

LÍQUIDO IÔNICO EM MATRIZ TERMORRÍGIDA COM ELETRÓLITO PARA UTILIZAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS.

Luís Carlos Oliveira da Silva

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Bluma Guenther Soares

Rio de Janeiro
Dezembro de 2017

LÍQUIDO IÔNICO EM MATRIZ TERMORRÍGIDA COM ELETRÓLITO PARA
UTILIZAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS.

Luis Carlos Oliveira da Silva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:



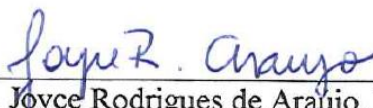
Prof. Bluma Guenther Soares, D.Sc.



Prof. Ana Maria Rocco, D.Sc.



Prof. Renata Antoun Simão, D.Sc.



Dra. Joyce Rodrigues de Araújo, D.Sc.



Prof. Elizabete Fernandes Lucas, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
DEZEMBRO DE 2017

O5861 Oliveira da Silva, Luis Carlos
 Líquido Iônico Em Matriz Termorrígida Como
 Eletrólito Para Utilização Em Altas Temperaturas /
 Luis Carlos Oliveira da Silva. -- Rio de Janeiro,
 2017.
 151 f.

 Orientadora: Bluma Guenther Soares.
 Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio
 de Janeiro, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós
 Graduação e Pesquisa de Engenharia, Programa de Pós
 Graduação em Engenharia Metalurgica e de Materiais,
 2017.

 1. Eletrólitos. 2. Termorrígidos. 3. Altas
 temperaturas. 4. Capacitores. I. Guenther Soares,
 Bluma, orient. II. Título.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Marcus e Mirian, à meus irmãos
Fernando e Deborah, à Raquel e em especial ao meu filho
Gustavo, presente que Deus me deu.

AGRADECIMENTOS

À Deus por sempre estar iluminando meu caminho e dando forças para que eu possa vencer qualquer desafio.

Ao meu pai Marcus e minha mãe Miriam, meu eterno agradecimento pelo apoio que sempre me deram, e pelos sacrifícios que fizeram para que eu chegasse até aqui. Agradeço também por me ensinarem a batalhar pelos meus objetivos e sempre acreditar que com trabalho, honestidade e caráter se pode conquistar tudo.

À minha orientadora, professora Bluma G. Soares, meu obrigado pela sua dedicação, conselhos e toda ajuda.

À equipe do laboratório de misturas poliméricas e nanocompósitos condutores (LMPCC), obrigado.

Aos professores da pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais e também da pós-graduação em Ciências e Tecnologia de Polímeros pelo conhecimento e pela assistência e disposição em ajudar sempre que precisei.

Aos amigos de Belo Horizonte Taine, Breno, Júnia, Binatti, Meiriane, Guilherme (limão), Felipi (pim), Dani, Vinicius, Marco Tulio, Roberta e tantos outros pela amizade (e cervejas que tomamos juntos) que sem dúvidas tornou o caminho mais fácil de trilhar.

Aos colegas e amigos do INPI e da divisão de polímeros DIPOL.

À Raquel, agradeço toda sua dedicação, seu apoio, seu carinho, e a força que me deu nos momentos de dificuldade, a ajuda nas decisões importantes, o companheirismo e a atenção. Obrigado por estar sempre ao meu lado e por me fazer saber que posso sempre contar contigo. Obrigado pelo meu maior presente, nosso filho Gustavo, pois é também por ele que fui até o fim.

Por fim, agradeço a todas as outras pessoas que de alguma maneira contribuíram com este trabalho e com minha formação.

Aqueles que esperam no Senhor
renovam as suas forças. Voam alto como
águias. Correm e não ficam exaustos, andam e
não se cansam. (Isaías 40:31)

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

LÍQUIDO IÔNICO EM MATRIZ TERMORRÍGIDA COM ELETRÓLITO PARA UTILIZAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS.

Luís Carlos Oliveira da Silva

Dezembro/2017

Orientadores: Bluma Guenther Soares

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Eletrólitos poliméricos a base de resina epóxi e elevadas concentrações do líquido iônico brometo de 1-decil-3-metilimidazolio ([DMIM]Br) foram desenvolvidos usando agentes de cura com elevado peso molecular. O líquido iônico apresentou boa resposta eletroquímica mesmo em temperaturas até 170 °C onde nenhuma evidência de reações de oxirredução foi observada. A incorporação de mais de 50% em massa de líquido iônico na matrix epoxídica resultou em um eletrólito sólido e flexível e boa estabilidade térmica, de pelo menos 170 °C, como demonstrado pelos termogramas. Além disso, sua condutividade iônica variou de 10^{-6} S.cm⁻¹, em temperatura ambiente, até 10^{-3} S.cm⁻¹ em 170 °C. Este eletrólito apresentou um prodigioso potencial para aplicações em dispositivos eletroquímicos sob alta temperatura, como baterias e supercapacitores e a flexibilidade deste eletrólito sólido foi mantida mesmo em baixas temperatura por causa de sua baixa temperatura de transição vítrea. Além disso, não foram observados problemas de vazamento do líquido iônico na faixa de temperatura em que o sistema operou. Desse modo, a espectroscopia de impedância e voltametria cíclica foram realizados para caracterizar as propriedades eletroquímicas dos eletrólitos e outras técnicas de caracterização como análise termogravimétrica, ressonância magnética nuclear e microscopia eletrônica de varredura, foram utilizadas para caracterização completa do eletrólito.

Palavras chaves: Eletrólitos poliméricos; líquidos iônicos; supercapacitores.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

IONIC LIQUID IN THERMOSET MATRIX AS ELECTROLYTE FOR HIGH TEMPERATURES USES.

Luís Carlos Oliveira da Silva

December/2017

Advisor: Bluma Guenther Soares

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Flexible epoxy network loaded with high amount of ionic liquid 1-decyl-3-methylimidazolium bromide ([DMIM]Br) has been reported by using a mixture of polyol amine as curing agent. The ionic liquid presents good electrochemical response even at 170 °C, as no evidence of redox reactions was observed. The incorporation of as high as 50 wt% of this IL within the epoxy matrix resulted in solid and flexible electrolyte with good thermal stability below 180 °C, as measured by thermogravimetric analysis and ionic conductivity of around 10^{-6} S.cm⁻¹ at room temperature and higher than 10^{-3} S.cm⁻¹ at high temperature. This electrolyte presented a prodigious potential for applications in electrochemical devices at high temperature like batteries and supercapacitors, and the flexibility of this solid electrolyte persist at low temperature because of its low glass transition temperature. Furthermore, leakage problems were not observed. Thereby, impedance spectroscopy, and cyclic voltammetry were performed to characterize the electrochemical properties.

Keywords: Polymeric electrolytes; ionic liquids; supercapacitors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Nyquist (a) e circuito equivalente. Adaptado (AROF et al., 2013).....	24
Figura 2. Esquema da representação da dupla camada elétrica formada entre o eletrodo e o eletrólito.....	29
Figura 3. Esquema de um potenciostato conectado a eletrodos de trabalho, referência e eletrodo auxiliar.....	30
Figura 4. Representação do armazenamento de cargas em diferentes dispositivos: (a) capacitor convencional, onde as cargas são fisicamente separadas por um material dielétrico e (b) capacitor eletroquímico de dupla camada, onde a separação de cargas ocorre na interface eletrodo/eletrólito.....	31
Figura 5. Diagrama de Ragone para diferentes dispositivos de armazenamento de energia. Os tempos mostrados correspondem às constantes de tempo dos dispositivos, obtidas pela razão entre as densidade de energia e densidade de potência, adaptado (SIMON et al., 2008).....	34
Figura 6. Fotografias de eletrodos utilizados para produção de supercapacitores. Em a) eletrodo à base de nanotubos de carbonos alinhados (LU et al., 2010; SHI et al., 2014), b) eletrodos a base de grafenos (NIU et al., 2013) e c) eletrodos a base de nanotubos de carbono dispersos (XU et al., 2011).....	37

Figura 7. Esquema da redução de GO com hidrazina.....	40
Figura 8. Fotografia de diferentes tipos de células de supercapacitores e capacitores de diferentes materiais e tamanhos. (http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/92/Verschiedene_Kondensatoren_2.JPG).....	41
Figura 9. Estruturas químicas gerais de alguns cátions dos líquidos iônicos onde R, R1, R2, R3 e R4 são generalizações para grupos alquila.....	42
Figura 10. Exemplos de estruturas de ânions dos líquidos iônicos: “tris(perfluoroalkyl)trifluorophosphate” (FAP), “Tosilate” (TOS), “camphorsulfonate” (CamSO ₃), “4-nitroimidazole” (4-NM) e “5-aminotetrazolate” (5-AT).....	43
Figura 11. Exemplo das estruturas de alguns Zwitterions.....	44
Figura 12. Alquilação para formação de líquidos iônicos (WILKES et al., 1992).....	48
Figura 13. Esquema de síntese de obtenção de um líquido iônico através da reação de dupla troca usando como precursores um sal haleto e o sal de lítio LiTFSI (WILKES et al., 1992).....	49
Figura 14. Análise termogravimétrica de alguns líquidos iônicos (CLOUGH et al., 2013)).....	52

Figura 15. (a) Curvas de voltametria cíclica de líquido iônico puro em diferentes janelas de potencial e (b) Análise termogravimétrica de líquido iônico, líquido iônico com argila e argila.).....53

Figura 16. (a) Voltametria cíclica dos supercapacitores a 60 mV.s² em uma janela de potencial de 5 V medido em diferentes temperaturas, (b) ciclos de carga e descarga e (c) representação esquemática de supercapacitor com eletrólito polimérico à base de líquidos iônicos e eletrodos com grafeno oxidado reduzido, RGO (adaptado de BORGES et al., 2013)).....56

Figura 17. Curvas de DSC do PVA puro, e Eletrólitos nomeados CL 0 a CL de -50 °C até 150 °C. Adaptado de LIEW et al., 2015.....58

Figura 18. A) Curvas de voltametria cíclica de eletrólitos poliméricos. B) Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do (a) e (b) carvão ativado (c) nanotubos de carbono e (d) interface eletrólito/eletrodo (adaptado de PANDAY *et al.*, 2013)).....62

Figura 19. Diagramas de Nyquist de supercapacitores com eletrodo de carvão ativado (JUNQ *et al.*, 2015) e um diagrama de um circuito equivalente....63

Figura 20. Ciclos de carga e descarga de supercapacitores com eletrodos contendo grafeno reduzido e PANI (adaptado de Xiao *et al.*, 2015).....65

Figura 21. Curvas de densidade de potência versus densidade de energia de supercapacitores em diferentes temperaturas (adaptado de BORGES <i>et al.</i> , 2013).....	66
Figura 22. Curvas de <i>self-discharge</i> de capacitores eletroquímicos (adaptado de WU <i>et al.</i> , 2012).....	67
Figura 23. Esquema da síntese do Brometo de 1-Decil-3-Metilimidazólio e sua estrutura. Síntese realizada em sistema de refluxo e posteriormente foi lavado e seco a vácuo.....	70
Figura 24. Coletor de corrente de ouro (a) e coletor recoberto com um filme de grafenos reduzidos com hidrazina (b) e kit aerógrafo spray (c).....	74
Figura 25. Termogramas da degradação dos líquidos iônicos CYPHOS IL 109, [BMIM]BF ₄ e [DMIM]Br na faixa de temperatura de 25 a 800 °C em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	79
Figura 26. Diagramas de Nyquist entre a faixa de frequências de 0,5 MHz e 100 mHz obtidos para os líquidos iônicas a temperatura ambiente.....	80
Figura 27. Voltamogramas obtidos na janela de potencial de 1,5 V com taxa de varredura de 100mV/s a temperatura ambiente dos líquidos iônicos em estudo.....	81

Figura 28. Espectro de FTIR-ATR do líquido iônico 1-Decil-3-metilimidazólio obtido na faixa de 400 a 4000 cm^{-1}	83
Figura 29. Espectro RMN ^1H na frequência de 200 MHz do [DMIM]Br em CDCl_3	84
Figura 30. Análise termogravimétrica do líquido iônico [DMIM]Br. Em (a) o termograma obtido a partir da temperatura ambiente até 400 $^{\circ}\text{C}$, e em (b) a sua curva derivada que mostra a taxa de perda de massa em função da temperatura.....	86
Figura 31. Curvas de DSC, do segundo aquecimento entre -50 $^{\circ}\text{C}$ e 175 $^{\circ}\text{C}$, para o LI [DMIM]Br.....	87
Figura 32. Voltamogramas obtidos para o líquido iônico [DMIM]Br em temperatura ambiente a 100 mV/s (a), comparação dos voltamogramas obtidos a temperatura ambiente e a 170 $^{\circ}\text{C}$. Eletrodo de trabalho de carbono e eletrodo de referência de prata utilizado para aquisição dos voltamogramas (c).....	89
Figura 33. Diagramas de Nyquist para o líquido iônico na faixa de temperatura entre 27 $^{\circ}\text{C}$ e 170 $^{\circ}\text{C}$ entre 0,5 MHz e 0,1 mHz, (a) região de baixa frequência e (b) região de alta frequência.....	90
Figura 34. Diagrama de Arrhenius obtido com os valores de condutividade obtidos em diferentes temperaturas para [DMIM]Br.....	92

Figura 35. Mistura de resina epoxídica DGEBA e [DMIM]Br (mistura com 0.5 g de DGEBA e 0.75 g de LI).....	93
Figura 36. Fotografias do eletrólito E3 feito após a etapa de pós cura onde mostra que os eletrólitos são completamente sólidos e apresentam boa flexibilidade sendo dobrados sem que haja uma fratura frágil no material.....	94
Figura 37. Espectros de FTIR obtidos para filmes de resina epoxy pura (a), eletrólitos E1 (b), E2 (c) e E3 (d) na faixa de número de onda entre 400 a 4000 cm^{-1}	96
Figura 38. Curva de TGA do [DMIM]Br na faixa de temperatura entre 25 e 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio. (a) temperatura ambiente a 800 °C e (b) curvas DTG.....	98
Figura 39. Curvas de DSC da segunda corrida de aquecimento entre -75 e 100 °C do eletrólito E3 e do polímero puro E0.....	100
Figura 40. Diagramas de Nyquist obtidos na faixa de frequência entre 0,5 MHz e 0,1 mHz do eletrólito E1 na faixa de temperatura de ambiente a 170 °C (a) e ampliação (b).....	102
Figura 41. Diagramas de Nyquist obtidos na faixa de frequência entre 0,5 MHz e 0,1 mHz do eletrólito E2 na faixa de temperatura de ambiente a 170 °C (a) e ampliação (b).....	102

Figura 42. Diagramas de Nyquist na faixa de frequência entre 0,5 MHz e 0,1 mHz do eletrólito E3 na faixa de temperatura de ambiente a 170 °C (a) e ampliação (b).....103

Figura 43. Diagramas de Nyquist obtidos na faixa de frequências entre 0,5 MHz e 0,1mHz para os eletrólitos E1, E2 e E3 nas temperaturas de 50 °C (a) e 170 °C (b).....104

Figura 44. Diagrama de Arrhenius para o líquido iônico [DMIM]Br e os eletrólitos E1, E2 e E3 e as respectivas curvas de ajuste linear.....105

Figura 45. Voltamogramas do eletrólito E3 nas temperaturas de 27, 100 e 170 °C na faixa de potencial de -0,75 a 0,75 V, obtidos com velocidade de varredura de 0,01 V/s.....107

Figura 46. Espectros na região do infravermelho de a) GO e b) RGO em ATR.....108

Figura 47. Espectros Raman de grafenos (GO e RGO) e grafite. Laser de Ar–Kr com comprimento de onda em 514.5 nm foi usado como a fonte de excitação.....111

Figura 48. Espectros de XPS de grafenos na região de ligação C1s a) GO, b) RGO, e na região de ligação de O1s de c) GO e d) RGO.....113

Figura 19. Termogramas obtidos em atmosfera de nitrogênio na faixa de temperatura entre 25 a 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min do grafite, GO e RGO.....	115
Figura 50. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura MEV de amostras de a) GO, b) RGO e c) grafite.....	116
Figura 51. Micrografias obtidas por microscopia de força atômica em folhas de mica recém clivadas onde dispersões previamente preparadas do GO (a) e RGO (b) e as respectivas curvas de perfil (c e d).....	117
Figura 52. Esquema que mostra as camadas que formam o dispositivo construído. Além disso fotografia do eletrólito e micrografias do eletrodo e da sua interface com eletrólito.....	119
Figura 53. Voltamogramas obtidos com velocidade de varredura de 100 mV/s a 27, 60, 120 e 170 °C dos capacitores construídos com eletrodo de RGO e eletrólito E3.....	121
Figura 54. Diagramas de Nyquist obtidas para o capacitor com eletrodo de RGO e eletrólito E3 nas temperaturas de 100 °C (a), 120 °C (b), 150 °C (c) e 170 °C (d) obtidos na faixa de frequência de 0,5 MHz e 0,1 mHz.....	124

Figura 55. Diagramas de Niquist obtidas para o capacitor com eletrodo de RGO e eletrólito E3 nas temperaturas de 27 °C (a), 40 °C (b), 60 °C (c) e 80 °C (d) obtidos na faixa de frequência de 0,5 MHz e 0,1 mHz.....125

Figura 56. Representação do circuito equivalente gerado através do diagrama de Nyquist e do software NOVA 2.1.....126

Figura 57. Ciclos galvanostáticos de carga e descarga, em 170°C, para o capacitor RGO|E3|RGO (a) usando densidade de corrente de 1 A/g e (b) ampliação do décimo ciclo que mostra a queda ôhmica.....128

Figura 58. Representação gráfica da densidade de energia por densidade de potência para os capacitores RGO/E3/RGO a 27, 60, 120 e 170 °C.....130

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais características dos materiais utilizados para produção de eletrodos para capacitores eletroquímicos (adaptado de SIMON et al., 2013).....	36
Tabela 2. Propriedades térmicas e elétricas da série de líquidos iônicos do tipo 1-Alilimidazólio (adaptado de MacFarlane et al., 2007).....	55
Tabela 3. Formulações utilizadas no preparo dos eletrólitos.....	71
Tabela 4 principais bandas e modos vibracionais encontrados nos espectros de FTIR das amostras de eletrólitos poliméricos e resina epoxídica pura.....	95
Tabela 5. Ajuste linear e energia de ativação (E_a) obtidas pelas curvas de Arrhenius.....	106

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

- $-Z''$ parte imaginaria da impedância
- Z' Parte real da impedância
- Cd Capacitância da dupla camada
- R Símbolo para resistência elétrica
- σ Condutividade elétrica
- A Área do eletrodo
- CPE Elemento de fase constante
- δ Espessura da camada de difusão
- sp^2 Hibridização do carbono
- sp^3 Hibridização do carbono
- CVD Deposição química de vapor
- GO Óxido de grafeno, do inglês “graphene oxide”
- RGO Óxido de grafeno reduzido, do inglês “reduced graphene oxide”
- V Volt

- LI e LIs Líquido iônico
- FAP Tris(perfluoralquil)trifluorofosfato
- TOS Tosilano
- CAMSO3 Camforsulfonato
- 4-NM 4-nitroimidazol
- 5-AT 5-aminotetrazolato
- ZWT Zwitterions
- [BMIM]TFSI 1-Butil-2,3-dimetilimidazol

bis(trifluorometilsulfonil)imida

- PvdF-HFP poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno)
- EMIM-FAP 1-etil-3-metilimidazólio tris(pentafluoroetil)

trifluorofosfato

- DSC Análise diferencial exploratória
- PVA Poli(1-acetiloxietileno)
- Tg Temperatura de transição vítrea

- Tm Temperatura de fusão
- η Viscosidade
- XRD Difração de Raios-x
- W Elemento de circuito denominado Warburg
- PPD p-fenilenodiamina
- DGEBA Bisfenol A Diglicidil Éter
- D230 Poli(propilenoglicol) bis(2-aminopropil éter) de massa molar 230 g/mol
- D2000 Poli(propilenoglicol) bis(2-aminopropil éter) de massa molar 2000 g/mol
- [DMIM]Br Brometo de 1-Decil-3-metilimidazólio
- AHEW “Amine hydrogen equivalent wt”.
- EEW “Epoxy Equivalent Weight”
- RPM Rotação por minuto
- XPS Espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios-X
- MEV Microscopia eletrônica de varredura

- TGA Análise termogravimétrica
- DTG Curva da primeira derivada dos termogramas obtidos por TGA
- AFM Microscopia de força atômica
- THF Tetraidrofurano
- RMN Ressonância magnética nuclear
- ATR Refletância total atenuada
- CCD Dispositivo de refrigeração em nitrogênio líquido
- FTIR Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier
- l Distância entre placas do eletrodo
- LI/DGEBA Mistura de líquido iônico e resina epóxi
- E0 Sistema epóxi DGEBA-D230-D2000 sem líquido iônico
- E1 Eletrólito com DGEBA-D230-D2000 com líquido iônico

- E2 Eletrólito com DGEBA-D230-D2000 com líquido iônico

- E3 Eletrólito com DGEBA-D230-D2000 com líquido iônico

- Ea Energia de ativação

- CV Voltametria cíclica

- IES Espectroscopia de impedância

- Banda D Banda espectral observada no espectro RAMAN

- Banda G Banda espectral observada no espectro RAMAN

- D/G Razão entre as intensidades das bandas D e G obtidas na espectroscopia RAMAN.

- C1s Energia de ligação na região do carbono

- O1s Energia de ligação na região do oxigênio

- d Diâmetro

- r Raio

- C Capacitância

- ESR Resistência de série equivalente
- RGO/E3/RGO Capacitor contendo eletrodos de RGO e eletrólito E3

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xix
LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS.....	xx
I. INTRODUÇÃO	1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
II.1. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	4
II.2. VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	8
II.3. CAPACITORES ELETROQUÍMICOS	13
II.4. LÍQUIDOS IÔNICOS	26
II.5. ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS	38
II.6. CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS E SUPERCAPACITORES	40
III. PARTE EXPERIMENTAL.....	51
III.1. MATERIAIS	51
III.2. SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO BROMETO DE 1-DecIl-3- MetIlimidazÓliO	52

III.3. PRODUÇÃO DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS	53
III.4. SÍNTESE DE GRAFENOS VIA OXIDAÇÃO DO GRAFITE	55
III.5. CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS.....	56
III.6. CARACTERIZAÇÕES	58
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
IV.1. LÍQUIDO IÔNICO	61
IV.2. ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS.....	76
IV.3. GRAFENOS	91
IV.4. ELETRODOS E SUPERCAPACITORES ELETROQUÍMICOS	101
V. CONSIDERAÇÕES FINAIS	115
VI. SUGESTÕES	120
VII. REFERÊNCIAS	123
Anexos.....	148
A – Artigo 1 Doutorado.....	148
B – Artigo 2 Doutorado	150

I. INTRODUÇÃO

A busca por formas de estocagem de energia tem sido bastante discutida na comunidade científica. Estas discussões impulsionam o desenvolvimento de novas tecnologias e de novos materiais. Além disso, proporcionam o aprimoramento das tecnologias já existentes e a redução de custos na confecção de dispositivos (SHI et al., 2014).

Dentre os dispositivos utilizados com a finalidade de armazenar energia destacam-se os supercapacitores eletroquímicos. Estes dispositivos são constituídos de um eletrodo, que geralmente é formado por um material condutor elétrico e por um material dielétrico que contém um eletrólito disperso ou dissolvido em seu meio (CHIA et al., 2015). Através de uma diferença de potencial aplicada nos eletrodos estes dispositivos são capazes de separar a carga presente no meio dielétrico. Estas cargas são mantidas separadas por um determinado período, mesmo após cessado o campo elétrico aplicado para promover sua separação.

Os materiais mais pesquisados recentemente para o desenvolvimento de supercapacitores são os líquidos iônicos, utilizado nos eletrólitos, misturados a polímeros que assumem um papel de material dielétrico com propriedades diferenciadas (PANDEY et al., 2013), e materiais de carbono (KLESZYK et al.,

2015), principalmente os nanotubos de carbono (SAGHAFIA et al., 2014) e/ou os grafenos (FANG et al., 2014), compondo os eletrodos. Nos resultados apresentados com estes materiais, os supercapacitores desenvolvidos, apresentaram melhorias relevantes na capacidade de armazenamento de energia em detrimento aos dispositivos convencionais que utilizam outros materiais na composição do eletrólito e do eletrodo.

Entretanto ainda é possível otimizar estes dispositivos, investigando novas matrizes poliméricas, como por exemplo a utilização de polímeros termorrígidos que apenas por volta de dois anos atrás se começou a estudar sua utilização como eletrólitos completamente sólidos. Além disso, modificações estruturais nos grafenos utilizando-se técnicas de funcionalização (MA et al., 2014) e seu uso conjunto com de nanotubos de carbono (BORGES et al., 2012), são maneiras de buscar novos eletrodos.

Apesar do crescente número de trabalhos publicados com novos eletrólitos e eletrodos, uma grande demanda de supercapacitores eletroquímicos que funcionem sob altas temperaturas e com boas propriedades mecânicas tem sido almejada (BORGES et al., 2013). Esta demanda vem da crescente necessidade da utilização de eletrólitos como parte de dispositivos como supercapacitores (HASTAK et al., 2012), baterias (YOU et al., 2017), membranas para células a

combustível (CHANDAN et al., 2013; HOOSHYARIA et al., 2016; WANG et al., 2011; HAN et al., 2011 e KIM et al., 2012), sensores e equipamentos, empregados nas indústrias aeroespacial, de exploração de petróleo e de exploração do leito oceânico, que demandam o funcionamento sob altas pressões e variações de temperatura.

Neste trabalho foram estudadas uma matriz polimérica termorrígida e um líquido iônico para aplicação como eletrólitos poliméricos. Alguns eletrólitos poliméricos têm sua estabilidade térmica definida com base em sua temperatura de degradação (SILVA e SOARES, 2017). No entanto, como a maioria destes são feitos a partir de polímeros termoplásticos, o ponto de fusão destes polímeros é significativamente menor que suas temperaturas de degradação, o que implica dizer que sua faixa de temperatura de uso é significativamente menor. Polímeros termorrígidos não podem ser fundidos por causa de suas estruturas que contêm uma rede de ligações cruzadas e eles podem ser usados como eletrólitos em temperaturas mais altas do que os eletrólitos termoplásticos, desde que a temperatura de degradação do polímero termorrígido seja maior do que o ponto de fusão dos termoplásticos em questão (SCHOLZ, 2010). Neste trabalho um polímero termorrígido baseado em resinas epoxídicas e agentes de curas denominados jeffamines de diferentes massas molares foram utilizadas juntamente

com um líquido iônico para se obter um eletrólito completamente sólido e com estabilidade eletroquímica e térmica até 170 °C.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A espectroscopia de impedância é uma técnica poderosa para investigar as propriedades elétricas dos materiais e interfaces com os eletrodos. Os campos relevantes de aplicação são o estudo da cinética de reações de transferência de cargas, estudo de condutores iônicos ou mistos, estudo de eletrodos semicondutores, estudo de inibição de processos de corrosão, investigação de revestimentos em metais, caracterização de materiais e eletrólito sólido assim como dispositivos de estado sólido.

Quando uma voltagem alternada $U(t) = U_m \text{Sen}(\omega t)$ é aplicada a um eletrodo uma corrente resultante $I(t) = I_m \text{Sen}(\omega t - \nu)$ é observada, onde ν é a diferença de fase entre a voltagem e a corrente e U_m e I_m é a amplitude da onda senoidal da voltagem e da corrente respectivamente. Assim a impedância pode ser definida pela Equação 1.

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = |Z|e^{j\nu} = Z' + jZ'' \text{ com } j = (-1)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Onde Z' e Z'' são a parte real e imaginária, respectivamente. Impedância Z e admitância Y são relacionadas por: $Y = 1/Z = Y' + jY''$.

Um pequeno sinal, de potencial ou corrente dependente do tempo, age sobre um sistema em equilíbrio, este é o princípio básico das medidas de impedância. A resposta do sistema é então medida. Por pequeno sinal pode-se entender que a perturbação do sistema é tão baixa que a resposta será linear. O sinal pode ser uma onda senoidal única ou uma soma com várias ondas de diferentes amplitudes e fases. Os resultados obtidos são utilizados para gerar um circuito equivalente e na maioria das vezes o circuito consistirá na combinação linear da resistência da solução com efeito capacitivo da interface. Assim, apenas uma parte da amplitude aplicada chega na interface pois a maior parte do potencial cai devido a resistência da solução. Sendo assim, mesmo com altas amplitudes de sinal a linearidade é mantida. Porém, é necessário checar a validade desta premissa fazendo-se um teste de amplitude. Análise no domínio das frequências pode ser utilizado em uma larga faixa que vai de 10^{-2} até 10^7 Hz para a maioria dos equipamentos. Normalmente um único sinal é usado e a amplitude e deslocamento de fase ou a parte real ou a parte imaginária da resposta do sinal são coletados.

Os dados de impedância serão representados graficamente em plano complexo como $-Z''$ versus Z' que é normalmente chamada de diagrama de

diagrama de Nyquist. Qualquer célula eletroquímica pode ser representada em termos de um circuito elétrico equivalente que compreende uma combinação de resistências, capacitâncias ou indutâncias, bem como componentes matemáticos.

A partir do circuito as informações da capacitância da dupla camada elétrica, a impedância, resistências e os processos faradáicos e não-faradáicos serão identificados. O circuito equivalente possui o caráter de um modelo, que pode ser ajustado a curva experimental e assim, com seus elementos descrever os fenômenos que ocorrem no dispositivo. O circuito equivalente não deve envolver muitos elementos porque os erros padrão dos parâmetros correspondentes tornam-se muito grandes e o modelo considerado deve ser avaliado como não determinado, isto é, não é válido.

Em um eletrodo idealmente polarizado a impedância consiste da capacitância da dupla camada (Cd) e da resistência da solução (R) em série. Na representação gráfica da impedância, uma linha reta vertical que intercepta o eixo Z' é utilizada para determinar o valor de Z'=R.

No trabalho de Arof e colaboradores (2014), a condutividade de um eletrólito foi determinada a partir do cálculo da resistência pelo diagrama de Nyquist, Figura 1. Utilizando a relação: $\sigma = \frac{l}{AxR}$ a condutividade do eletrólito foi calculada. Onde σ é a condutividade, l é a distância entre os eletrodos, A é a área

do eletrodo e R a resistência determinada no diagrama de Nyquist. Além disso, através de simulação, foi obtido o circuito equivalente, Figura 1 (b) para o eletrólito em estudo. O elemento de fase constante CPE1 e a resistência R_2 em paralelo representam o arco de semicírculo em frequências intermediárias. O elemento capacitivo CPE2 corresponde a linha inclinada em baixas frequências.

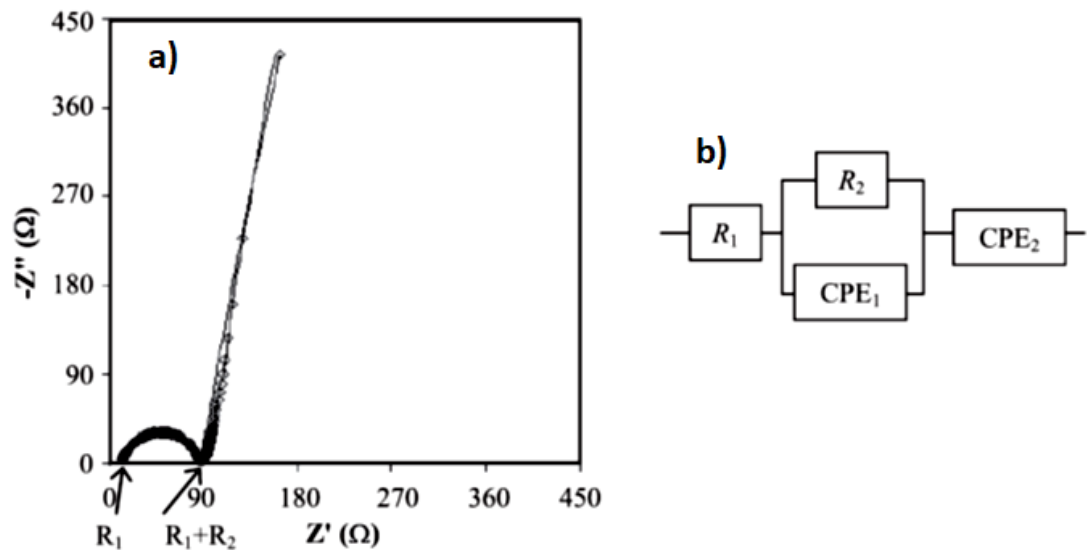


Figura 1. Diagrama de Nyquist (a) e circuito equivalente. Adaptado (AROF et al., 2014).

Com a espectroscopia de impedância, informações importantes são obtidas dos eletrólitos, como sua resistência interna, sua condutividade e sua capacitância.

Além disso, é possível obter o circuito equivalente do sistema e estudar o funcionamento do dispositivo.

II.2. VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica é uma das técnicas eletroquímicas mais complexas, embora seja frequentemente utilizada para investigar a cinética e termodinâmica de muitos sistemas químicos. Com o avanço da técnica, foi possível estender a análise eletroquímica de sistemas cada vez mais complexos. Inicialmente, os trabalhos eram feitos em regime de equilíbrio onde era possível obter informações quantitativas de sistemas complexos como eletrodos sólidos revestidos de partículas ou filmes. Entretanto, percebeu-se que com a dependência do potencial com o tempo era possível obter também informações sobre a cinética dos processos que ocorrem no eletrodo.

A forma de um voltamograma de processo reversível é governada por processos de transferência ou difusão de massa. Para ajudar na compreensão de como se dá a forma do voltamograma podemos dividir a resposta ao potencial em duas formas. A primeira onde a queda da corrente é monitorada pelo potencial dado como uma função do tempo (método cronoamperométrico). Na segunda resposta, observamos fenômenos estacionários de polarização onde a corrente é independente do tempo. Por conta da combinação destas duas respostas, a

voltametria cíclica criou a necessidade de uma análise muito mais complexa dos experimentos. Entretanto, estas características trazem muitas informações que dificilmente seriam obtidas pelas técnicas: polarografia ou cronoamperometria separados.

O experimento no estado estacionário é independente do tempo e dá uma resposta com forma sigmoideal. O mais importante é a extensão em que o perfil de concentração penetra na fase de solução. Para um processo de estado estacionário, não há dependência de tempo e a espessura da camada de difusão, δ , permanece constante. Em cronoamperometria, a espessura da camada de difusão se move continuamente para a fase da solução. Durante o curso inicial em voltametria cíclica, a camada de difusão também se move para a fase da solução. No entanto, isso é seguido, obviamente, por uma segunda alteração na concentração gerada após a reversão da direção da varredura.

Geralmente a técnica de voltametria é aplicada para análise de sólidos, soluções, polímero, membranas, interface líquido-líquido, sistemas biológicos como enzimas ou culturas de bactérias por exemplo. Porém, para se obter uma resposta eletroquímica associada a uma informação estrutural, é necessário que se faça experimentos acoplando a voltametria à técnicas espectroscópicas por

exemplo, sendo possível observar detalhadamente as mudanças químicas e estruturais que acompanham os processos de transferência de elétrons.

O sistema de medidas mais comum em voltametria cíclica consiste em uma célula com três eletrodos. Esta célula é construída de forma a possuir um eletrodo auxiliar, um eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência imerso em um eletrólito e conectado a um potenciômetro que é responsável por promover uma diferença de potencial entre os eletrodos.

O eletrodo de referência mais comumente utilizado em eletrólitos líquidos é o Ag/AgCl (calomelano). Entretanto, quando a amostra é uma solução orgânica, ou sólida pode-se utilizar pseudo-eletrodos de referência de prata por exemplo. O eletrodo auxiliar é um eletrodo não reativo e apresenta elevada área superficial. Já o eletrodo de trabalho pode ser das mais variadas formas e construído com grafite, carbono vítreo, platina, ouro, etc., com área definida.

Quando um eletrodo está em contato com uma solução, uma região interfacial específica é formada. Esta região é chamada de dupla camada elétrica. As propriedades desta camada são muito importantes, pois estas afetam as medidas eletroquímicas realizadas. Em um circuito elétrico usado para medir a corrente que flui em um eletrodo de trabalho, a dupla camada pode ser vista como um capacitor e uma corrente capacitiva é observada e não está relacionada a processos de

redução ou oxidação. O tipo de eletrodo (metálico, de carbono, feito de semicondutores, poroso, etc) e o tipo de eletrólito influenciam na formação da dupla camada. A composição da camada irá influenciar a taxa de transferência de elétrons por exemplo. Sendo assim é extremamente complexo e ao mesmo tempo muito particular os modelos publicados para descrever a dupla camada.

A dupla camada se afasta da superfície do eletrodo por uma distância de cerca de 1nm, Figura 2. Essa camada é composta por uma região compacta ou camada de “Helmholtz” e por uma região difusa ou camada de “Gouy-Chapman”[41]. A extensão da camada difusa para dentro do eletrólito vai depender da concentração do eletrólito e a dupla camada irá afetar os processos cinéticos dos processos eletroquímicos. Isso ocorre devido a variações da resistência interna que podem gerar um aumento da resistência ôhmica. Após a camada de difusa está a camada de difusão onde a solução ou material suporte tem os íons dispersos.

Na grande maioria das vezes, a extensão da camada de difusão é muitas ordens de grandeza maior que a camada difusa. Com a mudança de potencial do eletrodo, uma perturbação de concentração viaja pelas camadas em um tempo t , necessário para afetar a camada de difusão. Utilizando varreduras de voltametria cíclica muito rápidas atinge-se um limite teórico onde o tamanho da camada de difusão é igual a camada difusa. Por outro lado, com taxas de varredura muito

baixas os movimentos naturais de convecção irão afetar a forma dos voltamogramas.

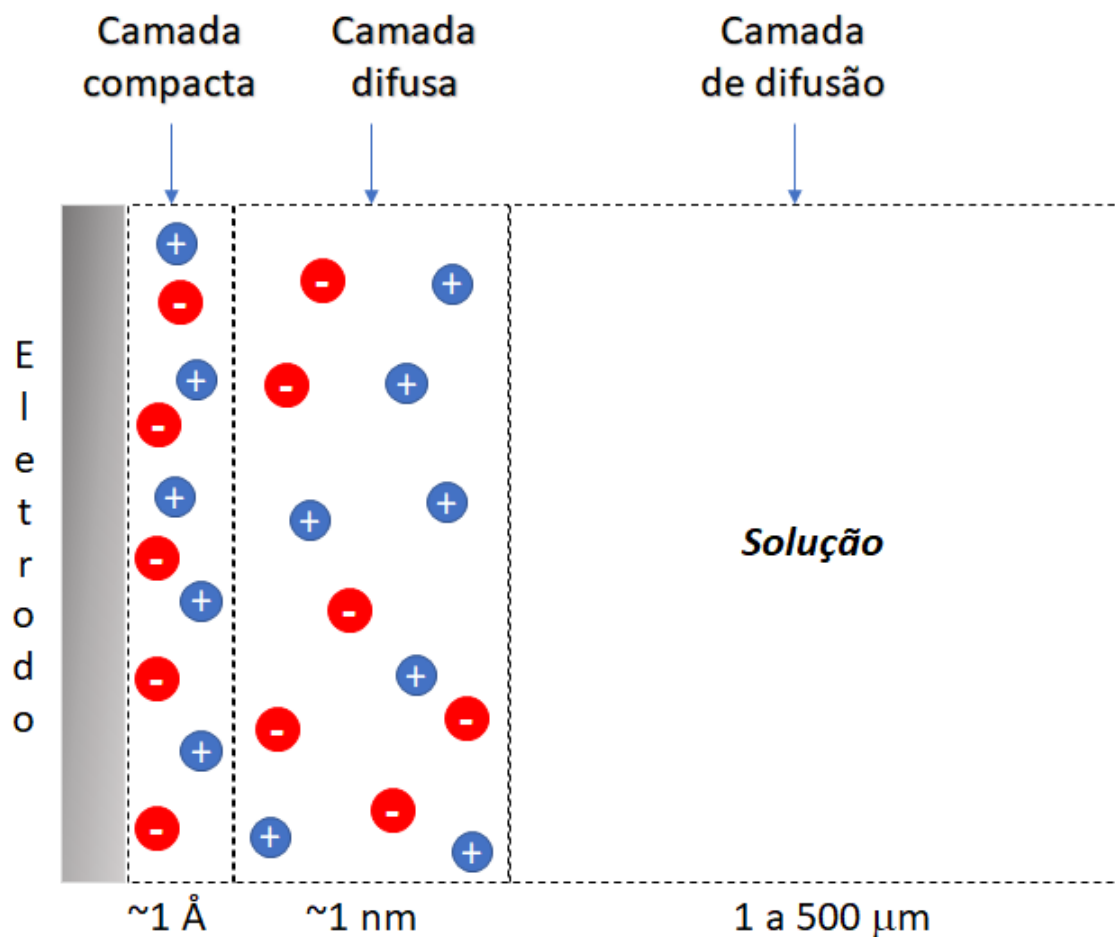


Figura 2. Esquema da representação da dupla camada elétrica formada entre o eletrodo e o eletrólito.

O potenciostato, representado em um esquema simplificado na Figura 3, permite que a diferença de potencial entre a referência e o eletrodo de trabalho sejam controlados com mínima interferência da queda de resistência (ôhmica) IR.

Nesta configuração, o fluxo através do eletrodo de referência também pode ser minimizado evitando assim a polarização do eletrodo de referência e, portanto, mantendo estável a distribuição do potencial aplicado entre os eletrodos.

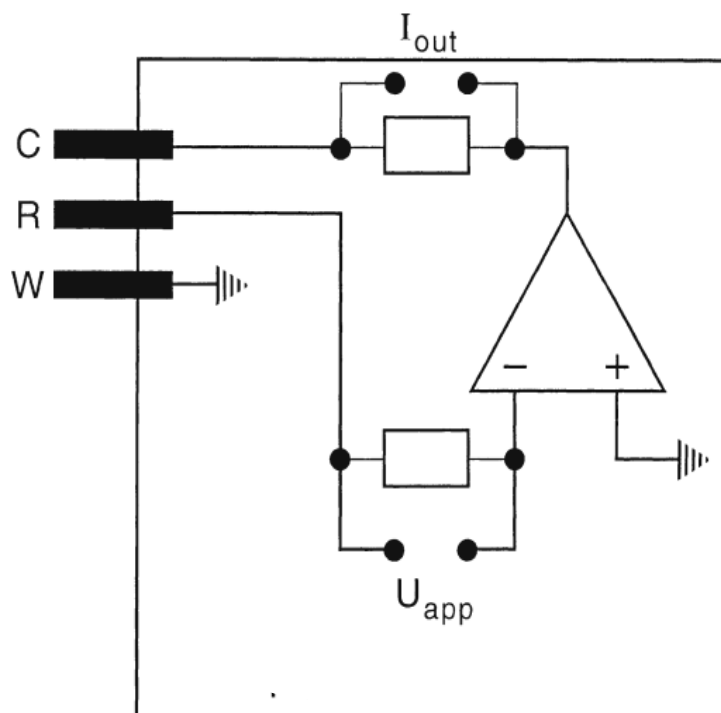


Figura 3. Esquema de um potenciostato conectado a eletrodos de trabalho, referência e eletrodo auxiliar. Adaptado (FRITZ, 2010).

II.3. CAPACITORES ELETROQUÍMICOS

Os capacitores eletroquímicos são dispositivos de armazenamento de energia que surgiram comercialmente nos anos cinquenta (CONTE, 2010; BORA *et al.*, 2014). Estes capacitores apresentam valores de capacitância, que está

relacionada com a quantidade de carga que pode ser acumulada em um capacitor, de seis a nove ordens de grandeza superiores aos capacitores dielétricos convencionais (HALL, et al., 2010).

O mecanismo de separação de cargas nos supercapacitores é diferenciado, onde a separação ocorre na interface entre o eletrodo e o eletrólito. Este mecanismo ocorre de forma que a carga elétrica, separada pela atração eletrostática criada por uma diferença de potencial aplicada, é adsorvida na superfície do eletrodo que possui elevada área superficial (CONTE, 2010). Já nos capacitores convencionais, as cargas são separadas de maneira que se distribuem apenas na superfície de um condutor. A Figura 4, ilustra o processo de separação de cargas nos capacitores e nos supercapacitores.

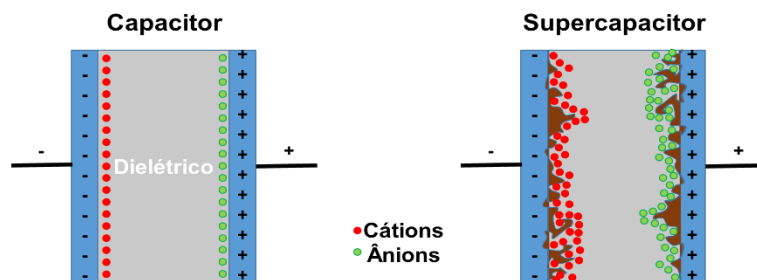


Figura 4. Representação do armazenamento de cargas em diferentes dispositivos: (a) capacitor convencional, onde as cargas são fisicamente separadas por um material dielétrico e (b) capacitor eletroquímico de dupla camada, onde a separação de cargas ocorre na interface eletrodo/eletrólito.

Nos capacitores, a carga acumulada se mantém retida pela diferença de potencial aplicada no eletrodo ou por atração eletrostática com as cargas iônicas nos eletrólitos e reações químicas de oxirredução não são desejáveis. Entretanto, alguns eletrólitos são construídos com espécies químicas que em determinado potencial passarão por reações de oxirredução. Sendo estas reações reversíveis, o elétron retido pela espécie que reduz irá contribuir durante o processo de descarga, quando esta espécie oxidar e liberar o elétron. Nestes dispositivos, o estado de oxidação do eletrodo varia durante a carga e descarga. (LIU, *et al.*, 2014).

Outra característica importante nos supercapacitores é sua densidade de potência. A densidade de potência está relacionada com a velocidade em que o dispositivo carrega e descarrega e também à quantidade de vezes que se pode carregar e descarregar o dispositivo sem que sua eficiência seja prejudicada (ciclos de vida). Além de um acúmulo rápido de carga, para ser aplicado como um supercapacitor, este dispositivo precisa ter a capacidade de poder carregar e descarregar milhares de vezes.

Entretanto, as pesquisas atuais estão concentradas principalmente em obter supercapacitores que possuam elevada densidade de energia, que está relacionada a capacidade de armazenamento de energia, além de manter uma alta eficiência em termos de densidade de potência (CUI *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2011;

SCROSATI *et al.*, 2010). Porém, na maioria das vezes, o que se observa é que o aumento nos valores de densidade de energia está associado a um decréscimo nos valores de densidade de potência e ciclos de vida.

Estes parâmetros, densidade de energia, densidade de potência e ciclos de vida, representam as principais diferenças entre os capacitores e as baterias. A Figura 5 mostra o diagrama de Ragone, que traz a classificação quanto às densidades de energia e de potências dos dispositivos de armazenamento de energia.

As baterias compõem outra classe de dispositivos de armazenamento de energia. Estes dispositivos são bastante discutidos na literatura e, atualmente, podem ser utilizados de maneira integrada aos supercapacitores (VLAD *et al.*, 2014). Se por um lado os supercapacitores apresentam um grande número de ciclos de carga e descarga e uma alta densidade de potência, as baterias, por sua vez, apresentam altos valores de densidade de energia. Estes altos valores de densidade de energia ocorrem devido ao potencial químico envolvido nas reações de oxidação e redução das espécies que compõem os eletrodos, que é o responsável pelo armazenamento de energia. Como consequência deste processo de armazenamento, as baterias apresentam também baixo número de ciclos de vida e baixas densidades de potência. Este fato justifica o uso integrado entre baterias e

supercapacitores, pois enquanto que as baterias ligadas a um circuito se descarregam de forma contínua e lenta, um supercapacitor é capaz de entregar rapidamente todo o seu estoque de energia quando solicitado por este mesmo circuito.

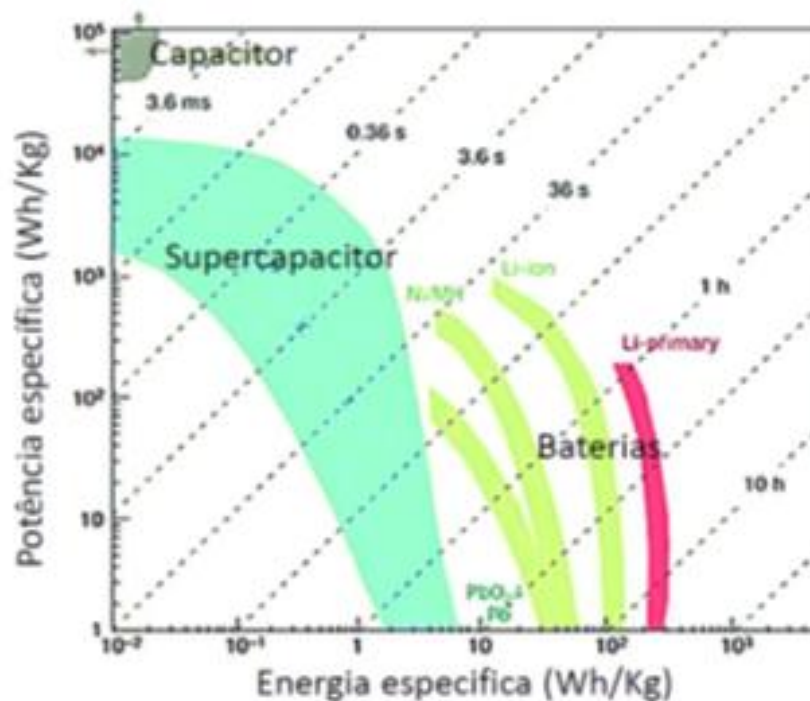


Figura 5. Diagrama de Ragone para diferentes dispositivos de armazenamento de energia. Os tempos mostrados correspondem às constantes de tempo dos dispositivos, obtidas pela razão entre a densidade de energia e densidade de potência, adaptado (SIMON et al., 2008)

Além do uso conjunto entre baterias e capacitores, que são empregados em veículos elétricos, empilhadeiras, celulares, câmeras fotográficas, entre outros,

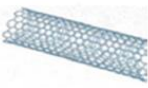
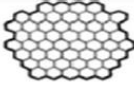
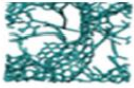
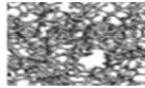
existem outras aplicações para os capacitores eletroquímicos, como por exemplo para a proteção de circuitos que não podem ter sua energia interrompida e também, para o *backup* de informações essenciais quando a fonte principal do sistema for interrompido (DENG *et al.*, 2013; LEI *et al.*, 2013; DHIBAR, *et al.*, 2013; VERMISOGLU *et al.*, 2014; LIA *et al.*, 2014).

Outro aspecto importante nos supercapacitores está relacionado ao tipo de eletrólito utilizado para sua produção. Nos últimos anos o emprego de líquidos iônicos em capacitores eletroquímicos ganhou relevância na literatura, devido às melhorias que tais materiais eletrólitos podem fornecer para estes dispositivos no que diz respeito, principalmente, aos valores de densidade de energia (SIMON *et al.*, 2011; PETTERSSON *et al.*, 2014).

II.3.1. Eletrodos

Materiais de carbono apresentam elevada área superficial, superfície porosa e baixa resistência elétrica, e estas propriedades são importantes e desejáveis para construção de um eletrodo para capacitores eletroquímicos. Além disso, os materiais de carbono, como os nanotubos, grafites, grafenos, carvão ativado e negro de fumo, são de fácil obtenção e possuem baixa densidade, custo relativamente baixo e excelente estabilidade térmica e química (SIMON *et al.*, 2013). A Tabela 1 mostra algumas destas propriedades.

Tabela 1. Principais características dos materiais utilizados para produção de eletrodos para capacitores eletroquímicos (adaptado de SIMON et al., 2013)

Material	"Carbon Anions"	Nanotubos de Carbono	Grafeno	Carvão ativado	Carbetos	Estruturas de Carbono
Condutividade	Alta	Alta	Alta	Baixa	Moderada	Baixa
Capacitância Volumétrica	Baixa	Baixa	Moderada	Alta	Alta	Baixa
Custo	Alto	Alto	Moderado	Baixo	Moderado	Alto
Estrutura						

O bom desempenho do eletrodo irá garantir que os supercapacitores apresentem valores de capacitância elevados, ou ainda que a capacidade de armazenar carga vai ser ampliada. Porém, cada um dos diferentes materiais de carbono vai apresentar uma diferente estrutura, sendo que a maneira mais adequada de seu preparo e de sua utilização, como eletrodo, deve ser estudada para maximizar seu desempenho (SIMON *et al.*, 2013; KALUBARME, *et al.*, 2015; BROWN *et al.*, 2014; WEN *et al.*, 2014). A Figura 6 mostra diferentes eletrodos que podem ser utilizados para construção de supercapacitores.

A síntese dos materiais de carbono citados na Tabela 1 é bastante conhecida e de fácil obtenção, sendo o mais importante, portanto, correlacionar as propriedades destes materiais com a característica final do supercapacitor que se quer obter.

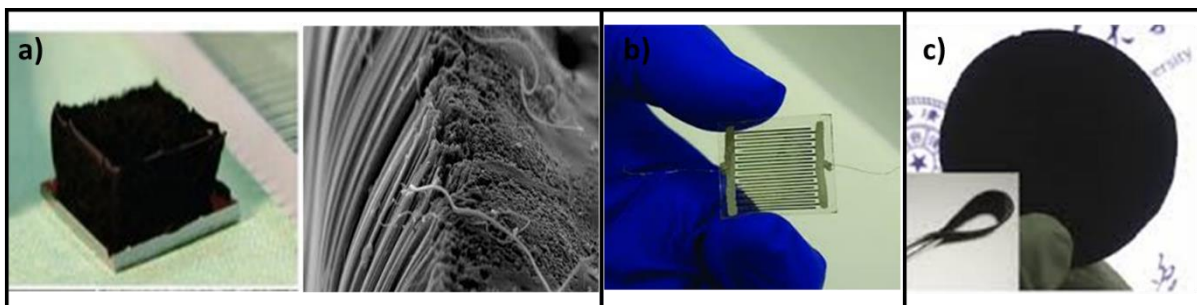


Figura 6. Fotografias de eletrodos utilizados para produção de supercapacitores. Em a) eletrodo à base de nanotubos de carbonos alinhados (LU et al., 2010; SHI et al., 2014), b) eletrodos a base de grafenos (NIU et al., 2013) e c) eletrodos a base de nanotubos de carbono dispersos (XU et al., 2011)

II.3.1.1. obtenção de grafenos por oxidação do grafite

O grafeno pode ser pensado como sendo uma folha de átomos de carbono com hibridização sp^2 cuja espessura da folha é o diâmetro do próprio átomo de carbono. Entretanto, são considerados como sendo grafenos folhas de uma única camada até poucas camadas. Quando as folhas são empilhadas, se mantem unidas por interações de Van Des Waals formando o grafite. Inclusive, uma das maneiras mais simples de se obter folhas de grafeno, é através da esfoliação mecânica das folhas de grafite. Nesse método, são utilizados agitadores e ultrassom para separar as folhas de grafeno que formam o grafite que deverá estar disperso em um solvente e permanecer em regime de agitação ou sob a influência do ultrassom por

longos períodos de tempo para se obter a mesma quantidade em massa (KOCH, KRAUSE, 1982).

Outra maneira, porém, mais sofisticada de se produzir folhas de grafeno é através da deposição química de fase vapor (CVD). Essa técnica utiliza uma folha metálica, que desempenhará o papel de catalisador, disposto na forma de um filme. Este filme é colocado dentro de um forno onde os gases reagentes estão presentes sob condições de temperatura e pressão controlada. Assim, com as condições adequadas, um filme de grafeno é formado sobre o substrato BRODIE, 1859; STAUDENMAIER, 1898; HUMMERS e OFFEMAN, 1958; LAKSHMINARAYANAN e TOGHIANI, 2004; ZHANG et al., 2008).

O método que é mais citado nos últimos anos para a produção dos grafenos, é o método de oxidação do grafite. Neste método, agentes oxidantes como ácidos e permanganato de potássio são colocados em contato com o grafite previamente pulverizado. A oxidação do carbono sp^2 para carbono sp^3 ocorre através da inserção de grupos oxigenados na superfície das folhas. Com uma rápida etapa de esfoliação mecânica, obtém-se o óxido de grafeno (GO). (STAUDENMAIER et al., 1898; HUMMERS et al. 1958; EDA et al., 2009; KEDZIERSKI et al., 2009; MARCANO et. al., 2010; LOH et al., 2011).

Como existem diversos procedimentos de oxidação do grafite, o GO produzido terá características diferentes para métodos diferentes de oxidação. Utilizando técnicas de ressonância magnética nuclear, Gao e colaboradores (2009), observaram a presença de lactol em anéis de cinco e seis membros, de álcool terciário, hidroxilas, epóxi e cetonas. O GO, apresenta regiões de carbono sp^2 circundadas por regiões de carbono sp^3 , onde os grupos funcionais estão ligados.

Dependendo da aplicação, o grafeno deverá ser reduzido para que a proporção de carbonos sp^2 em relação à carbonos sp^3 seja aumentada. Este procedimento é realizado com o objetivo de aumentar a condutividade dos grafenos, já que a condução eletrônica se dá através da rede π . No processo de redução do GO para formar os grafenos reduzidos (RGO), não há modificações no tamanho das folhas do grafeno e também não há a redução de defeitos das folhas criados durante o processo de oxidação ou naturalmente. O método mais discutido até o momento para promover a redução do GO foi o método que envolve a utilização de hidrazina (PARK, et al. 2011). Após o contato com uma solução contendo hidrazina e temperatura controlada, ocorre uma drástica redução de grupos funcionais na superfície do GO e o RGO formado apresenta uma quantidade de carbonos sp^2 muito maior que a do início do processo, quando só havia GO presente. Uma representação das folhas reduzida pode ser observado na

Figura 7. Entretanto, nenhum método de redução será capaz de tornar o GO tão reduzido quanto os grafenos advindos da esfoliação mecânica do grafite.

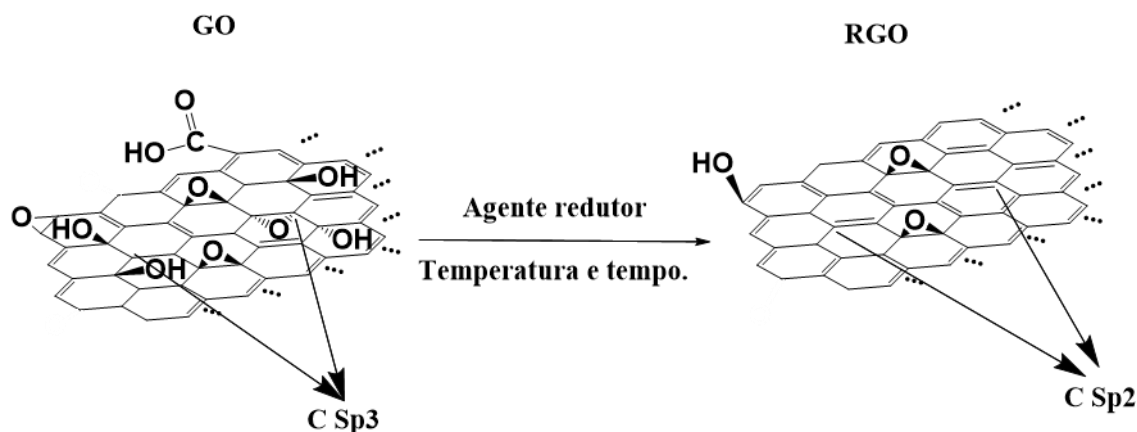


Figura 7. Esquema da redução de GO com hidrazina.

Outros métodos de esfoliação do GO estão sendo desenvolvidos para substituir a hidrazina, devido sua grande toxicidade. O uso de álcoois para reduzir o GO tem se mostrado promissor (DREYER et al. al., 2011). Ao se utilizar álcool benzílico, por exemplo, a razão entre átomos de carbono e oxigênio, determinada por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, passou de 2 para 30. Outros agentes de redução do GO, como a que utiliza o NaBH_4 e HI, além de técnicas de redução térmica, também são potenciais substitutos da hidrazina para aumentar a quantidade de carbonos sp^2 nas folhas de RGO e assim aumentar sua condutividade elétrica para que suas propriedades eletrônicas sejam ampliadas (MOON et al., 2010).

II.3.2. Eletrólitos

Usualmente nos capacitores, os eletrólitos utilizados apresentam-se na forma de soluções iônicas com elevados valores de condutividade. Dentre os mais comuns estão as soluções aquosas, soluções orgânicas, matrizes inorgânicas e também os eletrólitos poliméricos (TRIGUEIRO *et al.*, 2009; LEWANDOWSKI *et al.*, 2010; ŁATOSZYŃSKA *et al.*, 2015; CHEE, LIM *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2014). A Figura 8 apresenta alguns modelos de capacitores produzidos com diferentes materiais.

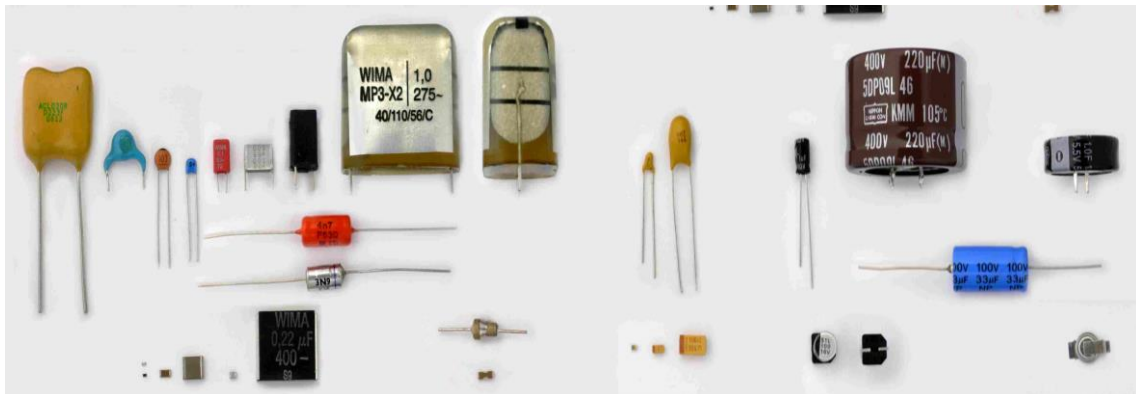


Figura 8. Fotografia de diferentes tipos de células de supercapacitores e capacitores de diferentes materiais e tamanhos. (http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/92/Verschiedene_Kondensatoren_2.JPG)

A voltagem de trabalho dos eletrólitos depende diretamente da sua composição (MACFARLANE *et al.*, 2007) e deve ser escolhida de maneira que o

material utilizado como eletrólito não se degrade na faixa de potencial em que se pretende expor o eletrólito. Além disso, a voltagem de trabalho está relacionada diretamente com a estabilidade do eletrólito e os valores que serão obtidos de densidade de energia e de potência do capacitor (BALDUCCIA *et al.*, 2011).

Eletrólitos líquidos convencionais, como por exemplo, uma solução iônica aquosa, apresentam valores de condutividade de centenas de mS.cm^{-1} à temperatura ambiente e possuem baixa viscosidade. Estas propriedades são fundamentais para a obtenção de bons valores de capacitância e de processos rápidos de carga e descarga dos capacitores. Porém, estes eletrólitos são limitados em relação ao seu potencial de trabalho devido à hidrólise da água que ocorre em aproximadamente 1,23 V. Com o objetivo de aumentar a estabilidade eletroquímica dos capacitores, e conseqüentemente seus valores de densidade de energia e potência, surgiram os eletrólitos orgânicos (LEWANDOWSKI *et al.*, 2010; MACFARLANE *et al.*, 2007). Estes eletrólitos constituem de sais dissolvidos em solventes orgânicos que aumentam a faixa de voltagem de trabalho para aproximadamente 2,5 V porém, a condutividade destes eletrólitos é menor em relação aos eletrólitos aquosos, e sua viscosidade geralmente é maior resultando em um aumento na resistência total do capacitor e dificuldades na molhabilidade dos eletrodos pelo eletrólito, reduzindo as densidades de energia e de potência.

O uso de líquidos iônicos como eletrólitos em supercapacitores eletroquímicos e dispositivos de estocagem de energia vem sendo estudado e apresentam resultados interessantes no que diz respeito à estabilidade destes dispositivos (PATEL e LEE, 2012; ROMANN *et al.*, 2015; TOOMING *et al.*, 2015). Estes eletrólitos são promissores para o desenvolvimento de capacitores que operam em uma maior faixa de potencial, sem grandes prejuízos às densidades de energia e de potência, além de serem relativamente estáveis termicamente, possibilitando a produção de supercapacitores que operem em uma ampla faixa de temperatura.

II.4. LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos são sais orgânicos que se encontram na faixa líquida em temperaturas abaixo de 100 °C. Isto ocorre devido à presença de cátions e ânions volumosos e assimétricos que reduzem a energia de rede dos cristais. Diversos sinônimos são recorrentes para se tratar dos líquidos iônicos (LIs), como, por exemplo, líquidos iônicos à temperatura ambiente, líquido iônico não aquoso, sal orgânico fundido e sal de baixa temperatura de fusão. Estas características, além da condutividade iônica apresentada pelos LIs, os tornam potenciais eletrólitos para serem usados em supercapacitores. Apesar de terem sido observados em meados do século 19 em subprodutos das reações de Friedel-Crafts, os líquidos iônicos só despertaram interesse crescente no meio científico a partir

dos anos 90, devido às suas propriedades e o surgimento de novas áreas de aplicação em que estas propriedades são requisitadas.

II.4.1. Estrutura

Dentre as principais classes de cátions de líquidos iônicos estão as de Imidazólio, Fosfônio, Pirrolídinio, Piridínio sulfônio e Amônio. Estes cátions, orgânicos e volumosos, apresentam em sua estrutura, geralmente, átomos de nitrogênio, fosforo e enxofre, além de ramificações alquílicas. A Figura 9 mostra alguns exemplos de cátions das classes listadas acima.

Cada classe apresenta dezenas ou até centenas de variações dependendo dos grupos laterais presentes, tornando assim os cátions mais ou menos volumosos. A simples mudança no comprimento da cadeia lateral afeta, por exemplo, a mobilidade iônica do líquido iônico, podendo assim modificar as propriedades elétricas do eletrólito (SPANGE *et al.*, 2014). Além disso, o centro portador de carga pode influenciar na estabilidade eletroquímica do eletrólito.

Diversos tipos de ânions estão presentes nos líquidos iônicos e incluem haletos, nitratos, cloroaluminatos, alquilsulfatos, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, alquilcarboxilatos, triftalato, bis(trifluorometilsulfonil)imida, entre outros. A Figura 10 mostra alguns exemplos de ânions que compõem os líquidos iônicos (SPANG *et al.*, 2014).

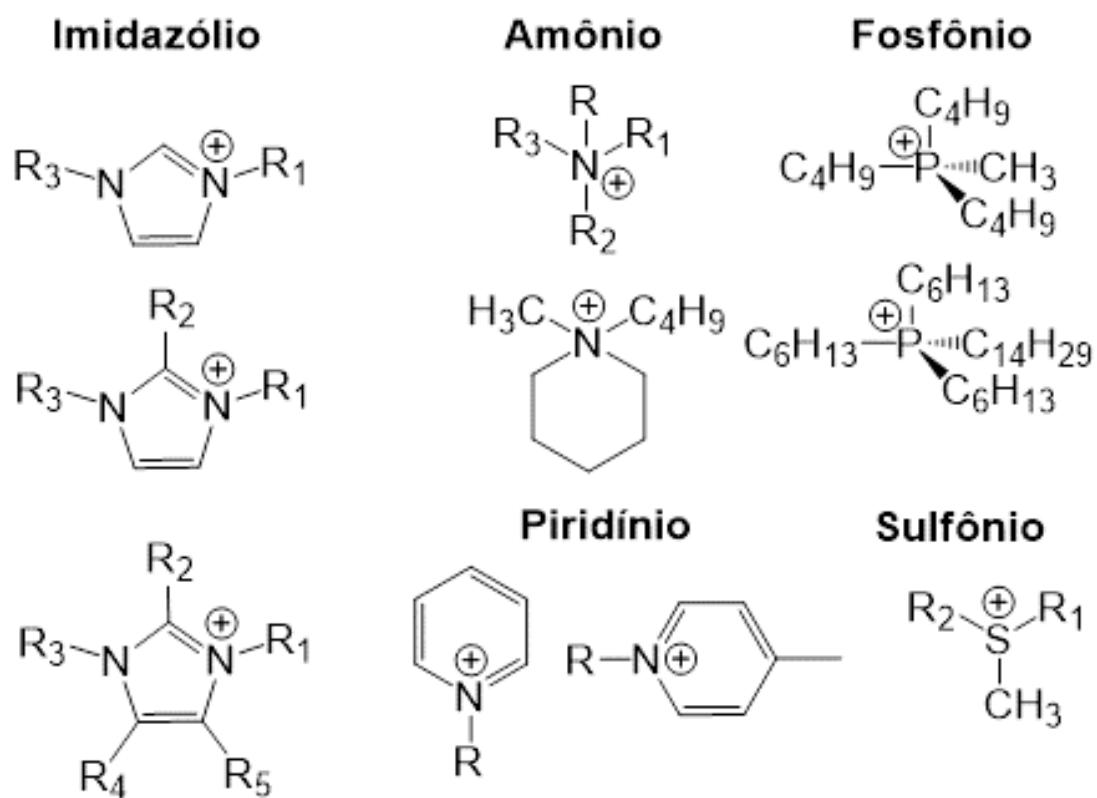


Figura 9. Estruturas químicas gerais de alguns cátions dos líquidos iônicos onde R, R1, R2, R3 e R4 são generalizações para grupos alquila.

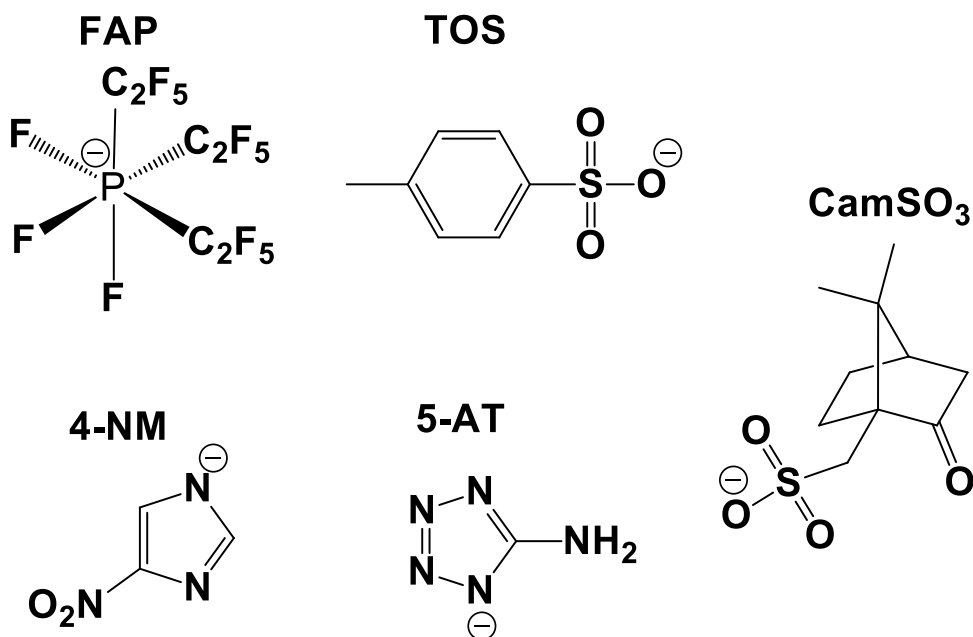


Figura 10. Exemplos de estruturas de ânions dos líquidos iônicos: “tris(perfluoroalkyl)trifluorophosphate” (FAP), “Tosilate” (TOS), “camphorsulfonate” (CamSO₃), “4-nitroimidazole” (4-NM) e “5-aminotetrazolate” (5-AT). Adaptado (SPANG et al., 2014).

Uma interessante classe de líquidos iônicos são os chamados *Zwitterions*. Estes são estruturas em que cátion e ânion estão unidos por uma ligação covalente (Figura 11). Estes íons não devem migrar sob uma diferença de potencial e são considerados uma excelente matriz para íon adicionados.

Os *Zwitterions* geralmente são sólidos à temperatura ambiente. Entretanto, quando são misturados a certos sais, como bis(trifluorometanosulfonil)imida de

Lítio, estes se tornam líquidos. Em recentes estudos os *zwitterions* são utilizados em conjunto com alguns sais e até mesmo outros líquidos iônicos para melhorar a solubilidade e a condutividade iônica em supercapacitores (HUBER *et al.*, 2013).

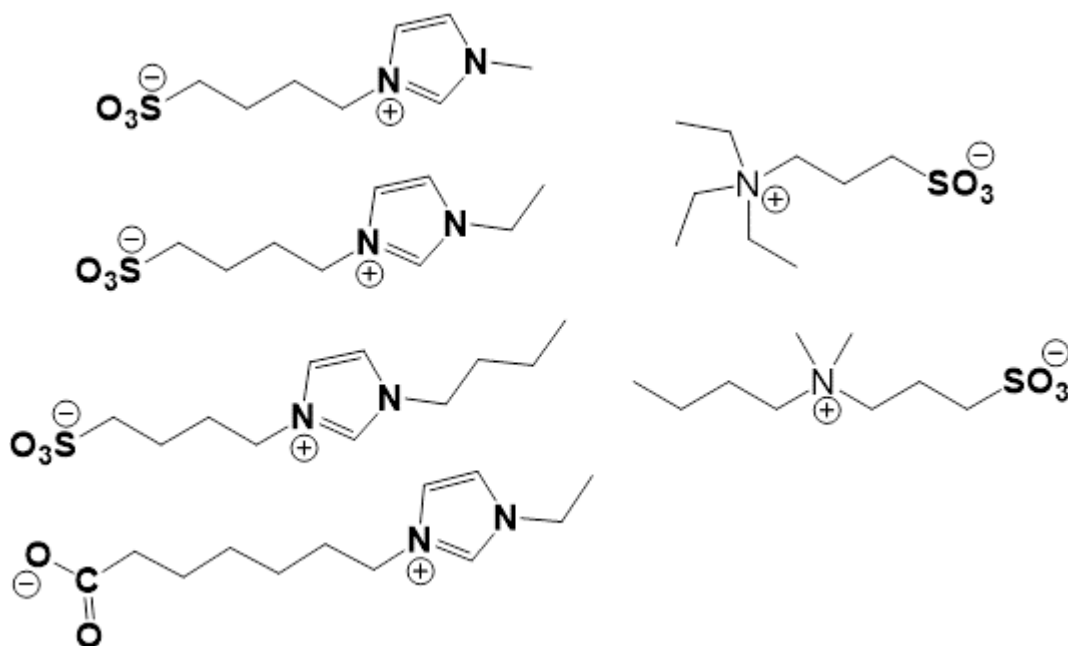


Figura 11. Exemplo das estruturas de alguns Zwitterions.

II.4.2. Obtenção dos Líquidos Iônicos

A produção de líquidos iônicos com alto grau de pureza é um processo bastante difícil de se realizar e isto contribuiu para o elevado preço destes materiais. Ao aplicar uma diferença de potencial diversas espécies químicas sofrem reações de oxirredução. Estas reações por sua vez prejudicam o funcionamento ou, muitas vezes, inviabilizam o uso destes como eletrólitos em supercapacitores. Portanto a utilização destes materiais em supercapacitores

eletroquímicos tem como requisito a alta pureza. Diversos trabalhos e patentes foram publicados recentemente mostrando maneiras de se obter os líquidos iônicos e purifica-los (KWON *et al.*, 2013; KOGUCHI *et al.*, 2014).

Um dos métodos mais utilizados é a alquilação, seguida por substituição aniônica (WILKES *et al.*, 1992). Geralmente um nucleófilo reage com um halogeno-alcano inserindo grupos laterais de interesse e assim formando o cátion desejado (Figura 12). Nesta etapa o produto formado é um sal de haleto que tem temperatura de fusão menor que 100 °C, porém à temperatura ambiente são sólidos.

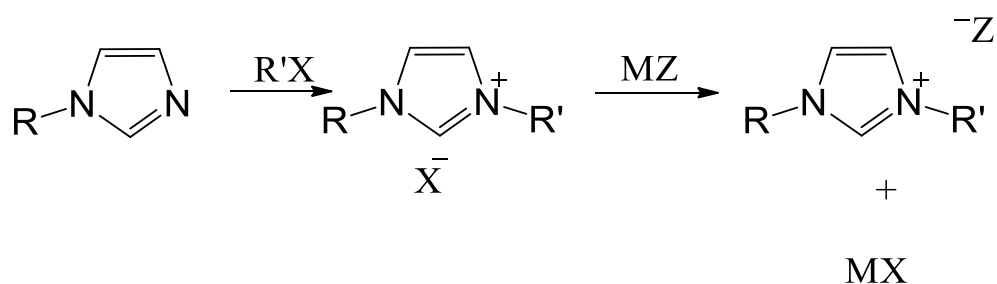


Figura 12. Alquilação para formação de líquidos iônicos (WILKES *et al.*, 1992)

Com o cátion de interesse preparado, é feita uma etapa de substituição do ânion, que geralmente é feita por uma reação de dupla troca. Nesta síntese o sal

haleto reage com um sal contendo o ânion desejado para o líquido iônico ocorrendo então a dupla troca das espécies iônicas resultando no líquido iônico final e a produção de um sal de haleto. A Figura 13 mostra um exemplo de reagentes e produtos de uma reação de dupla troca.

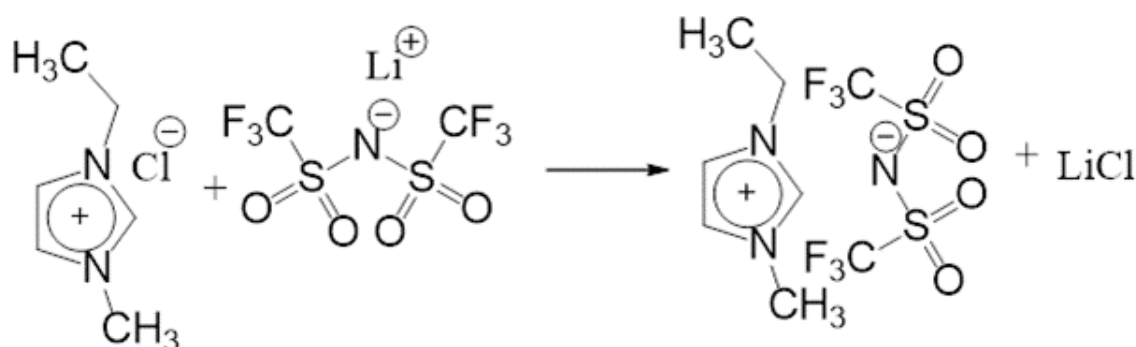


Figura 13. Esquema de síntese de obtenção de um líquido iônico através da reação de dupla troca usando como precursores um sal haleto e o sal de lítio LiTFSI (WILKES et al., 1992)

Muitas vezes a estrutura do reagente precursor deve ser trabalhada antes da formação do cátion definitivo, o que adiciona mais etapas ao processo de produção dos líquidos iônicos. Neste cenário, alguns trabalhos de pesquisa são guiados pela necessidade de aprimoramento de rotas de síntese, tornando-as mais eficazes e limpas. Dentre estes trabalhos, estão rotas de sínteses assistidas por micro-ondas (ARMAND *et al.*, 2009) e aquelas desenvolvidas em reatores de ultrassom (CVJETKO *et al.*, 2012). Resultados preliminares destas rotas alternativas

mostraram que bons rendimentos, redução de tempo e reagentes de síntese foram obtidos, sem perda da qualidade dos produtos.

Depois das espécies iônicas estarem formadas há a necessidade de ser feita a purificação do material. Este estágio consiste em sucessivas etapas de destilação, cristalização e recristalização, visto que pequenas quantidades de impurezas podem alterar de forma significativa as propriedades destes materiais, principalmente quando são utilizados para serem usados como eletrólitos.

II.4.3. Propriedades

Os líquidos iônicos são classificados dentre os próticos, que possuem a capacidade de transferir prótons, e dentre os apróticos, aqueles que não são capazes de transferir prótons. Para aplicação em supercapacitores é desejável que os líquidos iônicos sejam apróticos. Isto é necessário pois, para esta aplicação, devemos evitar que ocorram reações do tipo ácido/base entre líquido iônicos e demais materiais que compõem o dispositivo (VENTURA *et al.*, 2012). Porém, se o objetivo da utilização dos líquidos iônicos for a produção de células a combustível, por exemplo, os melhores líquidos iônicos são os próticos (BIDEAU *et al.*, 2011). De modo geral os líquidos iônicos apresentam propriedades únicas como baixas temperaturas de fusão, se comparados aos sais inorgânicos, e valores

de calor específico comparáveis aos solventes normalmente usados em processos industriais (WILKES *et al.*, 1992).

Os líquidos iônicos são materiais não voláteis, ou seja, sua pressão de vapor não é mensurável até valores de temperatura próximos ao início da decomposição destes materiais. Isto ocorre porque há grandes interações coulombianas entre os íons presentes, o que não permite a ebulição destes materiais. Em relação a supercapacitores esta propriedade é importante, pois evita possíveis vazamentos devido ao aumento da pressão causada pelo aumento da temperatura onde os dispositivos operam. Além disso, diminui o risco de contaminação do ambiente com vapores tóxicos.

Assim como na pressão de vapor, a natureza dos íons influencia nos valores de estabilidade térmica dos diferentes líquidos iônicos. A grande maioria dos líquidos iônicos apresenta valores de decomposição acima de 250 °C (MCFARLANE *et al.*, 2000). Este elevado limite de estabilidade é um dos principais atrativos para o uso de líquidos iônicos em supercapacitores, pois assim é possível desenvolver dispositivos que podem operar em condições extremas de temperatura. A Figura 14 mostra as curvas da termod decomposição de alguns líquidos iônicos (CLOUGH *et al.*, 2013).

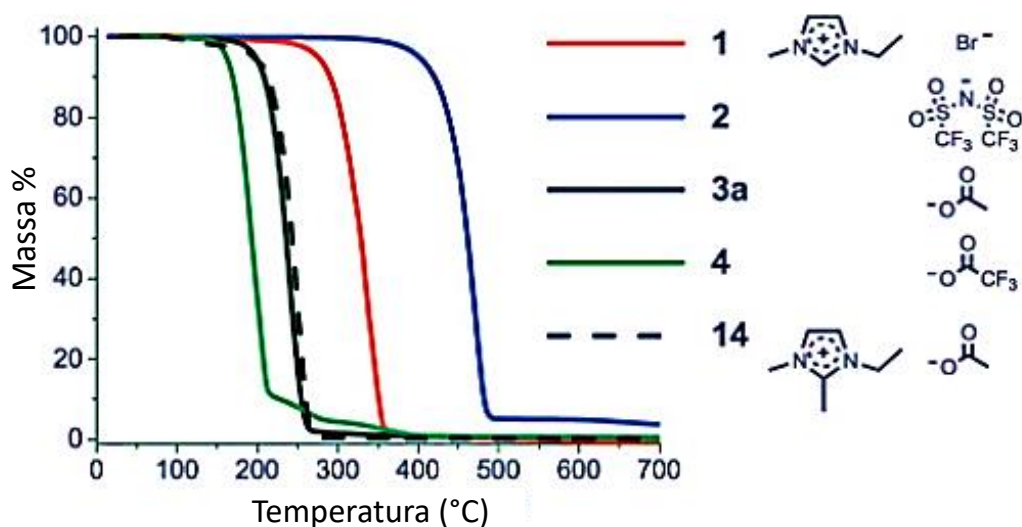


Figura 14. Análise termogravimétrica de alguns líquidos iônicos (CLOUGH et al., 2013)

Em seu trabalho Borges e colaboradores (2013), caracterizaram o líquido iônico 1-Butil-2,3-dimetilimidazol bis(trifluorometilsulfonil)imida (BMMI-TFSI) quanto as suas propriedades térmicas e elétricas e os resultados obtidos podem ser observados na Figura 15. A ausência de quaisquer reações eletroquímicas de redução e oxidação entre -3,0 V e +3.0 V foi observada nas medidas de voltametria cíclica (Figura 15a). Isso indica que BMMI-TFSI pode ser empregado com sucesso em uma ampla janela de potencial de 6 V. Os termogramas da Figura 15 (b) mostram claramente que o líquido iônico pode suportar até 300 °C sem qualquer degradação térmica significativa em atmosfera de ar.

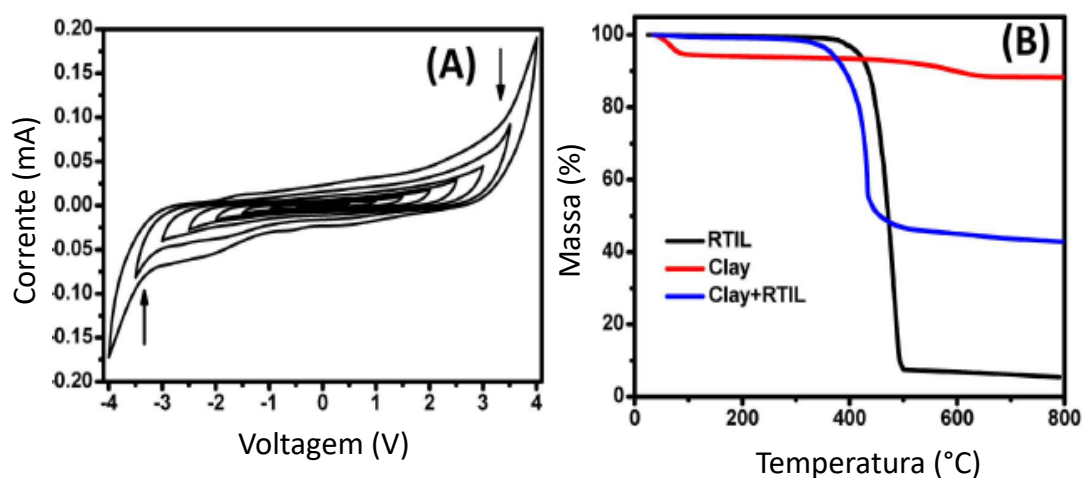


Figura 15. (a) Curvas de voltametria cíclica de líquido iônico puro em diferentes janelas de potencial e (b) Análise termogravimétrica de líquido iônico, líquido iônico BMMI-TFSI com argila e argila pura (adaptado de BORGES *et. al.*, 2013).

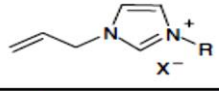
Outro parâmetro importante que deve ser observado é a estabilidade do potencial eletroquímico ou janela de potencial. Esta propriedade mede a faixa de potencial em que o material se mantém estável, ou seja, nesta faixa de potencial o material não sofre reações de oxidação ou de redução. Esta propriedade depende da classe do líquido iônico e pode ser maior que 5 V, Figura 16 (a) (BORGES *et al.*, 2013). Esta faixa de potencial é determinada como a faixa de operação do dispositivo e contribui para outras características do mesmo, como a capacitância, densidade de energia, densidade de potência e ciclos de vida. Impurezas, como por exemplo os íons haletos e a água, podem ter um forte impacto nesta faixa de

potencial, reduzindo significativamente o potencial de uso destes líquidos iônicos (SUSAN *et al.*, 2005).

Devido à grande variedade de líquidos iônicos disponíveis, estes materiais apresentam uma grande faixa de valores de condutividade, entre 10^{-5} e 10^{-2} S.cm⁻¹, à temperatura ambiente (MACFARLANE *et al.*, 2007). Os supercapacitores necessitam de eletrólitos com altos valores de condutividade, o que torna os líquidos iônicos interessantes para serem utilizados com esta finalidade. A Tabela 2 mostra as propriedades térmicas (T_g – temperatura de transição vítrea; T_m – ponto de fusão) e elétricas (σ condutividade) e viscosidade (η) de alguns líquidos iônicos. Observamos que a simples troca de um grupo lateral ou de um ânion é capaz de alterar suas propriedades térmicas e elétricas. Assim é fundamental a seleção das espécies iônicas para cada tipo de aplicação desejada.

Uma grande desvantagem do uso dos líquidos iônicos para produção de supercapacitores se dá pelo fato de a grande maioria ser extremamente higroscópicos, apesar de existirem também LIs com comportamento hidrofóbico, a grande maioria, principalmente aqueles a base de cátion imidazólio, são higroscópicos e adsorvem água em ambientes úmidos. Como a água pode reduzir a janela de potencial de trabalho em capacitores, não se pode negligenciar o efeito da umidade e a manipulação dos LIs deve ser feita em atmosfera controlada.

Tabela 2. Propriedades térmicas e elétricas da série de líquidos iônicos do tipo 1-Alilimidazólio (adaptado de MacFarlane et al., 2007).

		T_g / $^{\circ}\text{C}$	T_m / $^{\circ}\text{C}$	$\sigma_i^{\text{a)}}$ / mS cm^{-1}	$\eta^{\text{a)}}$ / cP
R	X^-				
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Cl^-	-68.3	21.5	0.58	1198
CH_3-	Br^-	-65.5	53.1	1.55	852
CH_3CH_2-	Br^-	-69.0	—	1.05	723
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Br^-	-67.0	29.5	0.48	1665
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Br^-	-67.9	—	0.74	827
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	I^-	-72.1	—	1.21	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	TFSI^-	-91.6	—	2.48	31

a) 25 $^{\circ}\text{C}$.

II.5. ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS

Vários trabalhos demonstram o potencial da aplicação de líquido iônico em dispositivos de armazenamento de energia (CHIA *et al.*, 2015; PANDEY e HASHMI, 2013). Porém, o grande desafio de incorporar líquidos iônicos em matrizes solidas é evitar a perda das propriedades únicas dos líquidos iônicos e também possibilitar a redução do tamanho dos dispositivos (PANDEY e HASHMI, 2013).

Polímeros termoplásticos reforçados com argilas minerais vêm sendo estudados com o objetivo de produzir supercapacitores que suportem altas temperaturas. No trabalho de Borges e colaboradores (2013), um compósito à base de poliuretano e argila foi utilizado em conjunto com líquidos iônicos para a

produção de um supercapacitor. A Figura 16 (c) mostra o esquema da montagem do supercapacitor obtido.

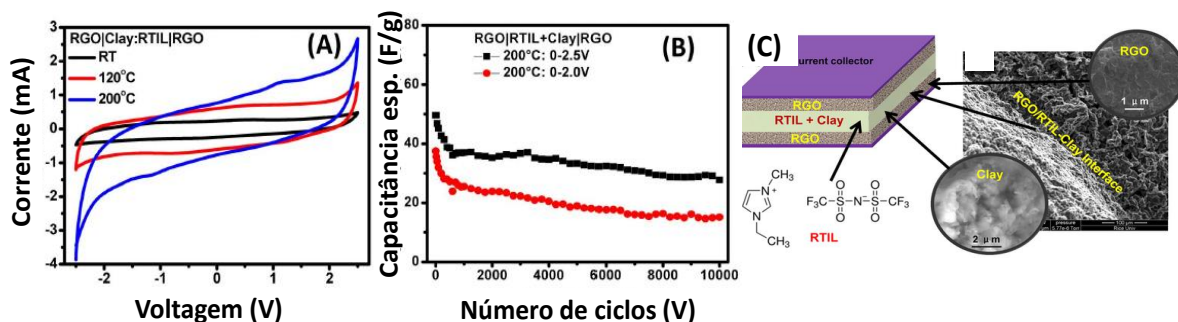


Figura 16. (a) Voltametria cíclica dos supercapacitores a 60 mV.s² em uma janela de potencial de 5 V medido em diferentes temperaturas, (b) ciclos de carga e descarga e (c) representação esquemática de supercapacitor com eletrólito polimérico à base de líquidos iônicos e eletrodos com grafeno oxidado reduzido, RGO (adaptado de BORGES et al., 2013)

Os resultados mostram que mesmo em temperaturas elevadas os capacitores mantêm sua estabilidade eletroquímica sem perda da janela de potencial (Figura 16a) e também a sua capacitância específica estável durante os ciclos de carga e descarga (Figura 16b).

Apesar de haver um grande número de trabalhos publicados a respeito dos eletrólitos poliméricos termoplásticos e compósitos, ainda é muito pouco reportado o uso de matrizes termorrígidas para a produção de supercapacitores. Estes

materiais apresentam interessantes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, porém o grande desafio no uso destas resinas está relacionado à síntese de matrizes que garantam boa mobilidade iônica, sem perder suas resistências térmica e mecânica.

II.6. CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS E SUPERCAPACITORES

Geralmente, os materiais candidatos à construção de eletrólitos poliméricos passam por uma série de testes, como análises térmicas e elétricas, para uma avaliação de desempenho que comprove a potencial utilização destes como eletrólitos.

No trabalho de Pandey e colaboradores (2013), foram obtidos termogramas em atmosfera de ar sintético do copolímero poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVdF-HFP) assim como da sua mistura com o líquido iônico 1-etil-3-metilimidazólio tris(pentafluoroetil) trifluorofosfato, EMIm-FAP. A membrana de PVdF-HFP não mostra quase nenhuma perda de massa até a temperatura de ~ 420 °C. Na mistura que forma o eletrólito contendo o líquido iônico EMIm-FAP, a estabilidade térmica se reduz e a temperatura de início da degradação do eletrólito acontece em ~ 325 °C. Contudo, os autores concluem que

esta faixa de temperatura de estabilidade térmica ainda é grande o suficiente para aplicação como eletrólito para produção de supercapacitores eletroquímicos.

Liew (2015) mostrou, através de estudos de DSC do PVA puro e também de PVA com líquidos iônicos, Figura 17, que a temperatura de transição vítrea (T_g) diminui com adição de líquido iônico. Então, pode-se concluir que houve uma plastificação do material contendo líquido iônico, o que induz maior mobilidade segmentar. A diminuição da T_g foi atribuída à adição de líquido iônico o que também permite uma maior mobilidade destes no meio.

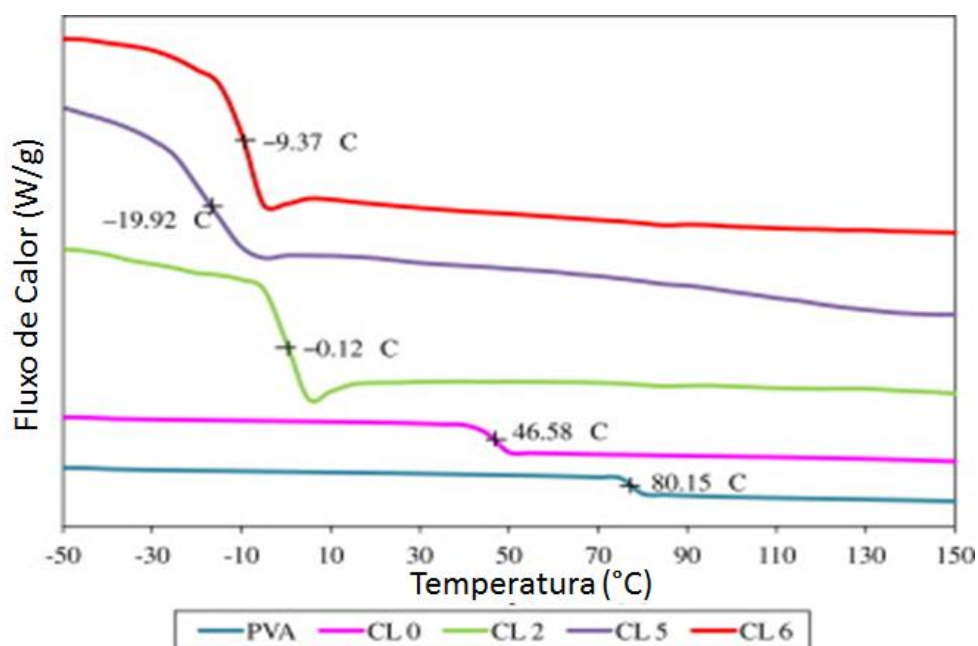


Figura 17. Curvas de DSC do PVA puro, e Eletrólitos nomeados CL 0 a CL de -50 °C até 150 °C. Adaptado de LIEW et al., 2015.

Para o estudo das interações entre matrizes poliméricas, cargas e líquidos iônicos, algumas técnicas espectroscópicas podem ser utilizadas. Dentre elas está a espectroscopia Raman. Nesta técnica fótons incidentes interagem com o material modificando os modos vibracionais dos materiais presentes. O espalhamento da radiação eletromagnética consiste na mudança de direção dos fótons que a compõem. Caso o fóton incidente e o espalhado tenham a mesma energia, o espalhamento é elástico; caso haja diferença entre essas energias, o espalhamento é inelástico. O efeito Raman é justamente a ocorrência de um espalhamento inelástico devido à interação da radiação com os modos de vibração do corpo sobre o qual ela incide (RODRIGUES, 2011; RODRIGUES, 2010; SALA, 1995). Geralmente esta técnica é utilizada para o estudo de nano cargas e da dispersão das mesmas na matriz polimérica. Além disso, os líquidos iônicos também apresentam mudanças nos modos vibracionais devido sua interação com a matriz (SIVARAMANA, et al. 2013; SELLAM et al., 2014).

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho também pode ser aplicada na caracterização dos materiais tanto do eletrodo quanto do eletrólito. A região do espectro no infravermelho compreende a faixa entre os números de onda de 12800 a 10 cm^{-1} ou comprimentos de onda entre 0,78 a 1000 μm (SKOOG, LEARY, 1992). Para facilitar e tornar prático a instrumentação e a análise espectroscópica nesta região ela é dividida em infravermelho próximo, médio e

distante. A maioria dos instrumentos analíticos utiliza a faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} . Esta região é muito importante, principalmente na identificação de compostos orgânicos.

Outra técnica espectroscópica aplicada ao estudo dos eletrólitos poliméricos é a difração de raios-X (XRD). Nesta técnica, pode-se observar a influência dos líquidos iônicos à cristalinidade da matriz. Geralmente ao se adicionar líquidos em uma matriz polimérica ocorre um aumento do halo amorfo nos espectros obtidos devido a sua interação com a matriz que dificulta a formação dos cristais. Isto acontece principalmente quando o líquido iônico utilizado se dissolve na matriz (SELLAM et al., 2014).

Além da caracterização térmica, mecânica e estrutural, os eletrólitos passam por testes elétricos, principalmente por voltametria cíclica. A janela de potencial investigada para os LIs puros deve ser também analisada para os eletrólitos, já que a mudança de ambiente químico pode provocar alterações na faixa de potencial de trabalho. Pandey e Hashmi, 2013 utilizaram a voltametria cíclica para determinar a janela de potencial de dois eletrólitos à base de LI 1-etil-3-metilimidazóliotris(pentafluoroetil) trifluorofosfato, (EMImFAP) com poli(fluoreto de vinilideno -co- hexafluoropropileno). Foi observado que não ocorrem reações de oxirredução na faixa de potencial entre -2 e 2 V. Além disso,

foi investigado o efeito da adição de um sal de lítio (LiPF_6) e foi observado que o sal de lítio aumentou a faixa de potencial de trabalho do eletrólito para -2.2 a 2.3 V.

O Eletrólito por si só já apresenta natureza capacitiva quando se encontra sob a influência de um campo elétrico. Porém, para se tornar um supercapacitor uma célula deve ser montada unindo o eletrólito ao eletrodo. A interface entre estes dois componentes deve possuir o melhor contato possível. Isso se faz necessário porque para um aumento significativo da capacitância da célula, as espécies iônicas devem ser adsorvidas pelo eletrodo durante o processo de carga do supercapacitor. Além disso, as espécies iônicas devem conseguir ser facilmente liberadas para a matriz do eletrólito no processo de descarga. A Figura 18 (b) mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura dos eletrodos e de sua interface com o eletrólito.

A voltametria cíclica também é importante para verificar o aumento da capacitância do supercapacitor em relação ao eletrólito sem um eletrodo de alta área superficial. Geralmente os valores de capacitância aumentam em no mínimo 10 vezes (BORGES *et al.* 2013).

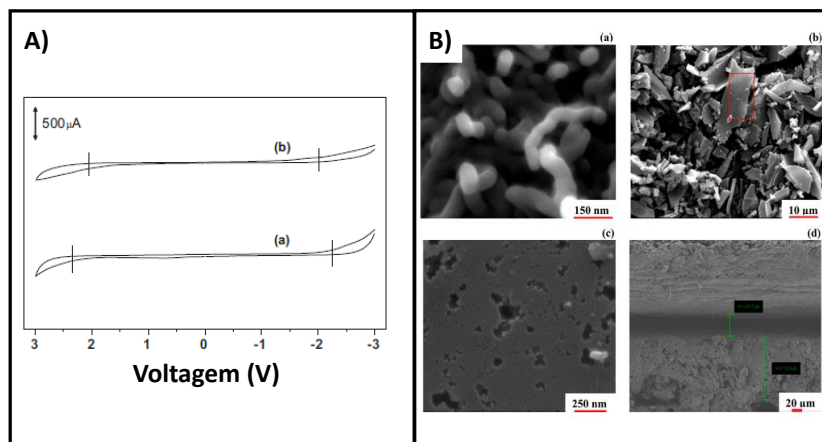


Figura 18. A) Curvas de voltametria cíclica de eletrólitos poliméricos. B) Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do (a) e (b) carvão ativado (c) nanotubos de carbono e (d) interface eletrólito/eletrodo (adaptado de PANDAY *et al.*, 2013)

Outra técnica de caracterização dos supercapacitores é a espectroscopia de impedância. Nesta técnica é possível verificar o comportamento dos materiais em relação a um circuito equivalente quando são avaliados sob potencial zero e uma grande faixa de frequências (geralmente entre 100 mHz a 1 MHz).

Os resultados obtidos são expressos pelo diagrama de Nyquist (Figura 19) e, quando a célula avaliada se comporta como um capacitor, as curvas geralmente apresentam-se na forma de um ou mais semicírculos na região de altas frequências, seguidos de regiões lineares, em média e baixa frequências, com inclinações próximas a 45° ou 90°. No trabalho de Jung (2015) foi utilizado a técnica de

espectroscopia de impedância e o diagrama de Nyquist foi obtido (Figura 19). Através do diagrama os autores atribuíram à sua célula um circuito equivalente que consiste de um elemento resistivo e de um elemento capacitivo em paralelo conectados em serie com um elemento de Warburg. A Figura 19 mostra um esquema de um circuito semelhante ao descrito pelos autores neste trabalho.

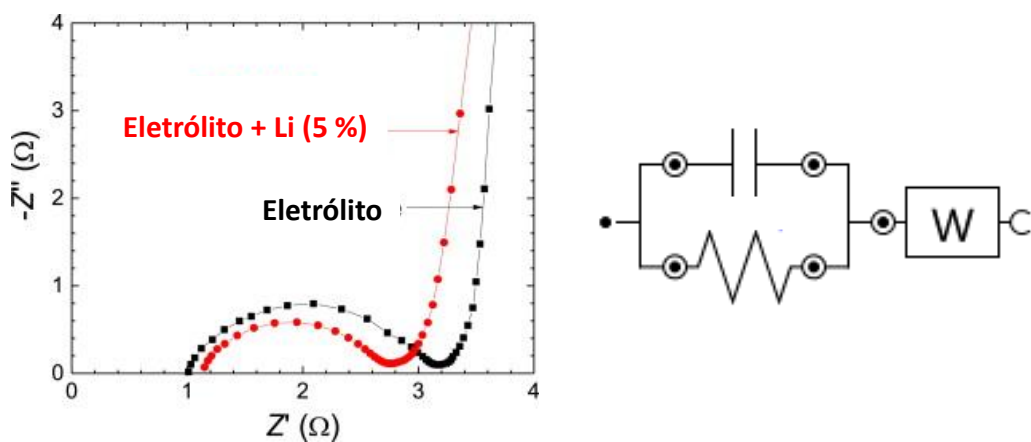


Figura 19. Diagramas de Nyquist de supercapacitores com eletrodo de carvão ativado (JUNQ *et al.*, 2015) e um diagrama de um circuito equivalente

Cada componente do circuito equivalente representa um fenômeno que ocorre no supercapacitor durante a varredura de frequência. O elemento capacitivo em paralelo ao elemento resistivo, segundo os autores, está relacionado ao fenômeno de separação de cargas, enquanto que o elemento de Warburg está relacionado a difusão dos íons no eletrodo (JUNQ *et al.*, 2015).

A avaliação dos parâmetros elétricos em função da temperatura é uma abordagem interessante. O perfil das curvas de voltametria cíclica assim como os valores de capacitância variam com a temperatura. A medida que a temperatura aumenta, as reações de oxirredução são favorecidas e a janela de potencial do supercapacitor pode ser reduzida. Além disso, a capacitância em função do número de ciclos de carga e descarga é reduzida com o aumento da temperatura, como mostra a Figura 20, onde o capacitor foi carregado e descarregado dez mil vezes e a capacitância foi medida em cada ciclo de carga e descarga. Apesar da queda na capacitância ainda se observa uma boa estabilidade, ou seja, após atingir a condição de equilíbrio, a capacitância permanece praticamente constante ao longo dos ciclos (XIAO *et al.*, 2015).

A variação da temperatura pode ainda influenciar nas densidades de potência e de energia dos capacitores eletroquímicos. A densidade de energia que pode ser calculada através do estudo dos ciclos galvanostáticos de carga e descarga e que relacionam os valores de capacitância obtidos e a voltagem nominal; já a densidade de potência pode ser obtida pela quantidade de carga fornecida pelo tempo, que é igual a razão entre o quadrado da voltagem nominal e a resistência no capacitor. A Figura 21 mostra curvas de densidade de potência em função da densidade de energia para supercapacitores em diferentes temperaturas. Os resultados mostram um aumento destas densidades com a temperatura, o que está

relacionado com o aumento da condutividade iônica no sistema (BORGES *et al.*, 2013).

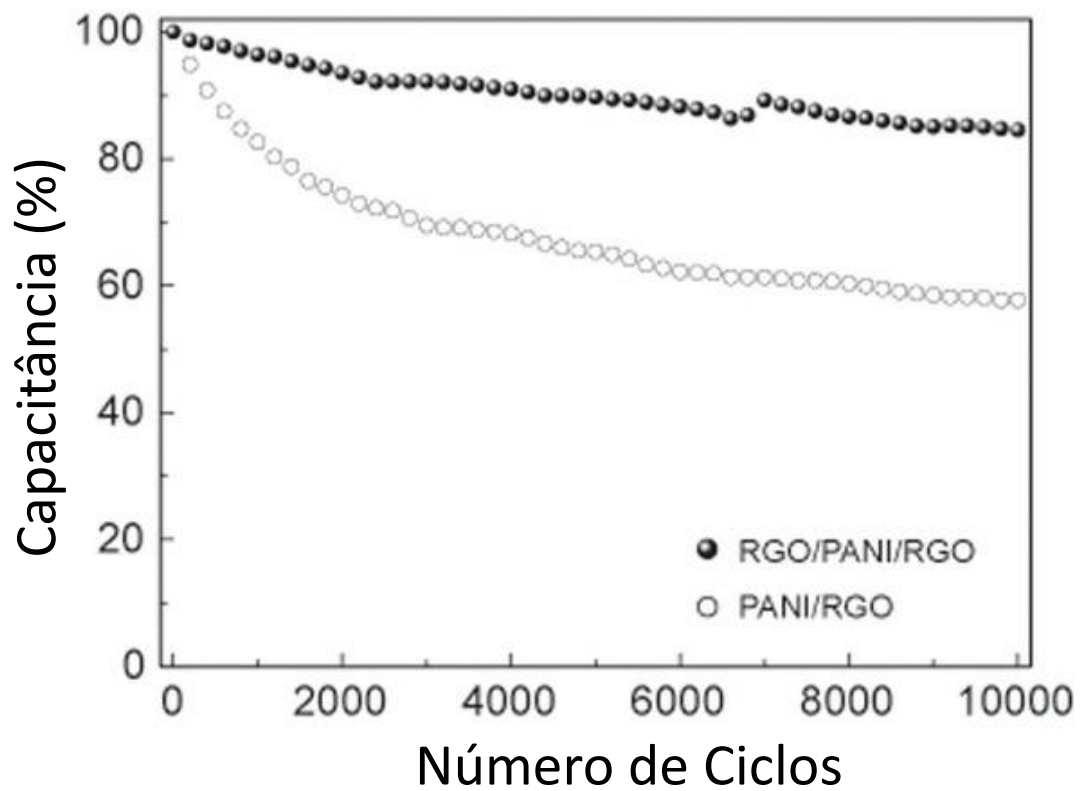


Figura 20. Ciclos de carga e descarga de supercapacitores com eletrodos contendo grafeno reduzido e PANI (adaptado de Xiao *et al.*, 2015)

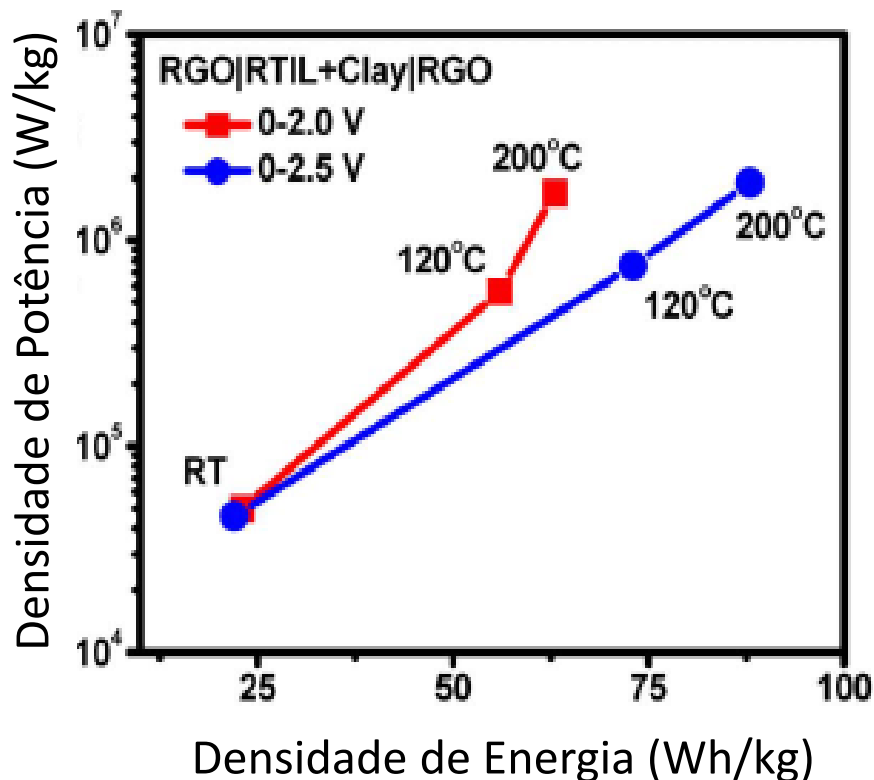


Figura 21. Curvas de densidade de potência versus densidade de energia de supercapacitores em diferentes temperaturas (adaptado de BORGES *et al.*, 2013)

As características elétricas investigadas até o momento mostram o comportamento destes dispositivos em relação à capacidade de armazenar carga. Porém, é preciso estudar também a capacidade destes dispositivos em manter a energia armazenada por longos períodos. Um teste simples para se obter esta informação é chamado de *Self-discharge*. Neste teste o capacitor é carregado com uma voltagem e corrente definidos previamente e em seguida é desconectado do

circuito. Em seguida são realizadas medidas, em intervalos regulares de tempo, da diferença de potencial entre os eletrodos. A Figura 22 mostra as curvas de potencial por tempo (WU *et al.*, 2012).

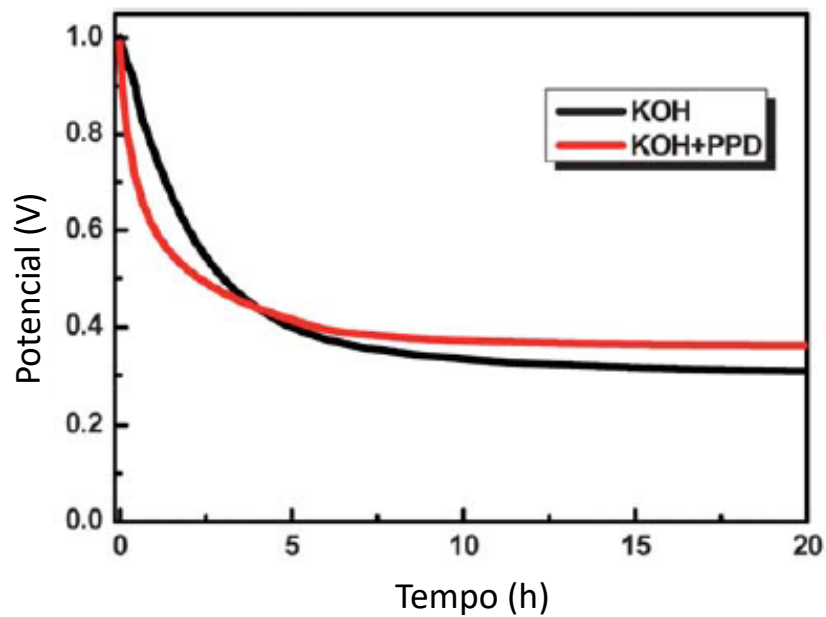


Figura 22. Curvas de *self-discharge* de capacitores eletroquímicos (adaptado de WU *et al.*, 2012)

Observamos que ocorre uma queda brusca nos tempos iniciais e depois de certo período de tempo o potencial é mantido praticamente constante. Os supercapacitores podem manter a carga armazenada por várias horas dependendo do sistema empregado. No trabalho de (WU *et al.*, 2012), um supercapacitor com eletrólito aquoso contendo KOH e eletrodos de carvão ativado foi comparado com

outro supercapacitor do mesmo tipo, porém com a adição de p-fenilenodiamina (PPD). Os resultados mostram uma pequena melhoria na retenção de energia com o tempo após a adição do PPD, Figura 22. Segundo os autores o PPD pode sofrer reações de oxirredução reversíveis que melhoram a capacitância total do dispositivo. As áreas dos picos das reações de oxirredução que contribuem para a capacitância total recebem o nome de pseudocapacitância, que somada a capacitância do dispositivo, contribuem para maior retenção do potencial.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. MATERIAIS

Metilimidazol 99 %, 1 – Bromodecano 98 %, Acetonitrila 99.8 % e Acetate de Etila 99.8 % foram adquiridos da Sigma Aldrich. Pré – polímero à base de Bisfenol A Diglicidil Éter (DGEBA) (EPON 828 massa equivalente epóxi = 188-198 g.mol⁻¹; viscosidade = 11-15 Pa.s at 25 °C) foi comprado da Shell Chemicals do Brasil. Poli(propilenoglicol) bis(2-aminopropil éter) com massa molar de 230 e 2000 g.mol⁻¹ e massa equivalente de amina em 60 e 514, respectivamente (denominadas de D-230 e D-2000) foram adquiridas da Sigma-Aldrich. Os materiais para produção de GO e RGO como ácido clorídrico 37%, ácido sulfúrico 98%, ácido fosfórico 85%, permanganato de potássio 99%, peróxido de hidrogênio 30%, éter etílico anidro 99,9% e hidrazina monohidratada 99%, líquidos iônicos

Tetrafluorborato de 1-Butil-3-Metilimidazólio 98% da Sigma-Aldrich e Bistriflamida de trihexil(tetradecil)fosfônio (CYPHOS IL 109) da Cytec's CYPHOS® IL.

III.2. SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO BROMETO DE 1-DECIL-3-METILIMIDAZÓLIO

A síntese foi realizada de acordo com a metodologia descrita na literatura (Zhang, et al., 2016) com adaptações. Inicialmente 0,1 mol de metilimidazol e 0,15 mol de 1-bromodecano foram misturados em um balão de três vias. A mistura foi mantida sob refluxo e aquecida em banho a 75 °C, sob agitação magnética e fluxo de nitrogênio por 48 horas. Em seguida 20 mL de acetonitrila seca foi injetada no sistema para diminuir a viscosidade da mistura. Depois foi realizada a etapa de lavagem onde a solução de líquido iônico foi lentamente vertida em acetato de etila (1,5L) sob banho de gelo. A mistura permaneceu em repouso por 48 horas em um funil de separação para a completa separação das fases. A fase contendo acetonitrila e o líquido iônico foi então removida. Esta fase, de coloração marrom, permaneceu sob agitação magnética e aquecimento (80 °C) para redução do volume. O líquido viscoso restante, foi solubilizado em acetonitrila e a etapa de lavagem foi repetida mais uma vez. Finalmente, o líquido iônico foi seco a temperatura ambiente sob vácuo por 24 horas para obter o [DMIM]Br seco. A

Figura 23 mostra um esquema simplificado da síntese e a estrutura do líquido iônico obtido.

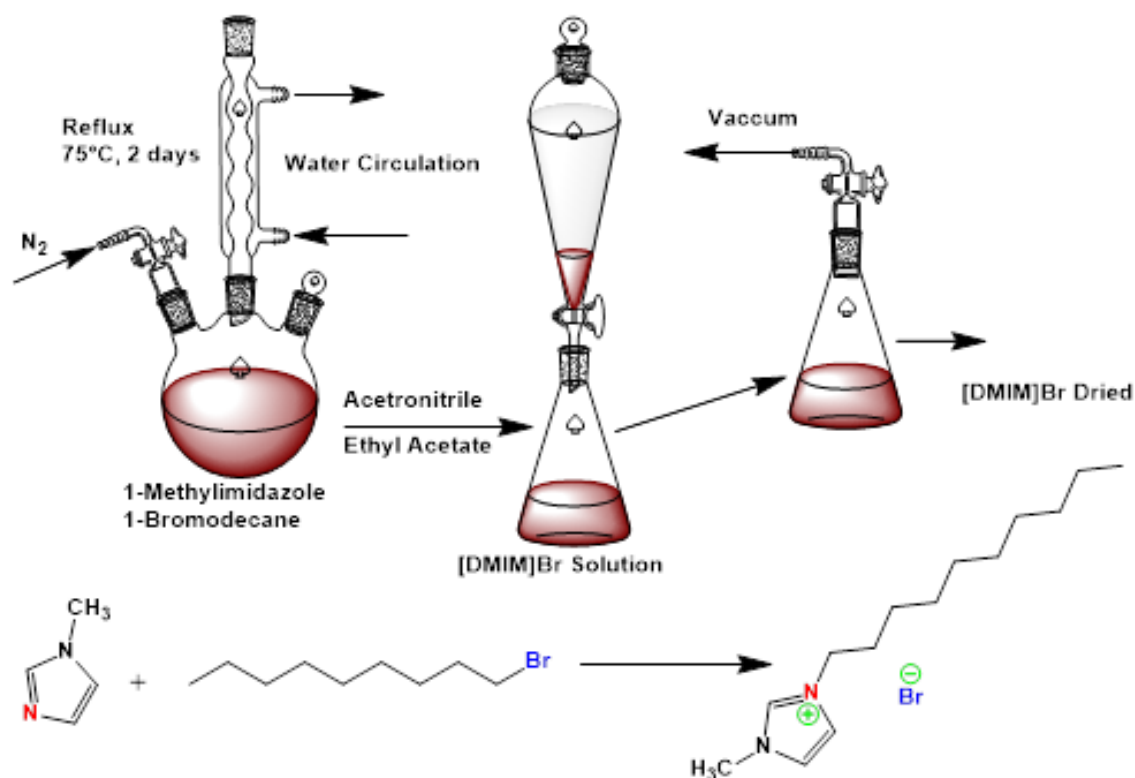


Figura 23. Esquema da síntese do Brometo de 1-Decil-3-Metilimidazólio e sua estrutura. Síntese realizada em sistema de refluxo e posteriormente foi lavado e seco a vácuo.

III.3. PRODUÇÃO DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS

Os eletrólitos poliméricos foram desenvolvidos através da mistura da resina epoxídica DGEBA com uma mistura de agentes de cura, aminas alifáticas, de diferentes massas molares. A aminas utilizadas, conhecidas comercialmente

como Jeffamines, possuíam massas molares de 230 g/mol e 2000 g/mol, JD230 e JD2000 respectivamente. A esta mistura o líquido iônico [DMIM]Br foi adicionado e posteriormente o eletrólito foi curado em estufa, como descrito no procedimento. A Tabela 3 mostra as concentrações utilizadas para cada um dos eletrólitos produzidos

Tabela 3. Formulações utilizadas no preparo dos eletrólitos.

Eletrólitos	massa (g)			
	DGEBA	JD230	JD2000	[DMIM]Br
E0	0.50	0.10	0.16	0
E1	0.50	0.10	0.16	0.25
E2	0.50	0.10	0.16	0.50
E3	0.50	0.10	0.16	0.75

A quantidade necessária de JD230 para promover a cura dos eletrólitos foi baseada nos valores de AHEW (Amine hydrogen equivalent wt.) informado pelo fabricante. Os valores calculados para a cura estequiométrica com JD230 foi de 0.16 g desta amina para 0.5 g de resina epoxídica DGEBA. Para o desenvolvimento dos eletrólitos, uma quantidade menor de JD230 foi utilizado, como pode ser observado na Tabela 3. Para atingir a quantidade de amina necessária para a cura da resina, foi adicionado a mistura uma quantidade de JD2000 garantindo a quantidade de aminas necessários para a reação de cura baseada na estequiometria da reação de acordo com os EEW (Epoxy Equivalent Weight) da resina e AHEW dos agentes de cura.

A mistura foi realizada utilizando-se um misturador *speedmixer* na seguinte sequência: inicialmente a resina DGEBA foi adicionada juntamente com o líquido iônico e a mistura foi aquecida a 50 °C. Na sequência esta mistura foi agitada no *speedmixer* por 5 minutos a 3500 rpm. As aminas, nas quantidades descritas na Tabela 3, em seguida foram adicionados e mais uma vez foram processados no *speedmixer* nas mesmas condições. A mistura final foi então vertida em moldes com 8 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. A mistura permaneceu em repouso por 24 horas e em seguida foi curada em estufa a 120 °C por mais 24 horas. Uma etapa de pós cura foi realizada a 150°C por 3 horas. Os eletrólitos foram produzidos com diferentes concentrações de LI e foram armazenados sob vácuo até o momento dos testes.

III.4. SÍNTESE DE GRAFENOS VIA OXIDAÇÃO DO GRAFITE

O processo de oxidação do grafite foi conduzido conforme descrito por Marcano e colaboradores (2010). Nesse procedimento o grafite, ácido fosfórico, ácido sulfúrico e permanganato de potássio, nas proporções descritas, foram misturados e mantidos a 45°C sob agitação por 24 horas para oxidar o grafite. Em seguida o material foi neutralizado e lavado, em um sistema de filtração, com água e etanol, alternadamente, até que o pH do filtrado estivesse próximo de 7. O grafite

oxidado foi então disperso em água e uma rápida etapa de esfoliação com o auxílio de um banho de ultrassom para obtenção do grafeno oxidado com poucas camadas, o qual foi filtrado e seco em estufa a vácuo.

Em seguida o GO (1g) foi novamente disperso em 400 mL de água deionizada e esfoliado por meia hora no banho de ultrassom. Hidrazina (0,35 mL) foi adicionada a mistura e a temperatura foi ajustada para 80 °C sob agitação constante (HERNÁNDEZ, et al. 2011). O sistema permaneceu nestas condições por 24 horas. Em seguida o RGO foi filtrado e lavado com água destilada para remover o excesso de hidrazina e depois seco em estufa a vácuo para posteriormente ser estocado na forma de um fino pó.

Os GOs e RGOs produzidos foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia Raman, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM).

III.5. CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS

Como demonstrado na revisão bibliográfica realizada neste trabalho, os materiais de carbono são amplamente utilizados como eletrodos. Isso ocorre, devido as suas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas, além de apresentar

grande área superficial. Estas características ajudam na obtenção de capacitores que apresentam grandes densidades de potência e energia.

Coletores de corrente metálicos foram revestidos com materiais de carbono. Inicialmente uma dispersão contendo 10 mg de RGO em THF foi preparada e esfoliada por 1 hora em banho de ultrassom. Utilizando um kit aerógrafo spray, Figura 24 (c), conectado ao ar comprimido e em seu reservatório cheio da dispersão de RGO em THF (10 mg/mL), uma fina camada de RGO foi pulverizada sobre os coletores de corrente, que estavam aquecidos a 100 °C. Depois de revestidos, os eletrodos foram unidos aos eletrólitos previamente estudados para formar um capacitor eletroquímico e toda caracterização eletroquímica foi conduzida. A Figura 24 mostra a fotografia de um coletor de corrente de ouro e um coletor semelhante recoberto com nanotubos de carbono.

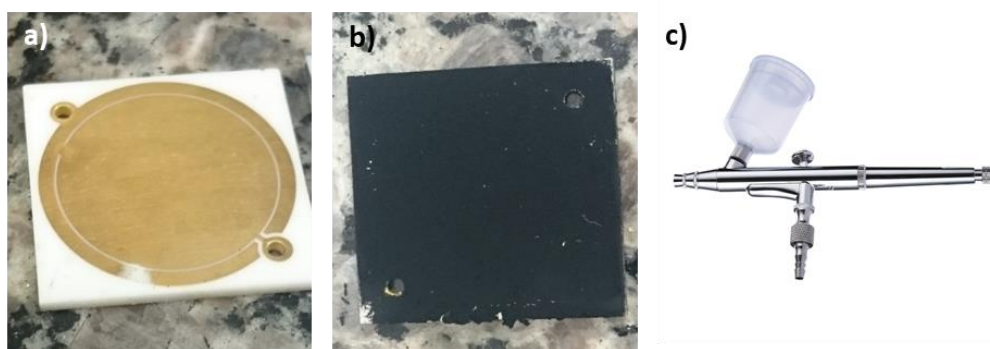


Figura 24. Coletor de corrente de ouro (a) e coletor recoberto com um filme de grafenos reduzidos com hidrazina (b) e kit aerógrafo spray (c).

III.6. CARACTERIZAÇÕES

O líquido iônico foi caracterizado por análise termogravimétrica (TGA) em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10 °C/minuto na faixa de temperatura de ambiente (24 °C) até 800 °C utilizando TGA-Q800 TA instruments. Da mesma forma os eletrólitos também foram avaliados e sua estabilidade térmica foi estudada. A análise diferencial exploratória (DSC) foi realizada na faixa de temperatura de -50°C até 100°C a 5 °C/minuto, em panelinha de alumínio no equipamento Netzsch DSC 204 F1 com refrigeração por nitrogênio líquido, para avaliar o líquido iônico produzido e o efeito de sua adição à matriz epoxídica. Além disso, foi realizada a ressonância magnética nuclear (RMN) H1 do LI em Clorofórmio deuterado CDCl₃ no equipamento Espectrômetro de ressonância magnética nuclear – Mercury 300 MHz.

Espectroscopia de impedância foi realizada no Autolab PGSTAT302N com Electrochemical impedance spectroscopy module FRA32M, com eletrodo de trabalho de carbono e eletrodo de referência de prata. Para medidas em várias temperaturas foi utilizado um forno tipo estufa. O líquido iônico foi avaliado nas temperaturas ambiente (27), 40, 50, 60, 80, 100, 120, 150 e 170 °C, na faixa de frequência de 100 mHz até 0.5 MHz com amplitude de 0.01 V e potencial 0 Volt.

Os eletrólitos e supercapacitores também foram avaliados nas mesmas condições, porém, com um eletrodo de trabalho de aço inoxidável.

A análise de voltametria cíclica também foi realizada no mesmo equipamento e com o mesmo eletrodo de carbono, que foi construído com bastões de grafite de diferentes diâmetros (2,0 mm e 0,6 mm) e pseudo-eletrodo de prata para as análises de impedância e nas mesmas temperaturas, sendo que na temperatura ambiente foram realizadas medidas em diferentes janelas de potencial (-0.1 a 0.1, -0.25 a 0.25, -0.5 a 0.5, -0.75 a 0.75 e -1.0 a 1.0 Voltz) com velocidade de varredura de 10 mV por minuto, nas demais temperaturas a análise foi realizada apenas na janela de potencial entre -0.75 V até 0.75 V nas mesmas condições de velocidade de varredura. Os eletrólitos e os supercapacitores também foram avaliados desta mesma maneira, porém com eletrodo de aço inoxidável. O estudo de carga e descarga galvanostáticos do capacitor desenvolvido foram realizadas no Autolab PGSTAT302N com Electrochemical impedance spectroscopy module FRA32M e aplicou-se uma densidade de corrente de 1 A.cm^{-2} , a voltagem ficou limitada entre 0 e 0,75 V. Estes testes foram realizados entre as temperaturas de 27-170 °C.

Os grafenos foram investigados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, onde se utilizou o equipamento Nicolet 6700 FT-IR

Spectrometer da Thermo Scientific, com acessório ATR. As amostras foram secas em estufa a vácuo por 6 horas a 35°C antes da análise. A leitura foi realizada na faixa de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} para a identificação qualitativa dos principais grupos presentes na estrutura dos grafenos.

Amostras dos grafenos GO e RGO foram secas em estufa a vácuo por 6 horas e analisadas em Micro-Raman com um espectrômetro – XY DILOR, equipado com um dispositivo refrigeração em nitrogênio líquido (CCD). Linha 514.5 nm de um laser de Ar–Kr foi usado como a fonte de excitação. A densidade de potência do laser foi mantida abaixo de 105 W/cm^2 para evitar efeitos de aquecimento. Para melhorar a relação do sinal e ruído, os espectros representam uma média de 10 aquisições em dois minutos. Ajustes de linha de base, análise de componentes de banda foram realizadas utilizando o software PEAKFIT versão 4.0. Estas amostras de grafeno também foram analisadas por XPS na faixa de energia correspondente a ligações C1s e O1s no equipamento PHI Quantera II XPS Scanning Physical Electronics, Inc. Foi utilizado o programa PeakFit versão 4.0.6.0 para os ajustes dos espectros.

Micrografias das amostras de grafenos foram obtidas com Microscópio Eletrônico de Varredura FEG-Quanta 200 FEI com Detector de elétrons secundários, sob alto vácuo. As amostras não foram recobertas para a obtenção das

imagens. Micrografias também foram obtidas no equipamento Tecnai G2-20-SuperTwin FEI - 200 kV (tensão variável até 200 kV) e também foi utilizando um Microscópio de Força Atômica, imagens e curvas de perfil das folhas de grafeno foram obtidos.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1. LÍQUIDO IÔNICO

Inicialmente foram testados líquidos iônicos comerciais Tetrafluoroborato de 1-Butil-3-Metilimidazólio [BMIM]BF₄ e Bistriflamida de trihexil(tetradecil)fosfônio (CYPHOS IL109).

A estabilidade térmica dos líquidos iônicos foi medida por análise termogravimétrica, cujos termogramas são ilustrados na Figura 25. O início da degradação da temperatura para os líquidos iônicos IL109, [BMIM]BF₄ e [DMIM]Br corresponde a ~230, ~315, e ~200 °C, respectivamente. Apesar da diferença de estabilidade térmica, todos os LIs são termicamente estáveis pelo menos até cerca de 180 °C, o que é muito útil para aplicações de eletrólitos a uma temperatura superior à temperatura ambiente.

As condutividades iônicas dos diferentes líquidos iônicos foram determinadas pela técnica de impedância eletroquímica, cujos diagramas de Nyquist são mostrados na Figura 26. Os valores de condutividade foram calculados

sendo seus valores $5,0 \times 10^{-1}$, $4,0 \times 10^{-1}$ e $3,0 \text{ S.cm}^{-1}$ para IL109, [DMIM]Br e [BMIM]BF₄, respectivamente. O líquido iônico [BMIM]BF₄ apresentou a maior condutividade, provavelmente devido ao menor tamanho do cátion, o que contribui para o aumento da mobilidade iônica e uma maior condutividade.

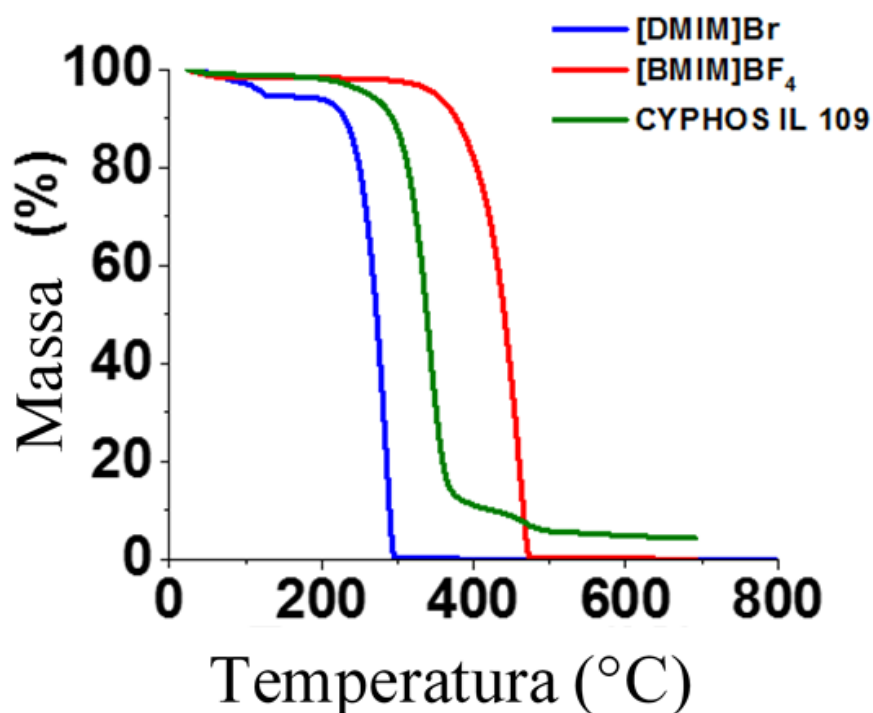


Figura 25. Termogramas da degradação dos líquidos iônicos CYPHOS IL 109, [BMIM]BF₄ e [DMIM]Br na faixa de temperatura de 25 a 800 °C em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

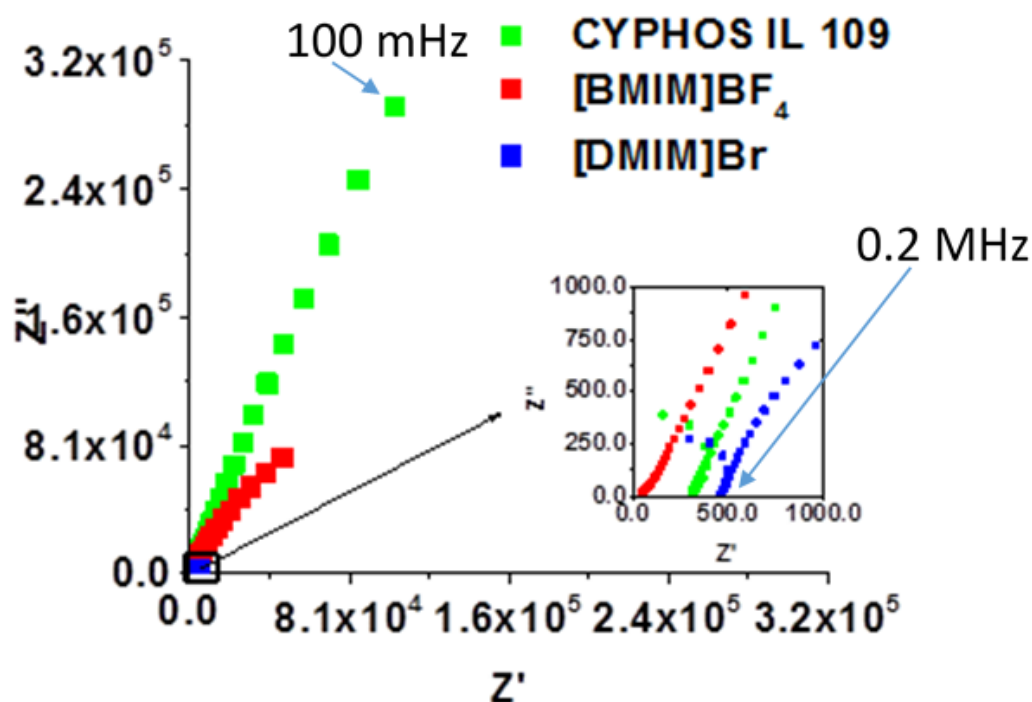


Figura 26. Diagramas de Nyquist entre a faixa de frequências de 0,5 MHz e 100 mHz obtidos para os líquidos iônicos a temperatura ambiente.

A voltametria cíclica de cada LI foi obtida para investigar a eletroatividade dos líquidos iônicos. A Figura 27 ilustra os voltamogramas obtidos na faixa de -0,75 a 0,75 V. O LI [BMIM]BF₄ apresenta picos atribuídos para reações de oxidação-redução em suas curvas de voltametria cíclica e uma janela de potencial em torno de 0,65 V, indicando menor eficiência como eletrólito, quando comparado com os outros LIs. O LI CYPHOS IL109 apresenta um melhor resultado em termos de janela potencial (cerca de 0,85 V), quando comparado com

o [BMIM]BF₄. No entanto, o [DMIM]Br apresenta os melhores resultados em termos de janela potencial, cerca de 1,5 V, como mostrado na Figura 27.

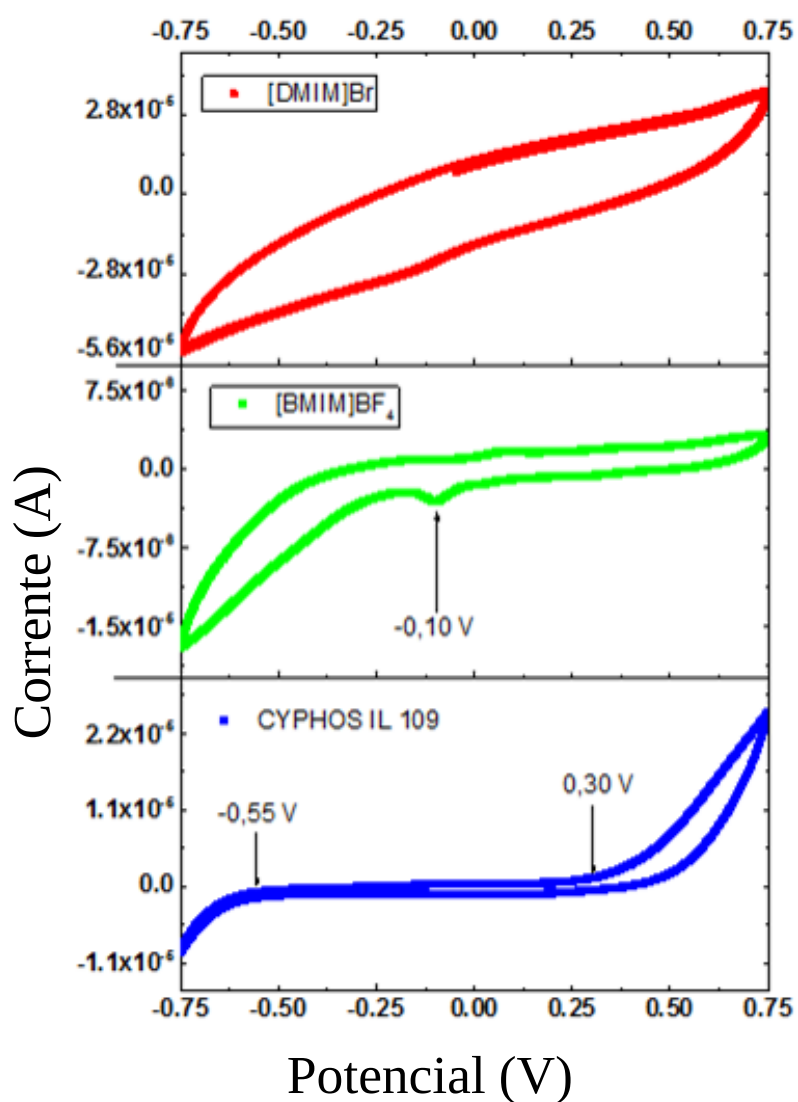


Figura 27. Voltamogramas obtidos na janela de potencial de 1,5 V com taxa de varredura de 100mV/s a temperatura ambiente dos líquidos iônicos em estudo.

Apesar da menor estabilidade térmica e menor condutividade iônica, o melhor resultado eletroquímico em relação a janela de potencial é um parâmetro importante para a aplicação em eletrólitos poliméricos e justifica a escolha deste LI para estudos adicionais em maiores temperaturas e para ser usado como eletrólito no sistema epóxi-jeffamine. Além disso, [DMIM]Br apresenta boa compatibilidade com a resina epóxi. Nenhuma exsudação deste LI foi observada após a cura do epóxi contendo o LI, mesmo com grande quantidade de LI. No caso do LI IL109, o polímero curado contendo até 20% de LI apresentou uma separação de fase após o processo de cura e exsudação. Assim, o [DMIM]Br foi escolhido para produzir os eletrólitos.

IV.1.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

O espectro obtido por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) está representado na Figura 28, as principais bandas e seus respectivos números de onda estão em destaque.

As bandas relativas aos números de onda em 2973 e 2870 cm^{-1} são relativos a grupos metilas e suas vibrações assimétrica e simétrica de estiramento (C – H). A banda na faixa de 3330-3450 cm^{-1} é devido a amina quaternária. Bandas nos números de onda 1635 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} são referentes a presença de grupos C = N. A banda relativa a vibrações de estiramento C-N aparece no número de

onda 840 cm^{-1} . O espectro de FTIR auxiliou na identificação dos principais grupos presentes na molécula de líquido iônico brometo de 1-decil-3-metilimidazolium (SILVERSTEIN et al., 2006).

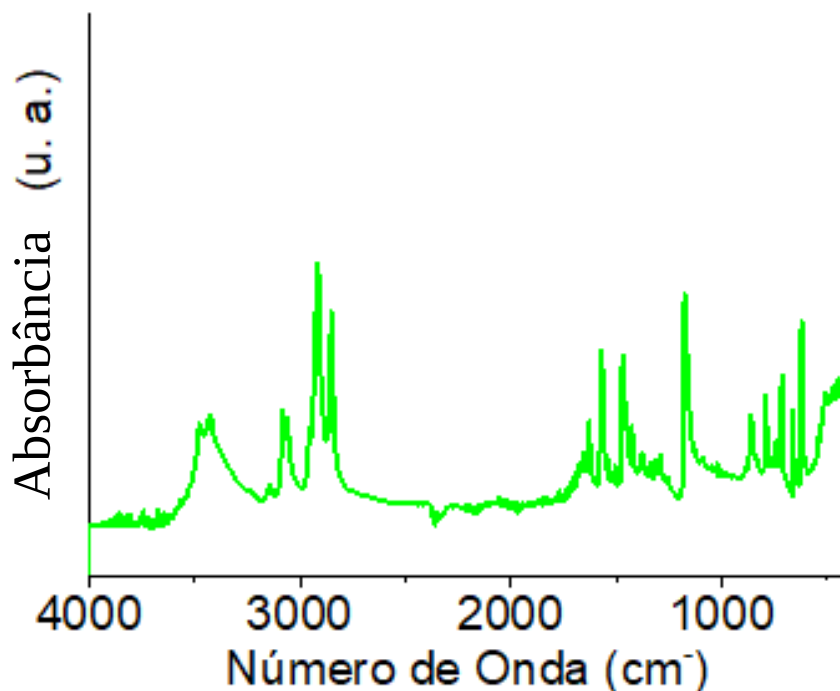


Figura 28. Espectro de FTIR-ATR do líquido iônico 1-Decil-3-metilimidazólio obtido na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} .

IV.1.2. Ressonância Magnética Nuclear RMN

O espectro de RMN ^1H , Figura 29, mostra que o líquido iônico [DMIM]Br foi obtido com sucesso pelo procedimento descrito neste trabalho. O cátion 1 – Decil – 3 – Metilimidazolium foi caracterizado em diversos trabalhos na literatura (Zhang, et al., 2016). Os sinais apresentados no espectro do [DMIM] $^+$ (^1H NMR

(200 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 10.61, 7.31, 7.24, 4.34–4.29, 4.13, 1.92, 1.25, 0.90–0.85 ppm se mostraram de acordo com a literatura. Para melhor entendimento o sinal referente a cada hidrogênio foi devidamente identificado junto ao espectro.

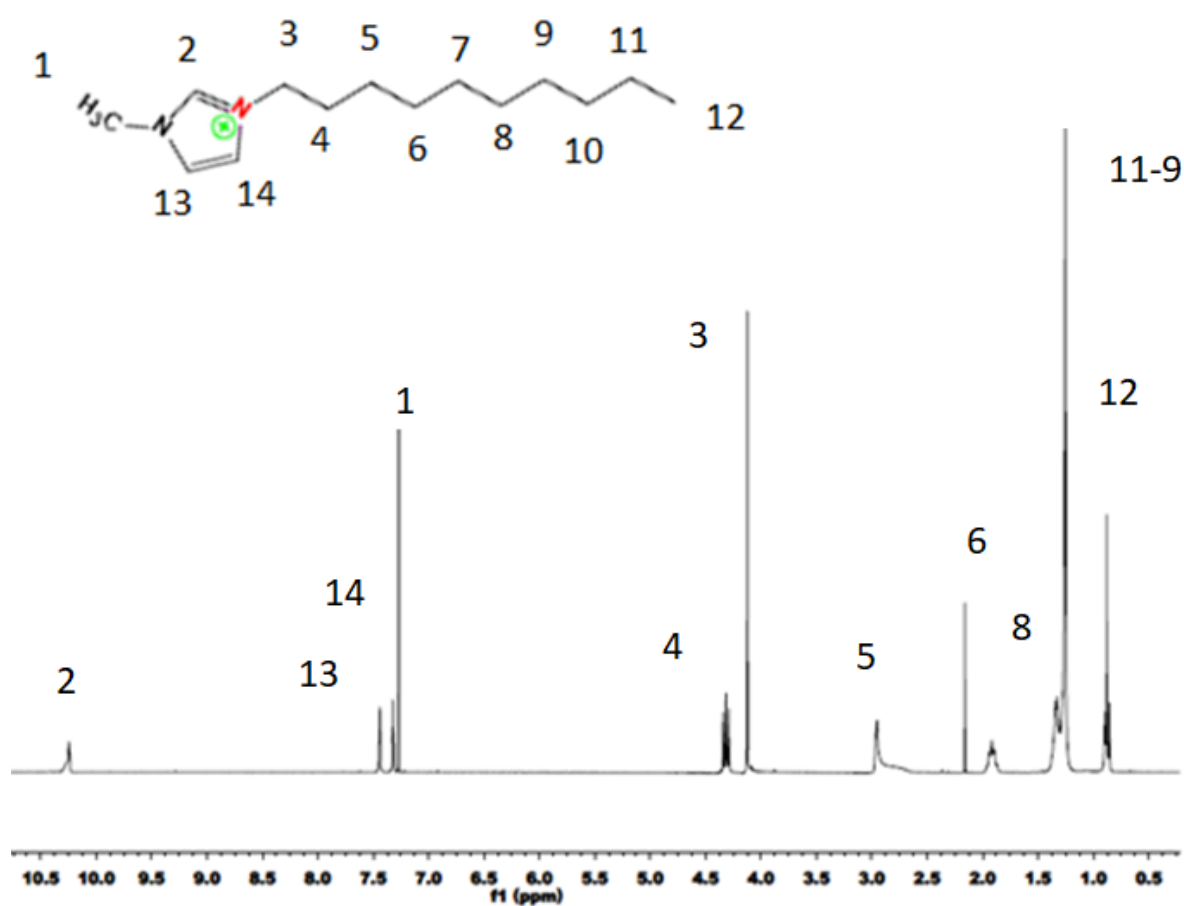


Figura 29. Espectro RMN H1 na frequência de 200 MHz do [DMIM]⁺Br em CDCl₃.

IV.1.3. Análise Termogravimétrica TGA

A Figura 30 traz mostra o termograma (a) e sua curva derivada (b). Observou-se inicialmente uma perda de 3.58% entre as temperaturas ambiente até 130 °C. Esta perda inicial foi atribuída a perda de água adsorvida pelo líquido iônico durante o tempo em que foi manipulado fora do ambiente controlado. A amostra apresentou uma estabilidade térmica, após a perda de água, até a temperatura de 185 °C. Em seguida a velocidade de perda de massa começa a aumentar rapidamente tendo seu máximo a 285 °C, como mostrado na Figura 30 (b). Nesta temperatura apenas 19,85 % da massa original ainda resta. Observamos que o processo de degradação do líquido iônico ocorre rapidamente entre as temperaturas de 185 °C até 300 °C e em 350 °C a massa restante no cadinho foi de 0.085%.

Observamos que a estabilidade térmica do líquido iônico sintetizado é bastante ampla e que o material pode ser utilizado com segurança em temperaturas inferiores a 185 °C.

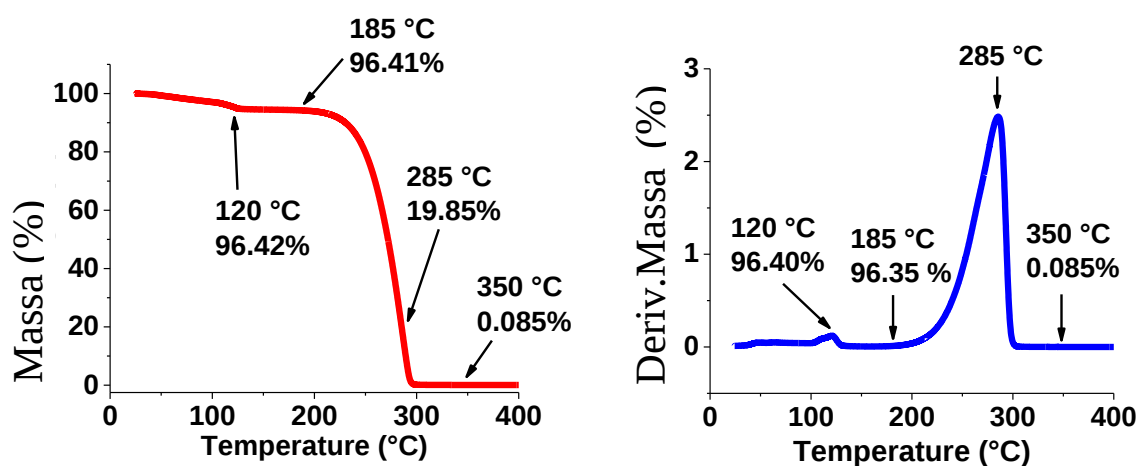


Figura 30. Análise termogravimétrica do líquido iônico [DMIM]Br. Em (a) o termograma obtido a partir da temperatura ambiente até 400 °C, e em (b) a sua curva derivada que mostra a taxa de perda de massa em função da temperatura.

IV.1.4. Análise diferencial exploratória DSC

A Figura 31 mostra a curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para o líquido iônico sintetizado [DMIM]Br. A amostra foi aquecida até 175 °C e resfriada até -50 °C e novamente aquecida até 175 °C. As etapas de resfriamento não mostraram nenhum evento diferente dos apresentados no aquecimento, portanto apenas o aquecimento está representado na Figura 31.

Os líquidos iônicos são caracterizados por apresentarem-se na fase líquida em temperaturas inferiores a 100 °C. O líquido iônico [DMIM]Br apresentou uma temperatura de fusão em uma estreita faixa de temperatura, sendo que o pico de fusão ocorreu na temperatura de 43.7 °C. Nenhum outro evento foi registrado pela

análise calorimétrica, o que juntamente com os dados da análise TGA mostra que o líquido iônico é estável até pelo menos a temperatura de 175 °C.

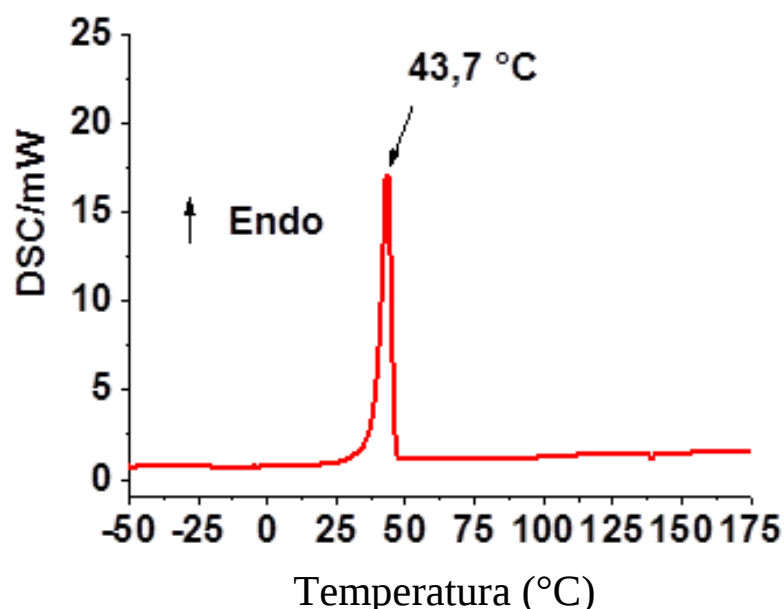


Figura 31. Curvas de DSC, do segundo aquecimento entre -50 °C e 175 °C, para o LI [DMIM]Br.

IV.1.5. Voltametria Cíclica

A identificação da faixa de potencial ou janela eletroquímica de trabalho do líquido iônico foi determinada pela análise de voltametria cíclica. Nesta faixa o líquido iônico deve apresentar-se eletroquimicamente estável, sem que haja processos de oxidação e redução significativos. A janela eletroquímica determina a estabilidade dos dispositivos de armazenamento de energia que tem sua faixa de

uso estabelecida de acordo com os valores de potencial máximos obtidos para os eletrólitos.

Os voltamogramas representados na Figura 32 foram obtidos utilizando-se um eletrodo de trabalho de grafite e um eletrodo de prata como referência, Figura 32 (c). A velocidade de varredura foi de 10 mV/s, onde foram realizados 3 ciclos para cada janela de potencial definida (0.2, 0.5, 1.0, 1.5, e 2 volts), mostradas na Figura 32 (a) em temperatura ambiente. Como o LI é sólido a temperatura ambiente, o material foi aquecido até 50 °C até sua completa fusão. Assim os eletrodos foram mergulhados na amostra e em seguida o material permaneceu em repouso até sua solidificação. Posteriormente as medidas a temperatura ambiente foram realizadas.

O limite de trabalho foi determinado a partir da análise dos voltamogramas da Figura 32 (a) onde, quando os valores de corrente apresentaram aumentos pronunciados, uma evidência de fenômenos de oxirredução, a janela de potencial foi definida. As setas na Figura 32 (a) mostram os limites de potencial estabelecidos para o líquido iônico [DMIM]Br, que foi uma faixa de 2 V (entre -1 e 1 V).

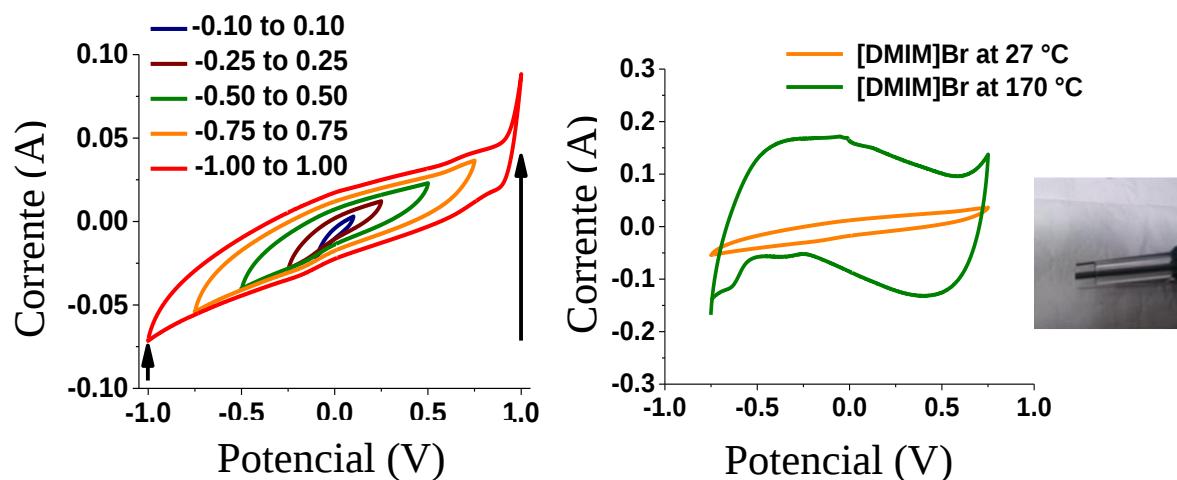


Figura 32. Voltamograms obtidos para o líquido iônico [DMIM]Br em temperatura ambiente a 100 mV/s (a), comparação dos voltamogramas obtidos a temperatura ambiente e a 170 °C. Eletrodo de trabalho de carbono e eletrodo de referência de prata utilizado para aquisição dos voltamogramas (c).

Quando se trabalha em altas temperaturas, os fenômenos de oxirredução podem ser deslocados, o que pode assim, reduzir a janela de potencial do líquido iônico. Assim sendo, foi definida uma janela de potencial menor que a máxima estabelecida em temperatura ambiente, entre -0.75 até 0.75 V. A Figura 32 (b) mostra os voltamogramas do líquido iônico a temperatura ambiente (27 °C) e a 170 °C. Os resultados mostram que não há evidências de reações de oxirreduções em grandes extensões, mesmo a altas temperaturas. Além disso, observamos um grande aumento da capacitância que pode ser medida pela área interna do voltamograma.

IV.1.6. Espectroscopia de Impedância

Um comportamento típico de eletrólitos foi observado para o líquido iônico [DMIM]Br de acordo com a espectroscopia de impedância. A Figura 33 mostra os espectros obtidos em função da temperatura.

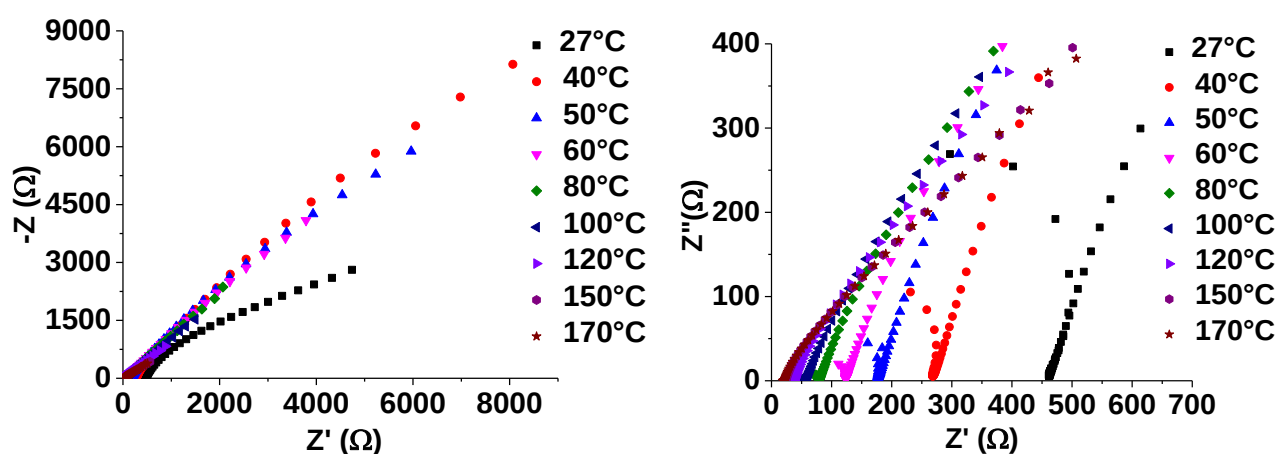


Figura 33. Diagramas de Nyquist para o líquido iônico na faixa de temperatura entre 27°C e 170°C entre 0,5 MHz e 0,1 mHz, (a) região de baixa frequência e (b) região de alta frequência.

O líquido iônico em estudo mostrou um comportamento linear na região de baixas frequências e sua inclinação é sensível a temperatura. Isso acontece devido ao aumento da mobilidade iônica e da condutividade, que por sua vez favorece o aumento da capacitância da dupla camada formada com os eletrodos de grafite.

Na região de altas frequências observa-se a presença de um semicírculo que evidencia um comportamento capacitivo resistivo. A interação com o eixo das abcissas é associada com uma resistência R, sendo que esta resistência reflete a mobilidade iônica ou a migração dos íons nos eletrodos. Já na região de baixa frequência são observados fenômenos de polarização nos eletrodos de trabalho e auxiliar. Com aumento de temperatura, tanto a mobilidade iônica quanto a polarização são afetadas. Na região de alta frequência observamos o deslocamento do semicírculo em direção ao zero da abcissa, indicando uma redução na resistência R.

Através da Equação (2), onde: σ = condutividade (S.cm⁻¹), l = espessura da amostra (cm), A = área da amostra (cm²), R = resistência (ohm); calculou-se os valores da condutividade dos líquido iônico para cada temperatura.

$$\sigma = \frac{l}{A} \times \frac{1}{R} \quad (2)$$

A Figura 34 mostra o diagrama de Arrhenius do líquido iônico utilizando os valores de condutividade calculados de acordo com a Equação (1), nas diferentes temperaturas em que foram realizados os ensaios de espectroscopia de impedância. Com o diagrama de Arrhenius observamos que a condutividade

aumenta linearmente com a temperatura. O ajuste linear apresentou um R quadrado de 0.9813.

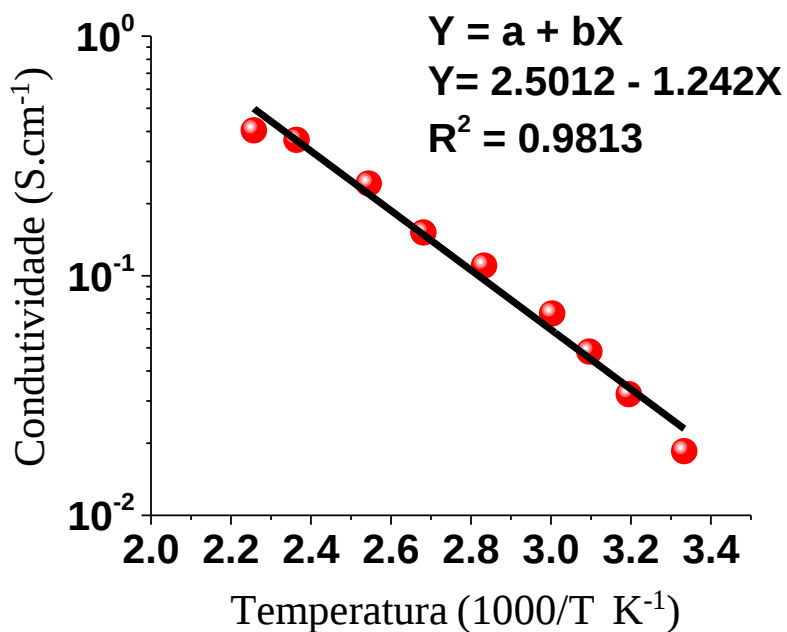


Figura 34. Diagrama de Arrhenius obtido com os valores de condutividade obtidos em diferentes temperaturas para [DMIM]Br.

Através do ajuste linear é possível calcular a energia de ativação da condução iônica. Este cálculo é feito através da Equação 3 (ZHANG et al., 2007; YANG et al., 2006).

$$\log \sigma = \log A - \frac{1}{RT} E_a \quad (3)$$

Onde σ é a condutividade, A é uma constante que depende entre outras coisas da área de contato, E_a é a energia de ativação, R corresponde à constante dos gases e T à temperatura. O valor da energia de ativação foi de 10,33 kJ/mol.

IV.2. ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS

Como observamos, o líquido iônico sintetizado neste trabalho se encontra no estado sólido a temperatura ambiente. Entretanto, ao misturar o líquido iônico com a resina epoxídica DGEBA ocorreu sua completa dissolução. A Figura 35 mostra a solução LI/DGEBA.

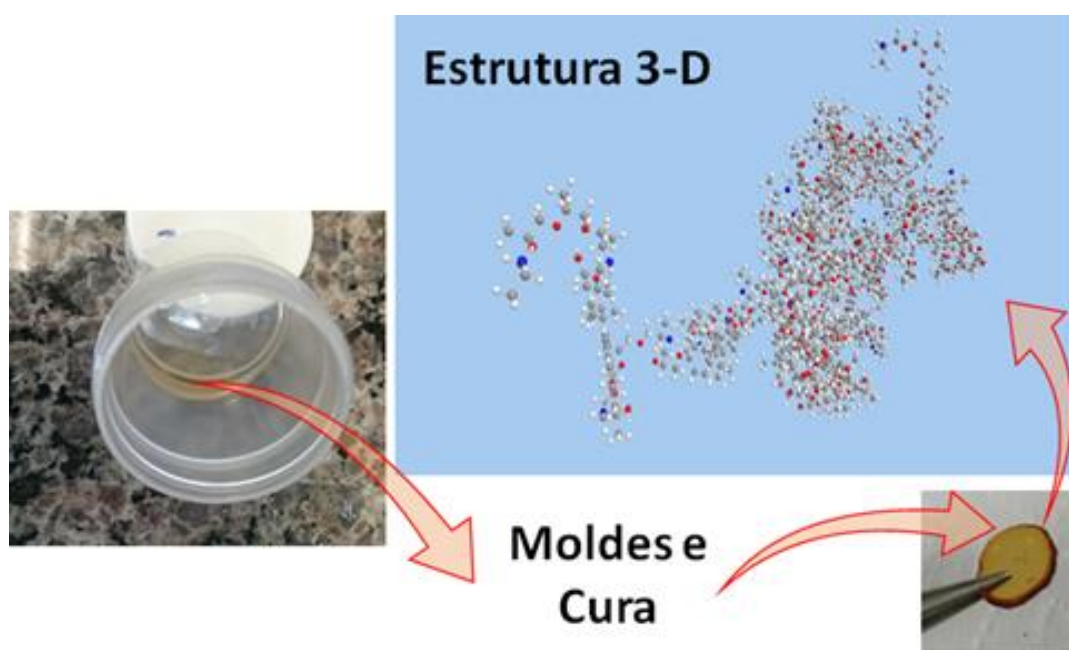


Figura 36. Mistura de resina epoxídica DGEBA e [DMIM]Br (mistura com 0.5 g de DGEBA e 0.75 g de LI).

O fato de o líquido iônico se solubilizar é muito importante para a aplicação deste como eletrólito. Com a adição das misturas de jeffamine o processo de cura se inicia e uma rede tridimensional começa a ser formada. Com os segmentos longos da jeffamine JD2000, o termorrígido final apresenta uma boa flexibilidade e se torna menos quebradiço. As imagens da Figura 36 mostra os eletrólitos obtidos com a mistura mostrada na Figura 35.

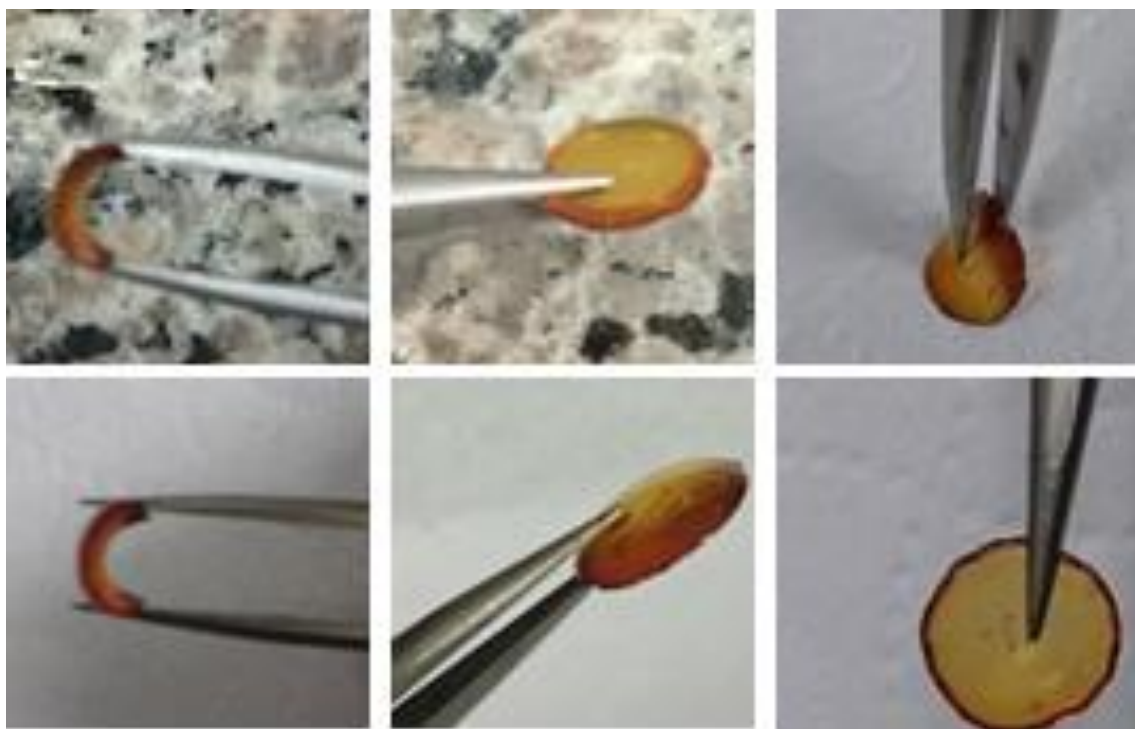


Figura 36. Fotografias do eletrólito E3 feito após a etapa de pós cura onde mostra que os eletrólitos são completamente sólidos e apresentam boa flexibilidade sendo dobrados sem que haja uma fratura frágil no material.

Um eletrólito completamente sólido, flexível e sem vazamentos de líquidos iônicos durante muito tempo foi um desafio. Os eletrólitos E1, E2 e E3 desenvolvidos neste trabalho apresentaram estas características e sua flexibilidade aumenta com a concentração de LI.

IV.2.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Foram preparados filmes com epóxi puro, e eletrólitos E1, E2 e E3 e foram caracterizados por ATR-FTIR. Os espectros obtidos para cada amostra estão representados na Figura 37, assim como os principais grupos e os principais modos vibracionais estão destacados na Tabela 4.

Tabela 4 principais bandas e modos vibracionais encontrados nos espectros de FTIR das amostras de eletrólitos poliméricos e resina epoxídica pura.

Grupo e modos vibracionais	Numero de Onda (cm ⁻¹)
O–H, N–H estiramento	3404
C–H de CH ₂ estiramento assimétrico	2929
C–H de CH ₂ estiramento simétrico	2859
N–H dobramento	1645
C–H deformação do CH e CH	1447
CH deformação do CH ₂ e CH ₃	1367
C–O–C estiramento	1090
C–O estiramento (oxirano)	909–915

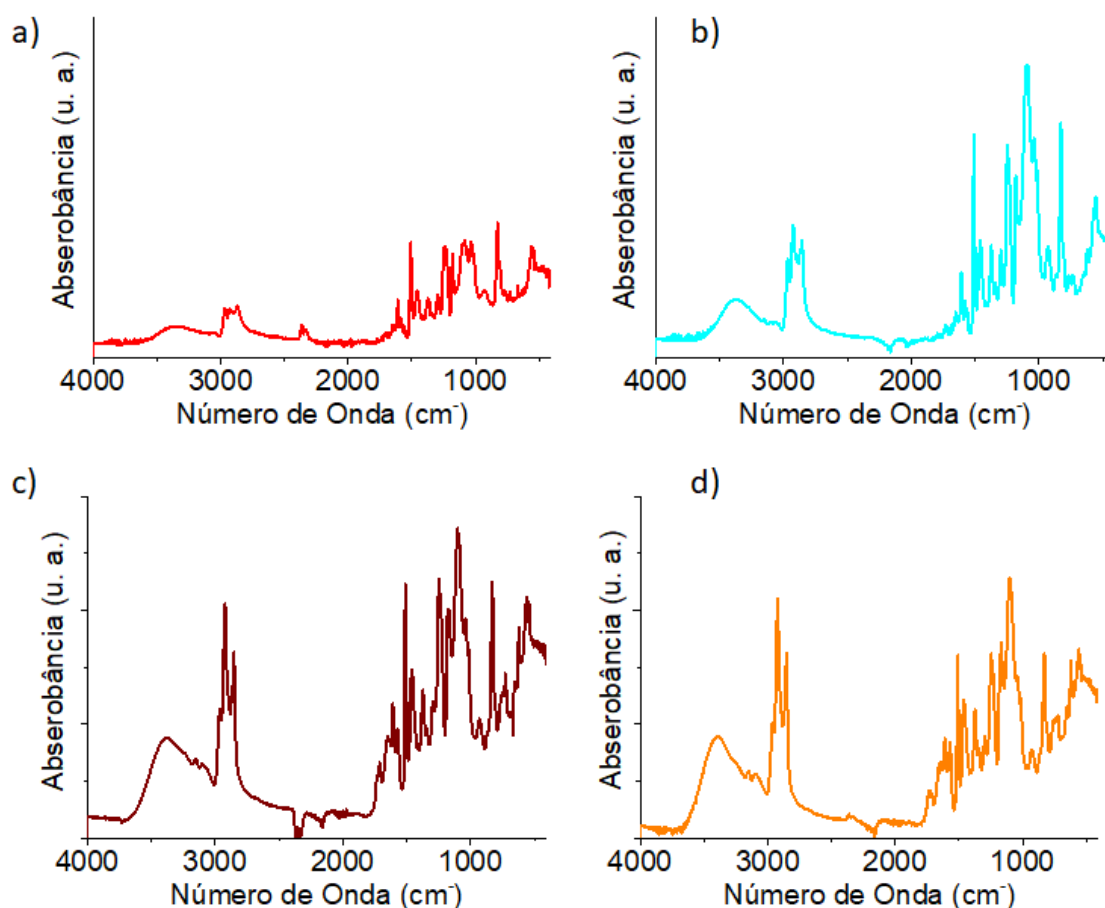


Figura 37. Espectros de FTIR obtidos para filmes de resina epoxy pura (a), eletrólitos E1 (b), E2 (c) e E3 (d) na faixa de número de onda entre 400 a 4000 cm^{-1} .

O anel oxirano tem absorções características em 915 e 3050 cm^{-1} que são atribuídas a vibrações de estiramento C – O e vibrações de estiramento C-H, respectivamente. Fig. 2a mostra que picos associados a essas bandas estão

ausentes, indicando o consumo total dos grupos epóxi durante a reação de polimerização e a formação de ligações químicas cruzadas no sistema.

A presença de ligações de hidrogênio pode ser identificada em 3300 cm^{-1} (alongamento N – H) e 1650 cm^{-1} , atribuído ao alongamento do hidrogênio ligado CO de amida. Para o polímero puro sem qualquer adição de líquido iônico, o pequeno pico em 1645 cm^{-1} é provavelmente devido a vibração dobra N – H de Jeffamine não tenha reagido. Uma banda em 3404 cm^{-1} , que pode ser atribuído a vibração de estiramento O-H com uma possível sobreposição com alongamento do N – H também é observado próximo de 3400 cm^{-1} .

A presença do líquido iônico apresentou poucas modificações aos espectros dos eletrólitos devido a sobreposição dos principais grupos relacionados ao [DMIM]Br com os grupos existentes na resina epóxi curada com jeffamines 230 e 2000.

IV.2.2. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica da resina epóxi curada com a mistura de jeffamines D230 e D2000 mostrou que tais resinas apresentam uma boa estabilidade térmica. A temperatura do máximo de degradação obtido pela curva derivada (DTG), Figura 38 (b), em $371\text{ }^{\circ}\text{C}$ mostra que a resina se degrada em uma única etapa na faixa de temperatura entre 347 e $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

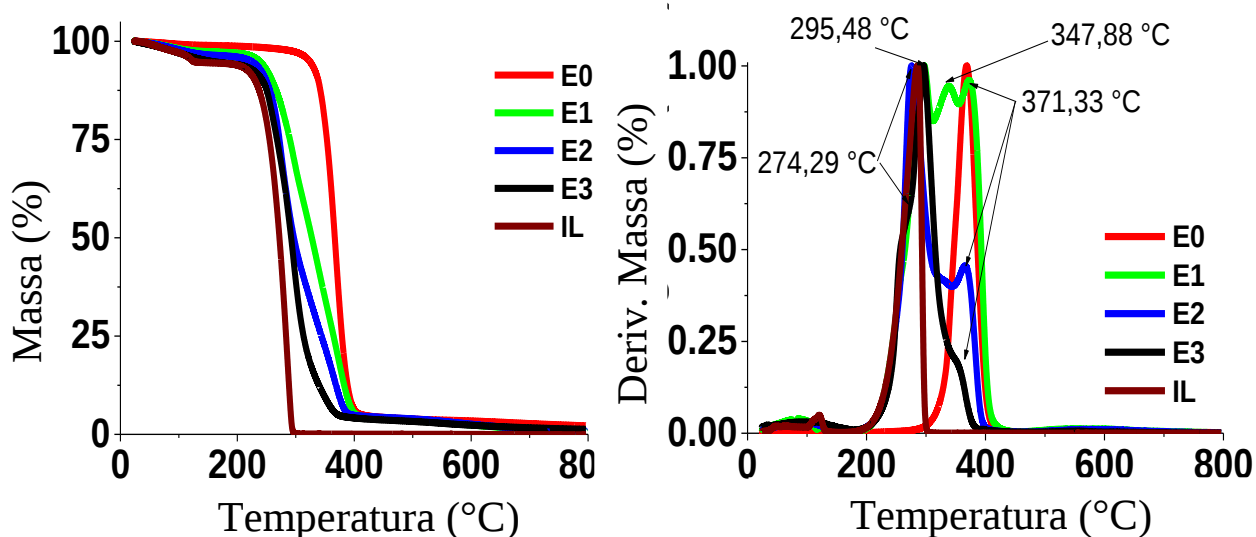


Figura 38. Curva de TGA do [DMIM]Br na faixa de temperatura entre 25 e 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio. (a) temperatura ambiente a 800 °C e (b) curvas DTG.

O perfil de degradação dos eletrólitos ocorre de maneira diferente. Os termogramas dos eletrólitos apresentam uma perda de massa entre 80 e 150 °C. Esta perda de massa, de 2,6, 3,42 e 4,97 % em massa para E1, E2 e E3 respectivamente, foi atribuída pela água adsorvida durante o tempo em que o eletrólito permaneceu em contato com ar. O eletrólito E1, aquele com menor quantidade de líquido iônico, apresenta uma curva DTG com três picos na faixa de degradação do material, além daquele já atribuído a perda de água. O primeiro

pico, em 295 °C, foi atribuído à degradação do líquido iônico. Como observado previamente na curva TGA/DTG do líquido iônico, apresentam máxima degradação em 285 °C, muito próximo ao observado nesse eletrólito. Os outros dois picos foram atribuídos ao fim do processo de degradação do LI e ao mesmo tempo em que se inicia o processo de degradação da matriz epoxídica em 345 °C. O último evento coincide com o máximo de degradação observado nas curvas DTG da resina pura que ocorre em aproximadamente 370 °C.

Aumentando a concentração de LI, foi observado que as etapas de degradação ficaram menos evidentes e a intensidade do pico atribuído a perda de massa referente a degradação da resina diminui no eletrólito E2 e se apresenta como um ombro nas curvas DTG do eletrólito E3. Este resultado mostra que a faixa de temperatura com estabilidade térmica do eletrólito mais rico em LI se aproxima da faixa de temperatura da estabilidade térmica do próprio LI puro.

Entretanto, observou-se que todos eletrólitos não apresentam perdas de massa atribuídas a degradação em temperaturas inferiores a 180 °C. Este resultado mostra que esses eletrólitos são seguros para serem utilizados nesta faixa de temperatura. Além disso, a mistura de jeffamines não influenciou a estabilidade térmica dos eletrólitos, sendo o líquido iônico o material limitante da faixa de temperatura de uso destes eletrólitos.

IV.2.3. Análise Diferencial Exploratória

A Figura 39 compara as curvas de DSC do eletrólito E3, que apresenta a maior quantidade de líquido iônico, e do epóxi puro E0. Observamos um grande deslocamento da temperatura de transição vítrea para valores ainda menores de temperatura, quando o líquido iônico foi adicionado ao sistema. Este resultado está coerente com o observado, já que, o [DMIM]Br além de estar em grandes quantidades, é completamente solúvel na resina epoxídica e confere ao polímero maior mobilidade e flexibilidade.

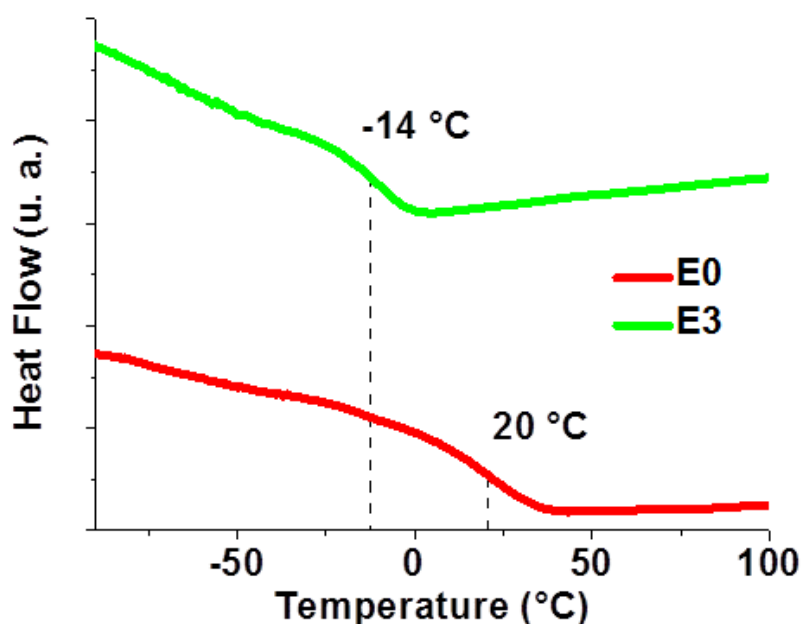


Figura 39. Curvas de DSC da segunda corrida de aquecimento entre -75 e 100 °C do eletrólito E3 e do polímero puro E0.

IV.2.4. Espectroscopia de Impedância

Inicialmente a espectroscopia de impedância foi realizada em amostras E0, sem a presença de líquido iônico. O resultado mostra uma alta resistência da resina pura, como era de se esperar. A condutividade da amostra foi na ordem de 10^{-10} S.cm⁻¹.

Medidas de espectroscopia de impedância também foram usadas para avaliar a condutividade dos eletrólitos em função da temperatura, de forma semelhante ao que foi feito para a avaliação do líquido iônico. Os diagramas de Nyquist, usados para a determinação da resistência de migração de carga em cada temperatura, são mostrados nas Figuras 40, 41 e 42 para os eletrólitos E1, E2 e E3 respectivamente. Por estes diagramas é possível observar que ocorre uma redução na resistência do eletrólito com o aumento da temperatura, além disso, em todas as temperaturas analisadas o comportamento da amostra é descrito por uma resistência à migração de cargas seguida por uma região linear.

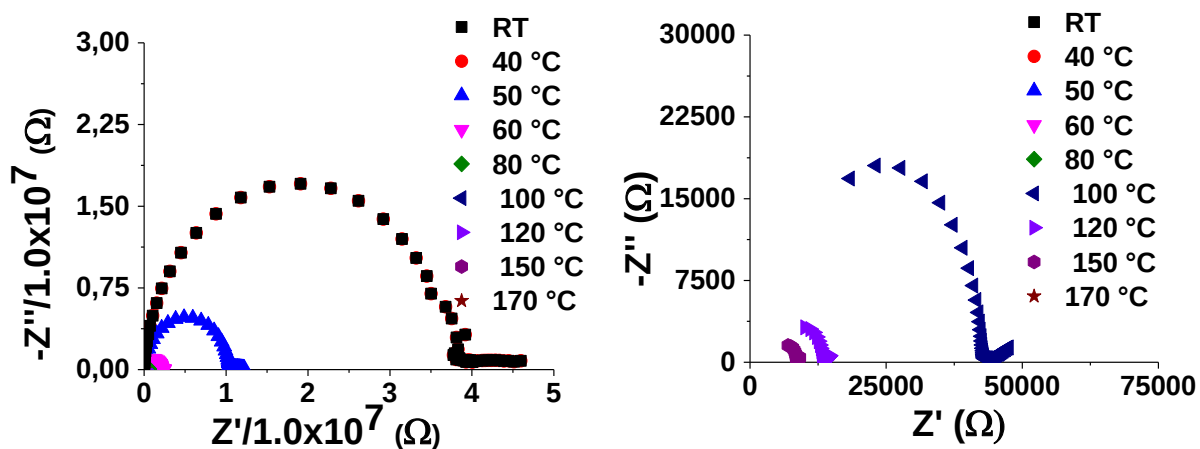


Figura 40. Diagramas de Nyquist obtidos na faixa de frequência entre 0,5 MHz e 0,1 mHz do eletrólito E1 na faixa de temperatura de ambiente a 170 °C (a) e ampliação (b).

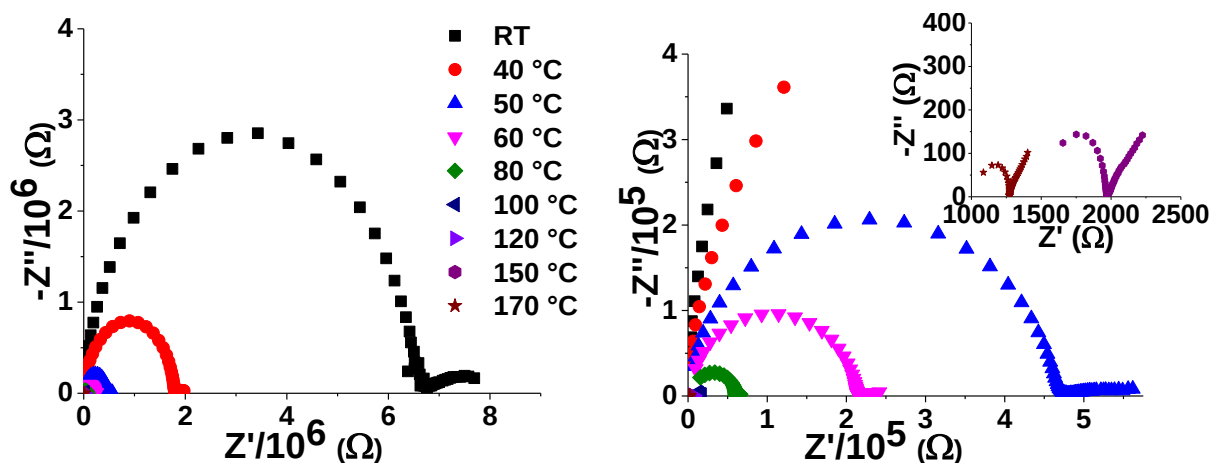


Figura 41. Diagramas de Nyquist obtidos na faixa de frequência entre 0,5 MHz e 0,1 mHz do eletrólito E2 na faixa de temperatura de ambiente a 170 °C (a) e ampliação (b).

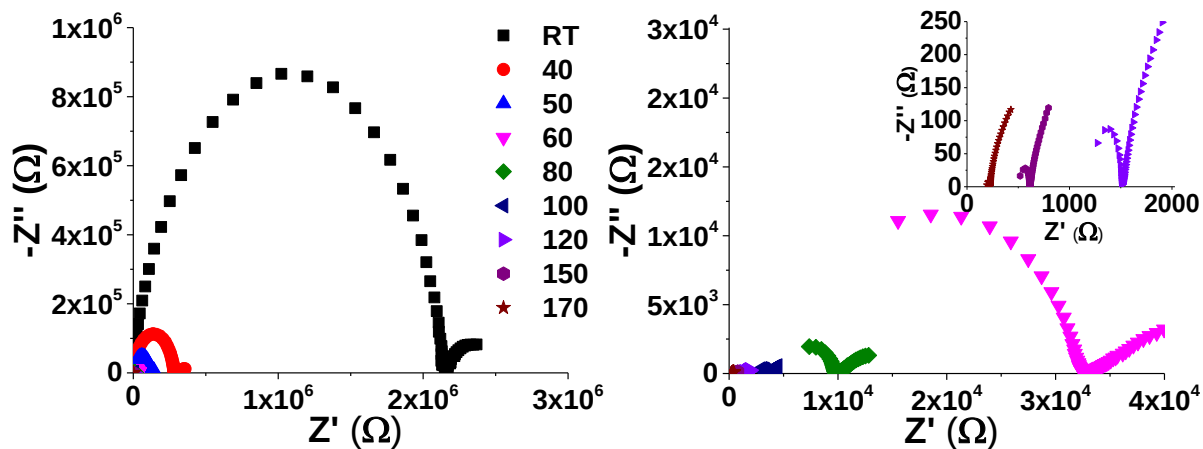


Figura 42. Diagramas de Nyquist na faixa de frequência entre 0,5 MHz e 0,1 mHz do eletrólito E3 na faixa de temperatura de ambiente a 170 °C (a) e ampliação (b).

Os digramas de Nyquist dos três eletrólitos com concentrações diferentes de líquido iônico e foram comparados em mesma temperatura. A Figura 43 mostra os diagramas de Nyquist para os eletrólitos E1, E2 e E2 para uma mesa temperatura, a 50 °C Figura 43 (a) e a 170 °C Figura 43 (b). Como esperado, o aumento da concentração contribui para uma grande diminuição da resistência do eletrólito. A escolha do melhor eletrólito vai depender da aplicação destes materiais e a faixa de temperatura de uso. Para os eletrólitos em estudo, E3 apresentou boa resposta em termos de resistência mesmo em altas temperaturas. Além disso, apesar da grande quantidade de LI utilizados não observamos a ocorrência de vazamentos durante todos os testes desenvolvidos.

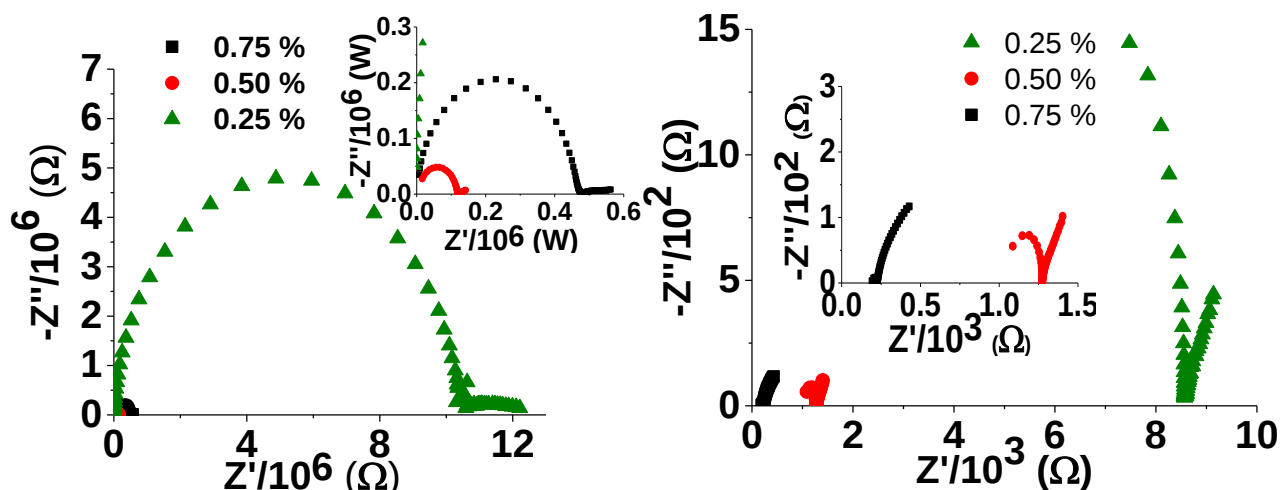


Figura 43. Diagramas de Nyquist obtidos na faixa de frequências entre 0,5 MHz e 0,1mHz para os eletrólitos E1, E2 e E3 nas temperaturas de 50 °C (a) e 170 °C (b).

O intercepto e a inclinação da curva de tendência foram obtidos, Figura 44. Os valores dos coeficientes angulares e lineares, assim como o valor de R^2 estão demonstrados na Tabela 5. Podemos observar que a condutividade dos eletrólitos aumenta linearmente com a temperatura. Devido a estrutura complexa do meio e por se tratar de um eletrólito sólido, que por sua vez promove uma maior resistência a migração iônica, houve uma queda da condutividade em todos eletrólitos, em relação ao líquido iônico puro. Entretanto, a condutividade apresentada se mostra adequada para diversas aplicações como eletrólitos sólidos,

entre eles para supercapacitores, onde a condutividade do eletrólito deve se encontrar na faixa de 10^{-5} a 10^{-3} S.cm⁻¹ tipicamente. O eletrólito E3 foi o eletrólito que apresenta os melhores valores de condutividade e por tanto seria o mais adequado para ser utilizado para produzir supercapacitores de alta temperatura. De acordo com os valores de energia de ativação para mobilidade iônica apresentados na Tabela 5 e calculados de acordo com a Equação 3, observamos que a energia de ativação depende também da concentração do líquido iônico e do meio ao qual este está inserido.

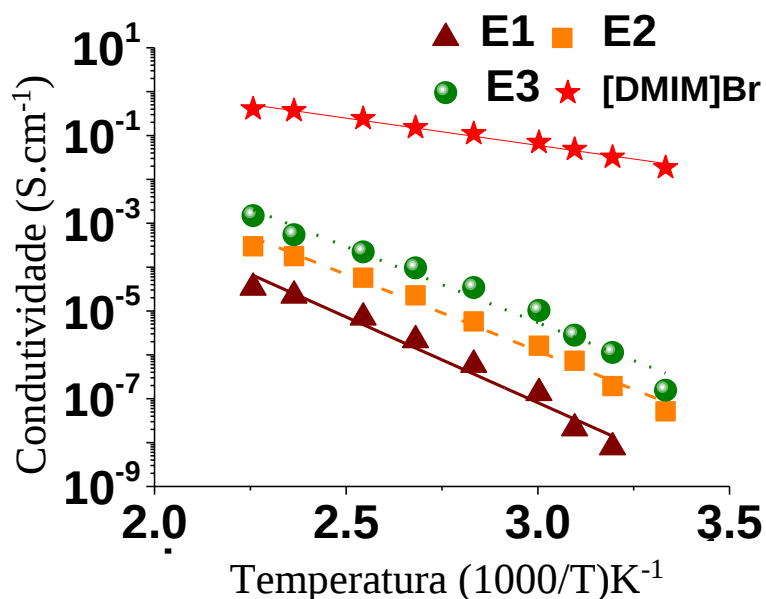


Figura 44. Diagrama de Arrhenius para o líquido iônico [DMIM]Br e os eletrólitos E1, E2 e E3 e as respectivas curvas de ajuste linear.

A única contribuição associada a matriz polimérica foi quanto à redução da mobilidade iônica, isso fica evidenciado pois houve um aumento significativo na energia de ativação obtidas pelo diagrama de Arrhenius. A matriz utilizada funciona como um material dielétrico e sua única função foi servir de suporte para o LI.

Tabela 5. Ajuste linear e energia de ativação (E_a) obtidas pelas curvas de Arrhenius.

Eletrólito	Coeficiente linear	Coeficiente angular	R^2	E_a kJ/mol
E1	4.62683	-3.90572	0.96887	32.50
E2	4.55472	-3.48991	0.98582	29.04
E3	5.11368	-3.45912	0.97021	28.78
[DMIM]Br	2.50124	-1.24201	0.98133	10.33

IV.2.5. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica foi realizada com o objetivo de verificar se a presença da resina epoxídica influencia na faixa de potencial de trabalho do eletrólito. A Figura 45 mostra os voltamogramas obtidos para o eletrólito E3 à 27, 100 e 170 °C, na faixa de potencial de -0.75 até 0.75 V.

Como observamos a área interna de cada voltamograma aumenta com a temperatura, indicando um grande aumento da capacitância do eletrodo. O eletrodo utilizado foi constituído de placas metálicas paralelas com o mesmo diâmetro dos

eletrólitos e uma área superficial idêntica aos mesmos. Os valores de capacitância obtidos, mesmo para uma pequena área superficial do eletrodo, são um indicativo de que os eletrólitos produzidos têm grande potencial para serem utilizados como eletrólitos em supercapacitores, se utilizarmos eletrodos com áreas superficiais maiores, usando por exemplo materiais de carbono condutores como os grafenos.

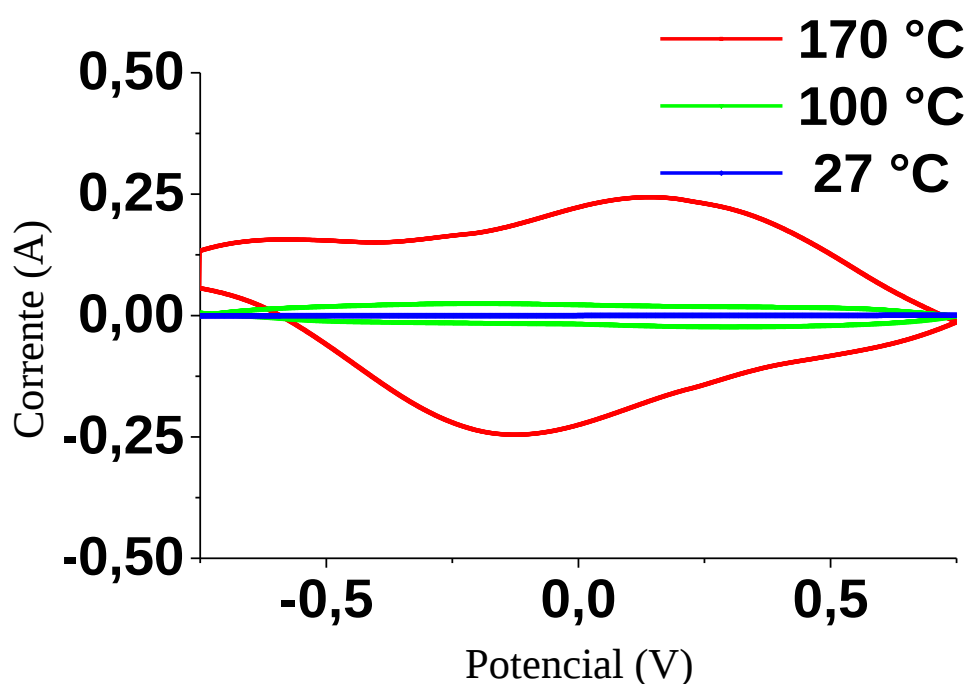


Figura 45. Voltamogramas do eletrólito E3 nas temperaturas de 27, 100 e 170 °C na faixa de potencial de -0,75 a 0,75 V, obtidos com velocidade de varredura de 100 mV/s.

IV.3. GRAFENOS

IV.3.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Comparando os espectros que foram obtidos por espectroscopia vibracional na região do infravermelho para amostras de grafenos (GO e RGO) observa-se que uma redução significativa em bandas referentes a grupos oxigenados no espectro referente ao RGO, o que já fornece um indício de que a redução de fato foi bem-sucedida. Os espectros podem ser observados na Figura 46.

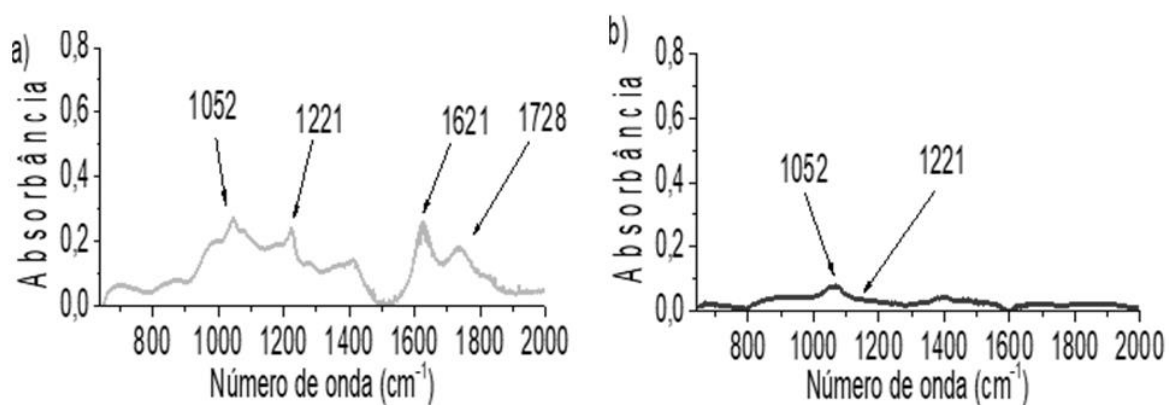


Figura 46. Espectros na região do infravermelho de na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} a) GO e b) RGO em ATR.

As bandas em 1052 cm^{-1} , 1221 cm^{-1} e 1621 cm^{-1} e 1728 cm^{-1} foram atribuídas aos grupos -C-O-C-, -OH e -C=O respectivamente (ZHU et al., 2011; SZABÓ, BERKESI, DÉKÁNY, 2005; HONTORIA-LUCAS et al., 1995; SILVERSTEIN, BASSLER, MORRILL, 1994). Os grupos oxigenados relatados

tem suas intensidades de bandas nos espectro de RGO muito menor que no espectro do GO. Além disso, a banda em 1621 cm^{-1} também pode ser relacionada a absorção de água.

IV.3.2. Espectroscopia Raman

As diferenças entre as estruturas do grafite, GO e RGO são relativas a quantidade de grupos oxigenados, carbono sp^2 e carbonos sp^3 presentes em cada tipo de material. O grau de organização, que pode ser relacionado a maior quantidade de carbono sp^2 nas folhas de grafeno influencia diretamente nos modos de vibração deste material quando comparamos os três espécimes. A espectroscopia Raman é capaz de mostrar estas mudanças nos modos vibracionais relacionadas ao grau de ordenamento estrutural do material. O espectro Raman do grafite, Figura 47, apresentou uma única banda em 1586 cm^{-1} . A banda G presente no espectro do grafite foi associada as vibrações no plano da estrutura de carbono hibridizado sp^2 (TUINSTRA, 1970).

Quando observamos o espectro Raman do GO, observamos que este apresenta duas bandas, uma banda G na mesma região em que foi apresentada no espectro do grafite, e uma banda D à qual foi atribuída devido à presença de carbonos sp^3 que foram inseridos no GO durante o processo de oxidação do grafite.

Tendo em vista que a banda G se relaciona com processos vibracionais relativos a estruturas mais organizadas, presentes quando se há predomínio de carbonos sp^2 , e a banda D, por outro lado, se relaciona a carbonos sp^3 e seus modos vibracionais, a razão entre as intensidades das bandas pode ser um indicativo do grau relativo de organização estrutural entre os três, ou seja, a relação D/G expressará o nível de organização dos materiais e está relacionada as quantidades de carbono de acordo com a razão sp^2/sp^3 (FERRARI, ROBERTSON, 2000). Os valores de D/G correspondentes ao GO foram de 1,78, o que mostra uma grande quantidade de carbonos sp^3 presentes neste material, sugerindo um alto grau de desordem. Outro fator a ser considerado é o leve deslocamento da banda G nas amostras de GO para um número de onda de valor maior em relação ao grafite (de 1607 cm^{-1}), esta alteração é um indicativo de que o espaço entre as folhas de GO é maior que a encontrada no grafite (TESSONNIER, BARTEAU, 2012).

Como já dito anteriormente, a redução com a hidrazina não recompõe os defeitos nas estruturas, entretanto elimina os grupos oxigenados e ao mesmo tempo restabelece as ligações π entre os carbonos, convertendo-os de sp^3 para sp^2 . O valor da razão D/G neste caso passou para 1,46. Agora o efeito do deslocamento da banda G observado entre o grafite foi menor que aquele observado nos espectros de GO. Porém, quando comparamos o espectro do RGO e do GO observamos que o deslocamento da banda G ocorrido no espectro do RGO foi menor indicando que

a redução promoveu uma maior aglomeração e diminuiu a proximidade entre as folhas de grafeno.

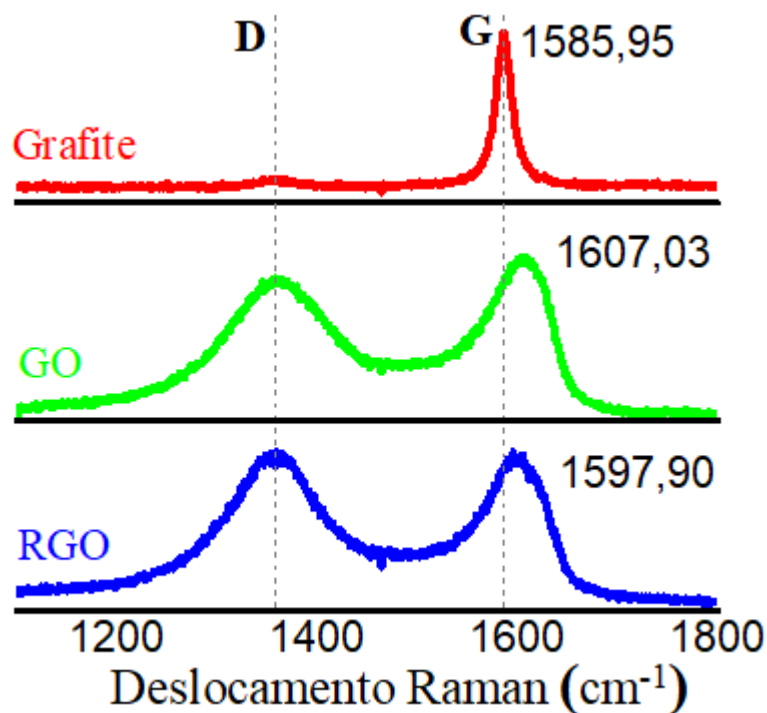


Figura 47. Espectros Raman de grafenos (GO e RGO) e grafite. Laser de Ar–Kr com comprimento de onda em 514.5 nm foi usado como a fonte de excitação.

IV.3.3. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-x

A espectroscopia fotoeletrônica de raios-X foi utilizada para confirmar o que já estava sendo evidenciado nas demais espectroscopias nos subitens anteriores. A XPS pode ser utilizada para se obter informações sobre a ocorrência

ou não da funcionalização através de modificações químicas. Quando átomos são ligados a uma estrutura química, ocorre uma mudança na energia dos elétrons de valência e dessa forma há uma pequena mudança nas energias dos níveis mais internos. Esta variação é chamada de desvio químico que é característica para cada ligação. Nos grafenos avaliados há ligações com energia na região de ligação de C1s e O1s (RODRIGUES, 2011).

A Figura 48 mostra os espectros de amostras de GO e RGO nas regiões de ligação C1s e O1s. O resultado apresentado para o GO foi um espectro C1s com picos em 284,8, 286,8 e 287,9 eV, que correspondem a carbonos (C-C/C = C), grupos hidroxila (OH-C), epóxi (C-O-C) e carbonila (C = O) respectivamente. A maior intensidade em um pico relacionado a carbono sp^3 indica um alto grau de oxidação no GO. Após a redução com hidrazina a intensidade dos picos relacionados com os grupos funcionais oxigenados diminuem sua intensidade nos espectros do RGO, o que confirma que o processo de redução foi eficiente (WANG et al., 2012; STANKOVICH et al., 2007; WEI et al., 2011; SIOKOU et al., 2011). A relação de C/O foi calculada a partir da área sob a curva de energia de ligação, relacionada com C1s e O1s e os valores encontrados para as amostras GO e RGO correspondem a 0,43 e 2,06, respectivamente, que são valores condizentes com outros resultados reportados na literatura (CHEN et al., 2013).

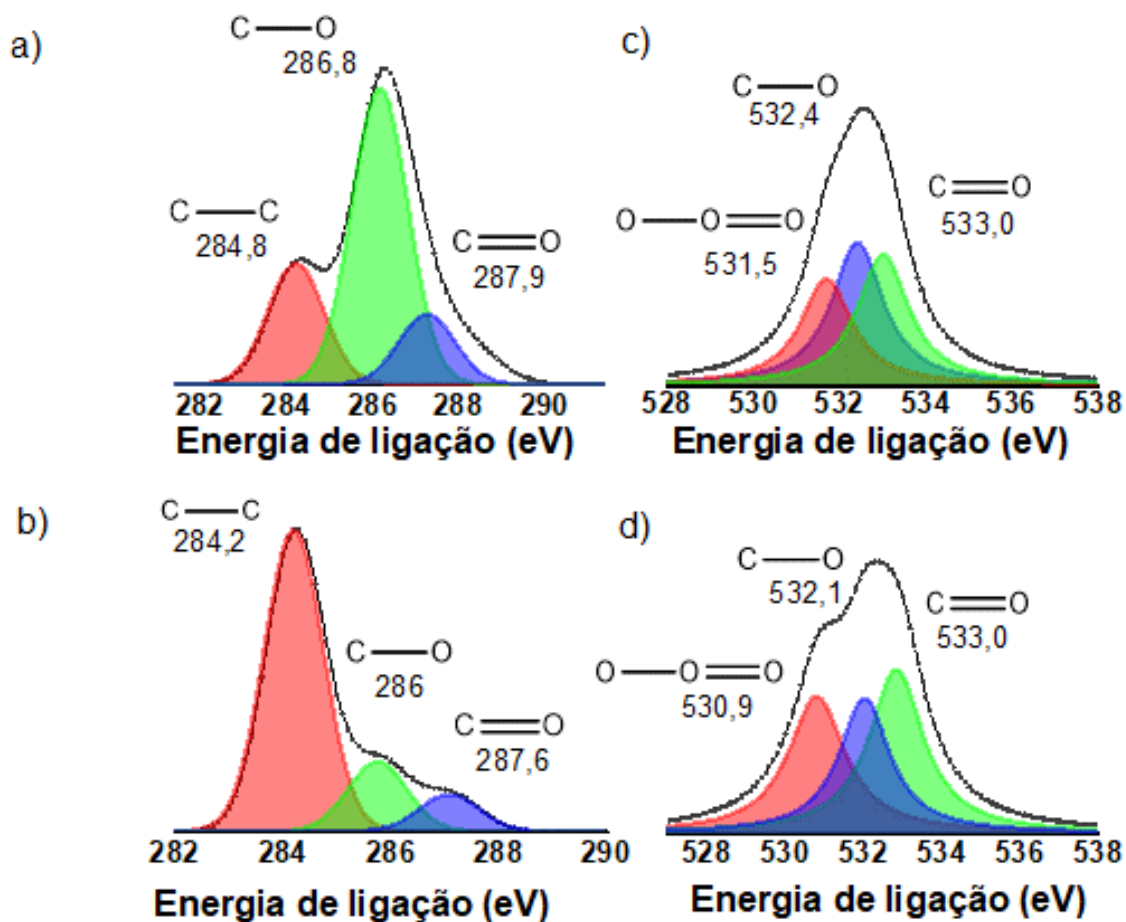


Figura 48. Espectros de XPS de grafenos na região de ligação C1s a) GO, b) RGO, e na região de ligação de O1s de c) GO e d) RGO.

IV.3.4. Análise Termogravimétrica

Para determinar a proporção de funcionalização entre as amostras de GO e RGO a análise termogravimétrica (TG) foi realizada e as curvas de termodecomposição do grafite, GO e RGO estão apresentadas na Figura 49.

Um perda de massa de 19% entre 45 e 120 °C foi atribuída a presença de água no termograma referente ao GO. Após 120 °C observou-se que houve um evento de perda de massa de cerca de 42% até 400 °C, que foi relacionado a quebra de ligações referentes aos grupos oxigenados presentes no GO. Os grupos funcionais, principalmente oxigenados tem uma estabilidade térmica menor e por isso se decompõem antes da decomposição do grafeno. A termodecomposição do RGO mostra que esta amostra apresentou os mesmos eventos de perda de massa, porem todos estes eventos foram relativamente menores 4% entre 45°C e 120°C e 9% entre 120°C e 400°C. Mostrando uma boa eficiência dos processos de redução com a hidrazina. O termograma apresentado para o grafite apresenta uma perda única do material de carbono acima dos 400 °C.

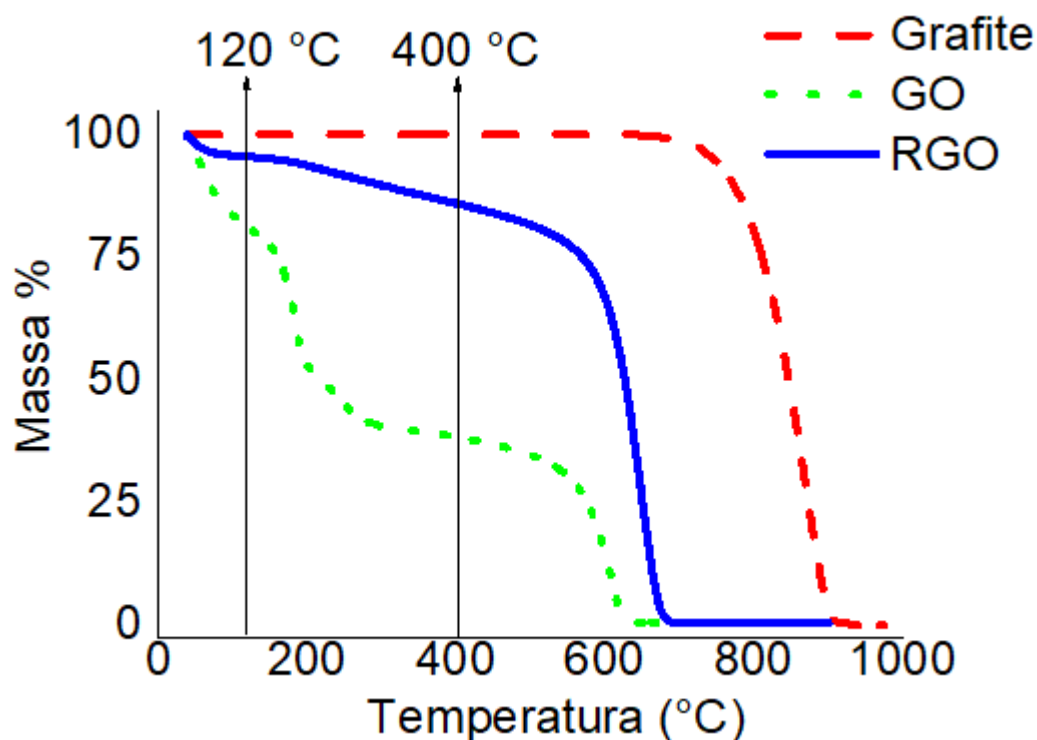


Figura 29. Termogramas obtidos em atmosfera de nitrogênio na faixa de temperatura entre 25 a 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min do grafite, GO e RGO.

IV.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

Micrografias obtidas por MEV de amostras de GO e RGO estão apresentadas na Figura 50. observamos que as folhas apresentam uma certa rugosidade e mesmo com o tratamento utilizando fortes agentes oxidantes, o tamanho das folhas de GO ainda é representativo. Também o RGO, mesmo depois do processo de redução que ocorre sob agitação e aquecimento, apresentou folhas

com tamanhos representativos. Na região analisada, as folhas de grafenos foram encontradas em aglomerados.

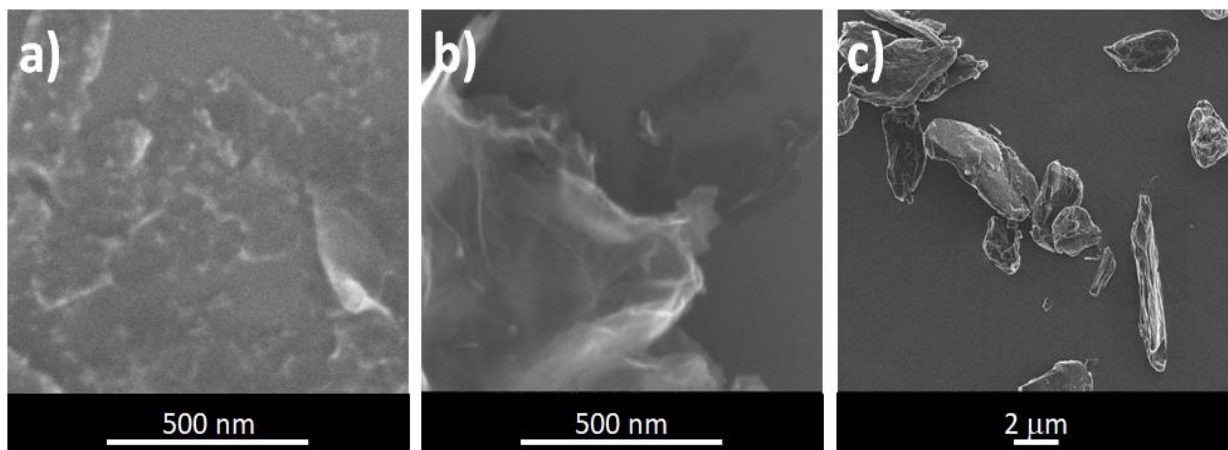


Figura 50. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura MEV de amostras de a) GO, b) RGO e c) grafite.

IV.3.6 Microscopia de Força Atômica

Em outra preparação, amostras dispersas de grafenos foram gotejadas sobre um substrato e analisadas por AFM. A Figura 51 mostra micrografias dos grafenos e suas respectivas curvas de perfil. A curva das folhas de grafeno apresentada na Figura 51(c) mostra que as folhas tem uma espessura de 4-6 nm o que é condizente com o que é relatado na literatura para amostras de grafenos produzidas via oxidação do grafite. A Figura 51 (b) apresenta as micrografias de AFM do RGO e a Figura 51 (d) a curva de perfil. Observou-se que a espessura foi menor em torno de 5-7 nm mostrando, portanto, que nas amostras de RGO também

são encontradas folhas com espessura característica de grafenos com poucas camadas.

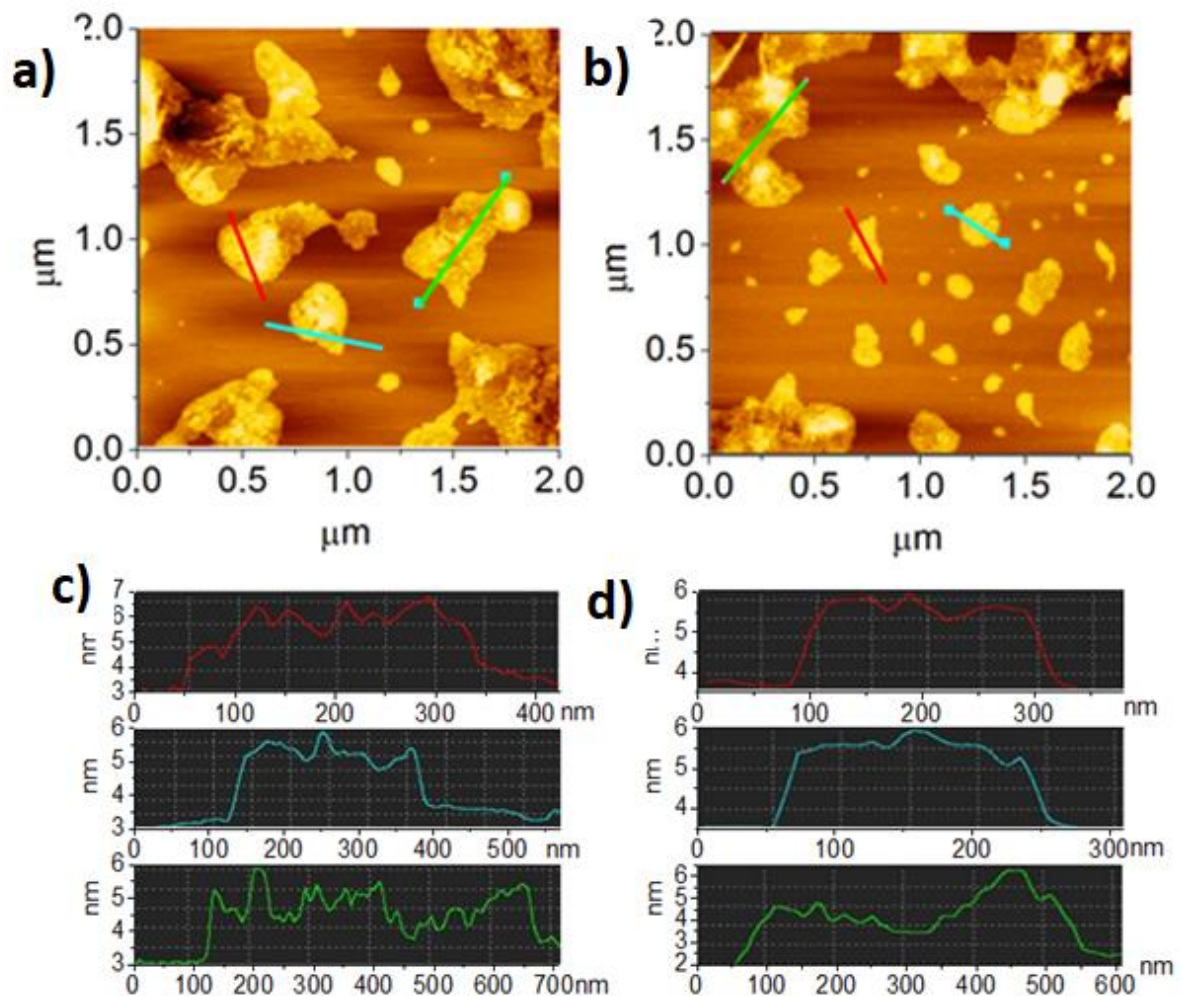


Figura 51. Micrografias obtidas por microscopia de força atômica em folhas de mica recém clivadas onde dispersões previamente preparadas do GO (a) e RGO (b) e as respectivas curvas de perfil (c e d).

IV.4. ELETRODOS E SUPERCAPACITORES ELETROQUÍMICOS

Neste capítulo os dispositivos, construídos a partir do eletrólito desenvolvido E3 com um eletrodo feito de grafenos, foram analisados por espectroscopia de impedância, voltametria cíclica e ciclos galvanostáticos de carga e descarga. A Figura 52 mostra um esquema do capacitor eletroquímico sólido desenvolvido e suas camadas.

Os coletores de corrente metálicos de 5 mm de diâmetro sobre o qual uma fina camada de grafeno reduzido (RGO) foi depositada utilizando o kit spray. Sobre o eletrodo encontra-se o eletrólito polimérico E3 cuja concentração de LI foi definida na Tabela 4. O segundo eletrodo, idêntico ao primeiro, está posicionado acima do eletrólito.

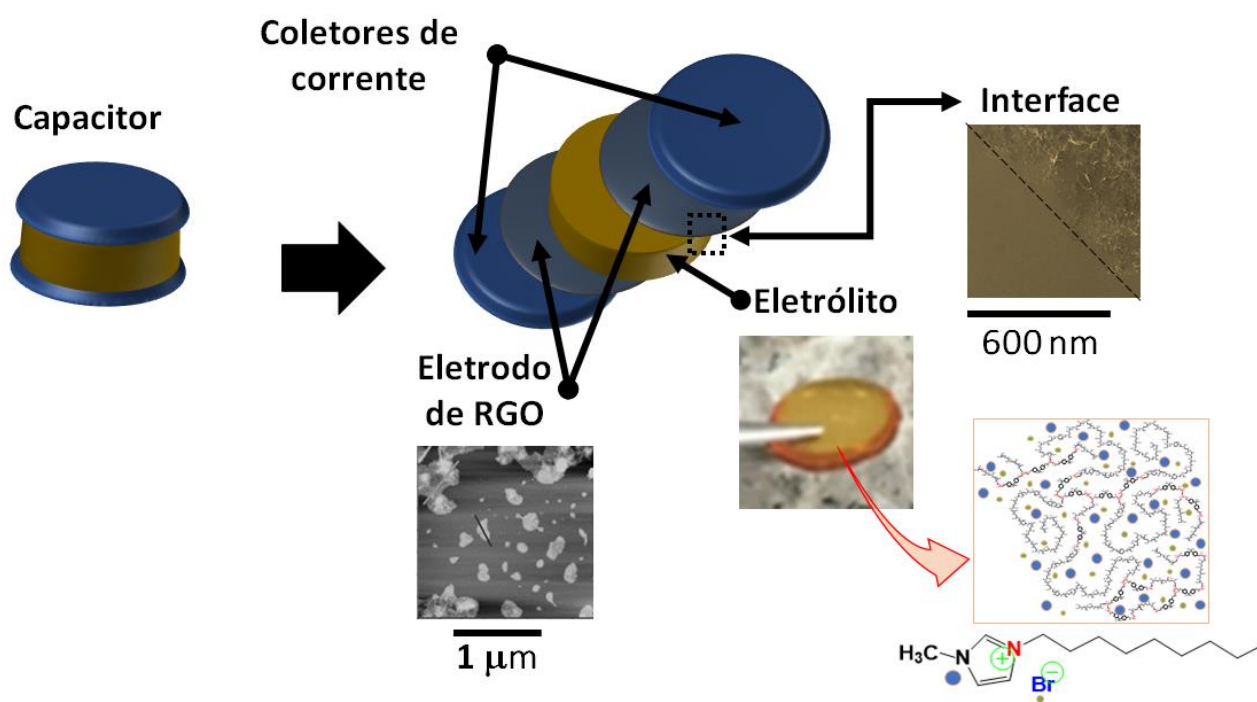


Figura 52. Esquema que mostra as camadas que formam o dispositivo construído. Além disso fotografia do eletrólito e micrografias do eletrodo e da sua interface com eletrólito.

IV.2.1. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica foi utilizada para avaliar os dispositivos quanto a existência de reações químicas de oxirredução durante a aplicação de um potencial.

Além disso, a quantidade de carga armazenada na dupla camada formada entre o eletrodo de RGO e o eletrólito E3 pôde ser avaliada.

Com velocidade de varredura de 100 mV/s e faixa de potencial de -0,75 até 0,75 voltz, os voltamogramas dos dispositivos foram obtidos 3 vezes para cada uma das temperaturas 27, 60, 120 e 170 °C e os resultados apresentados na Figura 53 correspondem ao último ciclo.

O resultado mostra um voltamograma que não apresenta picos relativos a reações de oxirredução, o que é desejável para o dispositivo. A capacitância foi calculada através da área interna do voltamograma. Em seguida, utilizando a massa de RGO dos eletrodos, a capacitância específica foi calculada.

Os valores de capacitância específica calculados pelo voltamograma e Equação 4 foram 50, 140, 480 e 975 mF/g para 27, 60, 120 e 170 °C. Observa-se um aumento na área sob a curva com a elevação da temperatura diretamente relacionado com a quantidade de carga armazenada no dispositivo. Podemos observar também que o armazenamento de cargas ocorre através de processos reversíveis e o elevado tempo de vida dos materiais envolvidos é característica básica destes dispositivos.

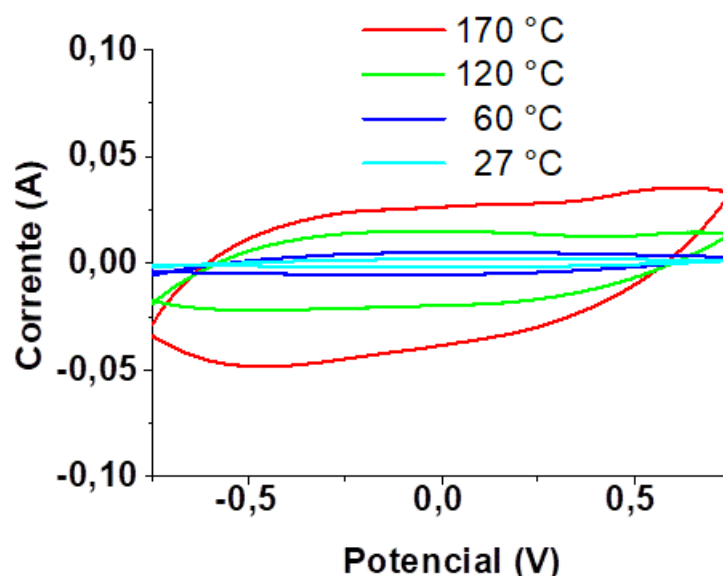


Figura 53. Voltamogramas obtidos com velocidade de varredura de 100 mV/s a 27, 60, 120 e 170 °C dos capacitores construídos com eletrodo de RGO e eletrólito E3.

Embora os grafenos apresentem boas propriedades para serem utilizados como eletrodos, os valores de capacitância, relativamente baixos indicam que uma possível compactação, devido as características morfológicas do RGO, não permitiram que a capacitância fosse tão elevada. Entretanto, os valores estão dentro da mesma ordem de grandeza de outros dispositivos relatados na literatura. Com a adição de uma etapa de redução a condutividade do grafeno aumenta drasticamente, isso pode ser observado nos voltamogramas devido a ordem de grandeza dos valores de corrente nos eletrodos.

IV.2.2. Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância é frequentemente utilizada para avaliar o comportamento de capacitores eletroquímicos, onde é possível obter um circuito equivalente associado aos processos que ocorrem internamente quando se aplica um pequeno sinal em uma faixa de frequências. Esta análise foi realizada em diversas temperaturas (entre 27-170 °C) e é importante pois, quando os dispositivos estão em uso, geralmente encontram-se conectados a outros dispositivos que geram calor e podem assim aquecer o capacitor, além disso, o dispositivo pode ser usado em condições extremas como um sensor, uma bateria ou um capacitor, no campo de petróleo e gás ou outros ambientes agressivos, por exemplo. Com algumas adaptações, os eletrólitos preparados no presente trabalho podem ser usados para supercapacitores, baterias, membranas das células de combustível e também dispositivos híbridos. Hastak et al (2012) produziu supercapacitores com concentrações diferentes de eletrólito sólido e o desempenho eletroquímico foi avaliado. Eletrólitos do polímero correspondentes ao usado no presente trabalho, têm sido utilizados como membrana para células de combustível. Outro sistema proposto foi desenvolvido para ser usado como um eletrólito sólido para baterias. Também podemos usar estes eletrólitos de alta temperatura para construir dispositivos híbridos para um veículo urbano elétrico por exemplo.

Os diagramas de Nyquist, mostrados nas Figuras 54 e 55, mostram uma região formada por um semicírculo em altas frequências, em seguida uma região linear com inclinação próxima a 45° e por fim uma região com maior inclinação em baixas frequência próxima de 90° . Este comportamento é característico de eletrodos com área superficial elevada e reflete também no tipo de circuito equivalente que representa o comportamento eletroquímico do dispositivo. O circuito equivalente montado baseado nos diagramas de Nyquist, representado na Figura 56, apresenta duas resistências, duas capacitâncias e um elemento de fase constante.

O elemento C1 foi associado ao semicírculo em região de altas frequências pode ser associado a polarização dos íons do líquido iônico. Já o elemento de fase constante representa a região do diagrama imediatamente após o semicírculo e este elemento está relacionado ao tipo de eletrodo, especialmente eletrodos com superfícies que contem rugosidades, imperfeições ou poros que geram regiões de resistivas. O segundo elemento capacitivo associado a região de baixas frequências, está relacionada a polarização entre o eletrodo de RGO e os íons do eletrólito. Está é a capacitância da dupla camada elétrica. As resistências correspondem ao ponto de interseção com o eixo Z' do semicírculo nos diagramas e tem relação direta com a temperatura. As resistências oriundas do capacitor são

normalmente reportadas como um único valor, que engloba a soma de todas as resistências do dispositivo e é chamada de resistência de série equivalente (ESR).

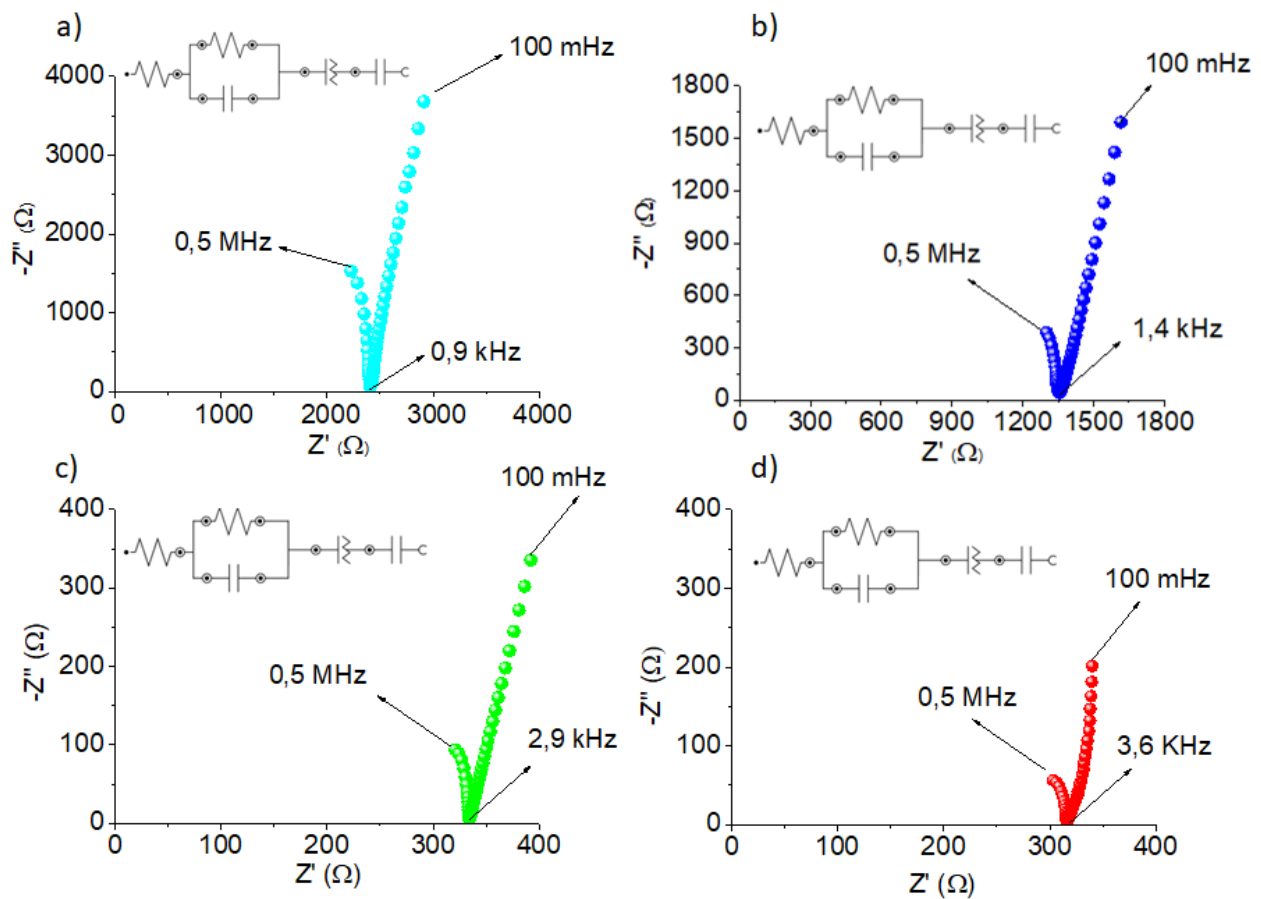


Figura 54. Diagramas de Nyquist obtidas para o capacitor com eletrodo de RGO e eletrólito E3 nas temperaturas de 100 °C (a), 120 °C (b), 150 °C (c) e 170 °C (d) obtidos na faixa de frequência de 0,5 MHz e 0,1 mHz.

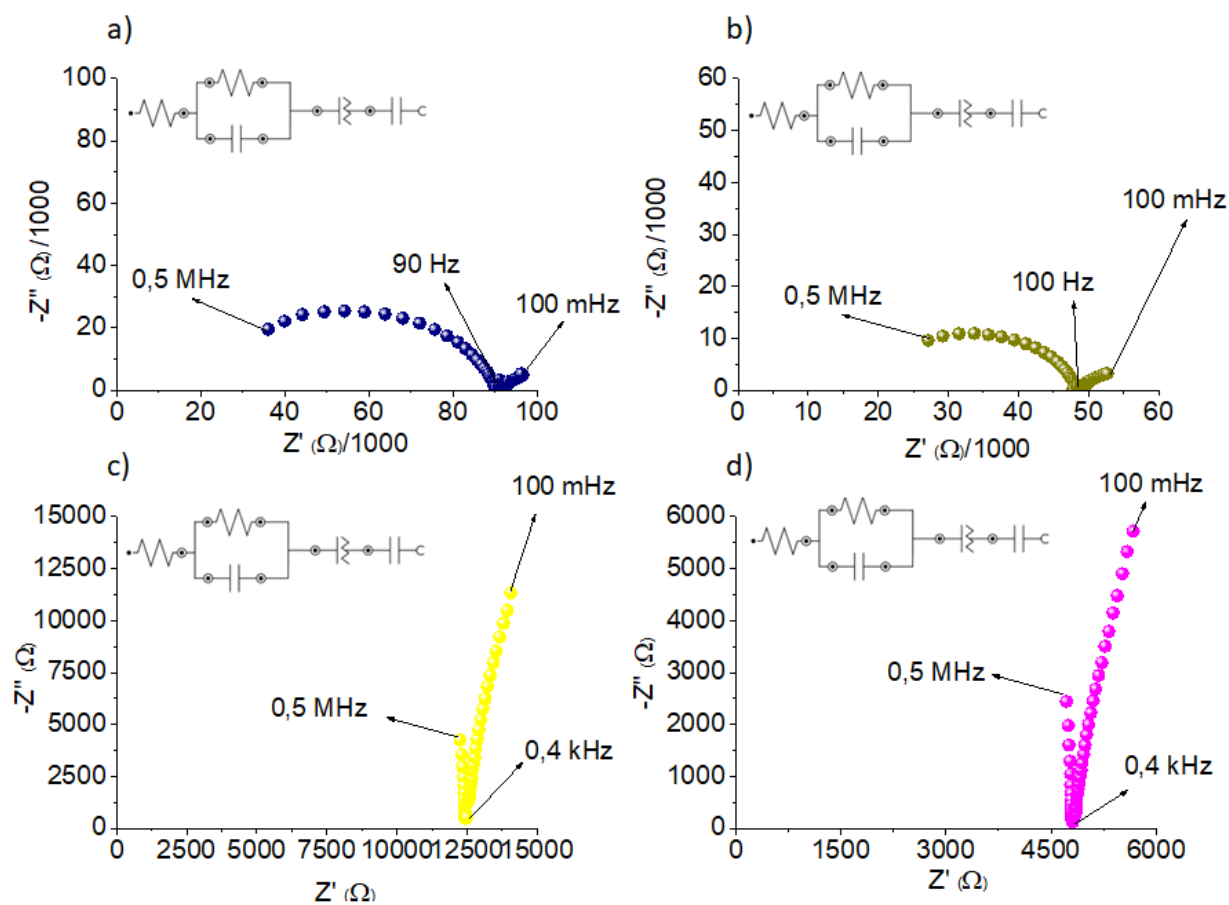


Figura 55. Diagramas de Niquist obtidas para o capacitor com eletrodo de RGO e eletrólito E3 nas temperaturas de 27 °C (a), 40 °C (b), 60 °C (c) e 80 °C (d) obtidos na faixa de frequência de 0,5 MHz e 0,1 mHz.

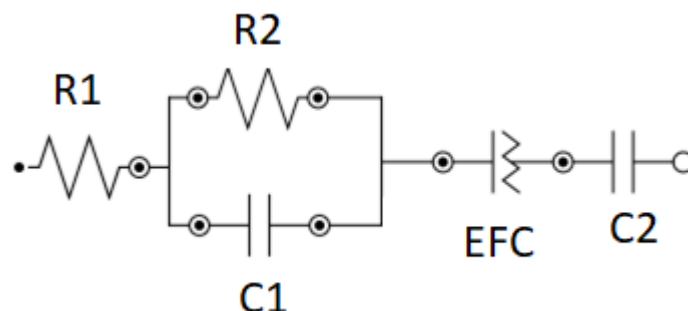


Figura 56. Representação do circuito equivalente gerado através do diagrama de Nyquist e do software NOVA 2.1.

As propriedades dos elementos, valores de resistência e capacitância podem ser determinadas através do circuito equivalente e os pontos do diagrama obtidos experimentalmente. A capacitância específica obtida para o capacitor RGO/E3/RGO. Os valores encontrados 0,1, 0,12 e 0,15 F/g para temperaturas mais baixas (27, 40, 60 e 80 °C) são relativamente baixos, quando comparados a outros dispositivos relatados na literatura. Entretanto, o valor da capacitância específica aumenta bastante quando a temperatura aumenta 0,5, 0,7 1,5 e 1,8 F/g para 100, 120, 150 e 170 °C. Os capacitores obtidos não apresentaram resultados que excedem os já existentes em baixas temperaturas, em altas temperaturas quando comparados a outros dispositivos completamente sólidos, o dispositivo desenvolvido apresenta resultados na mesma ordem de grandeza em capacitância. O resultado poderia ser atribuído, além de outros fatores, ao empacotamento das camadas de RGO e de heterogeneidade significativa do recobrimento dos eletrodos

devido ao método de recobrimento utilizado. Além disso, o método de preparo do dispositivo, por ser bastante simples, não contribuiu para uma interface perfeita entre o eletrodo e o eletrólito.

Outro fenômeno que pode ser observado em relação aos diagramas de Nyquist são os deslocamentos em relação as abscissas com o aumento da temperatura. Este comportamento também foi observado para os eletrólitos e está relacionado ao aumento da mobilidade iônica que aumenta com o aumento da temperatura e assim contribui para uma acessibilidade mais eficiente dos íons do eletrólito aos poros do eletrodo.

IV.2.3. Carga e Descarga

Os ciclos de carga e descarga podem fornecer informações importantes sobre o funcionamento do dispositivo, além disso, são utilizados para o cálculo das densidades de potência e de energia.

O capacitor desenvolvido neste trabalho foi avaliado sobre a densidade de corrente de 1 A.cm^{-2} em temperatura ambiente e a 170°C e potencial entre 0 e 0,75 V. Nesta faixa de potencial o líquido iônico e todo o conjunto apresentou estabilidade eletroquímica em todas as temperaturas testadas e por isso o valor de potencial não foi superior ao valor obtido para a janela de potencial nos estudos de voltametria cíclica. Na literatura observa-se que o comportamento típico de um

capacitor submetido a ciclos de carga e descarga é uma curva triangular que apresenta uma certa simetria. A figura 57 apresenta os ciclos de carga e descarga dos capacitores eletroquímicos RGO/E3/RGO.

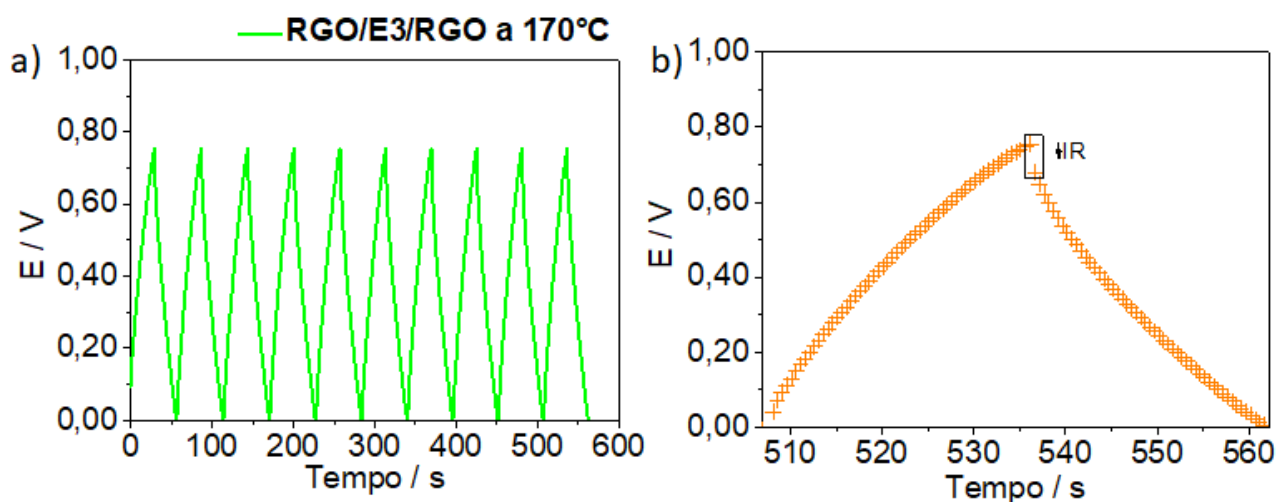


Figura 57. Ciclos galvanostáticos de carga e descarga, em 170°C, para o capacitor RGO|E3|RGO (a) usando densidade de corrente de 1 A/g e (b) ampliação do décimo ciclo que mostra a queda ôhmica.

O capacitor apresentou uma curva de carga e descarga típica com uma forma triangular e simetria que representam capacitores de dupla camada elétrica e indicam também que os processos são reversíveis. Entretanto, em todas as temperaturas, como a do teste representado na Figura 57, observa-se a presença da queda ôhmica que pode ser associada a resistência interna do capacitor. Com um preparo mais adequado e melhor interface entre eletrodo e eletrólito, este efeito

pode ser minimizado, mas está presente em quase todos os sistemas de capacitores sólidos.

IV.2.4. Densidades de Energia e de Potência

A densidade de energia foi obtida com os parâmetros das curvas de carga e descarga galvanostáticos utilizando a Equação 6, onde C é a capacitância e V a voltagem nominal.

$$E = \frac{C \cdot V^2}{2} \quad (\text{Equação 6})$$

Para o cálculo da densidade de potência, que está relacionada com a quantidade de carga fornecida por um período de tempo do capacitor construído foi realizado de acordo com a Equação 7, onde R é a resistência interna do capacitor e V é a voltagem nominal.

$$P = \frac{V^2}{4.R} \quad (\text{Equação 7})$$

Os valores de densidade de energia e potencia foram calculados para o capacitor RGO/E3/RGO nas temperaturas 27, 60, 120 e 170 °C. Os resultados estão apresentados na forma gráfica do diagrama de Ragone na Figura 58.

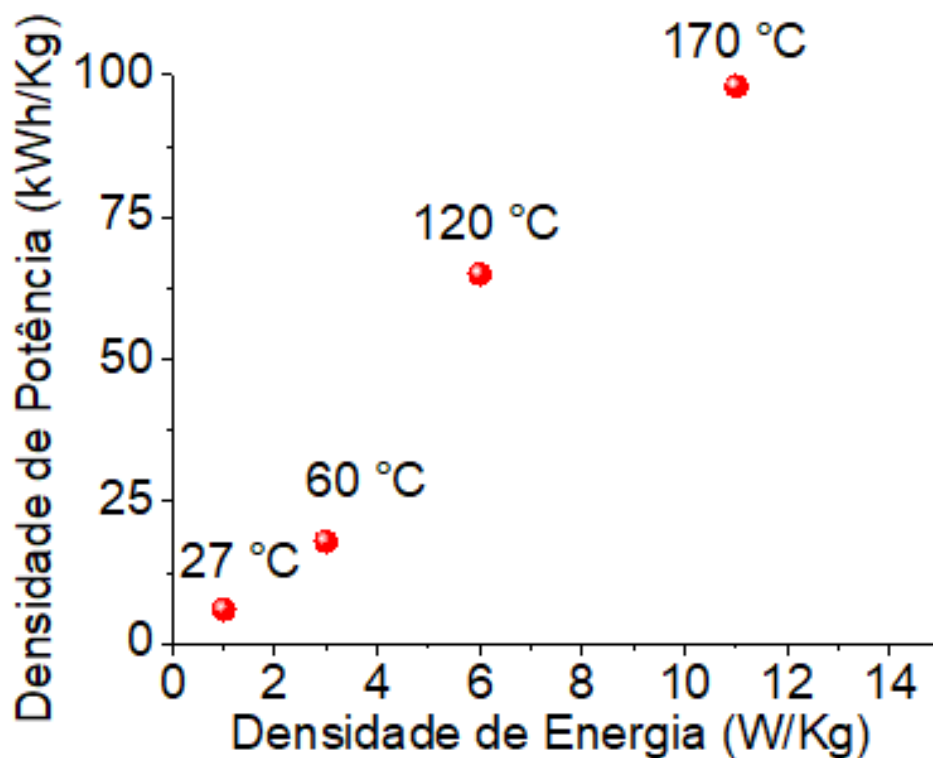


Figura 58. Representação gráfica da densidade de energia por densidade de potência para os capacitores RGO/E3/RGO a 27, 60, 120 e 170 °C.

Como observamos anteriormente, com a temperatura a capacitância do dispositivo aumenta e assim tem influência nos valores de densidade de corrente que aumenta com a temperatura. A densidade de potência é extremamente importante, pois este parâmetro é capaz de avaliar em quanto tempo a carga

armazenada será liberada para um circuito em que o capacitor esteja conectado. Como podemos observar o valor de densidade de potencia foi na ordem de grandeza de 1-100 W/kg dependendo da temperatura.

Por fim, a eficiência do capacitor foi determinada através da razão entre os tempos de carga e descarga que são obtidos pelas medidas de carga e descarga galvanostáticos. Este parâmetro está fortemente relacionado a simetria dos processos de carga e descarga e pode indicar a presença ou não de processos Faradâicos que ocorrem no dispositivo quando um potencial é aplicado. O valor encontrado para o capacitor RGO/E3/RGO foi de 97 a 99% nos testes feitos entre 27 - 170 °C

V. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Devido à grande variedade de líquidos iônicos e de classes de polímeros que apresentam características desejáveis para a produção de eletrólitos para supercapacitores, uma grande quantidade de trabalhos foi publicada na última década. Porém, a seleção prévia e uma caracterização minuciosa dos materiais de partida são fundamentais para a obtenção de um dispositivo com melhorias relevantes.

Os eletrodos utilizados devem apresentar boa condutividade elétrica e elevada área superficial contribuindo assim com um grande aumento da capacitância em relação aos capacitores convencionais. Além disso, os eletrodos devem possuir uma boa aderência com o eletrólito pois, a interface entre eletrólito e eletrodo deve permitir a passagem dos íons durante os ciclos de carga e descarga do dispositivo. Além disso, uma elevada capacitância deve vir acompanhada de uma alta capacidade de manter a energia armazenada por longos períodos de tempo.

A evolução dos dispositivos de armazenamento de energia, incluindo os supercapacitores deu um grande salto atualmente. A utilização de materiais poliméricos e também de líquidos iônicos para a construção de eletrólitos contribuiu significativamente para este avanço. Os trabalhos explorados

mostraram os princípios fundamentais para a construção de um supercapacitor à base de eletrodos de materiais de carbono, eletrólitos poliméricos e líquidos iônicos. Mostraram também as principais formas de caracterização e as principais características que se deve esperar destes dispositivos e, principalmente, que ainda existem muitos desafios para se obter dispositivos que armazenem energia de maneira eficiente.

Os eletrólitos poliméricos a base de resina epóxi e líquido iônico desenvolvidos se mostraram promissores para a obtenção de capacitores eletroquímicos. Estes apresentaram elevada condutividade iônica, boa estabilidade térmico-mecânica e também uma boa janela de potencial. Os próximos passos serão desenvolvidos para encontrar o melhor sistema para o eletrólito, utilizando o líquido iônico desenvolvido.

Uma seleção inicial de líquidos iônicos foi testado e percebeu-se que embora apresentem boa estabilidade térmica e boa condutividade, a janela de potencial não apresenta grandes faixas de potencial. Devido as características dos Lis testados, serem altamente higroscópicos por exemplo, picos de oxidação-redução foram detectados nos voltamogramas. O manuseio dos materiais foi feito com auxílio de uma “*glovebag*” para minimizar os efeitos da umidade do ambiente,

entretanto não foi eficaz em impedir que água fosse adsorvida. O líquido iônico menos higroscópico foi o [DMIM]Br que foi sintetizado no laboratório.

Síntese do LI foi considerada satisfatória com a análise feita por RMN e espectroscopias. A análise termogravimétrica mostrou que [BMIM]Br apresenta estabilidade térmica até pelo menos 185 °C e a velocidade máxima de degradação ocorreu em 285 °C. O ponto de fusão do líquido iônico foi determinado por DSC sendo de 43,7 °C, o que de fato caracteriza este sal orgânico como um líquido iônico de acordo com as definições aceitas. A faixa de potencial de trabalho foi determinada em 1,5 V. Embora na literatura existam líquidos iônicos com maiores faixas de potencial de trabalho, os líquidos iônicos utilizados são altamente puros e por sua vez tem um preço muito elevado. O líquido iônico sintetizado não apresentou mais que uma etapa de lavagens e remoção de solvente sob vácuo. Este pode ser o principal motivo pela pequena faixa de potencial de trabalho.

Neste trabalho um novo eletrólito foi desenvolvido a partir de resinas epoxídicas curadas com aminas de diferentes pesos moleculares. Eletrólitos poliméricos convencionais são geralmente produzidos com o uso de polímeros termoplásticos e esses polímeros geralmente apresentam boas propriedades tal como elasticidade, boa processabilidade e sua condutividade iônica. Mas

quando aquecido a altas temperaturas estes espécimes podem apresentar problemas, por exemplo redução drástica da viscosidade que ocasiona vazamentos.

Utilizando aminas com comprimento de cadeia diferentes, foi possível desenvolver um eletrólito completamente sólido que é flexível. Estes eletrólitos podem ser usados em altas temperaturas sem o risco de fusão ou degradação. Além disso, a condutividade destes eletrólitos foi superior a $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, quando submetidos a temperaturas acima de 100°C . Além do mais, o aumento do peso molecular do agente de cura permite ao material ser flexível sem torná-lo muito frágil.

A estabilidade térmica dos eletrólitos ficou limitada a temperatura de decomposição do líquido iônico, já que, o polímero puro inicia sua etapa de degradação em temperaturas superiores a 300°C . A medida que a concentração de LI aumenta na matriz polimérica a degradação se inicia em temperaturas cada vez mais próximas a do LI. Outro fator importante notado nos estudos de DSC, foi o deslocamento da temperatura de transição vítrea de -14°C para 20°C . Este fato contribuiu bastante para o aumento da mobilidade do LI na matriz. Na análise eletroquímica, o eletrólito apresentou redução na sua condutividade, em relação ao líquido iônico, porem com valores aceitáveis para um eletrólito completamente sólido.

Para o preparo dos dispositivos o material de carbono escolhido foi o grafeno reduzido. Os grafenos apresentam boas propriedades elétricas e térmicas devido as suas características estruturais. Além disso, apresentam elevada área superficial. Estes fatores contribuem para uma boa capacitância no dispositivo final. O grafeno foi obtido pela oxidação do grafite e sua posterior esfoliação mecânica. Em seguida foi reduzido com hidrazina. Os eletrodos foram preparados depositando-se uma fina camada de grafenos sobre um coletor de corrente metálico com a ajuda de um kit aerógrafo spray. A metodologia utilizada para a formação dos filmes precisa ainda passar por aprimoramento, pois os filmes gerados, apesar de homogêneos, não conseguiram proporcionar um grande ganho na capacitância do dispositivo final. Provavelmente o filme de grafeno ficou muito compactado devido a aglomeração na dispersão produzida e também pela espessura do filme que possivelmente ficou acima do ideal.

O eletrodo e o eletrólito foram unidos de maneira bastante rudimentar apenas empilhando as camadas e depois uma etapa de pós cura foi realizada. Com a etapa de pós cura esperava-se que a interface entre eletrólito e eletrodo ficasse uniforme e sem defeitos. Entretanto falhas de contato foram observadas e isso contribui significativamente nas propriedades do dispositivo. A capacitância do dispositivo final ficou entre 0,05 a 1,9 F/g. As densidades de potencia e de energia

mostradas graficamente mostram que em altas temperaturas o dispositivos apresentam boas propriedades.

Com o aperfeiçoamento da formação filme do eletrodo, utilizando talvez técnicas mais sofisticadas, e com melhores maneiras de adesão entre as camadas, além de condições adequadas de manuseio em atmosfera controlada e livre de humidade, esses sistema possa apresentar propriedades eletroquímicas ainda melhores.

As características mecânicas, térmicas e eletroquímicas do eletrólito desenvolvido, o torna um candidato em potencial para ser usado em dispositivos de armazenamento de energia para serem usados sob altas temperaturas, sem que problemas comuns de vazamentos, degradação térmica e falhas mecânicas ocorram.

VI. SUGESTÕES

O sistema eletrólito desenvolvido pode apresentar melhores resultados quando toda etapa de mistura e manipulação é feita em ambiente controlado. Uma nova rodada de caracterização poderá ser realizada com o auxílio de uma “*Glovebox*”.

Além disso, sabe-se que existem centenas, se não milhares de líquidos iônicos comerciais disponíveis com diferentes tipos de ânions e cátions. Pode-se, com o intuito de aumentar a faixa de potencial de trabalho, escolher novos líquidos iônicos e trabalhando em condições controladas chegar a um sistema semelhante ao desenvolvido, porém com melhores propriedades eletroquímicas e térmicas. Dependendo da espécie iônica, se sua estabilidade térmica permitir, seria possível trabalhar em temperaturas superiores a 250 °C, o que nunca foi reportado na literatura para este tipo de eletrólito.

Novos materiais de carbono e também novas técnicas de deposição sobre o coletor de corrente podem ser tentados com o intuito de conseguir melhorias quando a quantidade de carga armazenada. Muitos trabalhos tem estudado camadas mistas e também eletrodos com camadas alternadas de diferentes materiais ou ainda a funcionalização dos mesmos.

Análise do tempo de vida dos dispositivos é sem dúvida uma caracterização importante que deverá ser realizada para finalizar a caracterização dos dispositivos. Entretanto as limitações do equipamento e de sua localização não permitiram a realização deste teste que despenderia muito tempo (cerca de uma semana sem interrupções).

Muitos trabalhos relatam que a utilização de Zwitterions pode favorecer a dispersão de líquidos iônicos pois melhora sua compatibilidade com a matriz. Isso poderia expandir a gama de opções a serem utilizadas neste sistema eletrólito. Além disso, os Zwitterions quando misturados a sais que não são líquidos a temperatura ambiente, eles forma uma solução líquida o que facilita não só sua dispersão mais auxilia na mobilidade iônica na matriz polimérica.

Outra linha a ser investigada é a mistura de sais de lítio na composição do eletrólito para então formar um dispositivo híbrido com contribuição grande da capacitância e pseudocapacitância, elevando assim as faixas de uso em potencial do dispositivo final.

Por fim, o dispositivo final poderia ser acoplado a células solares, baterias e ser avaliado em conjunto com a mesma quando ao seu funcionamento. Ou ainda poderiam ser desenvolvido sensores cuja carga armazenada nos capacitores sejam associados a alguma propriedade a ser medida.

Estas são as principais linhas que podem ser aprofundadas em um trabalho de pós-doutorado.

VII. REFERÊNCIAS

AJAYAN, P. M., STEPHAN, O., COLLIEX, C., & TRAUTH, D. (1994). Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin Nanotube-Composite. *Science*, 265, pp. 1212-1214. doi:10.1126/science.265.5176.1212

ANDO, Y., GOHDA, Y., & TSUNEYUKI, S. (2013). Ab initio molecular dynamics study of the Helmholtz layer formed on solid–liquid interfaces and its capacitance. 556, 9-12. doi:10.1016/j.cplett.2012.11.062

ARMAND, M., ENDRES, F., MACFARLANE, D. R., OHNO, H., & SCROSATI, B. (2009). Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nature Materials*, 8, 621-629. doi:10.1038/NMAT2448

AROF, A. K, SHUHAIMI N. E. A., AMIRUDIN, N., KUFIAN, M. Z., , WOO, H. J., CAREEM, M. A. Polyacrylonitrile–lithium bis(oxalato) borate polymer electrolyte for electrical double layer capacitors. *Polymer Advanced Technology* 25 (2014) 265-274. Doi: 10.1002/pat.3231

BALDUCCIA, A., JEONGA, S. S., KIMA, G. T., PASSERINIA, S., WINTERA, M., SCHMUCKB, M., . . . TRANG, N. (2011). Development of safe, green and high performance ionic liquids-based batteries (ILLIBATT project).

Journal of Power Sources, 196(22), pp. 9719–9730.
doi:10.1016/j.jpowsour.2011.07.058

BIDEAU, J. L., VIAU, L., & VIOUX, A. (2011). Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. Chemical Society Review, 40, 907–925.
doi:10.1039/c0cs00059k

BONARD, J.-M., STORA, T., SALVETAT, J.-P., MAIER, F., STOCKLI, T., DUCHIL, C., . . . CHATELAIN, A. (2004). Purification and size-selection of carbon nanotubes. Advanced Materials, 9(10), p. 827. Retrieved from sciencedirect.com

BORA, C., Sharma, J., & Dolui, S. (2014). Polypyrrole/Sulfonated Graphene Composite as Electrode Material for Supercapacitor. The journal of physical chemistry, 118(51), 29688-29694. doi:10.1021/jp511095s

BORGES, R. S., REDDY, A. L., RODRIGUES, M.-T. F., GULLAPALLI, H., BALAKRISHNAN, K., SILVA, G. G., & AJAYAN, P. M. (2013). Supercapacitor Operating At 200 Degrees Celsius. Scientific Reports, 3, pp. 1-6.
doi:10.1038/srep02572

BORGES, R. S., RIBEIRO, H., LAVALL, R. L., & SILVA, G. G. (2012). Temperature stable supercapacitors based on ionic liquid and mixed functionalized

carbon nanomaterials. *Journal of the Solid State Electrochemistry*, 16, pp. 3573–3580. doi:10.1007/s10008-012-1785-5

BRODIE, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. R. Soc*, v. 149: p. 249-259, 1859. DOI: 10.1098/rstl.1859.0013.

BROWN, B., SWAIN, B., HILTWINE, J., BROOKS, D. B., & ZHOU, Z. G. (2014). Carbon nanosheet buckypaper: A graphene-carbon nanotube hybrid material for enhanced supercapacitor performance. *Journal of Power Sources*, 272, 979-986. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.09.015

CHANDAN, A., HATTENBERGER, M., A. EL-KHAROUF, S. DU, A. DHIR, V. SELF, B. G. POLLET, A. INGRAM, W. BUJALSKI. High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) e A review. *Journal of Power Sources* 231 (2013) 264-278. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.11.126

CHEE, W. K., LIM, H. N., & HUANG, N. M. (2015). Electrochemical properties of free-standing polypyrrole/graphene oxide/zinc oxide flexible supercapacitor. *International journal of energy research*, 39(1), pp. 111-119. doi:10.1002/er.3225

CHEN, J., ZHANG, X., ZHENG, X., LIU, C., CUI, X., ZHENG, W. Size distributioncontrolled preparation of graphene oxide nanosheets with different

C/O ratios. *Materials chemistry physics*, v. 139, p. 8-11, 2013.
DOI:10.1016/j.matchemphys.2012.12.025.

CHIA, Y. Y., LEE, L. H., SHAFIABADY, N., & ISA, D. (2015). A load predictive energy management system for supercapacitor-battery. *Applied Energy*, 137, pp. 588–602. doi:10.1016/j.apenergy.2014.09.026

CLOUGH, M. T., GEYER, K., HUNT, P. A., MERTES, J., & WELTON, T. (2013). Thermal decomposition of carboxylate ionic liquids: trends and mechanisms. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, pp. 20480-20495. doi:10.1039/c3cp53648c

CONTE, M. (2010). Supercapacitors Technical Requirements for New Applications. *Fuel Cells*, 10(5), 806-818. doi:10.1002/fuce.201000087

CUI, C., QIAN, W., YU, Y., KONG, C., YU, B., XIANG, L., & WEI, F. (2014). Highly Electroconductive Mesoporous Graphene Nanofibers and Their Capacitance Performance at 4 V. *Journal of the American Chemical Society*, 136(6), 2256-2259. doi:10.1021/ja412219r

CVJETKO, M., RADOŠEVIĆ, K., TOMICA, A., SLIVAC, I., VORKAPIĆ-FURAČ, J., & G., S. V. (2012). Cytotoxic Effects of imidazolium

ionic liquids on Fish and Human Cell Lines. *Arh Hig Rada Toksikol*, 63, 15-20.
doi:10.2478/10004-1254-63-2012-2132

DE LAS CASAS, C., & LI, W. (2012). A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material. *Journal of Power Sources*, 208, pp. 74-85. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.02.013

DENGA, S., SUNA, D., WUA, C., WANGA, H., LIUA, J., SUNA, Y., & YAN, H. (2013). Synthesis and electrochemical properties of MnO₂ nanorods/graphene composites for supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, 111, 707–712. doi:10.1016/j.electacta.2013.08.055

DHIBAR, S., SAHOO, S., & DAS, C. K. (2013). Fabrication of transition-metal-doped polypyrrole/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites for supercapacitor applications. *Journal of applied polymer science*, 130(1), 554-562. doi:10.1002/app.39176

DING, L., TSELEV, A., WANG, J., YUAN, D., CHU, H., MCNICHOLAS, T. P., . . . LIU, J. (2009). Selective Growth of Well-Aligned Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Letters*, 9(2), pp. 800-805. doi:10.1021/nl803496s

DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., & H., A. P. (2001). Carbon Nanotubes - Synthesis, Structure, Properties, and Applications (1 ed.). U. S.: Springer. Retrieved from <http://www.springer.com/gp/book/9783540410867>

EDA, G., MATTEVI, C., YAMAGUCHI, H., KIM, H., CHHOWALLA, M. Insulator to semi-metal transition in graphene oxide. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, p. 15768–15771, 2009. DOI: 10.1021/jp9051402.

FANG, L., ZHANG, B., WEI LI, W., ZHANG, J., HUANG, K., & ZHANG, Q. (2014). Fabrication of highly dispersed ZnO nanoparticles embedded in graphene nanosheets for high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 148, pp. 164–169. doi:10.1016/j.electacta.2014.10.065

FERRARI A. C., ROBERTSON J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physics Review B*, v. 61, p. 214095–14107, 2000. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>

FRITZ SCHOLZ, *Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications*, Second, Revised and Extended Edition. Springer Heidelberg Dordrecht London New York (2010) pages 159-178. ISBN 978-3-642-02914-1 e-ISBN 978-3-642-02915-8. DOI 10.1007/978-3-642-02915-8

HALL, P. J., Mirzaeian, M., Fletcher, S. I., Sillars, F. B., Rennie, A. J., Shitta-Bey, G. O., . . . Carter, R. (2010). Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance. *Energy and Environmental Science*, 3, 1238–1251. doi:10.1039/C0EE00004C

HAN, M. ZHANG, G., Z. LIU, S. WANG, M. LI, J. ZHU, H. LI, Y. ZHANG, CHRISTOPHER M. LEW, H. NA. Cross-linked polybenzimidazole with enhanced stability for high temperature proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 2187. doi: 10.1039/C0JM02443K

HASTAK, R. S., SIVARAMAN, P., D. D. POTPHODE, K. SHASHIDHARA, A. B. SAMUI. High temperature all solid state supercapacitor based on multi-walled carbon nanotubes and poly[2,5 benzimidazole], *Journal of Solid State Electrochemistry* 16 (2012) 3215–3226. doi: 10.1007/s10008-012-1679-6

HERNÁNDEZ, S., F. SKET, J.M. MOLINA-ALDAREGUIA, C. GONZÁLEZ, AND J. LLORCA. Effect of curing cycle on void distribution and interlaminar shear strength in polymer-matrix composites. *Composites Science and Technology*, v. 71, p. 1331-1341, 2011. DOI: 10.1016/j.compscitech.2011.05.002.

HONTORIA-LUCAS, C., LÓPEZ-PEINADO, J., LÓPEZ-GONZÁLEZ J. D., ROJASCERVANTES, M. L., MARTÍN-ARANDA, R. M. Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides. Physical and chemical characterization. Carbon, 33, p.1585–1592, 1985. DOI: 10.1016/0008-6223(95)00120-3.

HOOSHYARIA, K., JAVANBAKHT, M. ADIBI. Novel composite membranes based on PBI and dicationic ionic liquids for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell, Electrochimica Acta 205 (2016) 142–152. doi:10.1016/j.electacta.2016.04.115

HUBER, B., ROSSRUCKER, L., SUNDERMEYER, J., & ROLING, B. (2013). Ion transport properties of ionic liquid-based polyelectrolytes. Solid State Ionics, 247, 15-21. doi:10.1016/j.ssi.2013.05.023

HUMMERS, W. S., OFFEMAN, R. E.. Preparation of Graphitic Oxide. Journal of American Chemical Society, v. 80, p.1339-1339, 1958. DOI: 10.1021/ja01539a017.

IJJIMA, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 354, 56-58. Retrieved from <http://www.nature.com/physics/looking-back/ijjima/ijjima.pdf>

JUNG, H. W., HAMENU, L., LEE, H. L., LATIFATU, M., KIM, K. M., & KO, J. M. (2015). Supercapacitive properties of activated carbon electrode in electrolyte solution with a lithium-modified silica nanosalt. *Current Applied Physics*, 15, pp. 567-570. doi:10.1016/j.cap.2015.02.002

Kalubarme, R. S., Park, C. J., & Shirage, P. M. (2015). Two-Dimensional Mesoporous Carbon Electrode for High Energy Density Electrochemical Supercapacitors. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(2), 1253-1260. doi:10.1166/jnn.2015.9071

KEDZIERSKI, J., et al. Graphene-on-insulator transistors made using chemical-vapor deposition. *Electron Device Letters*, v. 30, p. 745-747, 2009. DOI:10.1109/LED.2009.2020615.

KESHARWANI, P., GAJBHIYE, V., & JAIN, N. K. (2012). A review of nanocarriers for the delivery of small interfering RNA. *Biomaterials*, 33, pp. 7138-7150. doi:10.1016/j.biomaterials.2012.06.068

KIM, S-K., CHOI, S-W., W. S. JEON, J. O. PARK, T. KO, H. CHANG, J-C. LEE. Cross-Linked Benzoxazine-Benzimidazole Copolymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells at Elevated Temperature, *Macromolecules* 45 (3) (2012) 1438–1446. doi:10.1021/ma202694p

KIM, S. W., KIM, T., KIM, Y. S., CHOI, H. C., LIM, H. J., YANG, S. J., & PARK, C. R. (2012). Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers. *Carbon*, 50, pp. 3-33. doi:10.1016/j.carbon.2011.08.011

KLESZYK, P., RATAJCZAK, P., SKOWRON, P., JAGIELLO, J., ABBAS, Q., FRACKOWIAK, E., & BEGUIN, F. (2015). Carbons with narrow pore size distribution prepared by simultaneous carbonization and self-activation of tobacco stems and their application to supercapacitors. *Carbon*, 81, pp. 148-157. doi:10.1016/j.carbon.2014.09.043

KOCH, K. R., KRAUSE, P. F. Oxidation by Mn²⁺: An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganeseheptoxide. *Journal of Chemistry*, v. 59, p. 973-974, 1982. DOI: 10.1021/ed059p973.3.

KOGUCHI, S., & IZAWA, K. (2014). Ionic Liquid-Phase Synthesis of 1,5-Disubstituted 1,2,3-Triazoles. *ACS combinatorial science*, 16(8), pp. 381-385. doi:10.1021/co500065e

KWON, S., KIM, B. S., & PARK, Y. I. (2013). Coreia do Sul Patent No. KR2014015027-A; KR1453888-B1. Retrieved from http://apps.whoofknowledge.com/full_record.do?colName=DIIDW&recordID=2

014D70725&page=3&qid=2&log_event=yes&viewType=fullRecord&SID=2FS
HCLuyPCWqrXPVZ99&product=UA&doc=28&search_mode=GeneralSearch

ŁATOSZYŃSKA, A. A., ŻUKOWSKA, G. Z., RUTKOWSKA, I. A.,
TABERNA, P.-L., SIMON, P., KULESZA, P. J., & WIECZOREK, W. (2015).
Non-aqueous gel polymer electrolyte with phosphoric acid ester and its application
for quasi solid-state supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 274(15), pp. 1147-
1154. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.10.094

LAKSHMINARAYANAN, P. V., TOGHIANI, H. Nitric acid oxidation of
vapor grown carbon nanofibers. *Carbon*, v. 42, p. 2433-2442, 2004.
DOI:10.1016/j.carbon.2004.04.040.

LEI, C., & LEKAKOU, C. (2013). Activated carbon–carbon nanotube
nanocomposite coatings for supercapacitor applications. *Surface and Coatings
Technology*, 232, 326–330. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.05.027

LÉVÊQUE, J. M., LUCHE, J. L., PÉTRIER, C., ROUX, R., &
BONRATH, W. (2002). An improved preparation of ionic liquids by ultrasound.
Green Chemistry, 4, 357-360. doi:10.1039/B203530H

LEWANDOWSKI, A., OLEJNICZAK, A., GALINSKI, M., &
STEPNIAK, I. (2010). Performance of carbon–carbon supercapacitors based on

organic, aqueous and ionic liquid electrolytes. *Journal of power sources*, 195(17), pp. 5814-5819. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.03.082

LIA, M., GUOA, W., LIB, H., XUC, S., QUA, C., & YANG, B. (2014). Synthesis of chemical vapor deposition graphene on tantalum wire for supercapacitor applications. *Applied Surface Science*, 317, 1100–1106. doi:10.1016/j.apsusc.2014.09.044

LIEW, C.-W., RAMESH, S., & K., A. A. (2013). Good prospect of ionic liquid based-poly(vinylalcohol) polymer electrolytes for supercapacitors with excellent electrical, electrochemical and thermal properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, pp. 2953-2963. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.06.061

LIU, C., YU, Z., Neff, D., Zhamu, A., & Z., J. B. (2010). Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density. *Nano Letters*, 10(12), 4863–4868. doi:10.1021/nl102661q

LIU, T., FINN, L., YU, M., WANG, H., ZHA, T., LU, X., . . . LI, Y. (2014). Polyaniline and Polypyrrole Pseudocapacitor Electrodes. *Nano Letters*, 14, 2522–2527. doi:10.1021/nl500255

LOH, K. P., BAO, Q., EDA, G., CHHOWALLA, M. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. *Nature Chemistry*, v. 2, p. 1015-1024, 2011. DOI:10.1038/nchem.907

LU, W., & DAI, L. (2010). *Carbon Nanotube* (1 ed., Vol. 1). (J. M. Marulanda, Ed.) Rijeka, Croatia: InTech. Retrieved from www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes/carbon-nanotube-supercapacitors

MA, D., WU, Z., & CAO, Z. (2014). Self-standing rationally functionalized graphene as high-performance electrode materials for supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry*, 23, pp. 346–353. doi:10.1016/S2095-4956(14)60127-3

MACFARLANE, D. R., FORSYTH, M., C., H. P., PRINGLE, J. M., SUN, J., ANNAT, G., . . . EI, I. (2007). Ionic liquids in electrochemical devices and processes: managing interfacial electrochemistry. *Accounts of Chemical Research*, 40(11), pp. 1165-1173. doi:10.1021/ar7000952

MARCANO, D. C., KOSYNKIN, D. V., BERLIN, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *American Chemical Society Nano*, v. 4, p. 4806-4814, 2010. DOI: 10.1021/nn1006368.

MCFARLANE, D. R., SUN, J., GOLDING, J., MEAKIN, P., & FORSYTH, M. (2000). High conductivity molten salts based on the imide ion. *Electrochimica Acta*, 45, 1271–1278. doi:10.1016/S0013-4686(99)00331-X

NIU, Z., ZHANG, L., LIU, L., ZHU, B., DONG, H., & X., C. (2013). All-Solid-State Flexible Ultrathin Micro-Supercapacitors Based on Graphene. *Advanced Materials*, 25(29), pp. 4035-4042. doi:10.1002/adma.201301332

PANDEY, G. P., & HASHMI, S. A. (2013). Performance of solid-state supercapacitors with ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate based gel polymer electrolyte and modified MWCNT electrodes. *Electrochimica Acta*, 105, pp. 333– 341. doi:10.1016/j.electacta.2013.05.018

PANDEY, G. P., & HASHMI, S. A. (2013). Performance of solid-state supercapacitors with ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate based gel polymer electrolyte and modified MWCNT electrodes. *Electrochimica Acta*, 105, pp. 333-341. doi:10.1016/j.electacta.2013.05.018

PANDEY, G. P., & HASHMI, S. A. (2013). Solid-state supercapacitors with ionic liquid based gel polymer electrolyte: Effect of lithium salt addition. *Journal of Power Sources*, 243, pp. 211-218. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.05.183

PARK, S-J., JIANG, W., JIN, F-L. Thermo-mechanical behaviors of epoxy resins reinforced with nano-Al₂O₃ particles. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 18, p. 594-596, 2012. DOI: 10.1016/j.jiec.2011.11.140.

PATEL, D. D., & LEE, J.-M. (2012). Applications of ionic liquids. The Chemical Record, 12(3), pp. 329–355. doi:10.1002/tcr.201100036

PETTERSSON, F., KESKINEN, J., REMONEN, T., HERTZEN, L., JANSSON, E., TAPPURA, K., . . . OSTERBACKA, R. (2014). Printed environmentally friendly supercapacitors with ionic liquid electrolytes on paper. Journal of Power Sources, 271, 298-304. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.08.020

RODRIGUES, J. G. Caracterização por Espectroscopia de Fotoelétrons de Nanotubos de Carbono Funcionalizados. Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, cap. 4, p. 56, 2011.

RODRIGUES, M. T. F. Aplicação da Espectroscopia Vibracional de Espalhamento Raman ao Estudo de Nanotubos de Carbono Funcionalizados. Trabalho de Conclusão de curso, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais., cap. 2, p 36, 2010.

ROMANN, T., OLL, O., PIKMA, P., & KIRSIM, K. L. (2015). 4-10 V capacitors with graphene-based electrodes and ionic liquid electrolyte. *Journal of Power Sources*, 280, 606-611. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.01.153

SAGHAFIA, M., MAHBOUBIA, F. M., & HOLZE, R. (2014). Preparation of vertically aligned carbon nanotubes and their electrochemical performance in supercapacitors. *Synthetic Metals*, 195, pp. 252–259. doi:10.1016/j.synthmet.2014.06.012

SALA, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. São Paulo: Editora Unesp, Ed. 2, p. 64-132, 1996. ISBN: 9788571398689.

SCROSATI, B., & GARCHE, J. (2010). Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, 195, 2419–2430. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.11.048

SELLAM, S. A., & HASHMI. (2014). Quasi-solid-state pseudocapacitors using proton-conducting gel polymer electrolyte and poly(3-methyl thiophene)–ruthenium oxide composite electrodes. *Journal Solid State Electrochemical*, 18, pp. 465-475. doi:10.1007/s10008-013-2276-z

SHI, C., ZHAO, Q., LI, H., LIAO, Z.-M., & YU, D. (2014). Low cost and flexible mesh-based supercapacitors for promising large-area

flexible/wearableenergystorage. Nano Energy, pp. 82–91.
doi:10.1016/j.nanoen.2014.03.011

SHI, H., OK, J. G., BAAC, H. W., & GUO, L. J. (2014). Low density carbon nanotube forest as an index-matched and near perfect absorption coating. Applied physics letters, 99(21), pp. 1-3. doi:10.1063/1.3663873

SILVERSTEIN, R.M., G. C. BASSLER, AND T. C. MORRILL. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: LTC, Ed. 7, 2006. ISBN 8521615213.

SKOOG, D. A., LEARY, J. J. Principles of Instrumental Analysis. 4. Orlando, Florida, US: Saunders college publishing. ISBN: 0-03-023343-7, 1992.

SILVA, L. C. O., SOARES, B. G. Effects of graphene functionalization on the long-term behavior of epoxy/graphene composites evaluated by dynamic mechanical analysis, Journal of Applied Polymer Science 134 (2017) 44816. doi:10.1002/app.44816

SIMON, P., & GOGOTSI, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. Nature Materials, 7(11), 845 -854. doi:10.1038/nmat2297

SIMON, P., & GOGOTSI, Y. (2013). Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon Electrolyte Systems. *Accounts of Chemical Research*, 46(5), 1094-1103. doi:10.1021/ar200306b

SIOKOU, A., RAVANI, F., KARAKALOS, S., FRANK, O., KALBAC, M., GALIOTIS, C. Surface refinement and electronic properties of graphene layers grown on copper substrate: An XPS, UPS and EELS study. *Applied Surface Science*, v. 257, p. 9785-9790, 2011. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.06.017.

SIVARAMANA, P., BHATTACHARYA, A. R., MISHRA, S. P., & THAKUR, A. P. (2013). Asymmetric supercapacitor containing poly(3-methyl thiophene)-multiwalled carbon nanotubes nanocomposites and activated carbon. *Electrochimica Acta*, 94, pp. 182-191. doi:10.1016/j.electacta.2013.01.123

SIVARAMANA, P., MI, S. P., BHATTACHARYA, A. R., SHASHIDHARA, K., & SAMUI, A. B. (2013). Asymmetric supercapacitor containing poly(3-methyl thiophene)-multiwalled carbon nanotubes nanocomposites and activated carbon. *Electrochimica Acta*, 94, pp. 182– 191. doi:10.1016/j.electacta.2013.01.123

SPANGE, S., LUNGWITZ, R., & SCHADE, A. (2014). Correlation of molecular structure and polarity of ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 192, 137–143. doi:10.1016/j.molliq.2013.06.016

STANKOVICH, S., PINER, R. D., NGUYEN, S. T., RUOFF, R. S.
Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets.
Carbon, v. 44, p. 3342-3347, 2006. DOI:10.1016/j.carbon.2006.06.004.

STAUDENMAIER, L. Syntheses of graphite oxide. Ber. Dtsch. Chem.
Ges., p.1481–1487, 1898. DOI: 10.1002/cber.18980310237.

SUSAN, M. A., KANEKO, T., NODA, A., & WATANABE, M. (2005).
Ion Gels Prepared by in Situ Radical Polymerization of Vinyl Monomers in an
Ionic Liquid and Their Characterization as Polymer Electrolytes. Journal of the
American Chemical Society, 127, 4976-4983. doi:10.1021/ja045155b

SZABÓ, T., BERKESI, O., DÉKÁNY, I. DRIFT study of deuterium-
exchanged graphite oxide. Carbon, v. 43, p. 3189-3189, 2005.
DOI:10.1016/j.carbon.2005.07.013

TASIS, D., TAGMATARCHIS, N., BIANCO, A., & PRATO, M. (2006).
Chemistry of Carbon Nanotubes. Chemica Reviews, 106, p. 1105–1136.
doi:10.1021/cr050569o

TESSONNIER, J-P., BARTEAU, M. Dispersion of Alkyl-Chain-
Functionalized Reduced Graphene Oxide Sheets in Nonpolar Solvents. Langmuir,
v. 28, p. 6691- 6697, 2012. DOI: 10.1021/la2051614

TOOMING, T., THOMBERG, T., KURIG, H., JANES, A., & LUST, E. (2015). High power density supercapacitors based on the carbon dioxide activated D-glucose derived carbon electrodes and 1-ethyl-3-methylimidazolium tetra fluoroborate ionic liquid. *Journal of Power Sources*, 280, 667-677. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.01.157

TRIGUEIRO, J. P., BORGES, R. S., LAVALL, R. L., CALADO, H. D., & SILVA, G. G. (2009). Polymeric Nanomaterials as Electrolyte and Electrodes in Supercapacitors. *Nano Research*, 2(11), pp. 733-739. doi:10.1007/s12274-009-9080-1

TRIGUEIRO, J., SILVA, G., LAVALL, R., FURTADO, C., FERLAUTO, A. S., LACERDA, R., . . . GEORGE, G. (2007). *Journal of Nanoscience and nanotechnology*, 7, 3477-3486.

TUINSTRA, F. Raman Spectrum of Graphite. *J Chem Phys*, v. 53, p. 1126, 1970.

VENTURA, S. P., BARROS, R. L., SINTRA, T., SOARES, C. M., LIMA, I. S., & COUTINHO, J. A. (2012). Simple screening method to identify toxic/non-toxic ionic liquids: Agar diffusion test adaptation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 83, 55–62. doi:10.1016/j.ecoenv.2012.06.002

VERMISOGLOU, E. C., DEVLIN, E., GIANNAKOPOULOU, T., ROMANOS, G., BOUKOS, N., PSYCHARIS, V., . . . TRAPALIS, C. (2014). Reduced graphene oxide/iron carbide nanocomposites for magnetic and supercapacitor applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 102–109, 102–109. doi:10.1016/j.jallcom.2013.11.087

VLAD, A., SINGH, N., ROLLAND, J., MELINTE, S., AJAYAN, P. M., & GOHY, J.-F. (2014). Hybrid supercapacitor-battery materials for fast electrochemical charge storage. *Scientific Reports*, 4, 2045-2322. doi:10.1038/srep04315

WANG, S., ZHANG, G. M. HAN, H. LI, Y. ZHANG, J. NI, W. MA, M. LI, J. WANG, Z. LIU, L. ZHANG, H. NA. Novel epoxy-based cross-linked polybenzimidazole for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 8412-8421. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.147

WANG, Y., SHAN, H., HAUGE, R. H., PASQUALI, M., & SMALLEY, R. S. (2007). A Highly Selective, One-Pot Purification Method for Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemical B*, 111(6), pp. 1249-1252. doi:10.1021/jp068229+ CCC

WANG, W-P., PAN, C-Y. Synthesis and characterizations of poly(ethylene oxide) methyl ether grafted on the expanded graphite with isocyanate groups. *European Polymer Journal*, v. 40, p. 543–548, 2004. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2003.11.025

WEI, A., et al. Synthesis of high-performance graphene nanosheets by thermal reduction of graphene oxide. *Materials Research Bulletin*, v. 46, p. 2131–2134, 2011. DOI: 10.1016/j.materresbull.2011.06.036.

WEN, Y. Y., WANG, B., HUANG, C. C., WANG, L. Z., & HULICOVA-JURCAKOVA, D. (2014). Synthesis of Phosphorus-Doped Graphene and its Wide Potential Window in Aqueous Supercapacitors. *Chemistry-A European Journal*, 21(2), 80-85. doi:10.1002/chem.201404779

WILKES, J. S., & ZAWOROTKO, M. J. (1992). Air and water stable 1-Ethyl-3-Methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical communications*, 13, 965-967. doi:10.1039/C39920000965

WONG, E. W., SHEEHAN, P. E., & LIEBER, C. M. (1997). Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes. *Science*, 277, pp. 1971-1975. doi:10.1126/science.277.5334.1971

WU, J., YU, H., FAN, L., LUO, G., LIN, J., & HUANG, M. (2012). A simple and high-effective electrolyte mediated with p-phenylenediamine for supercapacitor. *Journal of Materials Chemistry*, 22, pp. 19025–19030. doi:10.1039/c2jm33856d

XIAO, F., YANG, S., ZHANG, Z., LIU, H., XIAO, J., WAN, L., & J., L. (2015). Scalable Synthesis of Freestanding Sandwich-structured Graphene/Polyaniline/Graphene Nanocomposite Paper for Flexible All-Solid-State Supercapacitor. *Scientific Reports*, 5, pp. 9359-9367. doi:10.1038/srep09359

XU, G., ZHENG, C., ZHANG, Q., HUANG, J., ZHAO, M., NIE, J., F., W. (2011). Binder-free activated carbon/carbon nanotube paper electrodes for use in supercapacitors. *Nano research*, 4(9), 870-881. doi:10.1007/s12274-011-0143-8

YANG, L., HU, J., LEI, G., & LIU, H. (2014). Ionic liquid-gelled polyvinylidene fluoride/polyvinyl acetate polymer electrolyte for solid supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*, 258, pp. 320-326. doi:10.1016/j.cej.2014.05.149

YANG, L., ZHANG, Z., GAO, X., ZHANG, H., & MASHITA, K. (2006). Asymmetric sulfonium-based molten salts with TFSI[−] or PF6[−] anion as novel

electrolytes. Journal of Power Sources, 162, 614-619.
doi:10.1016/j.jpowsour.2006.06.050

YOU, D-J., YIN, Z., Y-K. AHN, S. CHO, H. KIM, D. SHIN, J. YOO, Y. S. KIM. A high-performance polymer composite electrolyte embedded with ionic liquid for all solid lithium based batteries operating at ambient temperature, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 52 (2017) 1–6.
doi:10.1016/j.jiec.2017.03.028

ZARBIN, A. J. (2007). Química de (Nano)materiais. Quimica Nova, 30(6), 1469-1479. Retrieved from <http://quimicanova.sbq.org.br/default.asp?ed=64>

ZHANG, J., MA, C., LIU, J., CHEN, L., PAN, A., & WEI, W. (2016). Solid polymer electrolyte membranes based on organic/inorganic nanocomposites with star-shaped structure for high performance lithium ion battery. J. Memb. Sci., 509, 138-148. doi:10.1016/j.memsci.201

ZHANG, N., WANG, L. W., LIU, H., CAI Q-K. Nitric acid oxidation on carbon dispersion and suspension stability. Surface and Interface Analysis, v. 40, p. 1140-1144, 2008. DOI: 10.1002/sia.2864

ZHANG, Z., YANG, L., LUO, S., TIAN, M., TACHIBANA, K., & KAMIJIMA, K. (2007). Ionic liquids based on aliphatic tetraalkylammonium

dications and TFSI anion as potential electrolytes. *J. Power Sources.*, 167, 217-222. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.01.033

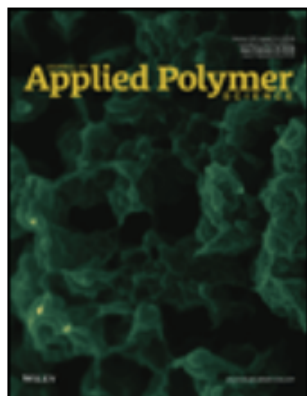
ZHAO, X., & LIU, R. (2012). Recent progress and perspectives on the toxicity of carbon nanotubes at organism, organ, cell, and biomacromolecule levels. *Environment International*, 40, pp. 244–256. doi:10.1016/j.envint.2011.12.003

ZHU, P., SHEN, M., XIAO, M., ZHANG, D. Experimental study on the reducibility of graphene oxide by hydrazine hydrate. *Physica B: Condensed Matter*. v. 406, p. 498–502, 2011. DOI:10.1016/j.physb.2010.11.022.

ZHU, Y., MURALI, S., STOLLER, M. D., GANESH, K. J., CAI, W., FERREIRA, P. J., RUOFF, S. R. (2011). Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene. *Science*, 1537-1541. doi:10.1126/science.1200770

ANEXOS

A – ARTIGO 1 DOUTORADO



Journal of Applied Polymer Science

New All Solid-State Polymer Electrolyte Based on Epoxy Resin and Ionic Liquid for High Temperature Applications

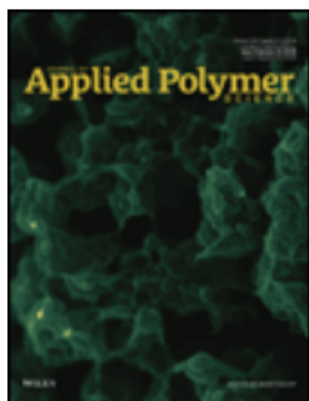
DOI:10.1002/app.45838

ABSTRACT

Flexible epoxy network loaded with high amount of ionic liquid 1-decyl-3-methylimidazolium bromide ([DMIM]Br) has been reported by using a mixture of polyol amine as curing agent. The ionic liquid presents good electrochemical response even at 170 °C, as no evidence of redox reactions was observed. The incorporation of as high as 50 wt% of this IL within the epoxy matrix resulted in solid and flexible electrolyte with good thermal stability below 180 °C, as measured by thermogravimetric analysis and ionic conductivity of around 10^{-6} S.cm⁻¹ at room temperature and higher than 10^{-3} S.cm⁻¹ at high temperature. This electrolyte presented a prodigious potential for applications in electrochemical devices at high temperature like batteries and supercapacitors, and the flexibility

of this solid electrolyte persist at low temperature because of its low glass transition temperature. Furthermore, leakage problems were not observed. Thereby, impedance spectroscopy, and cyclic voltammetry were performed to characterize the electrochemical properties.

B – ARTIGO 2 DOUTORADO



Journal of Applied Polymer Science

Effects of Graphene functionalization on the long-term behavior of epoxy/ graphene composites evaluated by dynamic mechanical analysis.

DOI:10.1002/app.44816



ABSTRACT

Graphene oxide (GO) and its reduced version (RGO) were prepared and functionalized with phenyl glycidol chlorophosphate (PGC) to obtain the corresponding GO-PGC and RGO-PGC materials. These graphene systems were used to prepare thermosetting composites with a tetrafunctional epoxy resin, 4,4'-methylenebis(N,N-diglycidylaniline) (TGMDA) cured with 4,4'-diaminodiphenyl-sulfone (DDS). The systems were evaluated by dynamic mechanical analysis at constant strain and temperature sweeps to estimate the viscoelastic properties and relaxation phenomena at long time, which is important for modeling the mechanical long-term behavior. The time temperature superposition (TTS) principle was employed for the construction of a master curve. The addition of the graphene-type fillers shifted the time when the relaxation phenomena start to occur

towards higher values, suggesting a better working temperature and durability of the corresponding nanocomposites when compared to the neat epoxy network. This phenomenon is more pronounced for the systems prepared with functionalized graphenes. © 2017 Wiley Periodicals, Inc. J. Appl. Polym. Sci. 2017, 134, 44816.