zhang, Enhanced capacitive deionization of graphene/mesoporous carbon composites, *Nanoscale*. 4 (2012) 5440–5446.
- [84] J. Jagiello, M. Thommes, Comparison of DFT characterization methods based on N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> adsorption applied to carbons with various pore size distributions, *Carbon*. 42 (2004) 1227–1232. doi:10.1016/j.carbon.2004.01.022.
- [85] A. Vasile, Investigation of Supercapacitor's Impedance Based on Spectroscopic Measurements, (n.d.) 6.
- [86] H. Mehl, C.F. Matos, E.G.C. Neiva, S.H. Domingues, A.J.G. Zarbin, THE EFFECT OF VARIATION OF REACTIONAL PARAMETERS IN THE PREPARATION OF GRAPHENE BY OXIDATION AND REDUCTION OF GRAPHITE, *Química Nova*. (2014). doi:10.5935/0100-4042.20140252.
- [87] J.P.C. Trigueiro, Desenvolvimento de supercapacitores de alto desempenho baseados em eletrodos nanoestruturados e eletrólitos de líquidos iônicos, (2014).
- [88] J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Graphene Nanosheets Derived from Graphite Oxide, *Langmuir*. 25 (2009) 5957–5968. doi:10.1021/la804216z.
- [89] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*. 45 (2007) 1558–1565. doi:10.1016/j.carbon.2007.02.034.

- [90] W.D. de Toledo, COMPÓSITO NANOESTRUTURADO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO/ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO/FIBRA DE CARBONO APLICADO COMO ELETRODO EM SUPERCAPACITOR, (n.d.) 119.
- [91] G.S. Faria, A.M. Lima, L.P. Brandão, A.P. da Costa, S. Nardecchia, A.A. Ribeiro, W.A. Pinheiro, G.S. Faria, A.M. Lima, L.P. Brandão, A.P. da Costa, S. Nardecchia, A.A. Ribeiro, W.A. Pinheiro, Production and characterization of graphene oxide and reduced graphene oxide with different oxidation times, *Matéria (Rio de Janeiro)*. 22 (2017). doi:10.1590/s1517-707620170005.0254.
- [92] R. Hack, C.H.G. Correia, R.A. de S. Zanon, S.H. Pezzin, R. Hack, C.H.G. Correia, R.A. de S. Zanon, S.H. Pezzin, Characterization of graphene nanosheets obtained by a modified Hummer's method, *Matéria (Rio de Janeiro)*. 23 (2018). doi:10.1590/s1517-707620170001.0324.
- [93] M.M. Viana, M.C.F.S. Lima, J.C. Forsythe, V.S. Gangoli, M. Cho, Y. Cheng, G.G. Silva, M.S. Wong, V. Caliman, M.M. Viana, M.C.F.S. Lima, J.C. Forsythe, V.S. Gangoli, M. Cho, Y. Cheng, G.G. Silva, M.S. Wong, V. Caliman, Facile Graphene Oxide Preparation by Microwave-Assisted Acid Method, *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 26 (2015) 978–984. doi:10.5935/0103-5053.20150061.
- [94] N. Jung, S. Kwon, D. Lee, D.-M. Yoon, Y.M. Park, A. Benayad, J.-Y. Choi, J.S. Park, Synthesis of Chemically Bonded Graphene/Carbon Nanotube Composites and their Application in Large Volumetric Capacitance Supercapacitors, *Advanced Materials*. 25 (2013) 6854–6858. doi:10.1002/adma.201302788.
- [95] S.S. Brum, V.C. dos Santos, P. Destro, M.C. Guerreiro, Esterification of fatty acids using sulfated zirconia and composites activated carbon / sulfated zirconia catalysts, *Química Nova*. 34 (2011) 1511–1516. doi:10.1590/S0100-40422011000900006.
- [96] V.G. Teixeira, F.M.B. Coutinho, A.S. Gomes, The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins, *Química Nova*. 24 (2001) 808–818. doi:10.1590/S0100-40422001000600019.
- [97] M.A. Schettino Jr., J.C.C. Freitas, A.G. Cunha, F.G. Emmerich, A.B. Soares, P.R.N. Silva, Preparation and characterization of chemically activated carbon from rice hulls, *Química Nova*. 30 (2007) 1663–1668. doi:10.1590/S0100-40422007000700031.
- [98] V.G. Teixeira, F.M.B. Coutinho, A.S. Gomes, The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins, *Química Nova*. 24 (2001) 808–818. doi:10.1590/S0100-40422001000600019.
- [99] R. Zarrougui, R. Hachicha, R. Rjab, O. Ghodbane, 1-Allyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids employed as suitable electrolytes for high energy density supercapacitors based on graphene nanosheets electrodes, *Journal of Molecular Liquids*. 249 (2018) 795–804. doi:10.1016/j.molliq.2017.11.078.
- [100] J. Vatamanu, M. Vatamanu, D. Bedrov, Non-Faradaic Energy Storage by Room Temperature Ionic Liquids in Nanoporous Electrodes, *ACS Nano*. 9 (2015) 5999–6017. doi:10.1021/acsnano.5b00945.
- [101] X. Wang, H. Zhou, E. Sheridan, J.C. Walmsley, D. Ren, D. Chen, Geometrically confined favourable ion packing for high gravimetric capacitance in carbon–ionic liquid supercapacitors, *Energy Environ. Sci*. 9 (2016) 232–239. doi:10.1039/C5EE02702K.

- [102] W. Hsieh, T.-L.A. Horng, H.-C. Huang, H. Teng, Facile simulation of carbon with wide pore size distribution for electric double-layer capacitance based on Helmholtz models, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 16535–16543. doi:10.1039/C5TA04125B.
- [103] Sandra Aparecida Alexandre, Glaura G. Silva, Ricardo Santamaría, João Paulo C. Trigueiro, Rodrigo L. Lavall, A highly adhesive PIL/IL gel polymer electrolyte for use in flexible solid state supercapacitors. *Electrochimica Acta* 299 (2019) 789-799.
- [104] X. Jin, J. Tao, Y. Yang, Synthesis and characterization of poly (1-vinyl-3-propylimidazolium) iodide for quasi-solid polymer electrolyte in dye-sensitized solar cells, *Journal of Applied Polymer Science*. 118 (2010) 1455–1461.
- [105] J. Huang, A.F. Hollenkamp, Thermal behavior of ionic liquids containing the FSI anion and the Li<sup>+</sup> cation, *The Journal of Physical Chemistry C*. 114 (2010) 21840–21847.
- [106] A.M. Moschovi, S. Ntais, V. Dracopoulos, V. Nikolakis, Vibrational spectroscopic study of the protic ionic liquid 1-H-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide, *Vibrational Spectroscopy*. 63 (2012) 350–359.
- [107] L.J. Hardwick, J.A. Saint, I.T. Lucas, M.M. Doeff, R. Kostecki, FTIR and Raman Study of the Li<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>Mn<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub> (y = 0, 0.11) Cathodes in Methylpropyl Pyrrolidinium Bis (fluoro-sulfonyl) imide, LiTFSI Electrolyte, *Journal of The Electrochemical Society*. 156 (2009) A120–A127.
- [108] M. Forsyth, G.M.A. Girard, A. Basile, M. Hilder, D.R. MacFarlane, F. Chen, P.C. Howlett, Inorganic-organic ionic liquid electrolytes enabling high energy-density metal electrodes for energy storage, *Electrochimica Acta*. 220 (2016) 609–617.
- [109] H. Yoon, A.S. Best, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, P.C. Howlett, Physical properties of high Li-ion content N-propyl-N-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide based ionic liquid electrolytes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 4656–4663. doi:10.1039/C4CP05333H.
- [110] S.M. Kim, Y.W. Jo, K.K. Kim, D.L. Duong, H.-J. Shin, J.H. Han, J.-Y. Choi, J. Kong, Y.H. Lee, Transparent organic P-Dopant in carbon nanotubes: Bis (trifluoromethanesulfonyl) imide, *Acs Nano*. 4 (2010) 6998–7004.
- [111] Q. Zhao, Y. NuLi, T. Nasiman, J. Yang, J. Wang, Reversible deposition and dissolution of magnesium from imidazolium-based ionic liquids, *Int. Journal of Electrochemistry*. 2012 (2012).
- [112] X. Zhang, M. Chen, Y. Yu, T. Yang, J. Wang, Polyelectrolyte-modified multi-walled carbon nanotubes for the adsorption of chromium(VI), *Anal. Methods*. 3 (2011) 457–462. doi:10.1039/C0AY00621A.
- [113] J. Le Bideau, L. Viau, A. Vioux, Ionogels, ionic liquid based hybrid materials, *Chemical Society Reviews*. 40 (2011) 907–925.
- [114] M.G. Cowan, A.M. Lopez, M. Masuda, Y. Kohno, W.M. McDanel, R.D. Noble, D.L. Gin, Imidazolium-Based Poly (ionic liquid)/Ionic Liquid Ion-Gels with High Ionic Conductivity Prepared from a Curable Poly (ionic liquid), *Macromolecular Rapid Communications*. 37 (2016) 1150–1154.
- [115] M. Koel, Ionic liquids in chemical analysis, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 35 (2005) 177–192.
- [116] R. Caminiti, L. Gontrani, *The structure of ionic liquids*, Springer, 2014.

- [117] P.C. Howlett, E.I. Izgorodina, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, Electrochemistry at negative potentials in bis (trifluoromethanesulfonyl) amide ionic liquids, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*. 220 (2006) 1483–1498.
- [118] P.A. Basnayaka, M.K. Ram, L. Stefanakos, A. Kumar, Graphene/Polypyrrole Nanocomposite as Electrochemical Supercapacitor Electrode: Electrochemical Impedance Studies, 2013 (2013). doi:10.4236/graphene.2013.22012.
- [119] L.A. de Carvalho, A.R. de Andrade, P.R. Bueno, Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis, *Química Nova*. (2006) 796–804.
- [120] Y. Haijun, F. Leqing, L. Youzhen, Redox-active alkaline electrolyte for carbon-based supercapacitor with pseudocapacitive performance and excellent cyclability - *RSC Advances* (RSC Publishing), 2012. DOI:10.1039/C2RA20503C., (n.d.).
- [121] Z. Dacheng, Z. Xiong, Y. Chen, W. Changhui, (PDF) Supercapacitor electrodes with especially high rate capability and cyclability based on a novel Pt nanosphere and cysteine-generated graphene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 10899–10903, (2012).
- [122] W. Wei, X. Cui, W. Chen, D.G. Ivey, Electrochemical cyclability mechanism for MnO<sub>2</sub> electrodes utilized as electrochemical supercapacitors, *Journal of Power Sources*. 186 (2009) 543–550. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.058.
- [123] G.P. Pandey, S.A. Hashmi, Ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate-based gel polymer electrolyte for electrochemical capacitors, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 3372–3378. doi:10.1039/C2TA01347A.
- [124] J. Wang, Z. Zhao, S. Song, Q. Ma, R. Liu, High Performance Poly(vinyl alcohol)-Based Li-Ion Conducting Gel Polymer Electrolyte Films for Electric Double-Layer Capacitors, *Polymers*. 10 (2018) 1179. doi:10.3390/polym10111179.
- [125] Y.J. Kang, H. Chung, C.-H. Han, W. Kim, All-solid-state flexible supercapacitors based on papers coated with carbon nanotubes and ionic-liquid-based gel electrolytes, *Nanotechnology*. 23 (2012) 065401.
- [126] V. Chaudoy, F. Tran-Van, M. Deschamps, F. Ghamouss, Ionic liquids in a poly ethylene oxide cross-linked gel polymer as an electrolyte for electrical double layer capacitor, *Journal of Power Sources*. 342 (2017) 872–878. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.12.097.
- [127] H. Zhang, G.P. Cao, Y.S. Yang, Using a cut–paste method to prepare a carbon nanotube fur electrode, *Nanotechnology*. 18 (2007) 195607.
- [128] J. Menzel, K. Fic, E. Frackowiak, Hybrid aqueous capacitors with improved energy/power performance, *Progress in Natural Science: Materials International*. 25 (2015) 642–649. doi:10.1016/j.pnsc.2015.12.001.
- [129] C. He, S. Sun, H. Peng, C.P. Tsui, D. Shi, X. Xie, Y. Yang, Poly(ionic liquid)-assisted reduction of graphene oxide to achieve high-performance composite electrodes, *Composites Part B: Engineering*. 106 (2016) 81–87. doi:10.1016/j.compositesb.2016.09.022.
- [130] M.D. Stoller, R.S. Ruoff, Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors - *Energy & Environmental Science* (RSC Publishing), 3 (2010). DOI: 10.1039/c0ee00074d, (n.d.).

- [131] Definitions, (n.d.). <https://depts.washington.edu/matseed/batteries/MSE/definitions.html> (accessed October 30, 2018).
- [132] A. Laheäär, P. Przygocki, Q. Abbas, F. Béguin, Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors, *Electrochemistry Communications*. 60 (2015) 21–25.
- [133] V.L. Martins, A.J.R. Rennie, N. Sanchez-Ramirez, R.M. Torresi, P.J. Hall, Improved Performance of Ionic Liquid Supercapacitors by using Tetracyanoborate Anions, *ChemElectroChem*. 5 (2018) 598–604. doi:10.1002/celec.201701164.
- [134] M. Haque, Q. Li, V. Kuzmenko, A.D. Smith, P. Enoksson, Ionic liquid electrolyte for supercapacitor with high temperature compatibility, *Journal of Physics: Conference Series*. 922 (2017) 012011. doi:10.1088/1742-6596/922/1/012011.
- [135] N.S. Hudak, A.D. Schlichting, K. Eisenbeiser, Structural Supercapacitors with Enhanced Performance Using Carbon Nanotubes and Polyaniline, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A691–A700. doi:10.1149/2.0721704jes.
- [136] X. Lyu, F. Su, M. Miao, Two-ply yarn supercapacitor based on carbon nanotube/stainless steel core-sheath yarn electrodes and ionic liquid electrolyte, *Journal of Power Sources*. 307 (2016) 489–495. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.12.114.
- [137] N. das M. Pereira, J.P.C. Trigueiro, I. de F. Monteiro, L.A. Montoro, G.G. Silva, Graphene oxide – Ionic liquid composite electrolytes for safe and high-performance supercapacitors, *Electrochimica Acta*. 259 (2018) 783–792. doi:10.1016/j.electacta.2017.10.124.
- [138] S.I. Wong, J. Sunarso, B.T. Wong, H. Lin, A. Yu, B. Jia, Towards enhanced energy density of graphene-based supercapacitors: Current status, approaches, and future directions, *Journal of Power Sources*. 396 (2018) 182–206. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.06.004.
- [139] P. Tamilarasan, Ramaprabhu, Graphene based all-solid-state supercapacitors with ionic liquid incorporated polyacrylonitrile electrolyte - ScienceDirect, (n.d.).
- [140] J.P.C. Trigueiro, R.L. Lavall, G.G. Silva, Supercapacitors based on modified graphene electrodes with poly (ionic liquid), *Journal of Power Sources*. 256 (2014) 264–273.
- [141] J. Lee, W. Kim, W. Kim, Stretchable Carbon Nanotube/Ion–Gel Supercapacitors with High Durability Realized through Interfacial Microroughness, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 13578–13586. doi:10.1021/am502953g.
- [142] Chiam-WenLiew, S. Ramesh, A.K.Arof, Good prospect of ionic liquid based-poly(vinyl alcohol) polymer electrolytes for supercapacitors with excellent electrical, electrochemical and thermal properties. *Int. J. Hydrog. Energy* 39 (2014) 2953-2963, (n.d.).
- [143] S. Siyahjani, S. Oner, P.K. Singh, C. Varlikli, Highly efficient supercapacitor using single-walled carbon nanotube electrodes and ionic liquid incorporated solid gel electrolyte, *High Performance Polymers*. 30 (2018) 971–977. doi:10.1177/0954008318772333.
- [144] I.A. Shkrob, T.W. Marin, Y. Zhu, D.P. Abraham, Why Bis(fluorosulfonyl)imide Is a “Magic Anion” for Electrochemistry - *The Journal of Physical Chemistry C (ACS Publications)* 118 (2014) 19661–19671., (n.d.). <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp506567p>.
- [145] S. Liu, W. Liu, Y. Liu, J.-H. Lin, X. Zhou, M. Janik, R.H. Colby, Q. Zhang, Influence of imidazolium-based ionic liquids on the performance of ionic polymer conductor network composite actuators - *Polymer International - Wiley Online Library*, 59 (2010) 321–328, (n.d.).

- [146] S. Katsuta, Y. Shiozawa, K. Imai, Y. Kudo, Y. Takeda, Stability of Ion Pairs of Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide-Based Ionic Liquids in Dichloromethane, *J. Chem. Eng. Data.* 55 (2010) 1588–1593. doi:10.1021/je900694m.
- [147] G.P. Pandey, A.C. Rastogi, Graphene-Based All-Solid-State Supercapacitor with Ionic Liquid Gel Polymer Electrolyte, *MRS Online Proceedings Library Archive.* 1440 (2012). doi:10.1557/opl.2012.1279.
- [148] A. Balducci, R. Dugas, P.L. Taberna, P. Simon, D. Plée, M. Mastragostino, S. Passerini, High temperature carbon–carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte, *Journal of Power Sources.* 165 (2007) 922–927. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.12.048.
- [149] P.-L. Huang, X.-F. Luo, Y.-Y. Peng, N.-W. Pu, M.-D. Ger, C.-H. Yang, T.-Y. Wu, J.-K. Chang, Ionic Liquid Electrolytes with Various Constituent Ions for Graphene-based Supercapacitors, *Electrochimica Acta.* 161 (2015) 371–377. doi:https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.115.
- [150] S. Seki, T. Kobayashi, Y. Kobayashi, K. Takei, H. Miyashiro, K. Hayamizu, S. Tsuzuki, T. Mitsugi, Y. Umebayashi, Effects of cation and anion on physical properties of room-temperature ionic liquids, *Journal of Molecular Liquids.* 152 (2010) 9–13.
- [151] R. Hayes, G.G. Warr, R. Atkin, Structure and nanostructure in ionic liquids, *Chemical Reviews.* 115 (2015) 6357–6426.
- [152] Y. Wang, G.A. Voth, Unique spatial heterogeneity in ionic liquids, *Journal of the American Chemical Society.* 127 (2005) 12192–12193.
- [153] A.C. Forse, C. Merlet, J.M. Griffin, C.P. Grey, New perspectives on the charging mechanisms of supercapacitors, *Journal of the American Chemical Society.* 138 (2016) 5731–5744.
- [154] J. Li, J. Tang, J. Yuan, K. Zhang, Q. Shao, Y. Sun, L.-C. Qin, Interactions between Graphene and Ionic Liquid Electrolyte in Supercapacitors, *Electrochimica Acta.* 197 (2016) 84–91. doi:10.1016/j.electacta.2016.03.036.
- [155] J. Li, J. Tang, J. Yuan, K. Zhang, Y. Sun, H. Zhang, L.-C. Qin, Enlarging energy density of supercapacitors using unequal graphene electrodes and ionic liquid electrolyte, *Electrochimica Acta.* 258 (2017) 1053–1058. doi:10.1016/j.electacta.2017.11.157.
- [156] H. Pan, J. Li, Y. Feng, Carbon nanotubes for supercapacitor, *Nanoscale Research Letters.* 5 (2010) 654.
- [157] S. Pilathottathil, T. Kannan Kottummal, M.S. Thayyil, P. Mahadevan Perumal, J. Ambichi Purakakath, Inorganic salt grafted ionic liquid gel electrolytes for efficient solid state supercapacitors: Electrochemical and dielectric studies, *Journal of Molecular Liquids.* 264 (2018) 72–79. doi:10.1016/j.molliq.2018.05.014.
- [158] H.H. Rana, J.H. Park, E. Ducrot, H. Park, M. Kota, T.H. Han, J.Y. Lee, J. Kim, J.-H. Kim, P. Howlett, M. Forsyth, D. MacFarlane, H.S. Park, Extreme properties of double networked ionogel electrolytes for flexible and durable energy storage devices, *Energy Storage Materials.* (2018). doi:10.1016/j.ensm.2018.11.008.
- [159] K. Yang, K. Cho, S. Kim, Electrochemical characteristics of flexible micro supercapacitors with reduced graphene oxide-carbon nanotubes composite electrodes, *Superlattices and Microstructures.* 118 (2018) 145–151. doi:10.1016/j.spmi.2018.04.014.

## 8. ANEXOS

### 1. Artigos publicados em periódicos

[1] Sandra Aparecida Alexandre, Glaura G. Silva, Ricardo Santamaría, João Paulo C. Trigueiro, Rodrigo L. Lavall, A highly adhesive PIL/IL gel polymer electrolyte for use in flexible solid state supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 299 (2019) 789-799. doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.029.

[2] Pedro S.C. de Oliveira, Sandra A. Alexandre, Glaura G. Silva, João Paulo C. Trigueiro, Rodrigo L. Lavall, PIL/IL gel polymer electrolytes: The influence of the IL ions on the properties of solid-state supercapacitors. *European Polymer Journal*, 108 (2018) 452-460,ISSN 0014-3057, doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.09.024.

### 2. Artigos em fase final de redação

[1] Sandra Aparecida Alexandre, Glaura G. Silva, João Paulo C. Trigueiro, Rodrigo L. Lavall, Comparative studies on electrochemical cycling behavior of symmetric and asymmetric ionogel based-supercapacitor prepared with carbonous nanomaterials.

### 3. Trabalhos Publicados em Congresso

[1] Sandra Aparecida Alexandre, João Paulo Campos Trigueiro, Glaura Goulart Silva, Rodrigo Lassarote Lavall, Study of the capacitance a function of bend angle of flexible supercapacitors prepared with MWCNT and gel polymer electrolyte. **XV Brazilian MRS Meeting**, 2016, Campinas, SP-Brasil.

[2] Sandra Aparecida Alexandre, João Paulo Campos Trigueiro, Glaura Goulart Silva, Rodrigo Lassarote Lavall, Avaliação do desempenho de supercapacitores flexíveis preparados com eletrólito gel poli(líquido iônico)/líquido iônico e nanotubos de carbono de paredes múltiplas. **6º Encontro INCT-Nano Carbono**, 2016, Curitiba, PR-Brasil.

[3] Sandra Aparecida Alexandre, Pedro Santos Candioto, João Paulo Campos Trigueiro, Glaura Goulart Silva, Rodrigo Lassarote Lavall, Desenvolvimento de supercapacitor sólido a partir de eletrodos de nanotubos de carbono e eletrólito polimérico gel. **XXXI ERSBQ-MG**, 2017, Itajubá, MG-Brasil.

[4] Sandra Aparecida Alexandre, Pedro Santos Candioto, João Paulo Campos Trigueiro, Glaura Goulart Silva, Rodrigo Lassarote Lavall, Preparo e caracterização de supercapacitores baseados em eletrodos de óxido de grafeno reduzido e eletrólitos poliméricos géis do tipo poli(líquido iônico)/líquido iônico. **II Simpósio Nacional de Nanobiotecnologia**, 2018, São Bernardo do Campo, SP-Brasil.