



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Estudo das características eletroquímicas de supercapacitores preparados com eletrólitos à base de líquido iônico (LIs) de baixo impacto ambiental

TATIANE YUMI TATEI

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia Nuclear – Aplicações Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Rubens Nunes de Faria Júnior

São Paulo

2020

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Estudo das características eletroquímicas de supercapacitores preparados com eletrólitos à base de líquido iônico (LIs) de baixo impacto ambiental

TATIANE YUMI TATEI

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia Nuclear – Aplicações Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Rubens Nunes de Faria Júnior

Versão Corrigida
Versão original disponível no IPEN

São Paulo

2020

Fonte de Financiamento: Capes-PROEX

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

YUMI TATEI, T. ***Estudo das características eletroquímicas de supercapacitores preparados com eletrólitos à base de líquido iônico (LIs) de baixo impacto ambiental.*** 2020. 128 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Yumi Tatei, Tatiane
Estudo das características eletroquímicas de
supercapacitores preparados com eletrólitos à base de líquido
iônico (LIs) de baixo impacto ambiental / Tatiane Yumi Tatei;
orientador Rubens Nunes de Faria Júnior. -- São Paulo, 2020.
128 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.

1. Supercapacitores. 2. Líquido iônico. 3. Glicerol. I.
Nunes de Faria Júnior, Rubens, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor e orientador Dr. Rubens Nunes de Faria Júnior a toda a orientação, dedicação, suporte, paciência e conhecimento a mim nestes anos de trabalho.

Agradeço a Dra. Marilene Morelli Serna pela coorientação neste trabalho e toda ajuda prestada.

Agradeço ao Dr. Eguiberto Galego o apoio, além de ceder as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras.

Agradeço ao apoio do grupo de laboratório e colegas Fernando G. B. Jara, Gabriel Souza Galdino, Dr. Júlio César Serafim Casini, Pedro Vitor Duarte da Cruz, Antonio Paulo Rodrigues Fernandez pelo auxílio prestado no decorrer deste trabalho.

Agradeço aos órgãos de fomento (FAPESP/CNPq) pelo suporte financeiro aos Laboratórios do Grupo de Baterias, Supercapacitores e Células Fotovoltaicas do IPEN - CCTM possibilitando a realização deste trabalho.

Agradeço ao programa CAPES - PROEX pelo apoio financeiro da bolsa de mestrado.

Agradeço à minha Mãe Maria, meu Pai Nelson, pelo seu amor incondicional e apoio emocional.

Agradeço aos meus irmãos e toda família pelo apoio que precisei neste tempo.

Agradeço ao Erick por todo amor, apoio e ajuda quando sempre necessitei.

Agradeço a todos que passaram por mim neste período e amigos, que prestaram ajuda para realizar este trabalho e nas amizades que o IPEN me trouxe.

*Quando você olha para o abismo,
o abismo também olha para você.*

Nietzsche, Friedrich

RESUMO

Tatei, Tatiane Y. **Estudo das características eletroquímicas de supercapacitores preparados com eletrólitos à base de líquidos iônicos (LIs) de baixo impacto ambiental.** 2020. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

O trabalho visa dispor sobre os resultados do estudo das características eletroquímicas de supercapacitores operando com eletrólito à base de líquido iônico de baixa toxicidade, considerando a influência da temperatura de operação e do potencial nominal máximo nas propriedades eletroquímicas de supercapacitores como indicadores da estabilidade eletroquímica do eletrólito empregado nestes dispositivos. Foi utilizado eletrodo comercial de carbono ativado, combinado em várias proporções molares, eletrólito a base de glicerol e KOH e sais de ChCl e K_2CO_3 . Na primeira parte sem o revestimento do coletor de corrente acoplado com fio de níquel, e na segunda parte com revestimento do coletor de corrente acoplado com fio de platina com tinta sintética inoxidável e inerte. Os supercapacitores com eletrólitos de líquido iônico foram comparados com supercapacitores em eletrólitos que utilizam solução aquosa KOH e eletrólito orgânico, verificando a estabilidade e o comportamento dos supercapacitores entre a temperatura ambiente e a 80 °C. Ademais, foi avaliada a influência do tipo de eletrólito na capacidade de armazenamento e resistência interna em série (ESR) dos supercapacitores. As propriedades elétricas foram investigadas em um analisador eletrônico computadorizado com disponibilidade para testes de ciclos galvanostático e voltametria cíclica, determinando a capacitância específica e resistência interna. Foram realizados, também, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). As taxas de varredura de voltametria variaram de 1 a 30 mV s^{-1} . Uma taxa de varredura mais baixa levou a uma capacitância específica mais alta com um potencial máximo aplicado de 2,1 V, tanto para os eletrólitos LIs à temperatura ambiente quanto para 80 °C. Além do aumento das concentrações molares dos eletrólitos e a elevação da temperatura do sistema para 80 °C em relação à temperatura ambiente levou a um maior valor de capacitância específica. No geral, o método do ciclo galvanostático teve um aumento na densidade de corrente elétrica, enquanto o tempo de carga e descarga diminuiu.

Palavras Chave: supercapacitores; líquidos iônicos; glicerol.

ABSTRACT

Tatei, Tatiane Y. **Study of the electrochemical characteristics of supercapacitors prepared with electrolytes based on ionic liquid (ILs) of low environmental impact.** 2020. Dissertation (Master in Nuclear Technology) – Nuclear and Energy Research Institute – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

The present work aims to provide on the results of the study of the electrochemical characteristics of supercapacitors operating with electrolyte based on low toxicity ionic liquid, considering the influence of operating temperature and maximum nominal potential on the electrochemical properties of supercapacitors as indicators of electrochemical stability of the electrolyte employed in these devices. Commercial activated carbon electrode was used, combined in various molar proportions, glycerol-based electrolyte with KOH, ChCl and K₂CO₃ salts. In the first part without the coating of the current collector coupled with nickel wire, and in the second part with coating of the current collector coupled with platinum wire with stainless and inert ink. Supercapacitors with ionic fluid electrolytes were compared with electrolyte supercapacitors using KOH aqueous solution and organic electrolyte, verifying the stability and behavior of supercapacitors between room temperature and 80 °C. Furthermore, the influence of electrolyte type on storage capacity and serial internal resistance (ESR) of supercapacitors was evaluated. The electrical properties were investigated in a computerized electronic analyzer with availability for tests of galvanostatic cycles and cyclic voltammetry, determining the specific capacitance and internal resistance. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were also performed. Voltammetry scan rates ranged from 1 to 30 mV s⁻¹. A lower scanning rate led to a higher specific capacitance with a maximum applied potential of 2.1 V, both for LIs electrolytes at room temperature and at 80 °C. In addition to the increase in the molar concentrations of electrolytes and the increase of the system temperature to 80 °C in relation to the ambient temperature led to a higher value of specific capacitance. In general, the galvanostatic cycle method had an increase in the density of electric current, the time of loading and discharge decreased.

Keywords: supercapacitors; ionic liquids; glycerol.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
2 OBJETIVOS	27
3 REVISÃO DA LITERATURA	28
3.1 Capacitores.....	28
3.3 Separador	37
3.4 Carbono Ativado	37
3.5 Eletrólitos	39
3.5.1 Eletrólitos Orgânicos	42
3.5.2 Eletrólitos Aquosos	42
3.5.3 Líquidos Iônicos (LIs).....	43
3.5.3.1 Propriedades dos líquidos iônicos.....	47
3.6 Glicerol (C ₃ H ₈ O ₃)	49
3.7 Hidróxido de potássio	50
3.8 Cloreto de Colina (ChCl).....	51
3.9 Carbonato de Potássio (K ₂ CO ₃)	52
4 MATERIAL E MÉTODOS	54
4.1 Preparação dos líquidos iônicos.....	54
4.2 Preparação dos supercapacitores.....	55
4.3 Caracterização microestrutural	56
4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	57
4.3.2 Difração de raios X (DRX)	57
4.4 Caracterização elétrica dos supercapacitores.....	58
4.4.1 Capacitância específica	58
4.4.2 Resistência equivalente em série (ESR).....	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	63
5.2 Difração de raios X (DRX)	65

5.3 Primeira parte: avaliação da capacitância específica pelo método da voltametria cíclica – sem o revestimento do coletor de corrente com tinta sintética	65
5.3.1 Avaliação da capacitância específica pelo método da voltametria cíclica - eletrólito orgânico do supercapacitor comercial	65
5.3.2 Avaliação da capacitância específica pelo método da voltametria cíclica - eletrólito KOH aquoso com variações de molaridades (1,0 mol L ⁻¹ , 2,0 mol L ⁻¹ e 3,0 mol L ⁻¹) em temperatura ambiente e coletor de corrente sem revestimento com tinta sintética	67
5.3.3 Avaliação da capacitância específica pelo método da voltametria cíclica para supercapacitores eletroquímicos com eletrólito à base de KOH:Glicerol em proporções molares (1:1), (2:1) e (3:1), determinados em temperatura ambiente e a 80 °C e sem revestimento do coletor de corrente	69
5.3.4 Avaliação da capacitância específica pelo método da voltametria cíclica para supercapacitores eletroquímicos com eletrólito à base de ChCl:Glicerol em proporções molares (1:1), (2:1) e (3:1), determinados em temperatura ambiente e a 80 °C e sem revestimento do coletor de corrente.	74
5.3.5 Avaliação da capacitância específica pelo método da voltametria cíclica para supercapacitores eletroquímicos com eletrólito à base de K ₂ CO ₃ :Glicerol em proporções molares (1:1), (2:1) e (3:1), determinados em temperatura ambiente e a 80 °C e sem revestimento do coletor de corrente	79
5.3.5.1 Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K ₂ CO ₃ :Glicerol para temperatura ambiente e 80 °C (sem revestimento com tinta sintética).....	82
5.4 Segunda parte: avaliação da capacitância específica pelo método da voltametria cíclica – com revestimento do coletor de corrente em tinta sintética	84
5.4.1 Avaliação da capacitância específica pelo método da voltametria cíclica para supercapacitores eletroquímicos com eletrólito à base de KOH:Glicerol em proporções molares (1:1), (2:1) e (3:1), determinados em temperatura ambiente e a 80 °C e com coletor de corrente revestido com tinta sintética.....	84

5.4.1.1 Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol para temperatura ambiente e 80 °C (com revestimento com tinta sintética)	88
5.4.2 Avaliação da capacitância específica pelo método da voltametria cíclica para supercapacitores eletroquímicos com eletrólito à base de ChCl:Glicerol em proporções molares (1:1), (2:1) e (3:1), determinados em temperatura ambiente e a 80 °C e com coletor de corrente revestido com tinta sintética.....	89
5.4.2.1 Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol para temperatura ambiente e 80 °C (com revestimento com tinta sintética)	93
5.4.3 Avaliação da capacitância específica pelo método da voltametria cíclica para supercapacitores eletroquímicos com eletrólito à base de K ₂ CO ₃ :Glicerol em proporções molares (1:1), (2:1) e (3:1), determinados em temperatura ambiente e a 80 °C e com coletor de corrente revestido com tinta sintética.....	94
5.4.3.1 Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K ₂ CO ₃ :Glicerol para temperatura ambiente e 80 °C (com revestimento com tinta sintética)	97
5.5 Avaliação geral da resistência equivalente em série (ESR) dos supercapacitores pelo método do ciclo galvanostático	99
5.5.1 Avaliação da resistência equivalente em série (ESR) pelo método do ciclo galvanostático do supercapacitor comercial em eletrólito orgânico na temperatura ambiente.....	99
5.5.2 Avaliação da resistência equivalente em série (ESR) pelo método do ciclo galvanostático dos supercapacitores produzidos com eletrólito à base de KOH aquoso com concentrações distintas sintéticas (1, 2 e 3 mol L ⁻¹) em temperatura ambiente	100
5.5.3 Avaliação da resistência equivalente em série (ESR) pelo método do ciclo galvanostático para os supercapacitores produzidos com eletrólito à base de KOH:Glicerol em concentrações molares de (1:1), (2:1) e (3:1).....	102

5.5.4 Avaliação da resistência equivalente em série (ESR) pelo método do ciclo galvanostático para os supercapacitores produzidos com eletrólito à base de ChCl:Glicerol em concentrações molares de (1:1), (2:1) e (3:1).....	106
5.5.5 Avaliação da resistência equivalente em série (ESR) pelo método do ciclo galvanostático para os supercapacitores produzidos com eletrólito à base de K ₂ CO ₃ :Glicerol em concentrações molares de (1:1), (2:1) e (3:1).....	110
5.6 Avaliação geral	114
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	117
7 PERSPECTIVAS	119
REFERÊNCIAS.....	120

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração da estrutura de um capacitor de placas paralelas.....	28
Figura 2 - Estatística de pesquisas sobre supercapacitores presentes na literatura e artigos científicos entre 2000-2008	30
Figura 3 - Ilustração da estrutura base de um capacitor eletroquímico de dupla camada ...	31
Figura 4 - Diagrama de Ragone relacionando energia específica e potência específica dos supercapacitores.....	32
Figura 5 - Comparação entre bateria e supercapacitor pelos diferentes parâmetros operacionais	34
Figura 6 - Mecanismo na interface do supercapacitor	35
Figura 7 - Ilustração do tamanho dos poros do carbono ativado	38
Figura 8 - Relação do eletrólito e supercapacitor com suas características.....	40
Figura 9 - Exemplos dos principais cátions e ânions utilizados em líquidos iônicos.....	45
Figura 10 - Fórmula estrutural do glicerol.....	50
Figura 11 - Fórmula estrutural de cloreto de colina.....	51
Figura 12 - Sequência da reação de decomposição do cloreto de colina.....	52
Figura 13 - Fórmula estrutural de carbonato de potássio.....	52
Figura 14 – Ilustração da estrutura do supercapacitor comercial	55
Figura 15 - Esquema da montagem do supercapacitor (a) estrutura do supercapacitor e (b) inserido no eletrólito	55
Figura 16 – Fotos ilustrativas da placa coletora de corrente (a) sem revestimento e com fio de níquel e (b) com revestimento e com fio de platina.....	56
Figura 17 – Voltamograma cíclico do supercapacitor ideal (a), da combinação entre um supercapacitor ideal com um resistor em série (b), de um supercapacitor ideal em paralelo com um resistor (c) e de um resistor em série com um resistor em paralelo com um capacitor (d).....	60
Figura 18 - Esquema da caracterização elétrica dos supercapacitores	61
Figura 19 – Curva característica de carga e descarga com corrente constante em um supercapacitor.	62
Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura do material do eletrodo extraído do supercapacitor comercial, ampliado com aproximadamente 250x.....	63

Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura do material do eletrodo extraído do supercapacitor comercial, ampliado com aproximadamente 2.500x	64
Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura do material do eletrodo extraído do supercapacitor comercial, ampliado com aproximadamente 10.000x	64
Figura 23 - Difratograma do eletrodo do supercapacitor comercial	65
Figura 24 - Curvas de voltametria cíclica para supercapacitores de carbono ativado comercial com eletrólito orgânico em temperatura ambiente (1 mV s^{-1})	66
Figura 25 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado comercial em eletrólito orgânico	67
Figura 26 - Curvas de voltametria cíclica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólitos à base de KOH aquoso em várias concentrações ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \text{ mol L}^{-1}$) em temperatura ambiente (1 mV s^{-1})	68
Figura 27 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado em eletrólito de KOH em concentrações distinta	69
Figura 28 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (1:1) com coletor de corrente não revestido e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}	70
Figura 29 – Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (2:1) com coletor de corrente não revestido e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}	71
Figura 30 – Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (3:1) com coletor de corrente não revestido e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}	72
Figura 31 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (1:1) e coletor de corrente sem revestimento (1 mV s^{-1})	73
Figura 32 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (2:1) e coletor de corrente sem revestimento (1 mV s^{-1})	74
Figura 33 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (3:1) e coletor de corrente sem revestimento (1 mV s^{-1})	74

Figura 34 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (1:1) com coletor de corrente não revestido e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}	75
Figura 35 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (2:1) com coletor de corrente não revestido e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}	76
Figura 36 – Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (3:1) com coletor de corrente não revestido e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}	77
Figura 37 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (1:1) e coletor de corrente sem revestimento (1 mV s^{-1}).....	78
Figura 38 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (2:1) e coletor de corrente sem revestimento (1 mV s^{-1}).....	78
Figura 39 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (3:1) e coletor de corrente sem revestimento (1 mV s^{-1}).....	79
Figura 40 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (1:1) com coletor de corrente não revestido e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}	80
Figura 41 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (2:1) com coletor de corrente não revestido e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}	81
Figura 42 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (3:1) com coletor de corrente não revestido e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}	82
Figura 43 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (1:1) e coletor de corrente sem revestimento (1 mV s^{-1}).....	83
Figura 44 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (2:1) e coletor de corrente sem revestimento (1 mV s^{-1}).....	83

Figura 45 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (3:1) e coletor de corrente sem revestimento (1 mV s^{-1})	84
Figura 46 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (1:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}	85
Figura 47 – Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (2:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}	86
Figura 48 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (3:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}	87
Figura 49 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (1:1) e coletor de corrente com revestimento (1 mV s^{-1})	88
Figura 50 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (2:1) e coletor de corrente com revestimento (1 mV s^{-1})	89
Figura 51 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (3:1) e coletor de corrente com revestimento (1 mV s^{-1})	89
Figura 52 – Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (1:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}	90
Figura 53 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (2:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}	91
Figura 54 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (3:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}	92
Figura 55 - Capacitância específica em função da taxa de varredura de supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (1:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética	93

Figura 56 - Capacitância específica em função da taxa de varredura de supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (2:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética	93
Figura 57 - Capacitância específica em função da taxa de varredura de supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (3:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética	94
Figura 58 – Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K ₂ CO ₃ :Glicerol (1:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética e taxa de varredura de 1 mV s ⁻¹	95
Figura 59 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K ₂ CO ₃ :Glicerol (2:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética e taxa de varredura de 1 mV s ⁻¹	96
Figura 60 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K ₂ CO ₃ :Glicerol (3:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética e taxa de varredura de 1 mV s ⁻¹	97
Figura 61 - Capacitância específica em função da taxa de varredura de supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K ₂ CO ₃ :Glicerol (1:1) à temperatura ambiente e 80 °C	98
Figura 62 - Capacitância específica em função da taxa de varredura de supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K ₂ CO ₃ :Glicerol (2:1) à temperatura ambiente e 80 °C	98
Figura 63 - Capacitância específica em função da taxa de varredura de supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K ₂ CO ₃ :Glicerol (3:1) a temperatura ambiente e 80 °C	99
Figura 64 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para eletrólito orgânico e potencial 1,1 V	99
Figura 65 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para eletrólito orgânico e potencial 2,7 V	100
Figura 66 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para KOH aquoso 1 mol L ⁻¹	101
Figura 67 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para KOH aquoso 2 mol L ⁻¹	101

Figura 68 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para KOH aquoso 3 mol L ⁻¹	101
Figura 69 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de KOH:Glicerol (1:1) à temperatura ambiente	102
Figura 70 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de KOH:Glicerol (1:1) a 80 °C	103
Figura 71 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de KOH:Glicerol (2:1) à temperatura ambiente	104
Figura 72 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de KOH:Glicerol (2:1) a 80 °C	104
Figura 73 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de KOH:Glicerol (3:1) à temperatura ambiente	105
Figura 74 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de KOH:Glicerol (3:1) a 80 °C	105
Figura 75 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de ChCl:Glicerol (1:1) à temperatura ambiente.....	106
Figura 76 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de ChCl:Glicerol (1:1) a 80 °C	107
Figura 77 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de ChCl:Glicerol (2:1) à temperatura ambiente.....	108
Figura 78 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de ChCl:Glicerol (2:1) a 80 °C	108
Figura 79 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para eletrólito à base de ChCl:Glicerol (3:1) à temperatura ambiente.....	109
Figura 80 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para eletrólito à base de ChCl:Glicerol (3:1) a 80 °C	109
Figura 81 – Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de K ₂ CO ₃ :Glicerol (1:1) à temperatura ambiente	110
Figura 82 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de K ₂ CO ₃ :Glicerol (1:1) a 80 °C	111
Figura 83 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para K ₂ CO ₃ Glicerol (2:1) à temperatura ambiente.	112

Figura 84 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para K_2CO_3 :Glicerol (2:1) a 80 °C	112
Figura 85 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (3:1) à temperatura ambiente ...	113
Figura 86 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (3:1) a 80 °C	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação das métricas básicas de desempenho entre diferentes sistemas de armazenamento de energia eletroquímica.....	33
Tabela 2 - Tipos de eletrólito e suas principais características.....	41
Tabela 3 - Condutividade eletrolítica e tensão de operação de vários eletrólitos à temperatura ambiente.....	43
Tabela 4 - Influência do peso molecular do ânion na densidade de sais baseados no cátion [BMIM] a 30 °C.....	48
Tabela 5 – Eletrólitos utilizados em supercapacitores de carbono ativado	54
Tabela 6 - Valores de capacitância específica em função dos potenciais do eletrólito orgânico em temperatura ambiente e utilizando taxa de varredura de 1 mV s ⁻¹	66
Tabela 7 - Valores de capacitância específica em função da molaridade dos eletrólitos de KOH aquosos em temperatura ambiente e utilizando taxa de varredura de 1 mV s ⁻¹ e potencial máximo de 1,1 V.....	68
Tabela 8 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (1:1) com coletor de corrente não revestido, taxa de varredura de 1 mV s ⁻¹ e variações nos potenciais.....	71
Tabela 9 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (2:1) com coletor de corrente não revestido, taxa de varredura de 1 mV s ⁻¹ e variações nos potenciais.....	72
Tabela 10 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (3:1) com coletor de corrente não revestido, taxa de varredura de 1 mV s ⁻¹ e variações nos potenciais.....	73
Tabela 11 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (1:1) com coletor de corrente não revestido, taxa de varredura de 1 mVs ⁻¹ e variações nos potenciais.....	75
Tabela 12 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (2:1) com coletor de corrente não revestido, taxa de varredura de 1 mV s ⁻¹ e variações nos potenciais.....	76
Tabela 13 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (3:1) com coletor de corrente não revestido, taxa de varredura de 1 mV s ⁻¹ e variações nos potenciais.....	77

Tabela 14 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (1:1) com coletor de corrente não revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais	80
Tabela 15 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (2:1) com coletor de corrente não revestido, taxa de varredura de 1 mVs^{-1} e variações nos potenciais	81
Tabela 16 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (3:1) com coletor de corrente não revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais	82
Tabela 17 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (1:1) com coletor de corrente revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais	85
Tabela 18 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (2:1) com coletor de corrente revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais	86
Tabela 19 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (3:1) com coletor de corrente revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais	87
Tabela 20 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (1:1) com coletor de corrente revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais	90
Tabela 21 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (2:1) com coletor de corrente revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais	91
Tabela 22 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (3:1) com coletor de corrente revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais	92
Tabela 23 – Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (1:1) com coletor de corrente revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais	95
Tabela 24 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (2:1) com coletor de corrente revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais	96

Tabela 25 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (3:1) com coletor de corrente revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais	97
Tabela 26 - Valores de ESR para supercapacitores de carbono ativado comercial com eletrólito orgânico	100
Tabela 27 - Valores de ESR para supercapacitores de carbono ativado com eletrólitos à base de KOH aquoso a temperatura ambiente	102
Tabela 28 - Valores de ESR para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (1:1) à temperatura ambiente e a $80 \text{ }^\circ\text{C}$	103
Tabela 29 - Valores de ESR para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (2:1) à temperatura ambiente e a $80 \text{ }^\circ\text{C}$	104
Tabela 30 - Valores de ESR para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (3:1) à temperatura ambiente e a $80 \text{ }^\circ\text{C}$	106
Tabela 31 - Valores de ESR para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (1:1) à temperatura ambiente e a $80 \text{ }^\circ\text{C}$	107
Tabela 32 - Valores de ESR para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (2:1) à temperatura ambiente e a $80 \text{ }^\circ\text{C}$	108
Tabela 33 - Valores de ESR para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (3:1) à temperatura ambiente e a $80 \text{ }^\circ\text{C}$	110
Tabela 34 - Valores de ESR para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito K_2CO_3 :Glicerol (1:1) à temperatura ambiente e a $80 \text{ }^\circ\text{C}$	111
Tabela 35 - Valores de ESR para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (2:1) à temperatura ambiente e a $80 \text{ }^\circ\text{C}$	112
Tabela 36 - Valores de ESR para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (3:1) à temperatura ambiente e a $80 \text{ }^\circ\text{C}$	114
Tabela 37 – Parâmetros gerais dos melhores resultados em relação a capacitância específica (1 mV s^{-1}) em temperatura ambiente (sem o revestimento do coletor de corrente com tinta sintética).....	115
Tabela 38 - Parâmetros gerais dos melhores resultados em relação a capacitância específica (1 mV s^{-1}) a 80°C (com revestimento do coletor de corrente com tinta sintética).....	115
Tabela 39 - Parâmetros gerais dos melhores resultados em relação ao ESR em temperatura ambiente (com revestimento do coletor de corrente com tinta sintética)	115

Tabela 40 - Parâmetros gerais dos melhores resultados em relação ao ESR a 80°C (com revestimento do coletor de corrente com tinta sintética)	116
--	-----

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Academia Nacional de Ciências – NAS

Ácido sulfúrico – H_2SO_4

Ângulo - θ

Área superficial ativa – A

Área superficial específica – S

Bis trifluorometilsulfonilimida de lítio - $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$

Brunauer Emmett Teller - BET

Capacitância – C

Capacitância Específica – Cs

Carbonato de Potássio - K_2CO_3

Carga(s) – Q

Centímetro – cm

Cloreto de alumínio – AlCl_3

Cloreto de colina – ChCl

Cloreto de potássio – KCl

Comprimento de onda - λ

Condutividade iônica - σ

Constante de permissividade elétrica do material dielétrico – ϵ_r

Constante de permissividade elétrica do ar – ϵ_0

Corrente (A)

Curva de Voltametria - CV

Difração de Raios X – DRX

Dióxido de carbono – CO_2

Electric Double Layer Capacitors – EDLC

Electronic Serie Resistance – ESR

Electrochemically Stable Potencial Window - ESPW

Farad – F

Glicerol - $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$

Gramma - g

Graus Celsius - $^\circ\text{C}$

Índice de refração – n

Hexafluorofosfato – PF_6
Hidróxido de Potássio - KOH
Hora - h
Líquido(s) iônico(s) – LI(s)
Litro - L
Metro - m
Microscopia de Varredura – MEV
Milibar - mbar
Milisiemens - mS
Minuto – min
Nanômetro – nm
Potencial (V)
Quilo – kg
Ohm - Ω
Óxido de cobalto – Co_3O_4
Óxido de irídio – IrO_2
Óxido de rutênio (IV) – RuO_2
Segundos – s
Specific Electronic Serie Resistance – ESR
Sulfato de potássio – K_2SO_4
Sulfato de sódio - Na_2SO_4
Temperatura ambiente – TA
Tetrafluoroborato – BF_4^-
Tetracloroaluminato – AlCl_4^-
Tetrafluoroborato de tetraetilamônio – TEABF₄
Trifluoroacetato – CF_3CO_2^-
Volt - V
Watt - W

1 INTRODUÇÃO

A grande demanda do consumo de energia ocorre juntamente com o crescimento populacional ao decorrer dos anos. Contudo, o aumento desse consumo de energia leva ao esgotamento gradativo das reservas de combustíveis fósseis (fontes não renováveis), gerando resíduos, degradando e poluindo o meio ambiente, além de contribuir para o aquecimento global. Assim, o desenvolvimento tecnológico e econômico eleva a necessidade de se ter respostas rápidas, duráveis e seguras nos sistemas e dispositivos em geração, condução e armazenamento de energia, principalmente as renováveis (WELLS, 2014). Concomitante a preocupação e conscientização em relação ao ecossistema e a população, amplia-se a necessidade de pesquisas sobre energia renováveis e sustentáveis, assim como, as tecnologias associadas a suas diversas aplicações. É para suprir estas necessidades que, dentre outras, desenvolveram-se sistemas de armazenamento e conversão de energia para dispositivos móveis como baterias e supercapacitores (CONWAY, 1999).

A escolha do tipo de armazenamento de energia depende, em especial, do período em que a energia deve ser carregada ou descarregada. As baterias possuem um carregamento e descarregamento relativamente lento e longo, que pode durar horas ou dias, com curto tempo de vida útil e maior peso (CASTRO *et al.*, 2013). Baterias são dispositivos que, por reações eletroquímicas, geram energia elétrica, e geralmente representam o armazenamento em massa na maioria das aplicações. Os mecanismos de armazenamento nas baterias são reações faradáicas, que permite armazenar quantidades relativamente grandes por unidade de peso, ou seja, uma energia específica alta, além de ter densidade de potência limitada em comparação ao carregamento eletrostático.

No caso de armazenamento com alta densidade de energia, geralmente são usados capacitores. Neles os mecanismos de armazenamento são baseados em campos eletrostáticos, processos passivos muito rápidos, nos quais nenhuma reação química ocorre. O benefício é o alto poder específico, no entanto, a energia específica dos capacitores é baixa (WELLS, 2014).

Capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (*Electric Double Layer Capacitors* - EDLC), também chamados de supercapacitores, são dispositivos que apresentam elevada densidade de potência e de energia, armazenando uma maior quantidade de energia comparada às baterias (MCDONOUGH, 2009). São aplicados em diversas áreas como na medicina, transporte e sistema de defesa militar (BURKE, 2000), graças ao seu poder de entrega rápida, ciclo de vida longo, custo baixo, estabilidade do dispositivo e além

de gerar menores danos ao meio ambiente por parte dos seus componentes (REGO, 2011). Outra característica dos supercapacitores é que a energia é armazenada por meio da polarização seguida pela migração de cargas iônicas na superfície dos eletrodos. Assim, devido à elevada área superficial, a estrutura porosa e boa condutividade, eletrodos à base de carbono são promissores para aplicação em supercapacitores.

Atualmente muitos estudos têm se concentrado em materiais à base de carbono (carbono ativado, nanotubo de carbono, óxido de grafeno reduzido e grafeno) com o objetivo de obter altos valores de capacitância sem que ocorra diminuição das propriedades eletroquímicas associada à sua utilização (CHEN et al., 2010).

Os eletrólitos tradicionais são aquosos ou orgânicos. Em eletrólitos aquosos o potencial de operação do supercapacitor é limitado pela decomposição da água (1,23V) (KIM, 2014), enquanto em supercapacitores que usam eletrólitos orgânicos o potencial máximo permitido de operação pode atingir 3,0 V (a energia armazenada no supercapacitor varia com o quadrado do potencial elétrico aplicado). Contudo, eletrólitos orgânicos têm uma condutividade elétrica menor que diminui a energia fornecida pelo supercapacitor em comparação com soluções eletrolíticas aquosas (FANG et al., 2012).

Por sua vez, líquidos iônicos (LIs) são sais, geralmente definidos por apresentarem ponto de fusão ou transição vítrea abaixo de 100 °C (KOEL, 2009), e constituídos por associações de cátions e ânions em ligações fracas. Além disso, apresentam-se na fase líquida em temperatura ambiente decorrente de seu baixo ponto de fusão em relação aos outros sais comuns (TROMBETTA, 2010). Desse modo, eletrólitos à base de líquidos iônicos também têm sido utilizados em supercapacitores eletroquímicos, pois possuem um potencial máximo de operação mais elevado até 4,0 V (ALAGIC, 2014). Tendo em vista a aplicação dos LIs como eletrólitos em dispositivos eletroquímicos, uma das propriedades mais importantes para ser determinada é a condutividade iônica (σ). Com a habilidade de conduzir íons, a função essencial dos eletrólitos determina o quão rápido a energia armazenada nos eletrodos pode ser liberada (MONTEIRO, 2010).

Posto isto, o presente estudo visa contribuir na preparação de supercapacitores de baixos custos e amigavelmente ecológicos a partir da análise da combinação de determinados materiais, como glicerol em KOH, ChCl e K_2CO_3 , na formação do eletrólito LI em conjunto do eletrodo de carbono ativado.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar as características eletroquímicas de supercapacitores de carbono ativado operando com eletrólitos de líquidos iônicos de baixa toxicidade à base de glicerol ($C_3H_8O_3$) com KOH, $ChCl$ e K_2CO_3 em várias proporções molares.

Os objetivos foram investigar a influência:

- da temperatura de trabalho (temperatura ambiente e $80\text{ }^{\circ}C$);
- do comportamento em função do potencial nominal (no intervalo de 1,1 a 2,1 V);
- da velocidade de varredura na voltametria cíclica;
- do revestimento do coletor de corrente acoplado com fio de níquel e com revestimento do coletor de corrente com tinta sintética inoxidável e inerte acoplado com fio de platina;
- do eletrólito de líquido iônico na resistência equivalente em série.

Os parâmetros acima descritos foram avaliados pelas propriedades eletroquímicas de supercapacitores utilizando eletrodos de alta porosidade à base de carbono ativado.

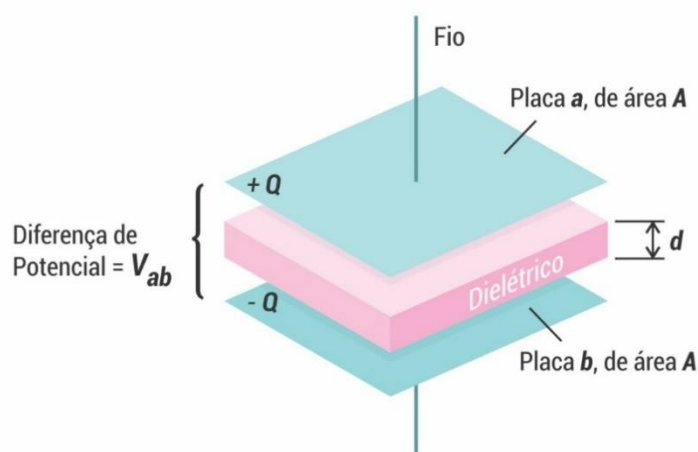
3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Capacitores

Em muitos se assemelham os capacitores e as baterias, sendo que o principal diferencial é o seu funcionamento e composição. Baterias funcionam por uma reação química de oxirredução, em contrapartida, os capacitores armazenam a energia por meio da eletrostática. As baterias apresentam energias específicas muito maiores, em virtude da sua resistência interna possuem baixas potências específicas. Por essa razão, capacitores eletrostáticos são comumente associados às baterias para fornecer energia quando são exigidos.

Por sua vez, o capacitor é um dispositivo que armazena carga elétrica pela eletrostática, constituídos por dois eletrodos condutores, separados por um material isolante, também chamado de dielétrico (NAMISNYK e ZHU, 2003). Quando submetido a uma fonte de corrente contínua, as cargas se distribuem em toda a superfície do eletrodo pelo efeito do campo elétrico, ou seja, em um carregamento uma placa recebe elétrons de outra placa através da diferença de potencial, estabelecendo um equilíbrio eletrônico das placas. Logo, cargas terão o mesmo módulo Q , e com sinais contrários, na qual $+Q$ se refere à falta de elétrons na placa metálica e $-Q$ apresenta excesso de elétrons armazenados (YOUNG e FREEDMAN, 2009), como demonstrado na Figura 1. Portanto, na superfície dos eletrodos são armazenadas as cargas elétricas opostas, e o dielétrico reduz a intensidade do campo eletrostático formado entre as placas, o que descarregaria o capacitor.

Figura 1 - Ilustração da estrutura de um capacitor de placas paralelas



A capacitância ou o módulo de carga armazenada em cada placa de um capacitor é diretamente proporcional à densidade de carga, ao campo elétrico e à diferença de carga entre as placas. Sendo assim, a razão entre essas medidas não sofre alteração, chamada como (C) e expressa no sistema internacional em Farad (F), definida pela Equação 1:

$$C = \frac{q}{\Delta V} \quad (1)$$

onde q refere a densidade de carga em cada placa e ΔV a diferença de potencial presente no sistema.

A capacidade do capacitor também pode ser medida por duas placas idênticas e paralelas a vácuo, expressa pela capacitância C , dada na Equação 2:

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2)$$

onde a constante de proporcionalidade ϵ_0 é denominada permissividade absoluta do vácuo e tem valor igual a $8,85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$, A é a área das placas e d é a distância entre as placas (mm). (WELLS, 2014).

A carga elétrica armazenada em um capacitor a vácuo é capaz de ser aumentada por meio de uma área maior das placas, pela menor distância entre elas, e/ou pela aplicação de um potencial elétrico mais elevado entre as placas. Esses capacitores a vácuo possuem um custo relativamente mais alto, sendo que alguns capacitores utilizam o ar como dielétrico, pois possuem uma constante dielétrica semelhante ao vácuo, embora com rigidez dielétrica inferior. Portanto, a presença de um material dielétrico entre as placas de um capacitor não só aumenta a sua capacitância, como também permite que um potencial elétrico mais elevado seja aplicado às placas.

A carga elétrica que um capacitor pode armazenar está relacionada à capacitância e ao potencial elétrico (V) aplicado na Equação 3:

$$Q = C V \quad (3)$$

onde o potencial elétrico é expresso em volts (V).

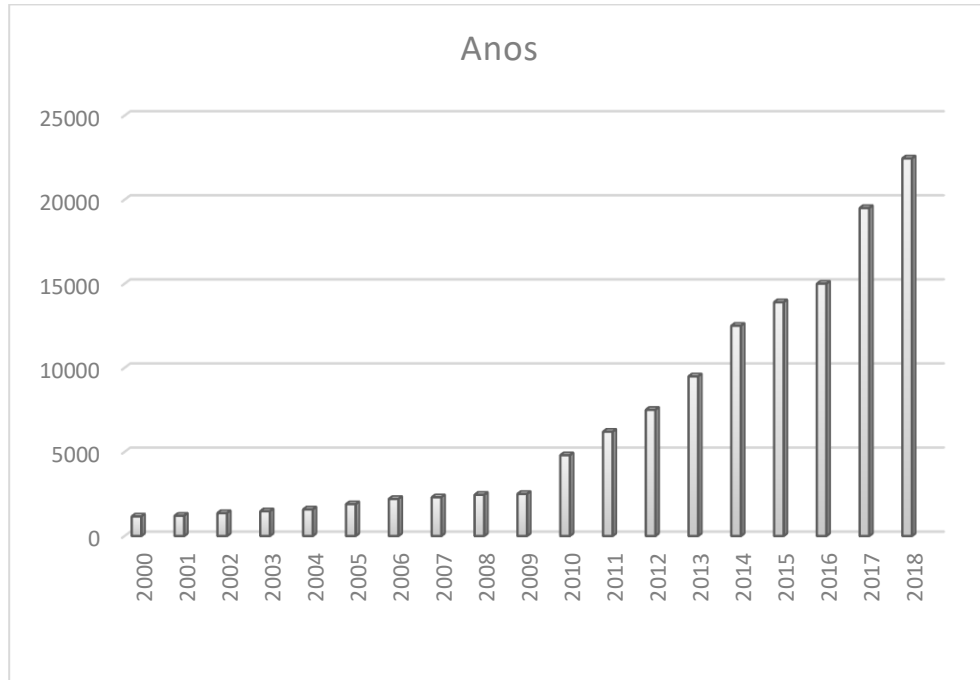
Portanto, existem capacitores eletrostáticos e eletrolíticos que armazenam energia eletrostaticamente, e capacitores eletroquímicos armazenam energia de dois modos diferentes: eletrostaticamente e eletroquimicamente.

3.2 Supercapacitores

A conscientização global sobre as mudanças climáticas levou a instituição de novas legislações políticas e comerciais no uso de energias renováveis, além de estudos

sobre o armazenamento de energia em dispositivos, como os supercapacitores. Por exemplo, a Figura 2 ilustra a evolução do número de publicações (documentos, livros, patentes e relatórios autênticos) no Google Acadêmico (acessado em março de 2020) para a palavra-chave supercapacitor.

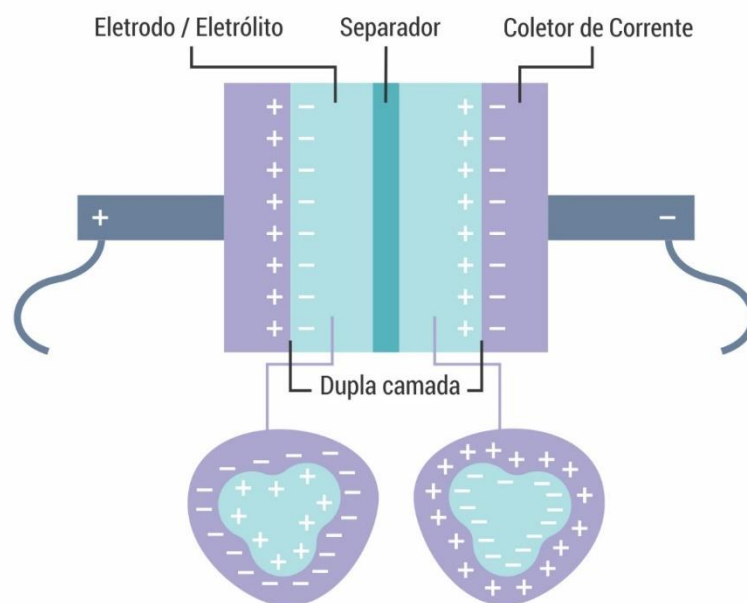
Figura 2 - Estatística de pesquisas sobre supercapacitores presentes na literatura e artigos científicos entre 2000-2008



Fonte: Google Acadêmico, 2020

Supercapacitores, também chamados de capacitores eletroquímicos, são fontes de energia de alta potência que armazenam energia elétrica pela presença da dupla camada, com a nomenclatura *Electric Double-Layer Capacitors* (EDLC) (CONWAY, 1999). Os supercapacitores são constituídos paralelamente por dois eletrodos em material poroso, intercalado por um separador e um eletrólito, como observado na Figura 3, com grande presença de íons (BEGUIN e FRACKOWIAK, 2013).

Figura 3 - Ilustração da estrutura base de um capacitor eletroquímico de dupla camada



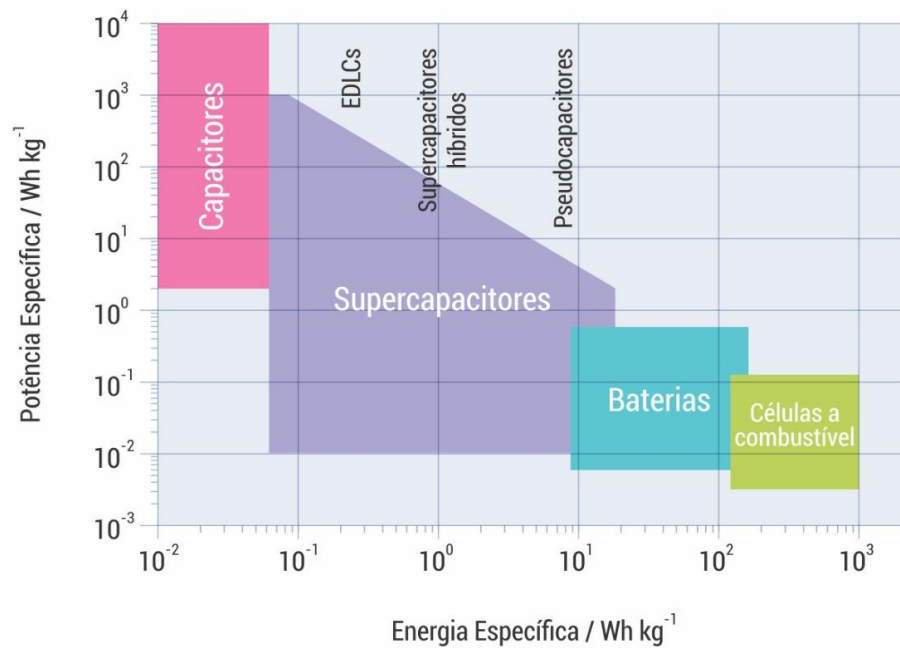
Fonte: Adaptado Zhang e Zhao, 2009

De acordo com o diagrama de Ragone, dada na Figura 4, observa-se o desempenho de diferentes sistemas de armazenamento de energia, (CHRISTEN e CARLEN,2000), no qual cada sistema fornece características diferentes em termos de potência e energia específica. A energia específica instrui a quantidade de energia armazenada no dispositivo, fornecendo informações sobre a rapidez com que o dispositivo é capaz de fornecer sua energia.

Os supercapacitores apresentam maior densidade de potência que as baterias e os capacitores convencionais, ou seja, a transferência de energia é mais rápida. Apesar de o capacitor convencional apresentar maior densidade de potência, ele não acumula energia suficiente. Por sua vez, as variações bruscas na demanda de carga produzem considerável perda de potência que podem comprometer o desempenho e a vida útil tanto das baterias, como dos capacitores convencionais, além destes terem um processo eletroquímico mais lento para realizar a conversão de eletroquímica em eletricidade.

Diante disto, o supercapacitor é utilizado para melhorar a resposta transitória do sistema de suprimento durante variações bruscas de potência de sistemas típicos de armazenamento e conversão de energia em termos de energia e potência específicas (SOLERO et al., 2005). Os supercapacitores são capazes de armazenar uma quantidade de energia maior que a dos capacitores, embora menor que das baterias.

Figura 4 - Diagrama de Ragone relacionando energia específica e potência específica dos supercapacitores



Fonte: Adaptado Kim, 2003

O desempenho do supercapacitor, em termos de densidade de energia e de potência depende principalmente da capacitância específica do material de eletrodo e da voltagem, conforme visto na Tabela 1. A capacitância é uma propriedade intrínseca do material e pode ser melhorada na obtenção de materiais com elevada área superficial, enquanto a voltagem é limitada pela estabilidade eletroquímica do solvente utilizado como eletrólito. Comparados com as baterias, supercapacitores possuem alta densidade de potência e excelente estabilidade cíclica (CARVALHO, 2014). Visto na comparação da densidade de energia e a densidade de potência entre os variados dispositivos de armazenamento de cargas elétricas.

Os supercapacitores podem fornecer uma densidade de potência elevada (15 kW kg^{-1}) apesar da energia armazenada ser menor do que das baterias (6 Wh kg^{-1}). Por outro lado, baterias como as de íon de lítio, geralmente têm altas densidades de energia (até 200 Wh/kg), no entanto, com baixa capacidade de energia (até 1 kW kg^{-1}) (SIMON e GOGOTSI, 2008).

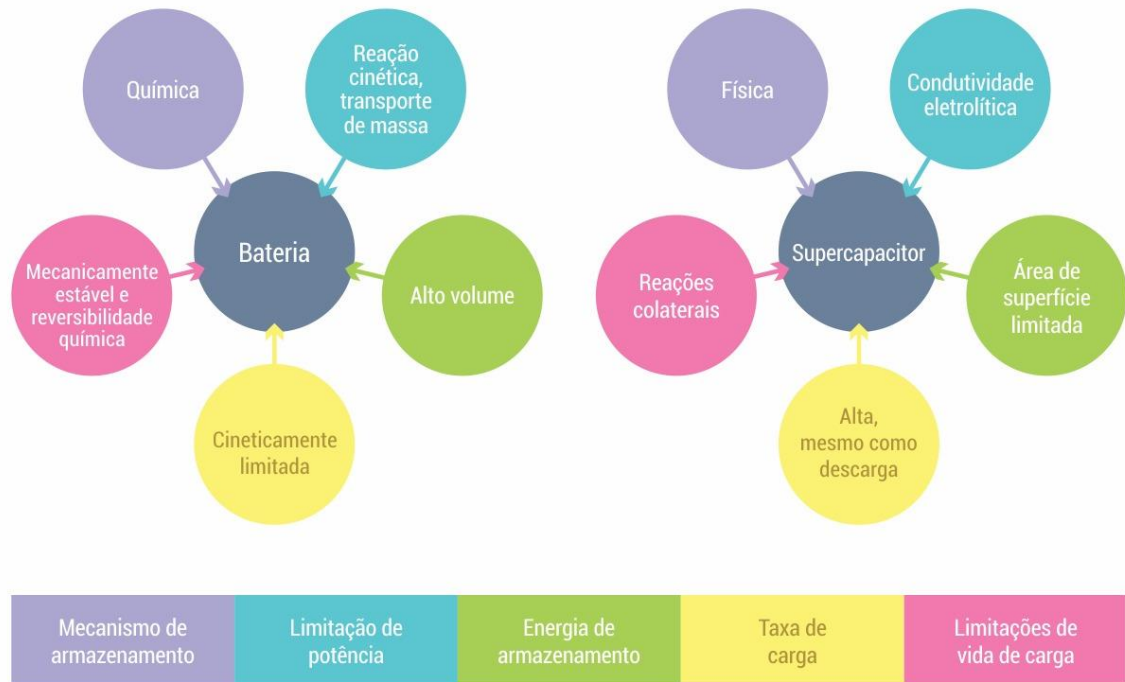
Tabela 1 - Comparação das métricas básicas de desempenho entre diferentes sistemas de armazenamento de energia eletroquímica

Ordem	Características	Capacitores	Supercapacitores	Baterias
1	Energia específica (Wh kg ⁻¹)	< 0,1	1 - 10	~ 20 - 150
2	Potência específica (kW kg ⁻¹)	>> 10	0,5 - 10	< 1
3	Tempo de descarga	10 ⁻⁶ – 10 ⁻³ s	s a min	0,3 - 3h
4	Tempo de carga	10 ⁻⁶ – 10 ⁻³ s	s a min	1 - 5 h
5	Eficiência coulombiana	~ 1,0	0,85 - 0,99	0,7 – 0,85
6	Ciclo de vida	>> 10 ⁶	> 10 ⁶	~ 1500
7	Determinantes no armazenamento de carga	Área do eletrodo e dielétrico	Microestrutura do eletrodo e eletrólito	Termodinâmica e massa ativa

Fonte: Adaptado Raza et al., 2018

As principais distinções entre baterias e supercapacitores no mecanismo de armazenamento, limitações de energia, armazenamento de energia, taxa de carga e vida útil da carga estão ilustradas na Figura 5. Por exemplo, a taxa de carga é cineticamente limitada para baterias, mas para supercapacitores é alta como a taxa de descarga.

Figura 5 - Comparação entre bateria e supercapacitor pelos diferentes parâmetros operacionais



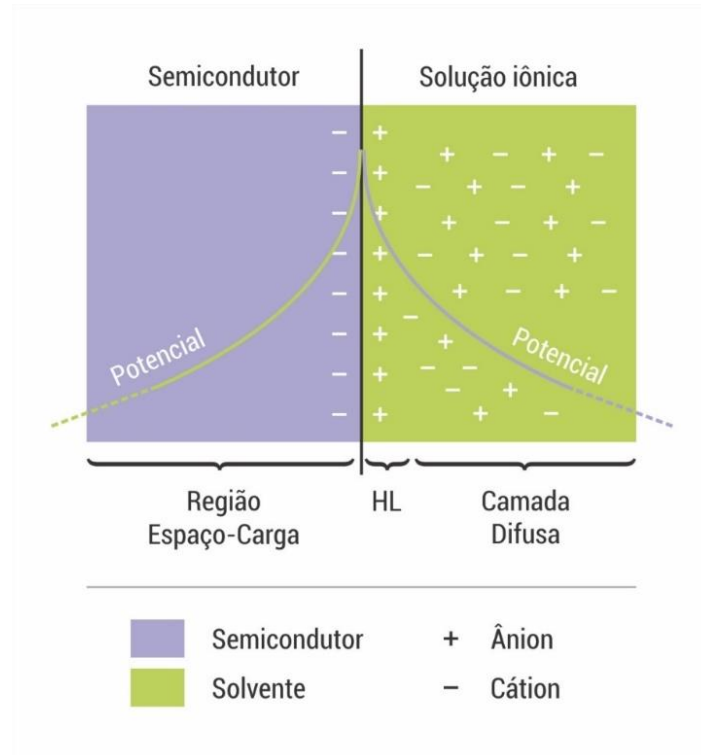
Fonte: Adaptado Miller e Simon, 2008

No supercapacitor existe uma atração eletrostática e não faradaica entre os íons eletrolíticos e as cargas na superfície do material ativo, o tempo de resposta para armazenar e liberar a carga armazenada é muito mais rápido quando comparado às baterias, nas quais as reações faradaicas na maior parte dos materiais eletroativos são os principais mecanismos para sua operação como dispositivo de armazenamento.

Na interface do supercapacitor há uma interação entre o íon presente no eletrólito e a superfície do eletrodo. Quando a tensão é aplicada, os íons na solução eletrolítica são atraídos pela corrente elétrica, eletrostaticamente, difundidos através do separador que mantém a separação de cargas com um material dielétrico entre as duas placas condutoras, adsorvidos na superfície dos poros do eletrodo de carga oposta, onde há um movimento de vai-e-vem resultando em uma recombinação de íons, conforme ilustrado na Figura 6. Este acúmulo de íons carregados na superfície do eletrodo de carga oposta leva a formação de uma dupla camada de cargas em cada eletrodo, contribuindo na melhora da densidade de energia. Essas cargas são, então, separadas e armazenadas na superfície do eletrólito/eletrodo. Por fim, altas densidades de energia são alcançadas pela elevada área superficial e pela formação da dupla camada (CONWAY, 1999).

A espessura da dupla camada elétrica, em geral, é da ordem de 5 a 10 Å, o que resulta numa elevada capacitância, principalmente quando combinado com eletrodos porosos, os quais produzem aumento na área de contato.

Figura 6 - Mecanismo na interface do supercapacitor



Fonte: elaboração própria

A capacitância teórica (C) de um supercapacitor constituído por um material de alta porosidade imerso em eletrólito é dada pela Equação 4:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{\delta} \quad (4)$$

onde, ϵ_0 é a constante de permissividade absoluta do ar ($8,85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$), ϵ_r é a constante de permissividade do material dielétrico, A é a área superficial ativa do eletrodo poroso em contato com o eletrólito, e δ representa a dupla camada elétrica ou separação das cargas elétricas existentes no material poroso e no eletrólito, o qual depende do material utilizado.

A área superficial ativa (A) de um material poroso é obtida a partir de análises apropriadas em equipamentos eletrônicos, que é diferente da medição convencional da área geométrica medida por meios macroscópicos. Isso decorre devido à sua rugosidade e a alta porosidade. Por sua vez, a área superficial específica (S), pode ser determinada a partir de técnica como BET ou com auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV), medida em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, visto na Equação 5:

$$A = S m \quad (5)$$

A capacitância do supercapacitor é produzida pelo acúmulo eletrostático no limite da interface entre eletrodo e eletrólito. O tipo de material utilizado nos eletrodos deve ser estável em relação à solução eletrolítica, logo, processos faradaicos como oxidação, corrosão não devem ocorrer.

A capacitância específica (C_s) pode ser obtida por meio do conceito de separação de cargas. Em 1879, Helmholtz concretizou um modelo da dupla camada elétrica, a partir do conceito da separação de cargas na interface entre o eletrodo metálico e uma solução eletrolítica. Dada que na superfície do eletrodo carregado existe uma densidade de cargas elétricas provenientes do excesso e deficiência de elétrons, a carga no eletrodo fica balanceada pela redistribuição dos íons na solução eletrolítica, em quantidade igual de íons e cargas opostas (CARDOSO, 2017). Assim, pela Equação 6, a capacitância por área é dada por:

$$C_s = \frac{C}{A} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\delta} \quad (6)$$

Muitos outros estudos foram aperfeiçoados a partir do modelo de Helmholtz para o dimensionamento da capacitância para modelos posteriores como de Gouy-Chapman e Stern (RAIJ, 1986). Ademais, a importância dos supercapacitores eletroquímicos fica evidenciada pelo número de artigos de revisão publicados nos últimos anos (CHEN, 2017; EFTEKHARI e FANG, 2017; FANG et al., 2012; GOGOTSI e SIMON, 2011; MILLER e SIMON, 2008; XIONG et al., 2014).

Outra classe de supercapacitores utiliza materiais eletroativos como eletrodos, pois estes apresentam reações de oxidação e redução rápidas e reversíveis. A capacitância gerada nesses dispositivos não tem origem eletrostática, visto que o processo envolve uma troca de cargas entre os eletrodos e o eletrólito que geram processos de eletrossorção e reações redox. Por esta razão são denominados de pseudocapacitores. A pseudocapacitância é de origem farádica, envolvendo efetivamente a passagem de carga eletrodo para o eletrólito, carregando ou descarregando como numa bateria. Este efeito é observado nos eletrodos baseados em óxidos metálicos como, por exemplo, RuO_2 , IrO_2 e Co_3O_4 (CONWAY, 1999), e em materiais poliméricos como a Polianilina e Polipirrol (LIU et al., 2014). Os pseudocapacitores podem gerar capacitâncias maiores que as obtidas em um capacitor eletroquímico de dupla camada. O Ru, por exemplo, muda do estado de valência III para VI, permitindo obter uma capacitância de até 750F/g. Entretanto, os

pseudocapacitores apresentam baixa ciclabilidade devido a reações irreversíveis que acabam ocorrendo nos eletrodos (VANGARI et al., 2013).

Desse modo, as vantagens dos supercapacitores são as altas taxas de carga e descarga (Wang, et al., 2009), boa reversibilidade de polaridade, alta eficiência de ciclo de uso (95% ou mais), longa vida útil, facilidade de operação (ZHANG e PAN, 2014), alta densidade de potência, estabilidade em altas temperaturas, além da baixa toxicidade dos materiais utilizados (SUN et al., 2008)

Portanto, os supercapacitores podem ser aplicados em dispositivos eletrônicos de alta potência, fontes de alimentação ininterruptas e veículos elétricos e híbridos, sistema de telecomunicações digitais, técnicas de laser de pulso e outros campos de energia (MILLER e SIMON, 2008).

3.3 Separador

O separador é elaborado a partir de um material isolante poroso que impede o contato físico e elétrico entre os materiais e ao mesmo tempo permite condução iônica. Sua estrutura deve ser extremamente fina (milímetros) para facilitar a passagem dos íons solvatados, com alta porosidade e permeabilidade, permitindo que o eletrólito penetre, reduzindo assim a resistência em série equivalente. Ademais, devem ser quimicamente inertes para estabilizar o contato dos eletrodos e a condutividade entre eletrodo/eletrólito. A sua estrutura do eletrodo-separador pode ser enrolada ou dobrada, em forma cilíndrica ou retangular, empilhado em um recipiente e impregnado com um eletrólito (TSAI, 2013).

3.4 Carbono Ativado

Os tipos de materiais que constituem os eletrodos dos supercapacitores têm grande influência no desempenho, custo e estabilidade global do dispositivo. Os materiais considerados ideais para aplicação em supercapacitores devem possuir as seguintes características: elevada área superficial específica, alta estabilidade térmica e química, alta condutividade, alta porosidade e baixo custo.

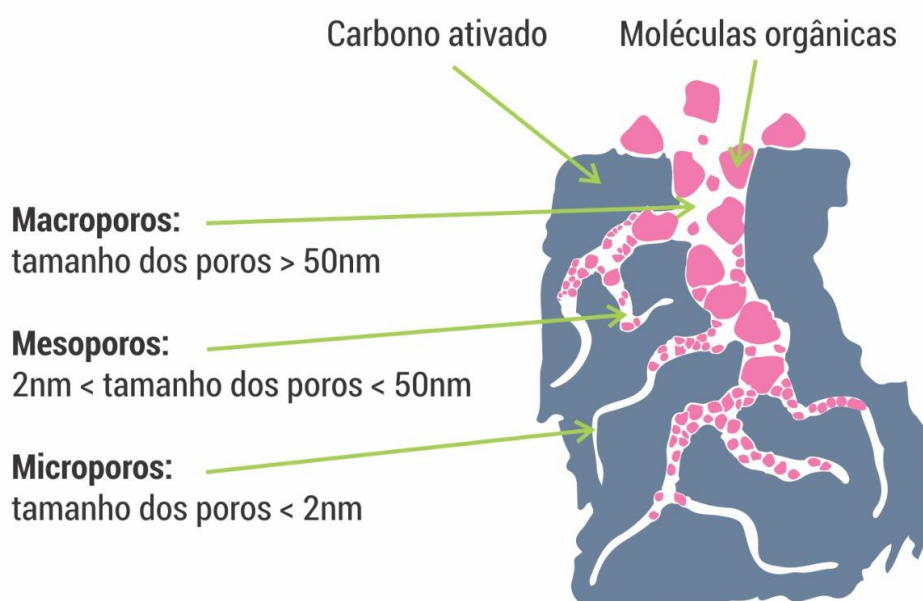
Nesse contexto, os materiais à base de carbono emergem como a escolha ótima para a fabricação de eletrodos de supercapacitores, já que possuem todas as características enumeradas, além de se tornarem úteis como suporte para os óxidos metálicos (ZHI et al., 2013).

O carbono ativado é uma forma amorfa do carvão com estrutura de tipo grafítica. São obtidos pela pirólise da matéria prima e posteriormente uma ativação, por meio da carbonização de substâncias de origem vegetal impregnadas em cloretos metálicos (ativação química) ou pela ativação com CO₂ e vapor de água em altas temperaturas (ativação física) (BEVIÁ, 1984).

Sua estrutura cristalina grafítica está representada como um conglomerado de planos grafíticos e de hexágono de carbono resultantes da ruptura desses planos. Essas camadas entrecruzadas estão orientadas aleatoriamente, com imperfeições estruturais e numerosas vacâncias, o que resulta na elevada porosidade do material (ROLDÁN, 2013).

Em geral, a estrutura dos carvões ativados convencionais possui uma distribuição de tamanho de poro que abrange um amplo intervalo que se divide em três regiões, em função da largura do poro: macroporos (> 50 nm), mesoporos (50-2 nm) e microporos (< 2 nm) (ROLDÁN, 2013). Entre esses, os microporos são responsáveis da maior parte da capacidade de absorção, embora o mesoporo e o macroporo também são essenciais para que os microporos sejam eletroquimicamente acessíveis aos íons e para permitir uma propagação eficiente pelo volume do material, assim como uma resposta de potência adequada em altas frequências (FRACKOWIAK, 2007), como exemplificado na Figura 7.

Figura 7 - Ilustração do tamanho dos poros do carbono ativado



Materiais a base de carbono, como carvão ativado e o negro de fumo, são os mais utilizados para a preparação de capacitores eletroquímicos de dupla camada, devido ao seu baixo custo, grande disponibilidade e sua elevada área de superfície em relação a outros materiais carbonosos, chegando a $2500\text{m}^2/\text{g}$ (KÖTZ et al., 2000; PANDOLFO e HOLLENKAMP, 2006). Similarmente, materiais nanoestruturados à base de carbono, como nanotubos de carbono e grafeno, também tem sido bastante estudado recentemente (HUANG et al., 2012).

A área superficial do carbono ativado é consequência de sua porosidade e defeitos, mas estudos mostram que nem toda a área superficial do carbono ativado é eletroquimicamente ativa, uma vez que os íons do eletrólito não conseguem penetrar em todos os poros deste material (FRACKOWIAK e BEGUIN, 2001), (BONNEFOI, 1999). Isto acontece porque o carbono ativado possui uma distribuição de tamanhos de poros que é similar ao tamanho dos íons do eletrólito.

Além da densidade de energia, a densidade de potência energética desse material também é influenciada pela distribuição de tamanho dos poros, logo, o tempo que os íons demoram para penetrar no material varia de acordo com o tamanho dos poros. Outro fator é a técnica utilizada em sua fabricação. O carbono ativado é um pó que passa por um processo para se transformar em um eletrodo compacto. Esses processos de compactação podem envolver adição de ligantes que aumentam a resistência em série equivalente do eletrodo de carbono ativado e conseqüentemente baixam a sua densidade de potência energética (BONNEFOI, 1999).

A porosidade destes materiais representa um parâmetro essencial para a capacidade de armazenamento de energia. Geralmente, quanto menor o tamanho dos poros maior será a capacitância e densidade de energia. Contudo, pequenos poros aumentam a resistência em série equivalente (ESR) e reduzem a densidade de potência.

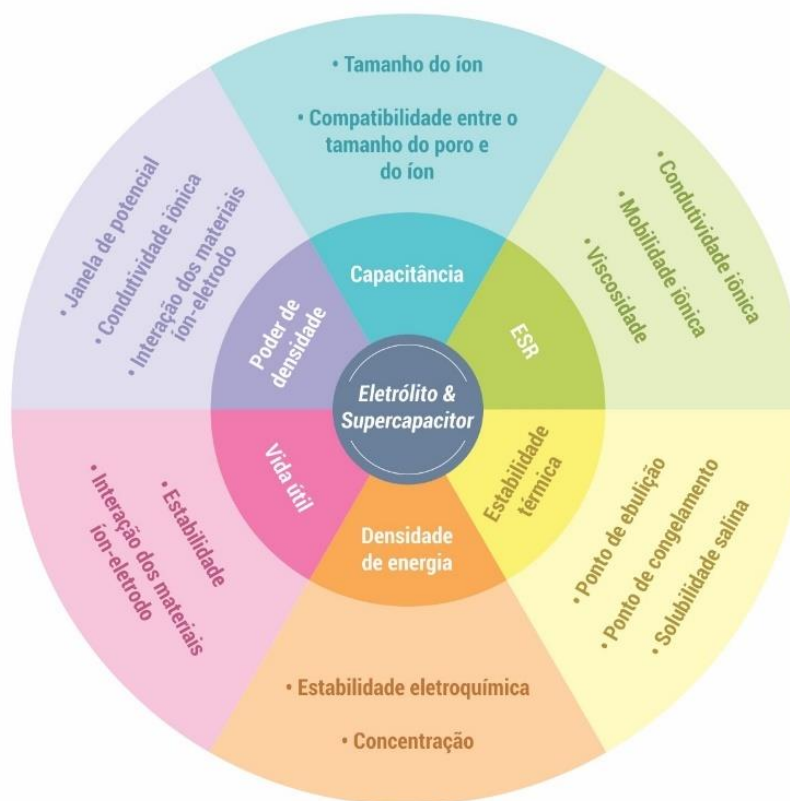
Nos últimos anos, o carbono ativado tem sido amplamente utilizado em pesquisas dos supercapacitores, entre elas acerca de sua alta área superficial ativa, excelente condutividade, seu baixo custo de obtenção e alto ciclo de vida (BALDUCCI, et al., 2007).

3.5 Eletrólitos

Na Figura 8 é mostrado um diagrama da influência do eletrólito nas diversas características do supercapacitor tais como, densidade de potência, resistência em série

equivalente, estabilidade do ciclo, temperatura operacional, vida útil do ciclo e taxa de carga e descarga (YAN et al., 2014).

Figura 8 - Relação do eletrólito e supercapacitor com suas características



Fonte: Adaptado Zhong et al., 2016

O diagrama apresenta por exemplo, que a relação entre o tamanho do íon do eletrólito e o tamanho do poro do material do eletrodo de carbono tem uma forte influência na capacitância específica alcançável (GOGOTSI E SIMON, 2011).

O tipo de eletrólito utilizado é essencial para o desempenho dos supercapacitores, pois a tensão de operação de um supercapacitor depende da janela de potencial de estabilidade eletroquímica do eletrólito, tendo influência diretamente na energia e potência do supercapacitor.

Assim, vários tipos de eletrólitos têm sido desenvolvidos e reportados na literatura. Em geral, são classificados em dois grandes grupos, os eletrólitos líquidos e os eletrólitos sólidos ou quase-sólido (gel). Os eletrólitos líquidos podem ser subdivididos em eletrólitos aquosos, orgânicos e líquidos iônicos, enquanto os eletrólitos sólidos podem ser desagregados em orgânicos e inorgânicos. Cada tipo de eletrólito tem suas próprias vantagens e desvantagens. Geralmente os eletrólitos aquosos possuem alta condutividade,

mas não podem ser submetidos a tensões maiores que 1,23 V, devido ao efeito de eletrólise da água. Por outro lado, eletrólitos baseados em materiais orgânicos possuem um potencial de operação de até 2,7 V e líquidos iônicos possuem um potencial de operação de 4,0 V, respectivamente, todavia, sua condutividade iônica é baixa (ZHONG et al., 2015).

A operação em potenciais elétricos próximos ao máximo nominal pode propiciar a decomposição química do eletrólito e a temperatura acima do ambiente pode favorecer a cinética de reações químicas entre o eletrólito e o eletrodo com alta área superficial. Estes dois parâmetros máximos de funcionamento do dispositivo de armazenamento de energia elétrica, empregados por tempo prolongado, podem favorecer a cinética de decomposição do eletrólito, comprometendo a estabilidade elétrica do supercapacitor.

Há uma grande variedade de eletrólitos como eletrólitos aquosos, eletrólitos orgânicos, eletrólitos líquidos iônicos, eletrólitos tipo redox e eletrólitos sólidos ou semissólidos (ZHONG et al., 2015) estão tipificadas na Tabela 2. A propriedade da janela de potencial eletrolítico, a interação entre o eletrólito e os materiais dos eletrodos desempenham um papel importante no desempenho do supercapacitor. Por exemplo, a correspondência entre o tamanho do íon eletrólito e o tamanho do poro material do eletrodo de carbono tem uma forte influência na capacitância específica alcançável (GOGOTSI e SIMON, 2011).

Tabela 2 - Tipos de eletrólito e suas principais características

Eletrólito	Densidade (g cm⁻³)	Resistência (Ω cm²)	V máx (V)
KOH	1,29	1,9	1,0
H₂SO₄	1,2	1,35	1,0
Carbonato propileno	1,2	52	2,5 – 3,0
Acetonitrila	0,78	18	2,5 – 3,0

Fonte: Adaptado Lazzari, 2010

Em geral, os requisitos para um eletrólito ideal são os seguintes: uma ampla janela de potencial; alta condutividade iônica; alta estabilidade química e eletroquímica; alto produto químico e inércia eletroquímica aos componentes de supercapacitores; ampla temperatura de operação; combinar bem com os materiais eletrolíticos; baixa volatilidade e inflamabilidade; ambientalmente amigável; e baixo custo. Assim deve-se fazer a escolha

acerca do tipo de eletrólito que for trabalhar, pois cada eletrólito possui suas próprias vantagens e deficiências.

3.5.1 Eletrólitos Orgânicos

A composição desse tipo de eletrólito consiste em sais condutores e um solvente orgânico. Sua faixa de densidade de corrente se mostra mais elevada que o eletrólito aquoso, porém este tem um custo elevado, uma maior tendência a inflamar, além de alta volatilidade e toxicidade. Ademais, requer maior controle em seu preparo (ZHONG et al., 2015). Podem ser utilizados solventes orgânicos como acetato nítrico, carbonato de propileno, soluções com sais quaternários de amônia ou sais álcalis de amônia, já que estes possuem potencial elétrico em torno de 2,5 a 2,7 V e uma alta faixa de temperatura. A baixa condutividade elétrica dos solventes orgânicos em torno de 10 a 60 mS cm⁻¹ conduz a uma baixa densidade de potência, entretanto a densidade de energia aumenta com o quadrado do potencial (SCHINDAL et al., 2016); (FRANCO, 2014); (KÖTZ e CARLEN, 1999).

Os eletrólitos orgânicos comerciais consistem em sais condutores, como por exemplo tetrafluoroborato de tetraetilamônio (TEABF₄) dissolvidos no solvente acetonitrila (ACN) (ZHONG et al., 2015). Eles possuem íons solvatados de maior tamanho e constante dielétrica baixa, o que leva a menores valores de capacitância em um supercapacitor, o que depende da área superficial e tamanho dos poros do material do eletrodo (CHMIOLA et al., 2006). Portanto, os íons orgânicos maiores não conseguem passar na presença dos poros do material de carbono, o que resulta em um efeito negativo na capacitância específica (ZHONG et al., 2015).

3.5.2 Eletrólitos Aquosos

Os eletrólitos aquosos possuem alta condutividade, o que leva na melhor distribuição de energia, e menor valor do ESR. Esses eletrólitos possuem tamanho dos íons com raio iônico menor e facilita a mobilidade dos íons, afetando não somente a condutividade iônica, como também o valor de capacitância específica do supercapacitor. Por conta disso, esta categoria de eletrólitos é menos empregada em equipamentos de alta energia acumulada. Ou seja, dada sua janela de potencial limitada, com a máxima menor que 1 V (RUIZ et al., 2009), os eletrólitos aquosos não são boa opção para supercapacitores comerciais. Possuem um valor de potencial de dissociação de 1,15 V por eletrodo e uma relativamente pequena faixa de temperatura de operação (FERNANDEZ, 2016). Por outro

lado, as pesquisas sobre esses eletrólitos expandiram a partir de 1997 devido a sua facilidade de ser trabalhado em laboratório e ao seu baixo custo (RAMACHANDRAN e WANG, 2017).

Geralmente, os eletrólitos aquosos exibem condutividade extremamente alta, conforme visto na Tabela 3, pelo menos em magnitude superior ao dos eletrólitos orgânicos ou dos líquidos iônicos. A alta condutividade do eletrólito aquoso é propícia pela redução da resistência em série equivalente (ESR), o que acarreta a melhor distribuição de energia.

Tabela 3 - Condutividade eletrolítica e tensão de operação de vários eletrólitos à temperatura ambiente

Eletrólito	Condutividade (mS cm⁻¹)	Janela de Potencial (V)
KOH aquoso	540	0-1
KCl aquoso	110	0-1
H ₂ SO ₄ aquoso	750	0-1
K ₂ SO ₄ aquoso	88,6	0-1
Na ₂ SO ₄ aquoso	91,1	0-1
TEABF ₄ /PC orgânico	14,5	2,5-3
TEABF ₄ /ACN orgânico	59,9	2,5-3

Fonte: Adaptado Ramachandran e Wang, 2017

Uma das desvantagens dos eletrólitos aquosos é seu grau corrosivo e a janela de potencial eletroquímico estável (*Electrochemically Stable Potential Window* - ESPW). O ESPW é relativamente pequeno devido a decomposição da água, sendo que a mudança do gás hidrogênio ocorre no potencial negativo por volta de 0 V, enquanto por volta de 1,24 V a mudança do oxigênio ocorre com potencial de eletrodo positivo, de modo que o supercapacitor resultante tem uma tensão cerca de 1,23 V. Isto pode levar a ruptura das células dos supercapacitores, comprometendo a sua segurança além de diminuir o desempenho (DEMARCONNAY et al., 2010).

Os eletrólitos aquosos podem ser classificados em três grupos: soluções alcalinas, ácidas e neutras. Os eletrólitos aquosos mais usados são KOH, H₂SO₄ e Na₂SO₄ (YU et al., 2013).

3.5.3 Líquidos Iônicos (LIs)

No estado líquido as interações entre as moléculas são mais fracas e mais afastadas do que nos sólidos, o que permite que elas se desloquem com maior facilidade. Por sua vez, o estado sólido possui uma força de ligação entre os átomos mais intensa, mantendo os átomos em uma posição determinada que define sua forma e rigidez. Em contrapartida, no estado gasosos os átomos e moléculas estão mais afastadas entre si e, comparadas com os líquidos e sólidos, a interação moléculas é mais fraca, quase desprezível (OHNO, 2005).

Líquidos iônicos (LIs) são constituídos por solventes orgânicos e sais com temperatura de fusão muito baixa (menor que 100 °C), ou seja, apresentam-se como líquidos na temperatura e pressão ambiente; são capazes de trabalhar em altas temperaturas, temperaturas essas que influem em sua viscosidades e conseqüentemente em sua condutividade elétrica (LAZZARI, 2010), por isso podem ser uma ótima escolha como eletrólito em supercapacitores.

O caso dos LIs é anômalo, já que as espécies carregadas (cátions e ânions) são constituídas de tal forma que não conseguem se organizar numa rede cristalina, persistindo, portanto, no estado líquido apesar de possuírem propriedades de condutividade iônica.

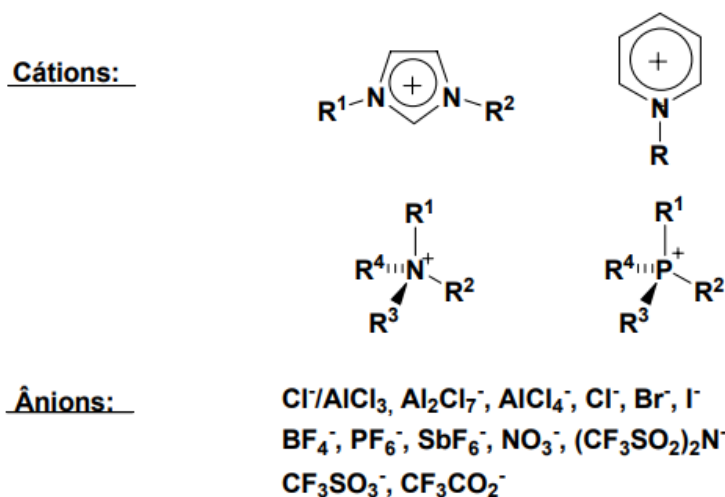
As substâncias iônicas são conhecidas há muito tempo e têm sido utilizadas em diferentes campos de conhecimento. Faraday foi um dos pioneiros no uso de sais em estado líquido na eletroquímica (SHIRAKAWA, 2002), época em que adotou a nomenclatura de sais fundidos à temperatura ambiente (*room temperature molten salts*).

Os LIs são capazes de dissolver macromoléculas, como, por exemplo, a celulose, em grandes quantidades, o que traz benefícios para a indústria têxtil (PINKERT *et al.*, 2009). Algumas enzimas apresentam alta atividade em líquidos iônicos, o que representa benefícios no campo da produção de biocatalisadores e de células à combustível (MUGINOVA *et al.*, 2010). A alta estabilidade eletroquímica permite a eletrodeposição de metais em potencial muito negativos que em meios convencionais, o que amplia a variedade de metais que podem ser obtidos por eletrodeposição, além de proporcionar maior rendimento e novas morfologias do depósito obtido (ABBOTT e MCKENZIE, 2006).

O primeiro LI à temperatura ambiente conhecido foi descrito em 1914 por Walden, que sintetizou o nitrato de etilamônio, com ponto de fusão de 12°C (WASSERSCHELD e KEIM, 2000). Em 1951 foi publicado por Hurley e Wier a preparação do primeiro líquido iônico contendo íons cloroaluminatos para fins eletroquímicos, através da mistura de cloreto de um alquilpiridínio e tricloreto de alumínio.

Os sais empregados nos LIs, em geral, são constituídos de cátions volumosos e ânions assimétricos de carga deslocalizada, assim, a interação eletrostática entre os íons de cargas opostas são fracas, resultando em pouca tendência de cristalização (OHNO, 2005). A Figura 9 apresenta alguns cátions e ânions comumente utilizados.

Figura 9 - Exemplos dos principais cátions e ânions utilizados em líquidos iônicos



Fonte: Adaptado Silva, 2004

Combinando os diversos cátions e os ânions para a formação de um LI é possível definir suas propriedades físico-química, tais como, a condutividade elétrica, a viscosidade, o ponto de fusão e a estabilidade eletroquímica. Ademais, LIs podem adquirir uma grande variedade de estruturas, adaptando-se ao meio em que estão envolvidos. Por estas características é que podem ser chamadas de “*designers solvents*” (PHUONG et al., 2010). Quando se fala em densidade, podemos verificar que a maioria dos líquidos iônicos são mais densos que a água, variando entre 1,0 e 1,6 g cm⁻³. Uma desvantagem é o fato de apresentarem uma viscosidade elevada o que afeta a transferência de massa e pode aumentar a energia necessária para que ocorra uma mistura em sistemas líquido-líquido (MARSH et al., 2004).

Os LIs possuem outras propriedades por apresentarem alta estabilidade química e eletroquímica, como não serem inflamáveis nem voláteis, terem baixa pressão de vapor, alta condutividade iônica, líquidos em ampla faixa de temperatura e larga faixa potencial (janela eletroquímica), na qual são estáveis (ARMAND et al., 2009). Essas características permitem que sejam utilizados como eletrólitos em dispositivos maiores e que exigem maior

segurança, tais como veículos elétricos e máquinas industriais. No entanto, deve haver um estudo sistemático entre a estrutura e a aplicação do material da combinação dos cátions e ânions mais adequados. Por conta de sua baixa nocividade, os LIs são conhecidos como solventes ecologicamente corretos ou “*Green solvents*” (UE, 2000); (SONG, ZHU, & WANG, 2006); (SATO, MASUDA, & TAKAGI, 2004); (YUYAMA, MASUDA, YOSHIDA, & SATO, 2006).

Em solução aquosa pode existir presença de uma estrutura organizada na solução de LI, a qual permite que moléculas neutras residam na região menos polar e espécies iônicas sofram difusão privilegiada na região mais polar. O efeito da água no coeficiente de difusão para espécies neutras e carregadas sugere que soluções aquosas de líquidos iônicos não podem ser consideradas como solventes homogêneos, mas consideradas como nanoestruturas com regiões polares e apolares (PICKUP et al., 1984).

Muitos estudos focam no uso de líquidos iônicos como eletrólitos em dispositivos de armazenamento e conversão de energia, substituintes dos solventes orgânicos convencionais. Como exemplo, supercapacitores baseados de eletrólito LI com cátions de anéis imidazólio e pirrolidínio, possuem carga deslocalizada, garantindo alta estabilidade anódica e estrutura flexível que, por sua vez, proporciona a baixa viscosidade (FERNICOLA et al., 2009).

A principal diferença entre os eletrólitos convencionais e os baseados em líquidos iônicos é que esses últimos são constituídos exclusivamente de íons. A natureza unicamente iônica pode ser uma vantagem do ponto de vista da condutividade, porém, os íons volumosos que constituem os líquidos iônicos também farão parte do processo de compensação de carga, o que pode representar um problema, como demonstrado por Lee e colaboradores (LEE et al., 2005).

Muitos dos LIs apresentam uma larga faixa de potencial, na qual são estáveis (janelas eletroquímicas). Tais valores de janela eletroquímica utilizando materiais para eletrodos como platina e carbono vítreo são mais relatados na literatura (JANISZEWSKA et al., 1987).

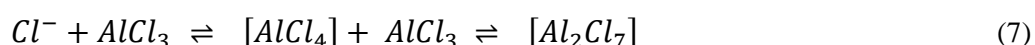
A aplicação em materiais de carbono diminui significativamente a faixa de potencial operacional. Por ser muito viscoso é difícil conseguir penetrar totalmente nos poros do carbono. Contudo, é possível superar a viscosidade das LIs operando o capacitor em temperatura mais alta (BALDUCCI et al., 2007).

3.5.3.1 Propriedades dos líquidos iônicos

As propriedades físicas e químicas dos líquidos iônicos podem variar tanto quanto as possíveis combinações entre cátions e ânions, como ponto de fusão, viscosidade, solubilidade e densidade.

Eles são separados em duas categorias: simples, formados apenas por um cátion e um ânion, e os binários, onde um equilíbrio é envolvido e suas propriedades dependem da fração molar dos constituintes presentes (EARLE e SEDDON, 2000).

Essas condições são necessárias para que, tanto o cátion como o ânion, não apresentem forte polarização da carga em sua superfície, não havendo, assim, a agregação dos íons e, conseqüentemente, a formação do cristal.



Por exemplo, no LI com cátions quartenários de amônio e fosfônio, a carga positiva está fortemente localizada no átomo central, como o nitrogênio e o fósforo, ocorre a dispersão na polarização da carga dos cátions. Assim, o cátion apresenta uma baixa polarização da carga que se dispersa sobre as cadeias alquílicas. Os ânions utilizados devem ter uma alta simetria e sua carga negativa dispersa sobre os quatro ou seis átomo ligados ao átomo central, como no BF_4 e PF_6 .

Os cátions utilizados possuem anéis aromáticos que dispersam a carga positiva. Assim, o cátion apresenta uma baixa polarização da carga que se dispersa sobre as cadeias alquílicas. Os ânions utilizados devem ter uma alta simetria e sua carga negativa dispersa sobre os quatro ou seis átomo ligados ao átomo central, como no BF_4 e PF_6 .

3.5.3.1.1 Ponto de fusão

As distribuições de cargas nos íons, formações de ligações de hidrogênio, interações de van der Walls, a simetria dos íons, a assimetria e tamanho do cátion, melhor distribuição da carga, diminuição da atração entre os íons e diminuição da interação intermolecular do cristal são relacionados ao ponto de fusão (WASSERSCHELD e WELTON, 2002). Quando ocorre a redução do ponto de fusão é devido à troca de um cátion inorgânico pequeno por um cátion orgânico volumoso (MARSH et al. 2004).

Na maioria dos casos, quanto maior o tamanho do cátion, menor será o ponto de fusão. A simetria do cátion também possui uma importante relação com o ponto de fusão. Diminuindo essa simetria, há um desvio do empacotamento ideal dos íons no estado sólido,

diminuindo a energia de ligação e, assim, diminuindo o ponto de fusão (CONSORTI et al., 2001).

Assim como o cátion, o tamanho do ânion também influencia no ponto de fusão. Quanto maior o ânion, menor o ponto de fusão. Dipolos induzidos podem aumentar o ponto de fusão através das interações com ligações de hidrogênio. O número de ânions que circulam o cátion dependerá do tamanho deste ânion e do tipo dos grupos alquílicos substituintes no cátion.

Em LIs binários, onde há uma reação entre um LI que contém um haleto como ânion e um ácido de Lewis (ex. AlCl_3), o ponto de fusão é reduzido pela mistura eutética formada, além de ser influenciado pela fração molar dos dois reagentes pelo equilíbrio criado (WASSERSCHEID e KEIM, 2000).

3.5.3.1.2 Densidade

Todos LIs possuem densidade maior que 1 e, assim como, as demais propriedades, dependem do tipo de cátion e ânion, sendo a propriedade física menos influenciada pela variação de temperatura.

Com um mesmo cátion, o aumento na massa do ânion corresponde a um aumento da densidade, conforme mostrado na Tabela 4. Isto ocorre porque não há praticamente nenhuma influência do ânion nos graus de liberdade das cadeias alquílicas do cátion, apenas aumentando a massa e, conseqüentemente, a densidade (WASSERSCHEID e WELTON, 2002); (CONSORTI et al., 2001).

Tabela 4 - Influência do peso molecular do ânion na densidade de sais baseados no cátion [BMIM] a 30 °C

Ânion	Densidade (g cm⁻³)
BF_4^-	1,17
CF_3CO_2^-	1,20
CF_3CO_3^-	1,22
AlCl_4^-	1,23
PF_6^-	1,37
$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	1,43

Fonte: Adaptado Consorti et al., 2001

3.5.3.4 Viscosidade

As viscosidades dos LIs são comparadas mais aos óleos do que aos solventes orgânicos convencionais, e são determinadas principalmente pela tendência de formação de ligações de hidrogênio de van der Waals (MARSH et al., 2004).

A alta viscosidade dos líquidos iônicos é uma desvantagem na sua utilização, pois atua negativamente na transferência de massa e na força necessária para misturar sistemas líquidos heterogêneos (MARSH et al., 2004).

A viscosidade é bastante influenciada pela estrutura do cátion. O aumento das cadeias dos grupos alquílicos aumenta a viscosidade, e esse aumento está relacionado com as interações tipo van der Waals entre as cadeias alquílicas (CONSORTI et al., 2001). A menor viscosidade é encontrada nos sais que possuem baixa massa molar (WASSERSCHIED e KEIM, 2000).

3.5.3.1.3 Solvatação e solubilidade

Os LIs podem ser considerados solventes polares, sendo comparáveis a álcoois de cadeia curta ou a solventes apróticos, situando-se entre a água e os solventes orgânicos clorados, dependendo da natureza de seus íons (WASSERSCHIED e WELTON, 2002).

A influência do cátion na solubilidade em compostos com características polares pode ser exemplificada, pois o aumento da cadeia apolar do cátion leva a diminuição da solubilidade em solventes polares (EARLE e SEDDON, 2000).

Similarmente, a miscibilidade com água pode variar de total miscibilidade para total imiscibilidade apenas trocando o ânion. A capacidade ou não de solvatação está relacionada principalmente à formação de ligações de hidrogênio entre o cátion e o solvente polar ou apolar.

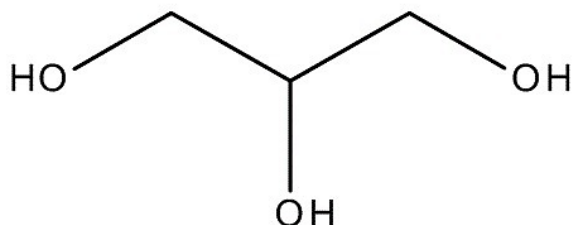
3.6 Glicerol (C₃H₈O₃)

O glicerol (1,2,3-propanotriol) é um líquido viscoso não tóxico, incolor e inodoro, derivado de matérias-primas naturais e petroquímicas. O nome glicerol é derivado da palavra grega para doce (*glykys*). Trata-se de um solvente convencional definido simplesmente como um poliálcool (álcool de açúcar), que, em sua forma pura, possui viscosidade de 1500 cP, tensão superficial de 64 dine/cm e ponto de congelamento de 18,2 °C.

O glicerol é o principal coproduto da indústria de óleos vegetais (PAGLIARO et al., 2007) e gerado como subproduto da indústria de biodiesel. Os três grupos hidroxila do

glicerol (Figura 10) são responsáveis por sua solubilidade na água e por sua natureza higroscópica.

Figura 10 - Fórmula estrutural do glicerol



Fonte: elaboração própria

O glicerol tem inúmeras aplicações comerciais e usos que incluem a indústria farmacêutica, cosmética, alimentícia e de resina alquilada. Contudo, existe um uso limitado de glicerol em transformações orgânicas devido à sua baixa solubilidade em compostos orgânicos e reatividade intrínseca da estrutura principal do poliol (HAMEL et al., 2014).

3.7 Hidróxido de potássio

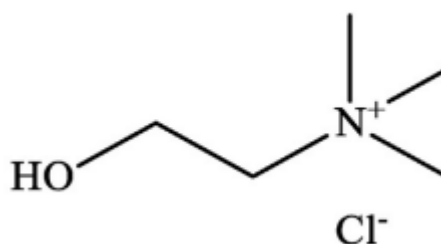
O hidróxido de potássio (KOH) é o eletrólito aquoso alcalino mais comumente utilizado, simplesmente por conta de sua condutividade iônica significativamente melhor ($0,6 \text{ S cm}^{-1}$).

Como o pH do eletrólito KOH parece ser alto, é possível que sofra corrosão da superfície do eletrodo em eletrólitos mais concentrados. Assim, a otimização da concentração de eletrólitos é necessária para evitar o comportamento de corrosão do coletor de corrente. Além da concentração, o tipo e o tamanho do íon do eletrólito também afetam a eficiência total dos supercapacitores. Devido ao tamanho menor do K^+ , a mobilidade do íon no KOH se torna muito maior, o que aumenta as rápidas reações redox entre o eletrodo e o eletrólito (GUPTA et al., 2015).

3.8 Cloreto de Colina (ChCl)

Colina refere-se à classe de sais de amônio quaternário. Conhecida como cloreto de (2-hidroxi) trimetilamônio (Figura 11), é um dos mais importantes sais orgânicos biodegradáveis, não tóxico, relativamente barato e solúvel em água (YADAV et al., 2014). O cátion de colina pertence a uma classe importante da vitamina B, com papel essencial na nossa vida diária ao auxiliar em vários mecanismos metabólicos (ZEISEL e BLUSZTAJN, 1994).

Figura 11 - Fórmula estrutural de cloreto de colina

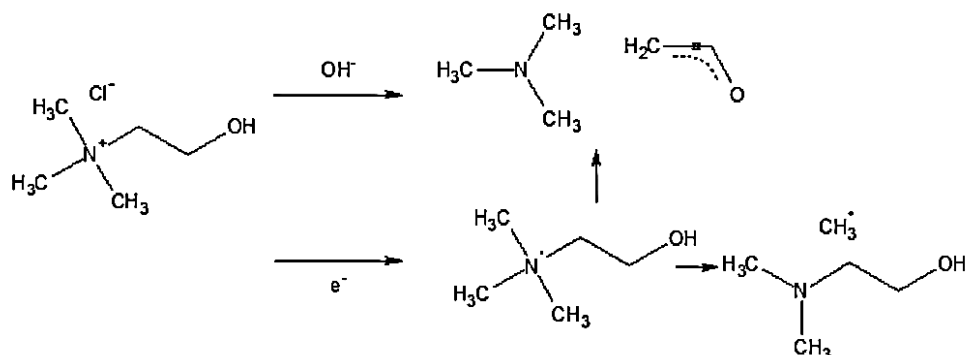


Fonte: elaboração própria

Foi adicionado como nutrientes (vitamina B) à lista de vitaminas humanas pela Academia Nacional de Ciências (NAS) em 1998, embora tenha sido isolado pela primeira vez por Adolph Strecker por meio da bile de porco e de boi em 1862 (ZEISEL, 2012).

A produção de ChCl é realizada por meio de uma reação simples, em fase gasosa, entre o óxido de etileno, trimetilamina e HCl, este último atuando como aceitador de ligação de hidrogênio, formando, assim, o hidróxido de colina, como pode ser visto na Figura 12. Isto é, a concentração de OH⁻ é aumentada pela redução de água, levando a um hidróxido instável que se decompõe em trimetilamina e um enol (HAERENS et al., 2019).

Figura 12 - Sequência da reação de decomposição do cloreto de colina

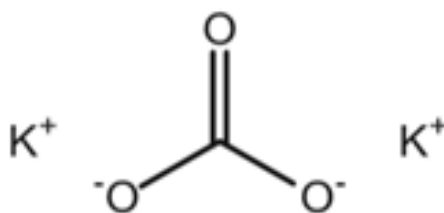


Fonte: Adaptado HAERENS et al., 2019

3.9 Carbonato de Potássio (K₂CO₃)

O carbonato de potássio (K₂CO₃) na Figura 13, também conhecido como cinza pérola, é um sal branco com ponto de fusão de 891 °C. Altamente solúvel em água (112g/100 mL a 19,85 °C), o que gera uma forte solução alcalina com grande capacidade de absorver a umidade. Pode ser produzido como produto da reação absorvente dos hidróxidos de potássio com dióxido de carbono. É deliquescente, geralmente parecendo um sólido úmido ou levemente aquoso. Este sal é usado como intermediário em muitas aplicações industriais, para amolecer a água dura na indústria de dessalinização. Além de produzir um eletrólito mais seguro para a produção de oxi-hidrogênio, misturando-se com água destilada em vez de usar o eletrólito comum a base de hidróxido de potássio.

Figura 13 - Fórmula estrutural de carbonato de potássio



Fonte: elaboração própria

A condutividade iônica do eletrólito é diminuída devido à substituição do OH pelo CO₂. A troca do eletrólito após várias horas de operação é outra possibilidade de se

lidar com a carbonatação do eletrólito (LEONARD et al., 1998). Quanto mais CO_2 na presença de íons no eletrólito, menor será a taxa de reação de carbonatação. Levando esse fato em consideração, outra maneira de mitigar a reação de carbonatação parece aparente: adicionar K_2CO_3 e, assim, aumentar a concentração de CO_2 ao eletrólito.

Vários pesquisadores (BURCK et al., 2015); (CULLINANANE e ROCHELLE, 2004); (RADHIMPOUR e KASHKOOLI, 2004); (SAVAGE et al., 1984), indicaram que o uso do K_2CO_3 como solvente, ao se misturar com a amina como promotor, pode melhorar o desempenho do K_2CO_3 e aumentar a taxa de absorção de CO_2 no desempenho de eletrodos de zinco.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Preparação dos líquidos iônicos

Diferentes tipos de sistemas de eletrólitos LIs foram preparados à base de glicerol. Os agentes iônicos foram utilizados com hidróxido de potássio (KOH), cloreto de colina (ChCl) e carbonato de potássio (K_2CO_3). Além disso, para uma comparação inicial, também foi testada uma solução aquosa e alcalina à base de hidróxido de potássio (KOH). Observa-se na Tabela 5 a visão geral dos eletrólitos utilizados neste estudo.

Tabela 5 – Eletrólitos utilizados em supercapacitores de carbono ativado

Tipo de eletrólito	Concentração/razão molar	Aparência e coloração	Potencial (V)
KOH aquoso	1, 2 e 3 mol L ⁻¹	Líquido e incolor	1,1
KOH:Glicerol	(1:1), (2:1), (3:1)	Viscoso e amarelada	1,1 e 2,1/1,1 – 2,1
ChCl:Glicerol	(1:1), (2:1), (3:1)	Viscoso e incolor	1,1 e 2,1/1,1 – 2,1
K₂CO₃:Glicerol	(1:1), (2:1), (3:1)	Viscoso e incolor	1,1 e 2,1/1,1 – 2,1

Fonte: elaboração própria

A concentração/razão molar foi calculada com aumento dos agentes iônicos em razão do glicerol. Os eletrólitos foram preparados pesando-se cada massa e adicionando-a ao glicerol, a mistura foi mantida a 80 °C por 6 horas até as soluções ficarem homogêneas.

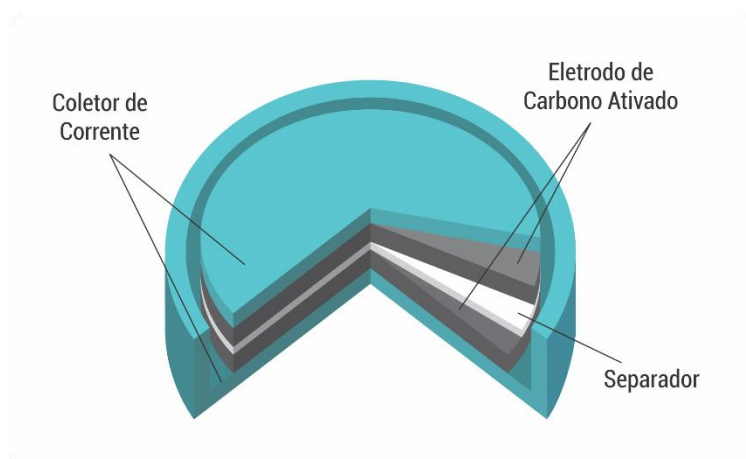
Por sua vez, as soluções aquosas foram preparadas com KOH e água deionizada nas molaridades de 1, 2 e 3 mol L⁻¹ à temperatura ambiente em agitação constante durante 20 minutos.

O capacitor comercial, do qual foram retirados os eletrodos de carbono ativado foi caracterizado no estado como recebido, isto é, utilizando o eletrólito comercial de composição desconhecida.

4.2 Preparação dos supercapacitores

Os supercapacitores de baixa toxicidade foram preparados a partir de eletrodos comerciais de carbono ativado (Kamcap), conforme ilustração da Figura 14. O supercapacitor comercial com especificação nominal de 2 F de 2,7 V consistia de dois eletrodos de carbono ativado com 90 mg de material ativo, cada um impregnado eletrólito orgânico. O eletrólito orgânico destes eletrodos comerciais foi removido em baixa pressão (vácuo $5.5 \cdot 10^{-2}$ mbar).

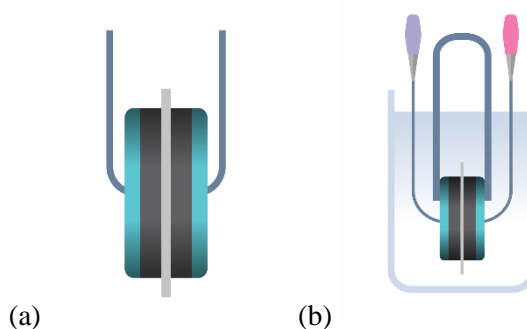
Figura 14 – Ilustração da estrutura do supercapacitor comercial



Fonte: elaboração própria

Com os eletrodos retirados do capacitor comercial foram montados os supercapacitores para uso neste estudo. Papel poroso para filtragem foi utilizado como separador dos eletrodos, sendo que os componentes foram mantidos unidos com pregadores de material plástico inertes, em imersão por 1 hora ou 24 horas no eletrólito antes da realização da caracterização elétrica, como observado na Figura 15.

Figura 15 - Esquema da montagem do supercapacitor (a) estrutura do supercapacitor e (b) inserido no eletrólito

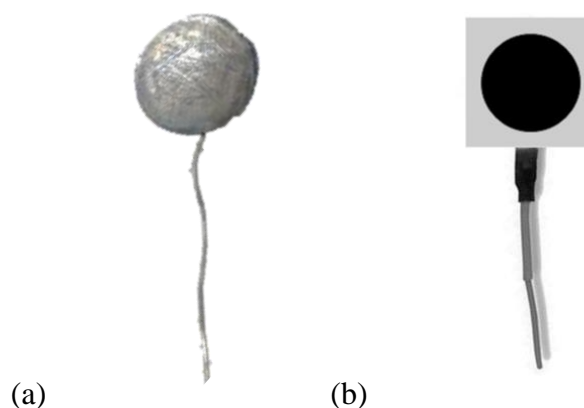


Fonte: elaboração própria

Nos ensaios iniciais utilizou-se na montagem do supercapacitor um coletor de corrente de aço inoxidável sem revestimento, ao qual foi fixado um fio de níquel com solda ponta. Contudo, foram observadas algumas mudanças não previstas, como a mudança de coloração e degradação dos eletrólitos junto com o coletor de corrente, devido a utilização do potencial máximo por um tempo prolongado o que favoreceu a cinética de reações químicas entre o eletrólito e o eletrodo, comprometendo a estabilidade elétrica do supercapacitor.

Para contornar este problema, o coletor de corrente foi recoberto com uma camada de tinta sintética inoxidável e inerte, e provido com fio de platina, como pode ser visto na Figura 16.

Figura 16 – Fotos ilustrativas da placa coletora de corrente (a) sem revestimento e com fio de níquel e (b) com revestimento e com fio de platina



Fonte: elaboração própria

As correntes das caracterizações foram aplicadas através dos fios de níquel soldados nos coletores e tanto nos fios de platina. Os separadores foram substituídos a cada nova análise. Esses modelos foram imersos em eletrólitos a base do glicerol com KOH, ChCl e K_2CO_3 nas razões molares (1:1, 2:1 e 3:1) e solução aquosa de KOH 1, 2 e 3 mol L^{-1} , e estes foram produzidos paralelamente aos supercapacitores.

4.3 Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural foi realizada no eletrodo de carbono ativado retirado de capacitores orgânicos comerciais (Kamcap).

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para o estudo da superfície do eletrodo, caracterizando sua morfologia quanto à sua influência e uniformidade, além de identificar possíveis impurezas. A amostra é irradiada por um feixe de elétrons com energia em torno de 10 a 20 keV, com isso são produzidos sinais que resultam da interação dos elétrons do feixe com os átomos da amostra.

Esses sinais são provenientes de elétrons secundários ou retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem uma imagem topográfica, enquanto os elétrons retroespalhados fornecem o contraste em função do número atômico. A imagem obtida com MEV é uma imagem digital em contraste na sequência de varredura de acordo com a localização do feixe de elétrons e da intensidade do respectivo sinal (VASCONCELLOS e HINRICHS, 2014).

A preparação da amostra seguiu o método convencional de análise, que consiste na colagem do material (em pó) em fita coletora, utilizaram-se os microscópios *Hitachi TM-3000* com *EDS (Tabletop)* e *Philips XL 30*.

4.3.2 Difração de raios X (DRX)

A DRX apresenta um feixe de radiação eletromagnética bastante energético, com energia de 0,6 a 120 keV, que formam o raio X monocromático, e quando incidida sobre um conjunto de átomos em diferentes profundidades, distanciados uns dos outros por distâncias da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda incidente, geram um conjunto de ondas esféricas que interagem entre si em determinados ângulos, formando um espectro de interferência construtiva ou destrutiva, de acordo com a disposição da rede cristalina. Os raios X de comprimento de onda predeterminado são difratados somente para algumas direções específicas que serão analisadas na amostra. Esse fenômeno é descrito pela Lei de Bragg mostrada na Equação 7:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}(\theta) \quad (7)$$

onde: n é o índice de refração, λ é o comprimento de onda utilizado, d a distância interplanar e θ o ângulo de difração de reflexão.

Num difratograma temos as informações do ângulo de difração (abscissa) e a intensidade de raio X detectada no referido ângulo (ordenada). A identificação de fases cristalinas na amostra é realizada analisando os picos de intensidade no difratograma obtido

experimentalmente e comparando-se a um padrão, que é um difratograma já conhecido (normalmente um banco de dados como *Powder Diffraction File*) (VASCONCELLOS e HINRICHS, 2014).

Utilizando a DRX caracterizou-se a fase cristalina do eletrodo comercial. As análises foram realizadas utilizando um difratômetro *Bruker D8 Advance 3kW*, equipado com tubo de radiação de cobre.

4.4 Caracterização elétrica dos supercapacitores

4.4.1 Capacitância específica

A voltametria cíclica (CV) é uma técnica comumente utilizada para obtenção de parâmetros elétricos e avaliação do desempenho e estabilidade de supercapacitores. É especialmente utilizada para determinação da capacitância específica e do desempenho energético dos supercapacitores por meio da integração das curvas CV.

Na avaliação do valor da capacitância por voltametria cíclica toma-se como referência a área da curva de voltametria cíclica. A área produzida é integrada fornecendo o produto $i.V$, que é posteriormente dividido pelo produto entre a janela de potencial e a velocidade de variação do potencial. A voltametria cíclica fornece uma medida de resposta de carga de supercapacitores em relação a um potencial variável no tempo (crescente e decrescente), sendo, portanto, um possível meio de avaliar a capacitância de maneira simples e eficaz.

A voltametria baseia-se em uma série de potenciais de carga e descarga com uma taxa de varredura constante, com uma variação crescente ou decrescente do potencial aplicado à uma taxa constante – dV/dt , sendo a corrente instantânea armazenada e correlacionada ao potencial instantâneo (NAMISNYK, 2003).

O voltamograma, que é o registro gráfico de dados obtidos por voltametria cíclica, é de simples e rápida interpretação quantitativa em termos cinéticos, permitindo e por simples análise comparativa, ou em um relance para os mais experientes, saber se houve ou não mudanças nos parâmetros elétricos de um componente eletroeletrônico, ou mudanças em uma reação eletroquímica.

Em uma capacitância idêntica em todas as tensões, quando a taxa de varredura dV/dt é constante, então a corrente na Equação 8, também será constante:

$$i(t) = dQ/dt = Cd/dt \quad (8)$$

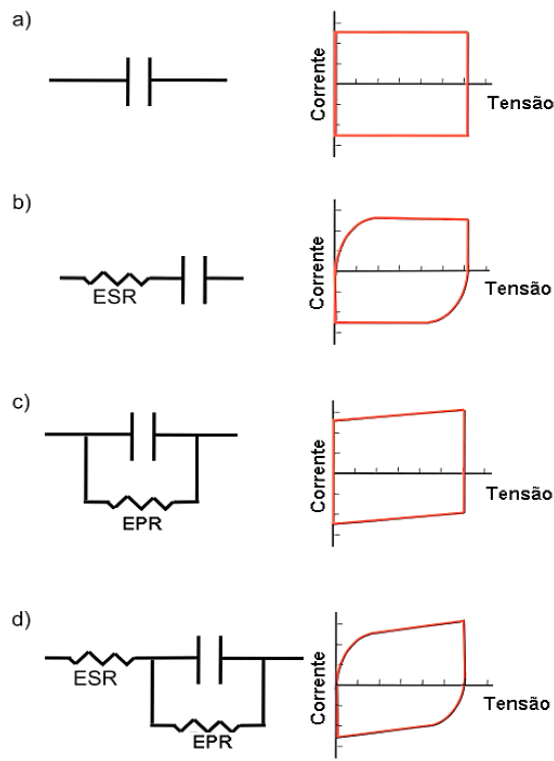
O voltamograma neste caso será perfeitamente retangular, conforme mostra a Figura 17(a). No entanto, existem outros tipos de comportamentos muito mais complexos envolvidos no carregamento de camada dupla. Como exemplo, quando a resistência em série equivalente é introduzida em série com a capacitância, resistência do eletrodo e do eletrólito, leva um período para atingir uma corrente capacitiva estável, chamado de constante de tempo Tau (τ), visto na Equação 9:

$$\tau = RC \quad (9)$$

A corrente aumenta lentamente até o início da varredura positiva e da varredura negativa, como apresentado por meio da Figura 17(b), sendo que o ESR se refere a resistência em série equivalente.

Um outro tipo de resistência é chamado de resistência de fuga (EPR), resistência em paralelo equivalente, relativa a reações redox indesejadas ou de autodescarga no interior do supercapacitor, estando em paralelo com a capacitância. Se a resistência de fuga tender ao infinito, o capacitor permanece na condição de ideal, o capacitor permanece na condição de ideal, com ESR nula, como observado na Figura 17(c). A resistência de fuga pode ser calculada pela inclinação da varredura positiva ou negativa. A combinação dos efeitos da resistência em série e da resistência em paralelo sobre o voltamograma de um capacitor ideal pode ser vista por meio da Figura 17(d) (HUANG, 2013).

Figura 17 – Voltamograma cíclico do supercapacitor ideal (a), da combinação entre um supercapacitor ideal com um resistor em série (b), de um supercapacitor ideal em paralelo com um resistor (c) e de um resistor em série com um resistor em paralelo com um capacitor (d)



Fonte: Adaptado Huang, 2013

Assim, determinou-se a capacitância utilizando o método de descarga de corrente constante, com base na curva de descarga (CONTE, 2010). Os supercapacitores são carregados no seu potencial de corrente-contínua nominal (VR) e, em seguida, descarregados com uma densidade corrente constante. Neste método, a capacidade é calculada utilizando a Equação 10 (BEGUIN e FRACKOWIAK, 2013).

$$C = \frac{\int_{V_i}^{V_f} i(V) dV}{2v(V_f - V_i)} \quad (F) \quad (10)$$

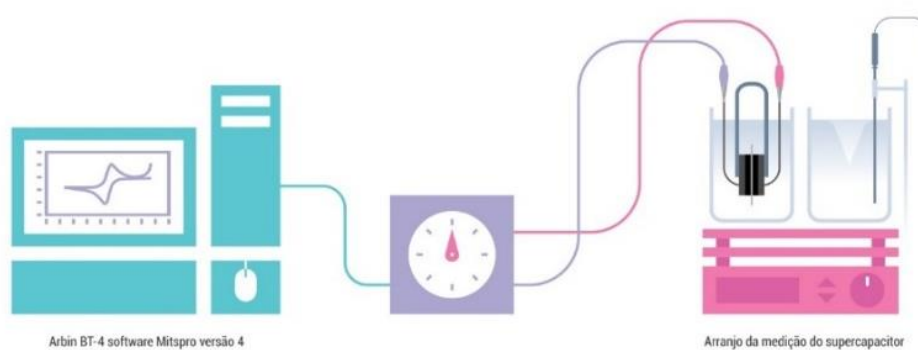
onde, $\int_{V_i}^{V_f} i(V) dV$ corresponde à área da curva CV do gráfico, em que as grandezas possuem dimensões de potencial e potencial por resistência elétrica; v é a taxa de varredura e $(V_f - V_i)$ pertence ao potencial máximo do capacitor.

A capacitância específica (C_s) foi calculada a partir da divisão da previamente calculada capacitância (C) pela soma das massas (MT) dos dois eletrodos, conforme a Equação 11 (STOLLER; RUOFF, 2010):

$$C_s = \frac{4C}{M_T} \quad (F \ g^{-1}) \quad (11)$$

Tais resultados de capacitância e capacitância específica se deram a partir dos dados obtidos nas voltametrias cíclicas, que foram obtidas por meio de um analisador computadorizado *Arbin BT-4* utilizando o software *MitsPro* versão 4, a diferentes taxas de varredura (1, 3, 5, 8, 10, 15, 20 25 e 30 mV s^{-1}). No caso dos eletrólitos LIs a análise foi realizada em duas etapas. Na primeira parte analisou-se com potencial de 1,1 e 2,1 V; e para a segunda parte utilizou-se algumas medidas intermediárias de potencial máximo entre 1,1 - 2,1 V. Em todas as medidas, as temperaturas foram controladas com o termômetro nos eletrólitos LIs, sendo que ao lado havia uma solução de glicerol usada como base do controle de temperatura do sistema, que foi agitada continuamente para manter constante a temperatura. Por sua vez, o eletrólito orgânico foi analisado nos potenciais 1,1 V e 2,7 V, enquanto o eletrólito aquoso de KOH foi analisado apenas no potencial de 1,1 V, conforme salientado anteriormente no Tópico 3.5. Por fim, os cálculos com erros percentuais foram baseados em trabalhos anteriores sobre supercapacitores (JARA, 2019); (CRUZ, 2019). O esquema dessa análise pode ser visto por meio da Figura 18:

Figura 18 - Esquema da caracterização elétrica dos supercapacitores



Fonte: elaboração própria

4.4.2 Resistência equivalente em série (ESR)

A resistência interna de um supercapacitor pode ser representada pela resistência em série equivalente (ESR). A ESR descreve a soma da resistividade dos componentes, tais como: eletrodos, eletrólito e qualquer circuito externo envolvido como íons absorvidos nos poros dos eletrodos. Assim, quanto menor o valor de ESR, melhor é considerado o funcionamento do capacitor (JARA, 2019).

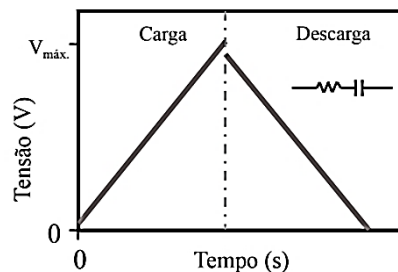
A melhoria na eficiência do supercapacitor está associada à diminuição da resistência em série equivalente. O método de medição mais comum da ESR é chamado de “interrupção da corrente”, no qual se mensura a variação da tensão no momento da interrupção. A ESR é calculada, então, pela Equação 12 (ZANG, 2010).

$$ESR = \frac{V_f - V_i}{2I} \quad (\Omega) \quad (12)$$

em que, $V_f - V_i$ representa a variação da tensão durante a interrupção da corrente e I representa a corrente de descarga constante.

Na Figura 19 observa-se uma curva característica de carga e descarga galvanostática. A resistência em série equivalente (ESR) é introduzida em série com a capacitância ideal e definida principalmente pela resistência do eletrodo e do eletrólito.

Figura 19 – Curva característica de carga e descarga com corrente constante em um supercapacitor



Fonte: Adaptado Klem, 2017

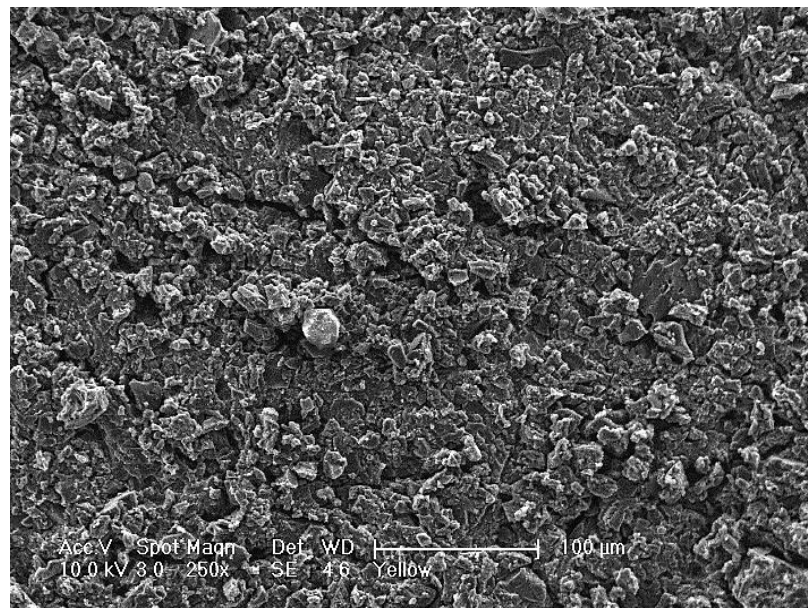
Para a realização de ensaios de ciclos galvanostáticos foi utilizado o analisador computadorizado *Arbin BT-4* com o software *MitsPro* versão 4, com o potencial de 1,1 V para os eletrólitos LIs e aquoso, e no potencial 1,1 V e 2,7 V para o eletrólito orgânico, todos com diferentes densidades de corrente de 10, 40 e 70 mA g⁻¹ para obter a ESR dos supercapacitores. Para o eletrólito LI foi utilizado o mesmo procedimento de medição da temperatura da voltametria cíclica. Por fim, os mesmos cálculos visto na Equação 12 com erros percentuais foram baseados em estudos sobre supercapacitores (JARA, 2019); (CRUZ, 2019).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas Figuras 20 a 22 são apresentados os resultados das análises por microscopia eletrônica de varredura, evidenciando a morfologia do carbono ativado do eletrodo comercial. Primeiramente, a Figura 20 mostra uma visão ampla do aspecto morfológico do eletrodo, o que revela uma boa homogeneidade do material.

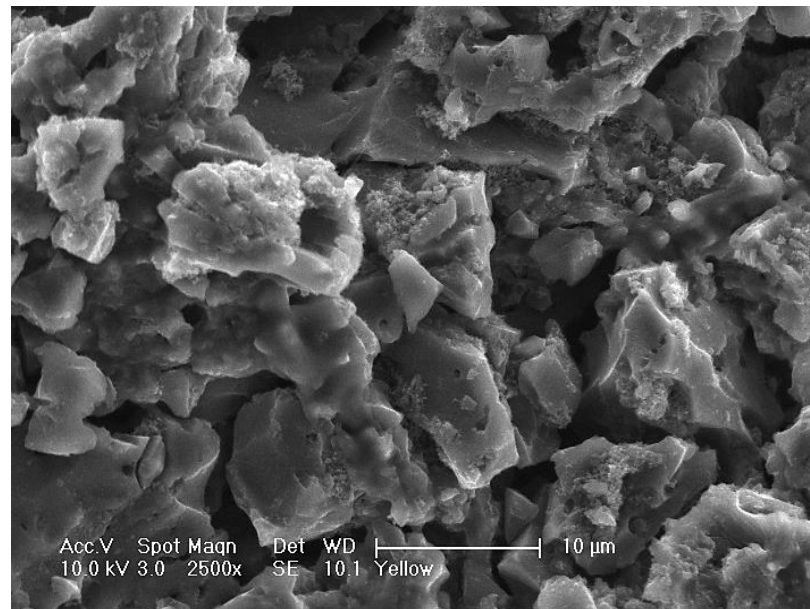
Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura do material do eletrodo extraído do supercapacitor comercial



Fonte: elaboração própria

A Figura 21 mostra uma ampliação da mesma região do eletrodo, revelando um aglomerado de grãos com estrutura arredondadas, sendo possível observar a forma tubular e os poros da estrutura.

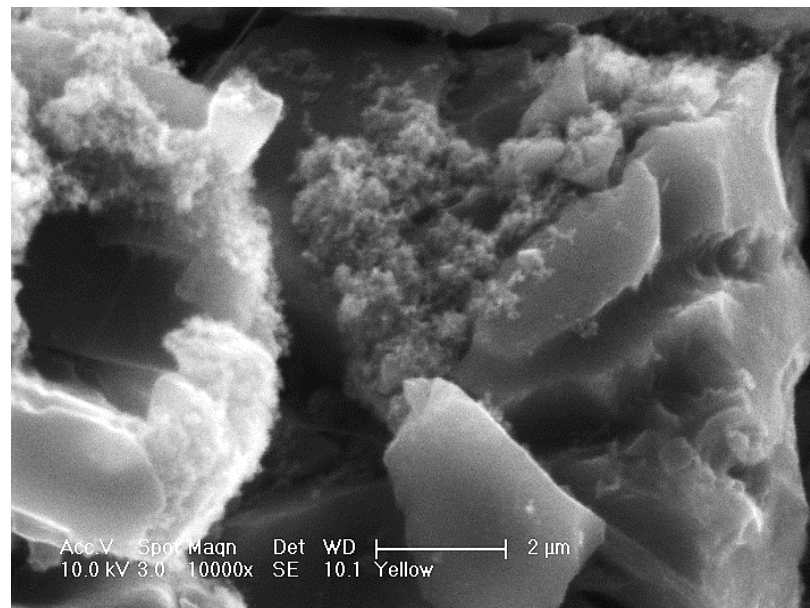
Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura do material do eletrodo extraído do supercapacitor comercial



Fonte: elaboração própria

Por fim, a Figura 22 mostra a visão ampliada da formação tubular do carbono e estruturas de grãos, o que significa a sua desobstrução e o aumento de poros do carbono ativado (MORAIS, 2014).

Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura do material do eletrodo extraído do supercapacitor comercial

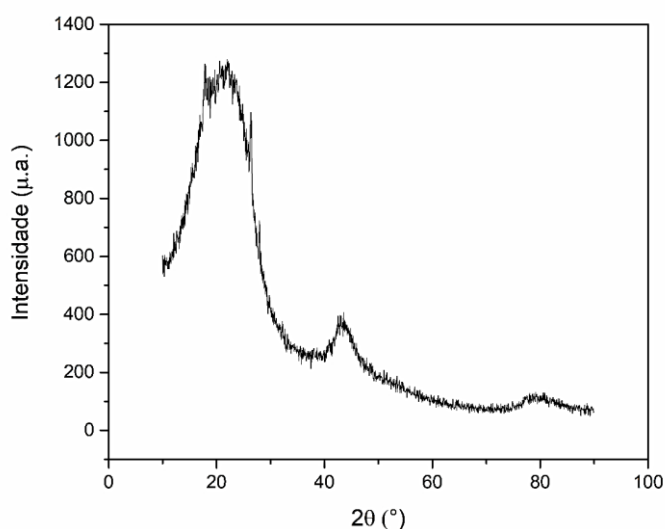


Fonte: elaboração própria

5.2 Difração de raios X (DRX)

A Figura 23 mostra o difratograma do eletrodo de um supercapacitor comercial. Nota-se a presença de dois picos, o primeiro, mais intenso, com ângulo ao redor de $2\theta = 23^\circ$ e o segundo pico, de menor intensidade, com ângulo aproximado de $2\theta = 43,5^\circ$. Estes picos correspondem aos ângulos de difração dos planos basais do grafite, que são definidos, respectivamente, pelos índices de Miller (h, k, l): (0,0,2) e (0,0,1), e são característicos do material de carbono ativado. Sendo assim, a ausência de outros picos indica a não presença de alguma interferência na sua composição e na sua estrutura cristalina.

Figura 23 - Difratograma do eletrodo do supercapacitor comercial



Fonte: elaboração própria

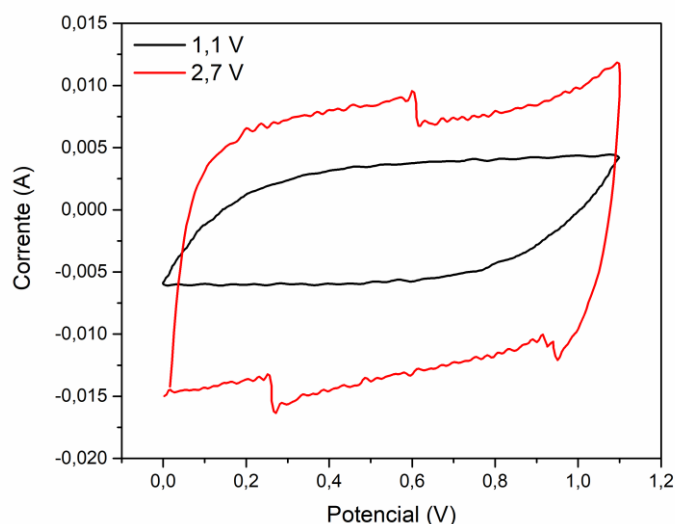
5.3 Primeira parte: avaliação da capacitância específica pelo método da voltametria cíclica – sem o revestimento do coletor de corrente com tinta sintética

5.3.1 Avaliação da capacitância específica pelo método da voltametria cíclica - eletrólito orgânico do supercapacitor comercial

Na Figura 24 é possível observar o conjunto de voltamogramas do supercapacitor comercial de eletrólito orgânico obtidos por meio do método de voltametria cíclica com taxa de varredura a 1 mV s^{-1} em temperatura ambiente, dado que o potencial máximo permitido de $2,7 \text{ V}$ é realizado em temperatura máxima de 75°C . Os voltamogramas

apresentaram uma área em formato quadrático pronunciado, o que indica que os valores de ESR são pequenos.

Figura 24 - Curvas de voltametria cíclica para supercapacitores de carbono ativado comercial com eletrólito orgânico em temperatura ambiente (1 mV s^{-1})



Fonte: elaboração própria

Como visto na Tabela 6, os valores das capacitâncias específicas não tiveram uma variação alta com o aumento do potencial máximo para 2,7 V. Levando-se em conta a literatura de que a capacitância específica é dependente do potencial, essa dependência é devida ao incremento da constante dielétrica do eletrólito ou pela redução da distância de separação de cargas na interface eletrodo/eletrólito (RAFIK et al., 2007).

Tabela 6 - Valores de capacitância específica em função dos potenciais do eletrólito orgânico em temperatura ambiente e utilizando taxa de varredura de 1 mV s^{-1}

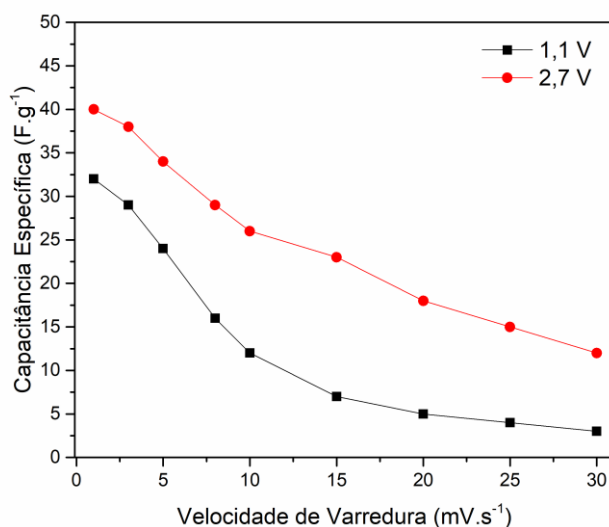
Potencial (V)	Capacitância específica (F g^{-1})
1,1	32 ± 2
2,7	40 ± 2

Fonte: elaboração própria

5.3.1.1 Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito KOH aquoso em temperatura ambiente (sem revestimento com tinta sintética)

Na Figura 25 observa-se o comportamento da capacitância específica com o aumento da taxa de varredura, de modo que a diminuição da capacitância específica com o aumento da taxa de varredura decorre da mobilidade das macromoléculas orgânicas que induz uma resistividade iônica maior.

Figura 25 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado comercial em eletrólito orgânico



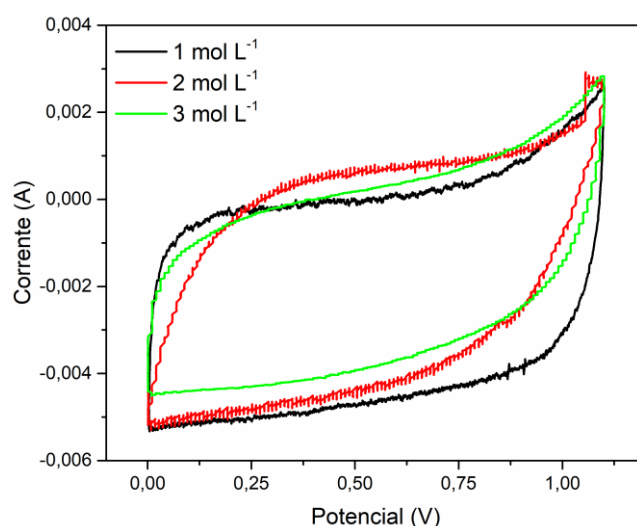
Fonte: elaboração própria

5.3.2 Avaliação da capacitância específica pelo método da voltametria cíclica - eletrólito KOH aquoso com variações de molaridades (1,0 mol L⁻¹, 2,0 mol L⁻¹ e 3,0 mol L⁻¹) em temperatura ambiente e coletor de corrente sem revestimento com tinta sintética

Por meio da Figura 26 apresentam-se as curvas de voltametria para os supercapacitores preparados com KOH aquoso nas concentrações de 1,0, 2,0 e 3,0 mol L⁻¹. Estes ensaios foram realizados à temperatura ambiente, com uma taxa de varredura de 1 mV s⁻¹ e um potencial de 1,1 V. Temperaturas acima da temperatura ambiente não são apropriadas para o eletrólito KOH aquoso devido a evaporação da água e consequente modificação da concentração. Ademais, como medida de segurança, utilizou-se um potencial

de 1,1 V para os eletrólitos aquosos, pois o máximo utilizado em eletrólitos aquosos não deve ultrapassar o potencial de decomposição da água (1,23 V) (KIM et al., 2014).

Figura 26 - Curvas de voltametria cíclica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólitos à base de KOH aquoso em várias concentrações (1,0, 2,0 e 3,0 mol L⁻¹) em temperatura ambiente (1 mV s⁻¹)



Fonte: elaboração própria

A concentração de 1,0 mol L⁻¹ mostrou uma curva de voltametria cíclica muito próxima de um supercapacitor ideal (forma retangular), com capacitância específica de 65 ± 3 F g⁻¹. Os valores de capacitância específica para as três concentrações são apresentados na Tabela 7, na qual se observa que o aumento da concentração da solução corresponde a uma diminuição na capacitância específica, por causa da grande quantidade da concentração molar do eletrólito houve uma certa dificuldade na absorção porosa dos eletrodos de carbono ativado.

Tabela 7 - Valores de capacitância específica em função da molaridade dos eletrólitos de KOH aquosos em temperatura ambiente e utilizando taxa de varredura de 1 mV s⁻¹ e potencial máximo de 1,1 V

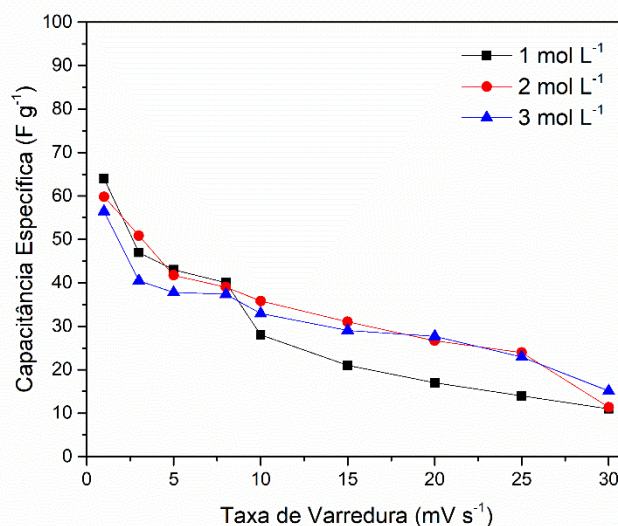
Concentração (mol L ⁻¹)	Capacitância específica (F g ⁻¹)
1,0	65 ± 3
2,0	60 ± 3
3,0	54 ± 3

Fonte: elaboração própria

5.3.2.1 Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito KOH aquoso em temperatura ambiente (sem revestimento com tinta sintética)

A Figura 27 mostra o efeito do aumento da taxa de varredura na capacitância específica dos supercapacitores de carbono ativado, as quais foram determinadas em temperatura ambiente pelo método da voltametria cíclica utilizando eletrólito aquoso à base de KOH em várias concentrações. Sinteticamente, as três soluções apresentaram a mesma característica de redução da capacitância específica com o aumento da taxa de varredura devido ao limite de mobilidade iônica no eletrólito.

Figura 27 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado em eletrólito de KOH em concentrações distintas



Fonte: elaboração própria

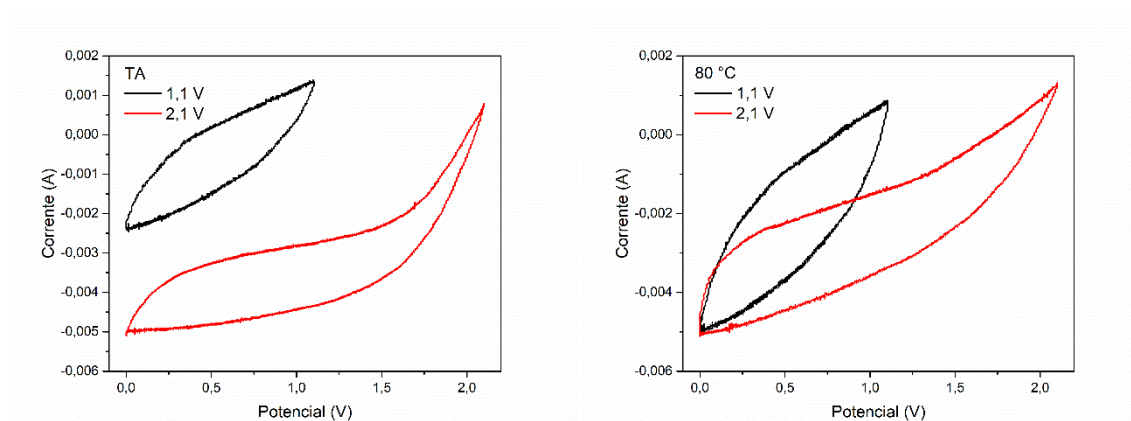
5.3.3 Avaliação da capacitância específica pelo método da voltametria cíclica para supercapacitores eletroquímicos com eletrólito à base de KOH:Glicerol em proporções molares (1:1), (2:1) e (3:1), determinados em temperatura ambiente e a 80 °C e sem revestimento do coletor de corrente

A Figura 28 apresenta as curvas de voltametria cíclica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol na proporção molar de 1:1,

utilizando potenciais de 1,1 e 2,1 V, determinadas à temperatura ambiente e a 80 °C com uma taxa de varredura de 1 mV s⁻¹.

Em mensurações realizadas em temperatura ambiente a área dos voltamogramas cíclicos é menor se comparada com a área observada na curva obtida a 80 °C. A região observada para potencial acima de 1,5 V apresenta uma certa distorção que pode ser atribuída a processos faradáicos relacionados com a reação eletroquímica entre o eletrólito e o coletor de corrente não revestido com tinta sintética. A corrente desta reação é computada na área da curva de voltametria cíclica e produz um aumento adicional na capacitância específica. Portanto, os valores de capacitância específica determinados em potenciais de 1,5 V, com o coletor de corrente sem revestimento com tinta sintética, superestimam a capacitância específica do supercapacitor eletroquímico. Por conta disso, na segunda parte deste trabalho foram realizados os experimentos com o coletor de corrente revestido com tinta sintética, necessário para uma medida real da capacitância específica do eletrodo.

Figura 28 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (1:1) com coletor de corrente não revestido e taxa de varredura de 1 mV s⁻¹



Fonte: elaboração própria

A Tabela 8 apresenta os valores da capacitância específica calculados a partir da área das curvas de voltametria cíclica. O aumento do potencial para 2,1 V levou a um aumento substancial da capacitância específica. Parte deste aumento pode ser atribuído a reação entre o eletrólito e o coletor de corrente não revestido com tinta sintética. Esta reação indesejável modificou a coloração do eletrólito no decorrer do ensaio e mostrou, definitivamente, a necessidade do revestimento do coletor de corrente com uma camada de material isolante. Estes estudos serão apresentados na segunda parte deste trabalho.

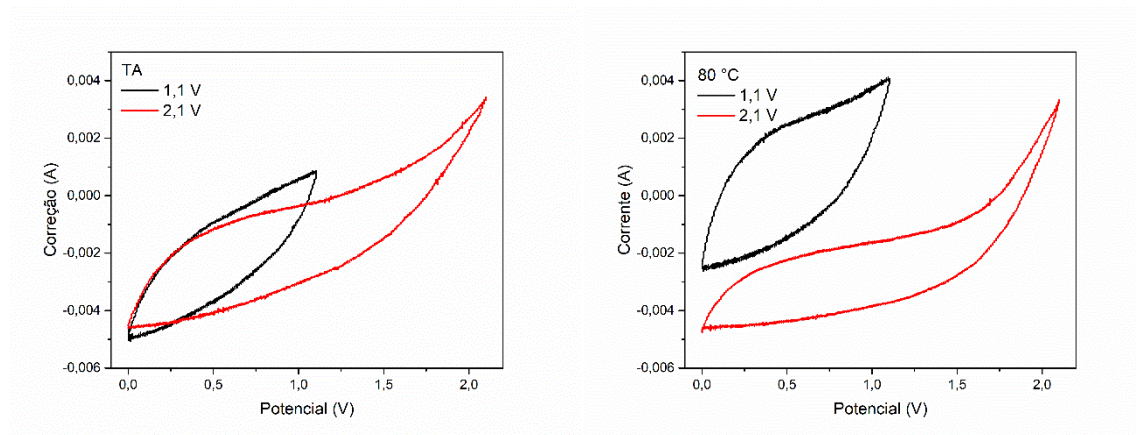
Tabela 8 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (1:1) com coletor de corrente não revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais

Potencial (V)	Capacitância específica (F g^{-1})	
	TA	$80 \text{ }^\circ\text{C}$
1,1	18 ± 1	36 ± 2
2,1	100 ± 5	122 ± 6

Fonte: elaboração própria

A Figura 29 apresenta as curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores eletroquímicos preparados com eletrólito à base de KOH:Glicerol na proporção molar de 2:1, nos mesmos potenciais e variações de temperatura. Apesar do aumento da área das curvas que levou ao aumento da capacitância específica, os voltamogramas não apresentaram uma diferença marcante em relação ao aspecto geral devido ao aumento da concentração molar do eletrólito do supercapacitor. No entanto, ficou evidente a existência de uma região com distorção mais acentuada acima de $1,5 \text{ V}$ para a curva obtida a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, devido a reação entre o eletrólito e o coletor de corrente não revestido com material isolante.

Figura 29 – Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (2:1) com coletor de corrente não revestido e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}



Fonte: elaboração própria

A Tabela 9 apresenta os valores da capacitância específica calculados a partir das curvas de voltametria cíclica, mostrando que o aumento do potencial também levou a um aumento substancial da capacitância específica para esta concentração do eletrólito. Além disso, com o aumento da temperatura para 80°C obteve-se valores ainda mais elevados de capacitâncias específicas dos supercapacitores eletroquímicos.

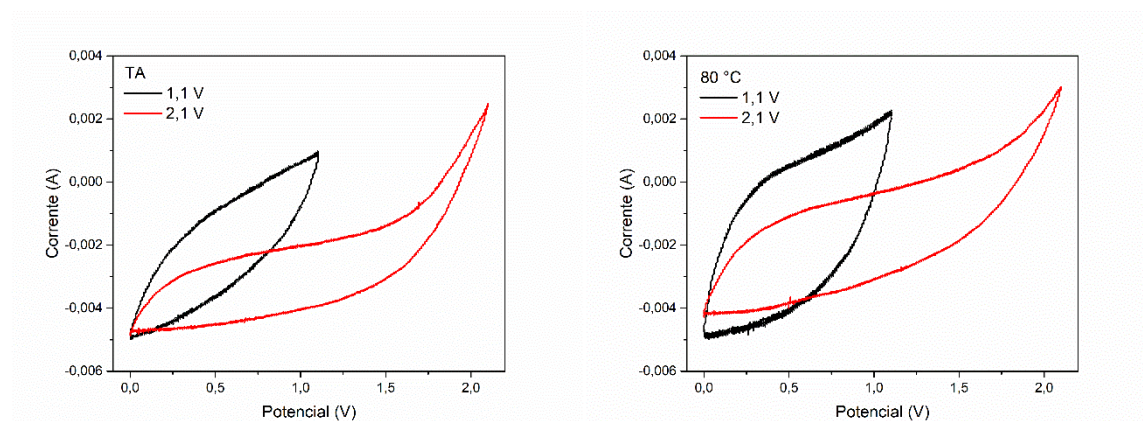
Tabela 9 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (2:1) com coletor de corrente não revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais

Potencial (V)	Capacitância específica (F g ⁻¹) TA	Capacitância específica (F g ⁻¹) 80 °C
1,1	29 ± 1	40 ± 2
2,1	141 ± 7	196 ± 10

Fonte: elaboração própria

A Figura 30 apresenta as curvas de voltametria cíclica para supercapacitores com eletrólitos à base de KOH:Glicerol na proporção molar de 3:1, que mostraram as mesmas características observadas nas outras proporções.

Figura 30 – Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (3:1) com coletor de corrente não revestido e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}



Fonte: elaboração própria

A Tabela 10 mostra os valores da capacitância específica calculados com as curvas de voltametria cíclica dos supercapacitores com eletrólitos à base de KOH:Glicerol na proporção molar de 3:1. Para esta concentração do eletrólito, o aumento do potencial para 2,1 V levou a um valor alto da capacitância específica já nas medidas elétricas realizadas a temperatura ambiente. Assim, a elevação da temperatura para 80 °C não causou uma modificação significativa no valor da capacitância específica do supercapacitor eletroquímico à base de KOH:Glicerol e carbono ativado.

Tabela 10 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (3:1) com coletor de corrente não revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais

Potencial (V)	Capacitância específica (F g ⁻¹) TA	Capacitância específica (F g ⁻¹) 80 °C
1,1	33 ± 2	48 ± 2
2,1	208 ± 10	212 ± 11

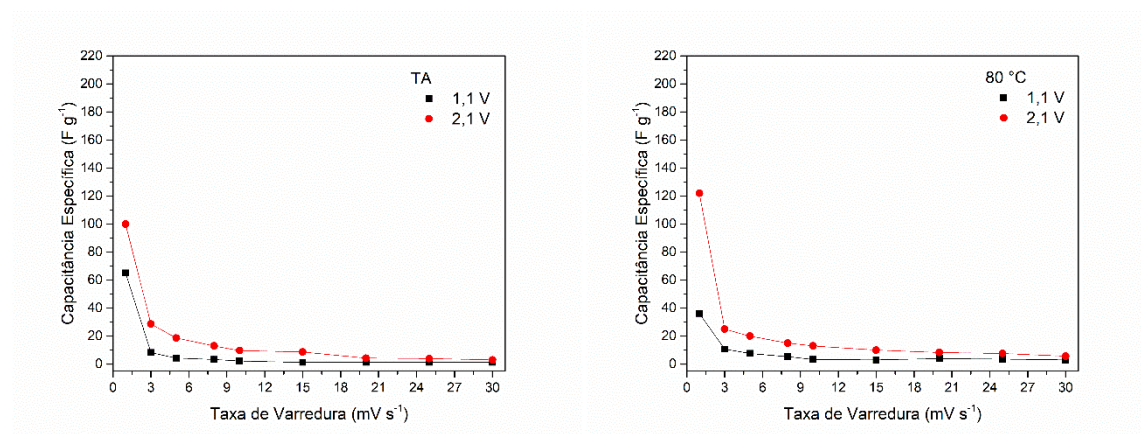
Fonte: elaboração própria

5.3.3.1 Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol para temperatura ambiente e 80 °C (sem revestimento com tinta sintética).

As Figuras 31, 32 e 33 mostram o efeito do aumento da taxa de varredura na capacitância específica dos supercapacitores de carbono ativado com medidas de voltametria cíclica realizadas à temperatura ambiente e a 80 °C utilizando eletrólitos à base de KOH:Glicerol em três proporções molares distintas: (1:1), (2:1) e (3:1).

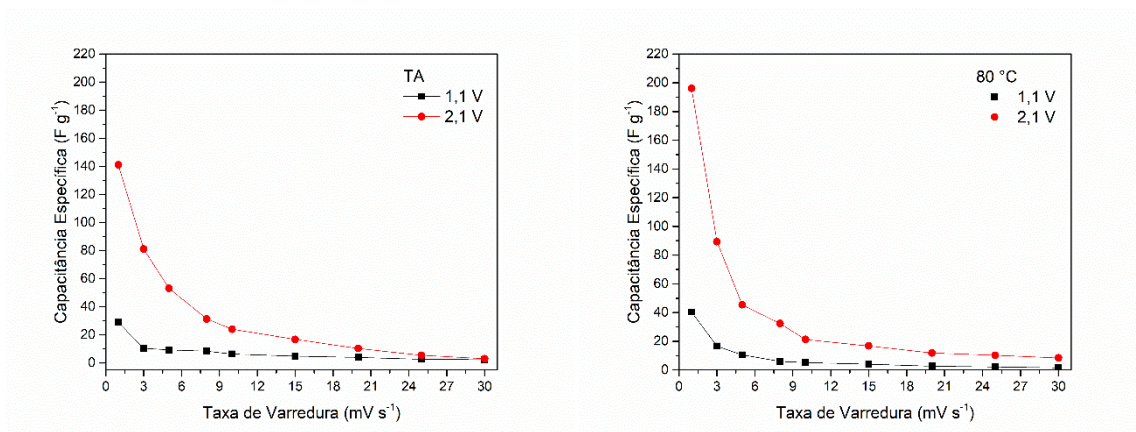
A taxa de varredura mais baixa utilizada (1 mV s^{-1}) apresentou o melhor valor de capacitância específica em todos os supercapacitores de carbono ativado preparados com eletrólitos à base de KOH:Glicerol. O aumento na proporção molar e da temperatura influenciou favoravelmente os valores de capacitância específica. Verificou-se, também, que para taxas de varredura mais altas, os valores tendem a convergir para um valor de capacitância específica muito baixo.

Figura 31 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (1:1) e coletor de corrente sem revestimento (1 mV s^{-1})



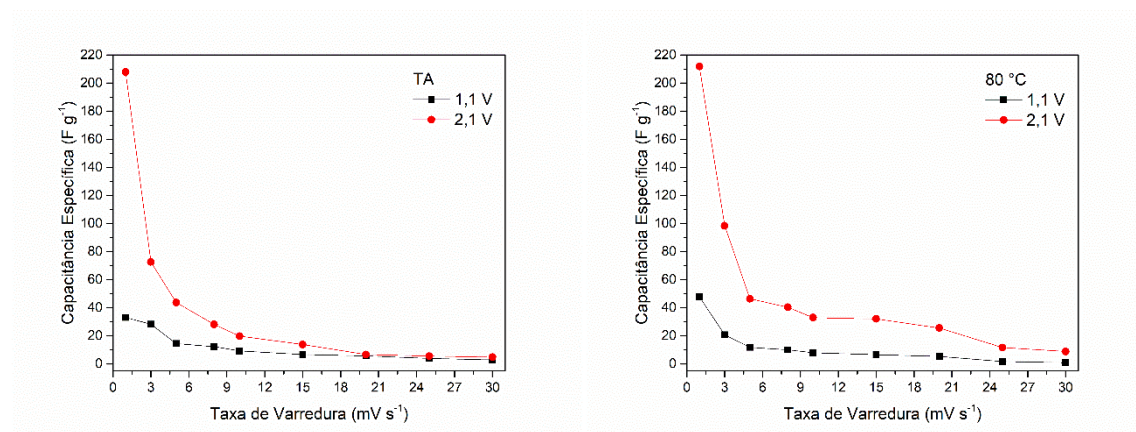
Fonte: elaboração própria

Figura 32 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (2:1) e coletor de corrente sem revestimento (1 mV s^{-1})



Fonte: elaboração própria

Figura 33 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (3:1) e coletor de corrente sem revestimento (1 mV s^{-1})



Fonte: elaboração própria

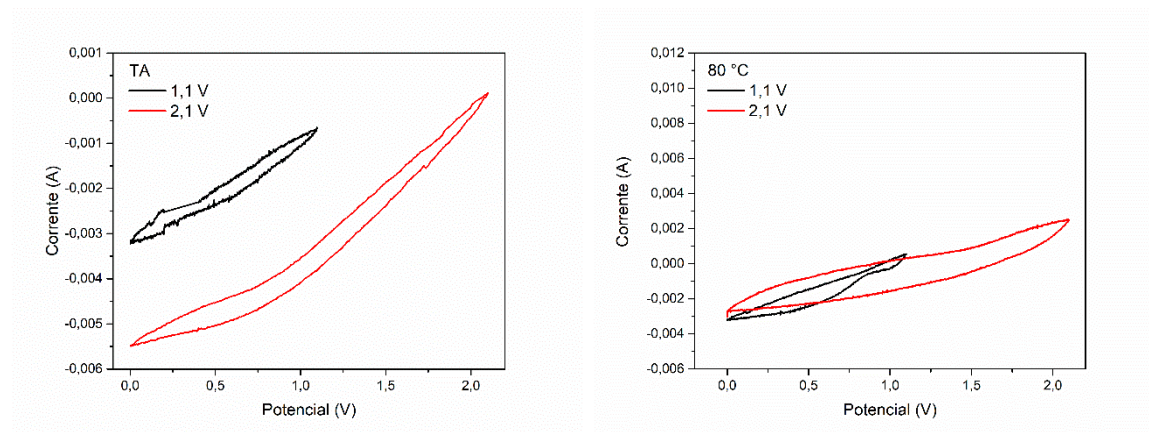
5.3.4 Avaliação da capacitância específica pelo método da voltametria cíclica para supercapacitores eletroquímicos com eletrólito à base de ChCl:Glicerol em proporções molares (1:1), (2:1) e (3:1), determinados em temperatura ambiente e a 80 °C e sem revestimento do coletor de corrente.

A Figura 34 apresenta as curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores com eletrólito à base de ChCl:Glicerol na proporção molar de 1:1 em potenciais de 1,1 e 2,1 V realizados à temperatura ambiente e a 80 °C utilizando velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .

As curvas obtidas em temperatura mais elevada apresentam áreas dos voltamogramas um pouco maior do que as curvas obtidas à temperatura ambiente. Além

disso, estas curvas também apresentaram distorções em relação a curva típica de um supercapacitor ideal devido a presença de resistências internas em série e em paralelo com valores já bastante significativos (valor alto de resistência em série e baixo de resistência em paralelo).

Figura 34 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (1:1) com coletor de corrente não revestido e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}



Fonte: elaboração própria

A Tabela 11 apresenta os valores da capacitância específica calculados utilizando as curvas de voltametria cíclica apresentadas anteriormente. O aumento da temperatura para $80 \text{ }^\circ\text{C}$ só foi significativo para o potencial de $1,1 \text{ V}$.

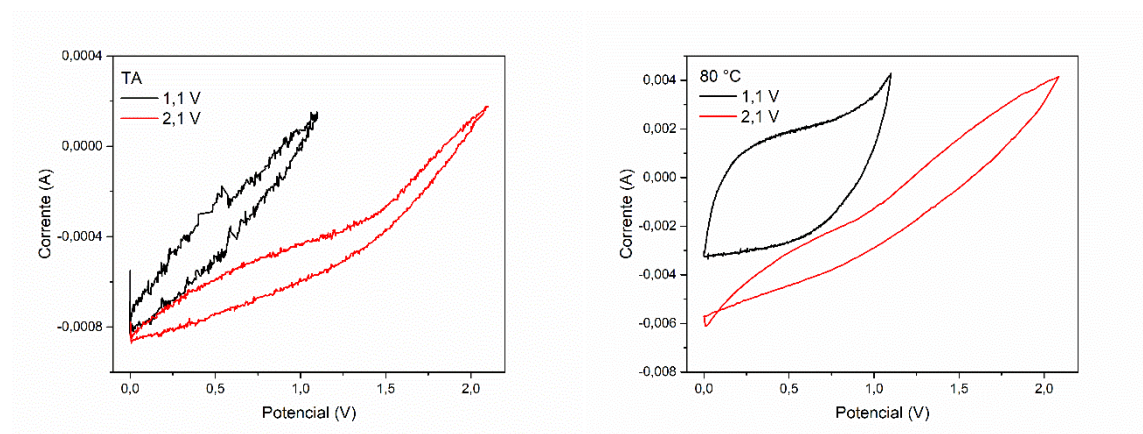
Tabela 11 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (1:1) com coletor de corrente não revestido, taxa de varredura de 1 mVs^{-1} e variações nos potenciais

Potencial (V)	Capacitância específica (F g^{-1})	
	TA	$80 \text{ }^\circ\text{C}$
1,1	6 ± 1	66 ± 3
2,1	64 ± 3	68 ± 3

Fonte: elaboração própria

A Figura 35 mostra as curvas de voltametria cíclica para eletrólito à base de ChCl:Glicerol em proporção molar de 2:1 em potenciais máximos de $1,1 \text{ V}$ e $2,1 \text{ V}$, em ensaios realizados à temperatura ambiente e a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, e utilizando uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} . Com o aumento de temperatura para $80 \text{ }^\circ\text{C}$, a curva de voltametria cíclica realizada com um potencial máximo de $1,1 \text{ V}$ apresentou uma característica mais retangular, própria de supercapacitores com valores razoáveis de resistência em série e paralelo.

Figura 35 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (2:1) com coletor de corrente não revestido e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}



Fonte: elaboração própria

A Tabela 12 apresenta os valores da capacitância específica para os supercapacitores eletroquímicos à base de ChCl:Glicerol na proporção molar de 2:1. Os valores das capacitâncias específicas aumentaram pouco em comparação aos encontrados para o ChCl:Glicerol na proporção molar de 1:1.

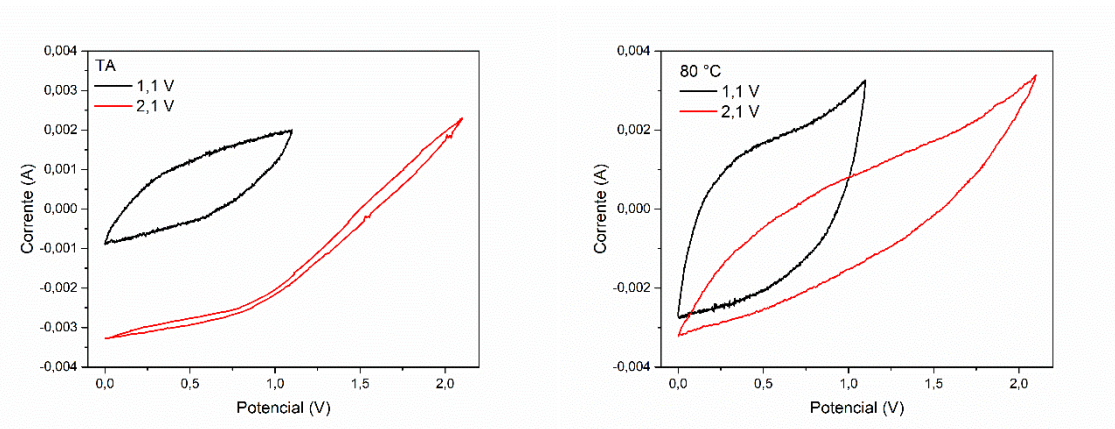
Tabela 12 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (2:1) com coletor de corrente não revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais

Potencial (V)	Capacitância específica (F g^{-1})	
	TA	80 °C
1,1	2 ± 1	49 ± 3
2,1	23 ± 1	90 ± 5

Fonte: elaboração própria

A Figura 36 mostra as curvas de voltametria cíclica para eletrólito à base de ChCl:Glicerol na proporção molar de 3:1 em potenciais máximos de 1,1 V e 2,1 V e ensaios realizados à temperatura ambiente e a 80 °C utilizando uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} . Para o potencial máximo de 1,1 V, o aumento de temperatura para 80 °C revelou-se uma curva de voltametria cíclica com característica retangular e apropriada para supercapacitores com valores razoáveis de resistência em série e em paralelo.

Figura 36 – Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (3:1) com coletor de corrente não revestido e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}



Fonte: elaboração própria

A Tabela 13 apresenta os valores da capacitância específica para os supercapacitores eletroquímicos à base de ChCl:Glicerol na proporção molar de 3:1. As capacitâncias específicas aumentaram com o aumento da temperatura e do potencial máximo aplicado no supercapacitor eletroquímico.

Tabela 13 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (3:1) com coletor de corrente não revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais

Potencial (V)	Capacitância específica (F g^{-1})	
	TA	80 °C
1,1	15 ± 1	39 ± 2
2,1	64 ± 3	114 ± 6

Fonte: elaboração própria

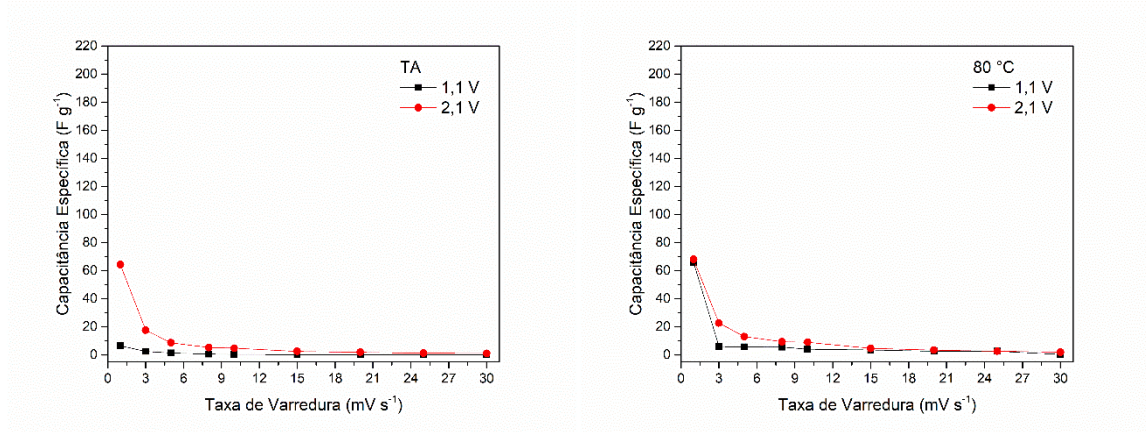
5.3.4.1 Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol para temperatura ambiente e 80 °C (sem revestimento com tinta sintética)

As Figuras 37, 38 e 39 mostram a variação da capacitância específica com a taxa de varredura para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol nas três proporções molares utilizadas: (1:1), (2:1) e (3:1).

A taxa de varredura baixa apresentou melhores valores de capacitância específica em todos os supercapacitores de carbono ativado preparados com eletrólitos à

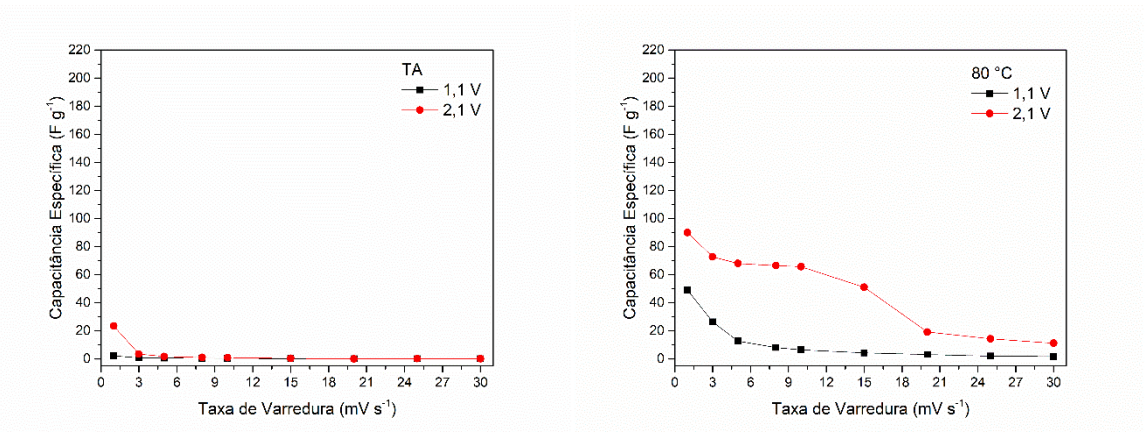
base de ChCl:Glicerol para as três concentrações de eletrólito. A capacitância específica foi pouco influenciada pelo aumento da temperatura para a proporção molar de 1:1. No entanto, concentrações maiores se mostraram favoráveis para a capacitância específica em relação ao aumento da taxa de varredura.

Figura 37 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (1:1) e coletor de corrente sem revestimento (1 mV s^{-1})



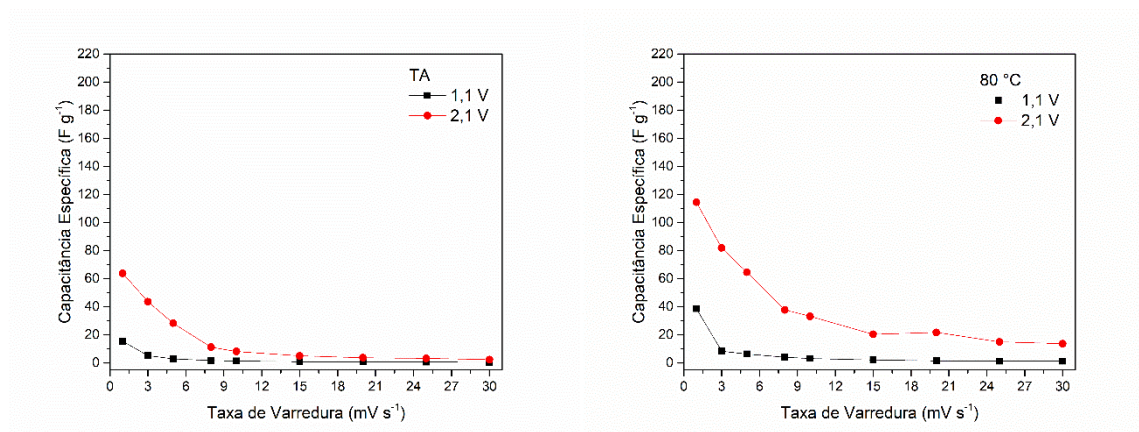
Fonte: elaboração própria

Figura 38 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (2:1) e coletor de corrente sem revestimento (1 mV s^{-1})



Fonte: elaboração própria

Figura 39 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (3:1) e coletor de corrente sem revestimento (1 mV s^{-1})

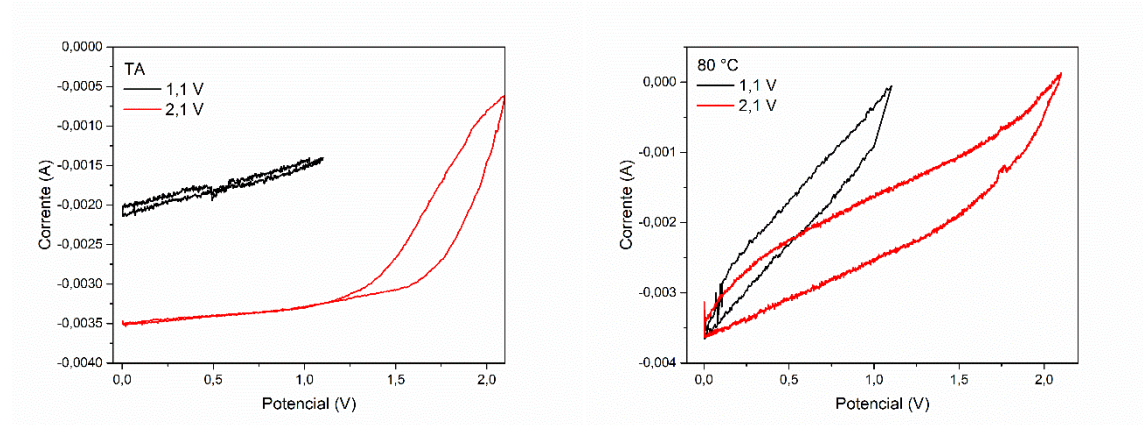


Fonte: elaboração própria

5.3.5 Avaliação da capacitância específica pelo método da voltametria cíclica para supercapacitores eletroquímicos com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol em proporções molares (1:1), (2:1) e (3:1), determinados em temperatura ambiente e a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e sem revestimento do coletor de corrente

A Figura 40 mostra as curvas de voltametria dos supercapacitores com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol na proporção molar de 1:1 nos potenciais de 1,1 e 2,1 V determinadas à temperatura ambiente e a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} . Os valores de capacitância específica medidos em temperatura ambiente foram muito baixos e com elevado nível de ruído. Com o aumento da temperatura para $80 \text{ }^\circ\text{C}$ o perfil das curvas se mostrou mais apropriado, porém, ainda com distorções provenientes das resistências equivalentes internas em série e paralelo.

Figura 40 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (1:1) com coletor de corrente não revestido e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}



Fonte: elaboração própria

A Tabela 14 apresenta os valores da capacitância específica calculados a partir das curvas de voltametria cíclica apresentadas na figura anterior. Com o aumento do potencial e da temperatura para $80 \text{ }^\circ\text{C}$ obteve-se um aumento mínimo na capacitância específica do supercapacitor eletroquímico de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (1:1).

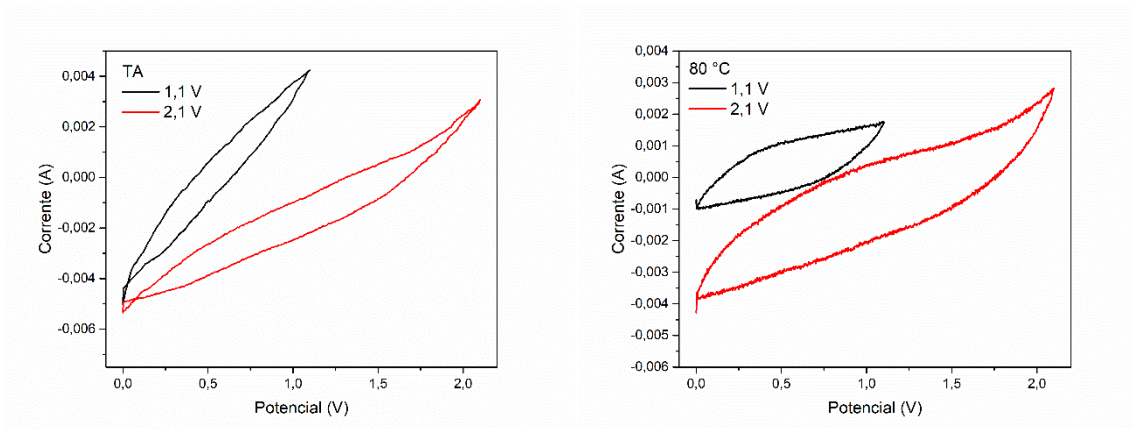
Tabela 14 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (1:1) com coletor de corrente não revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais

Potencial (V)	Capacitância específica (F g^{-1})	
	TA	$80 \text{ }^\circ\text{C}$
1,1	1 ± 1	3 ± 1
2,1	16 ± 1	40 ± 2

Fonte: elaboração própria

A Figura 41 mostra as curvas de voltametria dos supercapacitores com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol na proporção molar de 2:1 nos potenciais de 1,1 V e 2,1 V determinados à temperatura ambiente e a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ empregado uma velocidade de varredura de 1 mVs^{-1} . Os voltamogramas para temperatura ambiente ainda exibem uma leve distorção no perfil e inclinação da curva. Com o aumento da temperatura em $80 \text{ }^\circ\text{C}$ foi possível obter uma melhora do perfil devido a diminuição da resistência equivalente em série e do aumento da resistência equivalente em paralelo.

Figura 41 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (2:1) com coletor de corrente não revestido e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}



Fonte: elaboração própria

A Tabela 15 mostra os valores da capacitância específica calculados com as curvas mostradas anteriormente. Para esta composição observou-se um aumento mínimo da capacitância específica com o aumento do potencial de trabalho e temperatura do eletrólito.

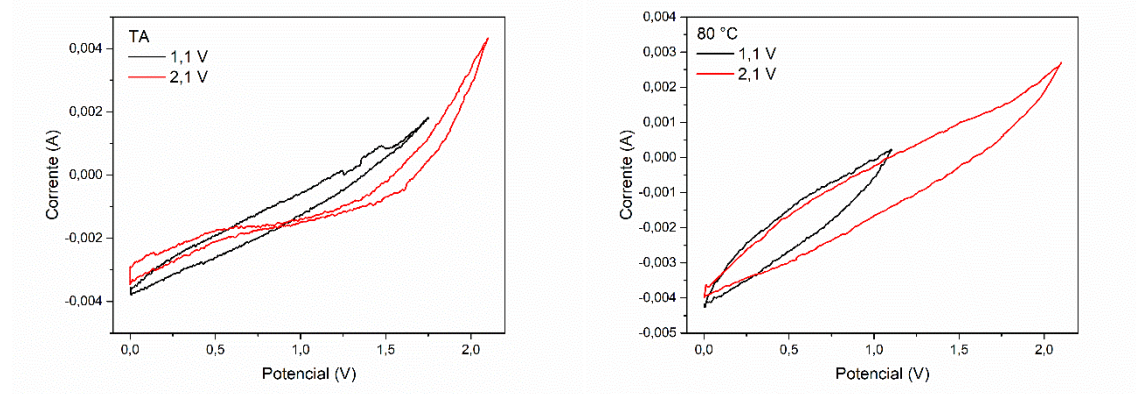
Tabela 15 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (2:1) com coletor de corrente não revestido, taxa de varredura de 1 mVs^{-1} e variações nos potenciais

Potencial (V)	Capacitância específica ($F \text{ g}^{-1}$)	
	TA	80 °C
1,1	9 ± 1	14 ± 1
2,1	27 ± 1	54 ± 3

Fonte: elaboração própria

A Figura 42 apresenta as curvas de voltametria para o eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol na proporção molar de 3:1 nos potenciais de 1,1 e 2,1 V determinadas à temperatura ambiente e a 80 °C com uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} . O aumento da concentração molar do eletrólito levou a um substancial empobrecimento do perfil da curva.

Figura 42 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (3:1) com coletor de corrente não revestido e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}



Fonte: elaboração própria

A Tabela 16 apresenta os valores da capacitância específica calculados com as curvas de voltametria cíclica mostradas na Figura anterior. A capacitância específica apresentou valores extremamente mínimos e baixos, indicando que a maior concentração foi deletéria para os supercapacitores utilizando este eletrólito.

Tabela 16 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (3:1) com coletor de corrente não revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais

Potencial (V)	Capacitância específica ($F \text{ g}^{-1}$)	
	TA	80 °C
1,1	3 ± 1	5 ± 1
2,1	2 ± 1	9 ± 1

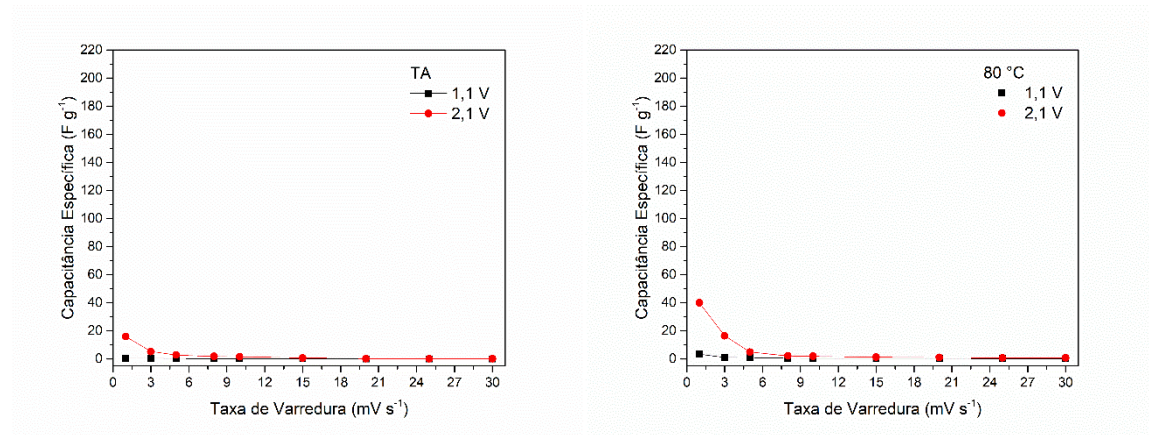
Fonte: elaboração própria

5.3.5.1 Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol para temperatura ambiente e 80 °C (sem revestimento com tinta sintética)

As Figuras 43, 44 e 45 mostram as curvas de voltametria dos supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol nas três proporções molares utilizadas: (1:1), (2:1) e (3:1) relacionadas às velocidades de varredura e às capacitâncias específicas obtidas à temperatura ambiente e a 80 °C .

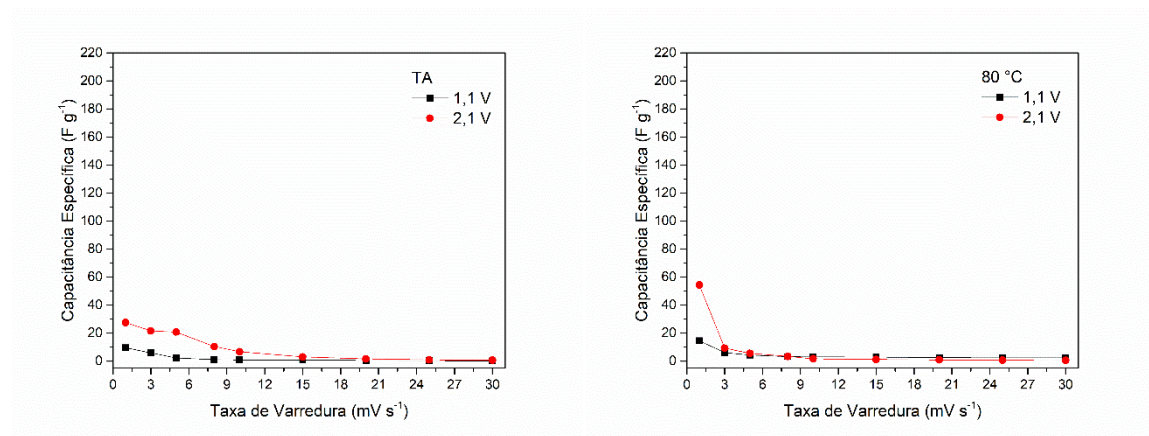
A velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} apresentou a maior capacitância específica nas duas condições de temperatura, mas muito mais baixas em relação aos outros dois eletrólitos à base de K_2CO_3 :Glicerol com menor concentração vistos anteriormente.

Figura 43 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (1:1) e coletor de corrente sem revestimento (1 mV s^{-1})



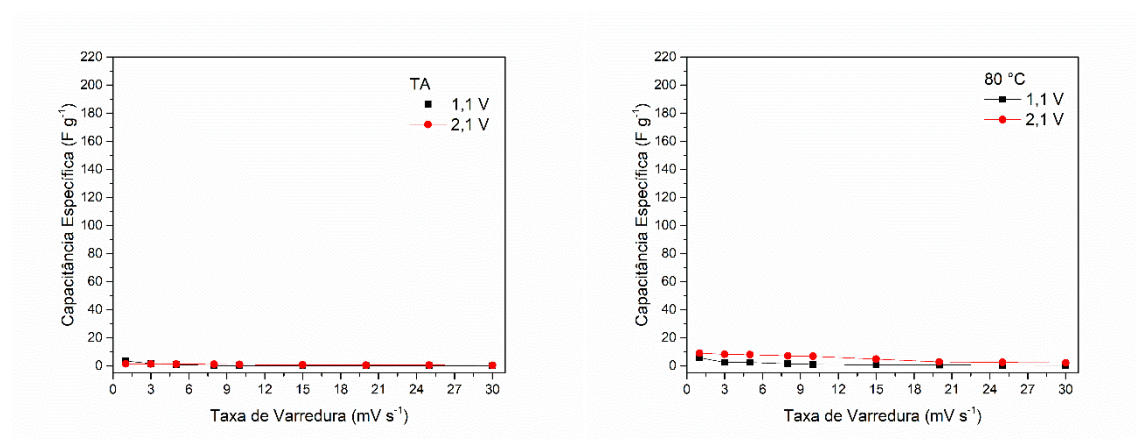
Fonte: elaboração própria

Figura 44 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (2:1) e coletor de corrente sem revestimento (1 mV s^{-1})



Fonte: elaboração própria

Figura 45 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (3:1) e coletor de corrente sem revestimento (1 mV s^{-1})



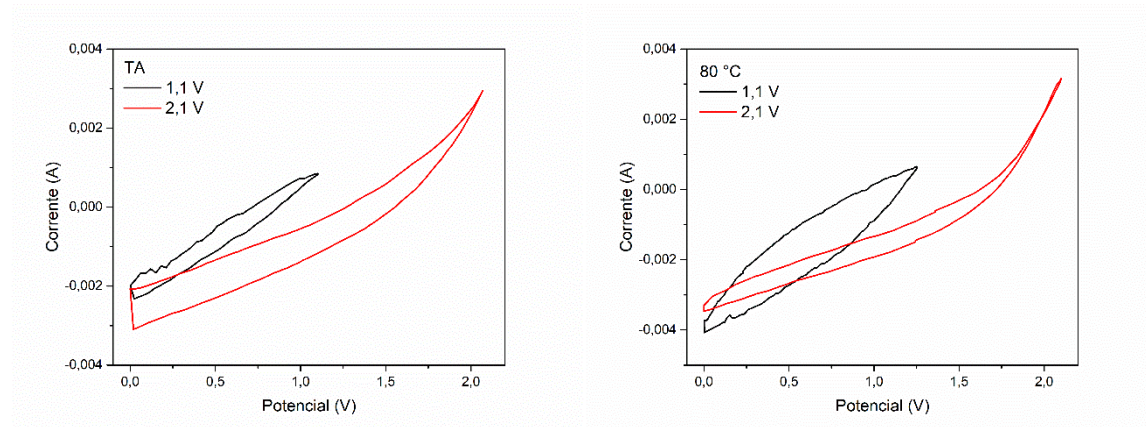
Fonte: elaboração própria

5.4 Segunda parte: avaliação da capacitância específica pelo método da voltametria cíclica – com revestimento do coletor de corrente em tinta sintética

5.4.1 Avaliação da capacitância específica pelo método da voltametria cíclica para supercapacitores eletroquímicos com eletrólito à base de KOH:Glicerol em proporções molares (1:1), (2:1) e (3:1), determinados em temperatura ambiente e a 80 °C e com coletor de corrente revestido com tinta sintética

A Figura 46 apresenta as curvas de voltametria cíclica dos supercapacitores com coletor de corrente acoplado com fio de platina e revestido com camada de tinta sintética; e eletrólito à base de KOH:Glicerol na proporção molar de 1:1, nos potenciais entre 1,1 - 2,1 V, à temperatura ambiente e a 80 °C e com taxa de varredura de 1 mV s^{-1} . Os voltamogramas apresentaram distorções provenientes das resistências internas equivalente em série e em paralelo.

Figura 46 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (1:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}



Fonte: elaboração própria

A Tabela 17 apresenta os valores da capacitância específica calculados usando as curvas de voltametria cíclica com algumas medidas intermediárias de potencial máximo aplicado aos supercapacitores eletroquímicos. Em comparação com a primeira análise do mesmo eletrólito em supercapacitor com coletor de corrente sem revestimento (Tabela 8), os valores das capacitâncias específicas foram menores para o potencial de 2,1 V, tanto em temperatura ambiente como a $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

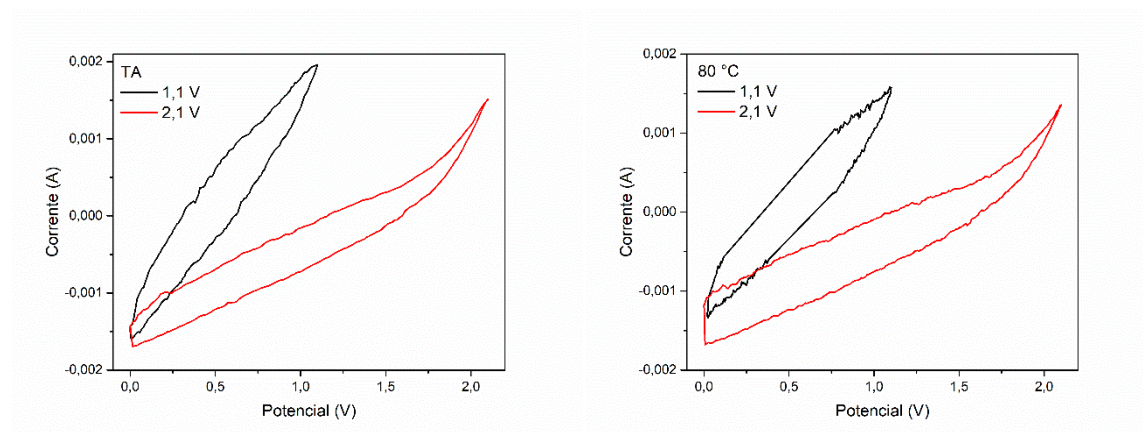
Tabela 17 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (1:1) com coletor de corrente revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais

Potencial (V)	Capacitância específica (F g^{-1}) TA	Capacitância específica (F g^{-1}) $80 \text{ }^\circ\text{C}$
1,10	65 ± 3	69 ± 3
1,25	71 ± 4	72 ± 4
1,50	79 ± 4	81 ± 4
1,75	84 ± 4	92 ± 5
2,10	90 ± 5	98 ± 5

Fonte: elaboração própria

A Figura 47 apresenta as curvas de voltametria cíclica para supercapacitores com eletrólito à base de KOH:Glicerol na proporção molar de 2:1 utilizando coletor de corrente revestido e potenciais entre 1,1 - 2,1 V; à temperatura ambiente e a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e com taxa de varredura de 1 mV s^{-1} . Os voltamogramas também tiveram distorções que podem ser atribuídas as resistências internas equivalentes em série e em paralelo.

Figura 47 – Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (2:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}



Fonte: elaboração própria

A Tabela 18 apresenta os valores calculados de capacitância específica usando as curvas de voltametria cíclica. Em geral, o aumento do potencial levou a um aumento crescente da capacitância específica. Entretanto, os valores das capacitâncias específicas para o potencial de 2,1 V, em temperatura ambiente e a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, foram menores que aqueles apresentados na Tabela 9, para o qual não houve coletor de corrente revestido, indicando que neste potencial pode ocorrer reação entre o eletrólito e o coletor de corrente sem revestimento.

Tabela 18 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (2:1) com coletor de corrente revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais

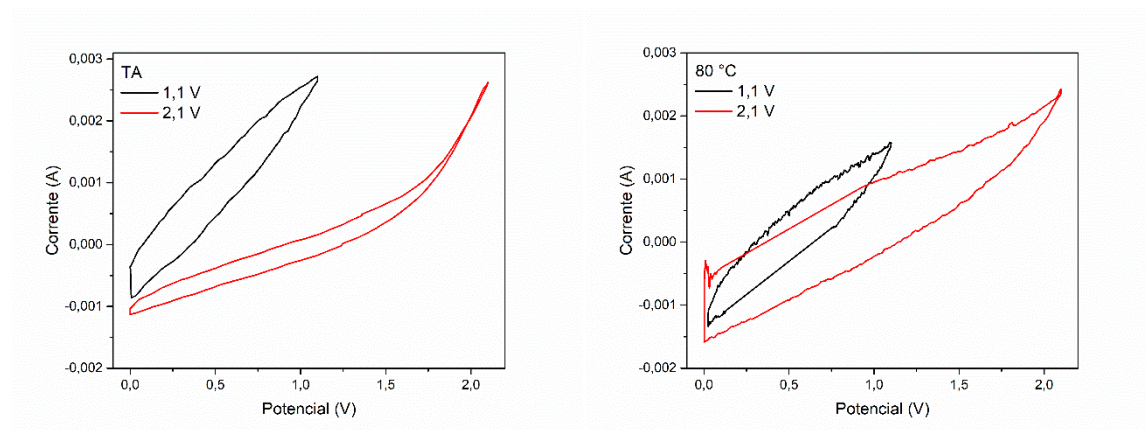
Potencial (V)	Capacitância específica (F g^{-1})	Capacitância específica (F g^{-1})
	TA	$80 \text{ }^\circ\text{C}$
1,10	68 ± 3	79 ± 4
1,25	75 ± 4	82 ± 4
1,50	83 ± 4	93 ± 5
1,75	94 ± 5	102 ± 5
2,10	142 ± 7	180 ± 9

Fonte: elaboração própria

A Figura 48 apresenta as curvas de voltametria cíclica para supercapacitores com eletrólito à base de KOH:Glicerol na proporção molar de 3:1, utilizando coletor de corrente revestido, potenciais entre 1,1 - 2,1 V e com taxa de varredura de 1 mV s^{-1} . Tanto a temperatura ambiente como a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, o perfil das curvas mostrou-se pouco próxima do tipo

de formato-retangular, devido aos valores excessivos das resistências internas equivalentes em série e em paralelo.

Figura 48 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (3:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}



Fonte: elaboração própria

A Tabela 19 apresenta os valores da capacitância específica calculados para estas curvas de voltametria. A comparação com a primeira análise feita com o mesmo eletrólito, mas com coletor de corrente sem revestimento (Tabela 10), mostra, em geral, um aumento da capacitância específica para o potencial mais baixo (1,1 V) e, inversamente, uma diminuição significativa da capacitância específica para o potencial mais elevado (2,1 V).

Tabela 19 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (3:1) com coletor de corrente revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais

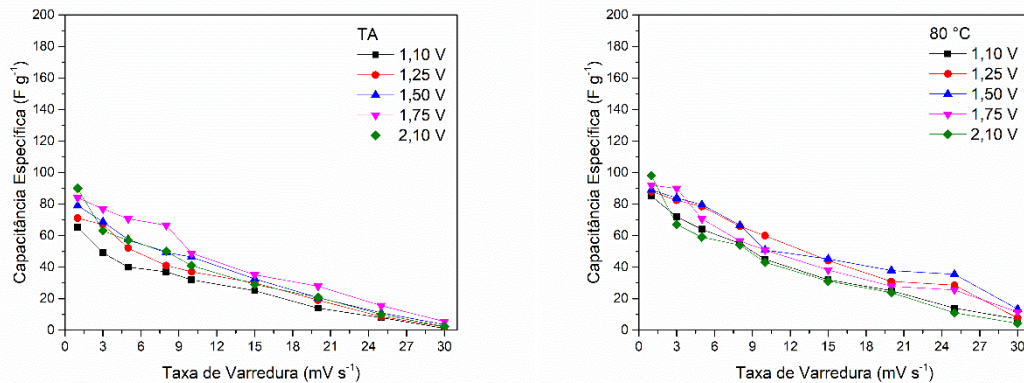
Potencial (V)	Capacitância específica (F g^{-1}) TA	Capacitância específica (F g^{-1}) 80 °C
1,10	78 ± 4	81 ± 4
1,25	80 ± 4	85 ± 4
1,50	83 ± 4	89 ± 4
1,75	85 ± 4	92 ± 5
2,10	148 ± 7	181 ± 9

Fonte: elaboração própria

5.4.1.1 Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol para temperatura ambiente e 80 °C (com revestimento com tinta sintética)

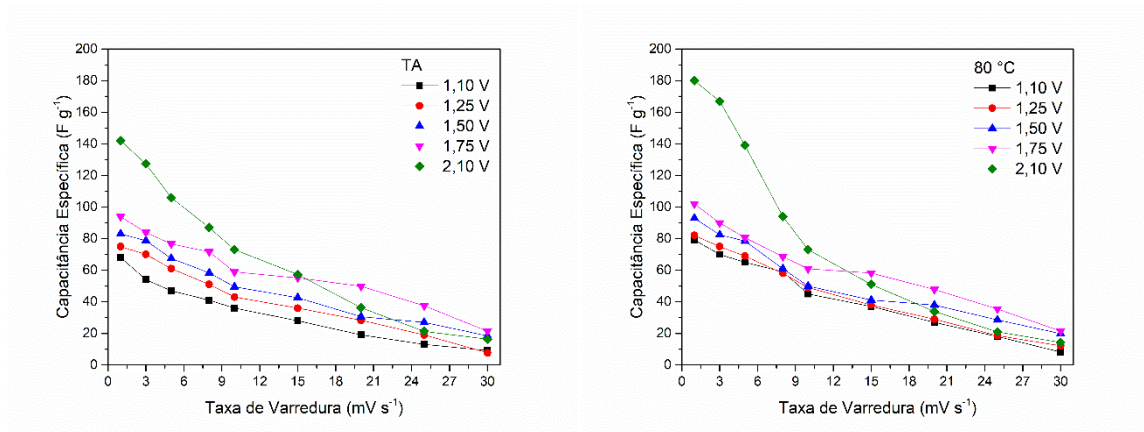
As Figuras 49, 50 e 51 mostram o efeito do aumento da taxa de varredura na capacitância específica dos supercapacitores de carbono ativado com coletor de corrente revestido com tinta sintética, em temperatura ambiente e a 80 °C, utilizando o eletrólito à base de KOH:Glicerol em três proporções molares: (1:1), (2:1) e (3:1). Como visto na primeira avaliação sem o revestimento, a taxa de 1 mV s⁻¹ apresentou o melhor valor de capacitância específica. Entretanto, a variação dos valores das capacitâncias específicas para as taxas de varreduras entre 1 mV s⁻¹ e 3 mV s⁻¹ não foi muito pronunciado como observado anteriormente para o supercapacitor com coletor de corrente sem revestimento.

Figura 49 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (1:1) e coletor de corrente com revestimento (1 mV s⁻¹)



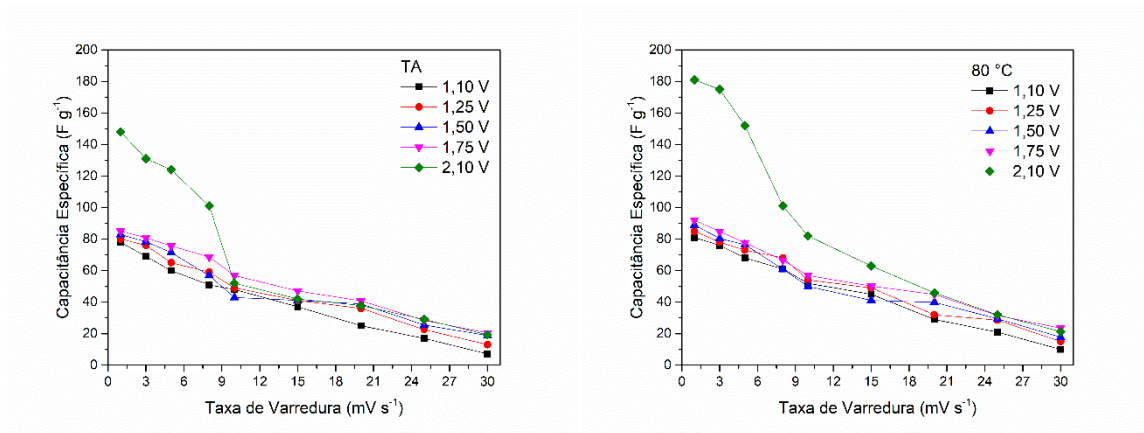
Fonte: elaboração própria

Figura 50 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (2:1) e coletor de corrente com revestimento (1 mV s^{-1})



Fonte: elaboração própria

Figura 51 - Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (3:1) e coletor de corrente com revestimento (1 mV s^{-1})



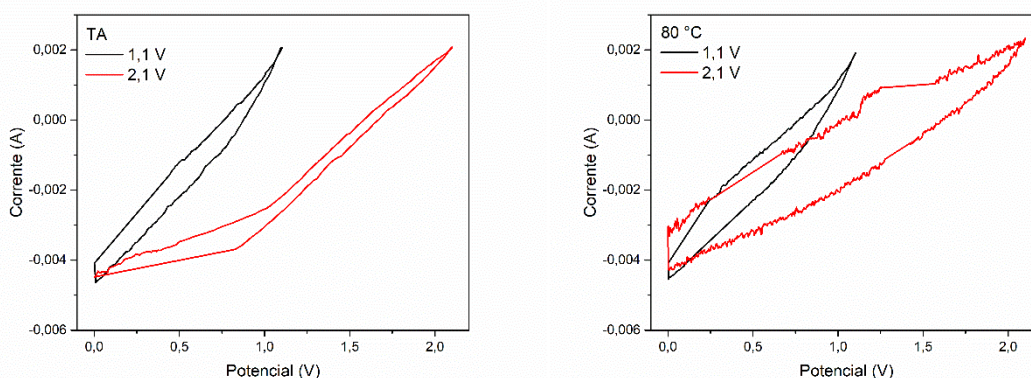
Fonte: elaboração própria

5.4.2 Avaliação da capacitância específica pelo método da voltametria cíclica para supercapacitores eletroquímicos com eletrólito à base de ChCl:Glicerol em proporções molares (1:1), (2:1) e (3:1), determinados em temperatura ambiente e a 80 °C e com coletor de corrente revestido com tinta sintética

A Figura 52 apresenta as curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores com coletor de corrente revestido com tinta sintética e com eletrólito à base de ChCl:Glicerol na proporção molar de 1:1, utilizando potenciais entre 1,1 - 2,1 V, à temperatura ambiente e a 80 °C e com taxa de varredura de 1 mV s^{-1} . As curvas apresentaram distorções do perfil

retangular para os dois potenciais devido, novamente, aos excessivos valores de resistências internas equivalentes em série e em paralelo.

Figura 52 – Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (1:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}



Fonte: elaboração própria

A Tabela 20 apresenta os valores da capacitância específica calculados usando as curvas de voltametria cíclica. O aumento dos potenciais levou a um leve aumento da capacitância específica. Da mesma forma, o aumento da temperatura para $80 \text{ }^\circ\text{C}$ também aumentou moderadamente as capacitâncias específicas.

Tabela 20 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (1:1) com coletor de corrente revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais

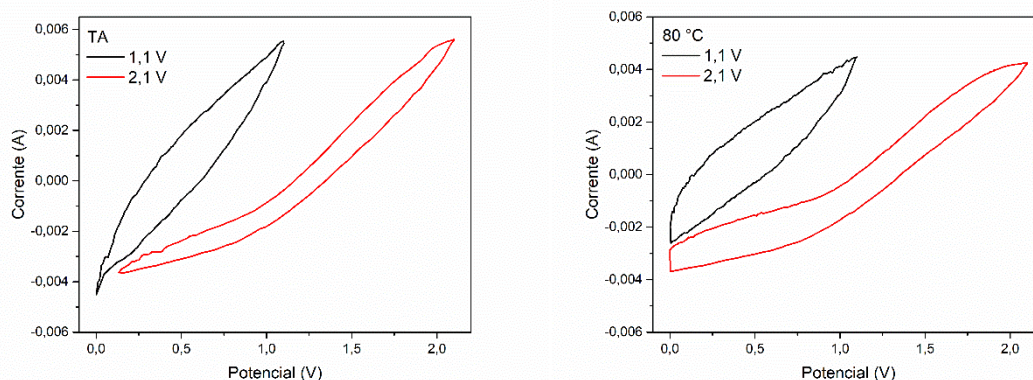
Potencial (V)	Capacitância específica (F g^{-1}) TA	Capacitância específica (F g^{-1}) $80 \text{ }^\circ\text{C}$
1,10	37 ± 2	70 ± 4
1,25	45 ± 3	78 ± 4
1,50	70 ± 4	83 ± 4
1,75	79 ± 4	90 ± 5
2,10	82 ± 4	95 ± 5

Fonte: elaboração própria

A Figura 53 apresenta as curvas de voltametria para supercapacitores com coletor de corrente revestido e eletrólito à base de ChCl:Glicerol na proporção molar de 2:1 em potenciais entre 1,1 – 2,1 V à temperatura ambiente e a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando taxa de varredura de 1 mV s^{-1} . O perfil das curvas também se mostra distorcido em relação ao

formato retangular devido ao excessivo valor das resistências internas equivalentes em série e em paralelo.

Figura 53 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (2:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}



Fonte: elaboração própria

A Tabela 21 apresenta os valores de capacitância específica computados a partir das curvas de voltametria cíclica. Uma comparação com os valores mostrados na Tabela 12 para os supercapacitores que utilizaram coletor de corrente sem revestimento mostra que o valor da capacitância para o potencial de 2,1 V ($80 \text{ }^\circ\text{C}$) aumentou de 90 F g^{-1} para 120 F g^{-1} .

Tabela 21 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (2:1) com coletor de corrente revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais

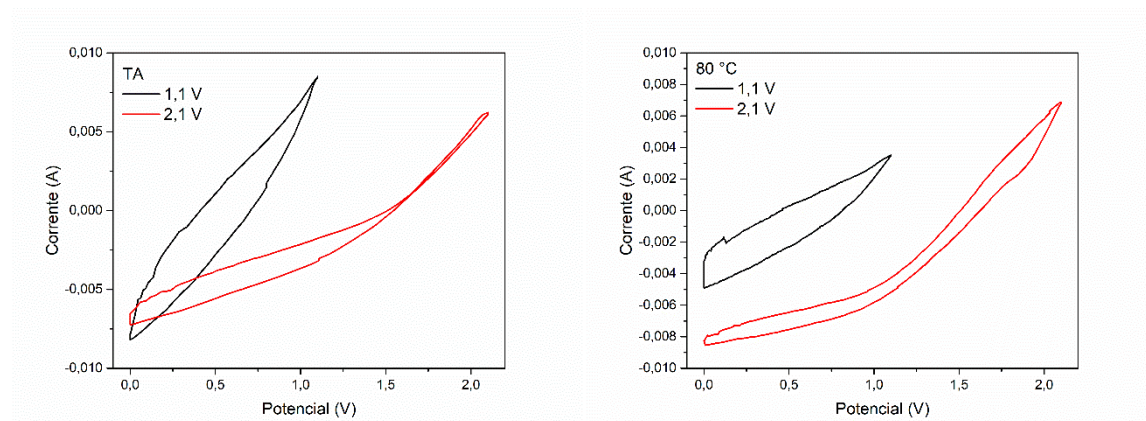
Potencial (V)	Capacitância específica (F g^{-1}) TA	Capacitância específica (F g^{-1}) $80 \text{ }^\circ\text{C}$
1,10	70 ± 4	95 ± 5
1,25	72 ± 4	101 ± 5
1,50	83 ± 4	115 ± 6
1,75	91 ± 5	117 ± 6
2,10	93 ± 5	120 ± 6

Fonte: elaboração própria

A Figura 54 apresenta as curvas de voltametria para supercapacitores com eletrólito à base de ChCl:Glicerol na proporção molar de 3:1 em potenciais entre 1,1 – 2,1 V, à temperatura ambiente e a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando taxa de varredura de 1 mV s^{-1} . Similarmente,

o perfil das curvas apresenta-se distorcido devido ao excessivo valor das resistências internas equivalente em série e em paralelo.

Figura 54 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (3:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}



Fonte: elaboração própria

A Tabela 22 apresenta os valores de capacitância específica do supercapacitor com coletor de corrente revestido e eletrólito à base de ChCl:Glicerol na proporção molar de 3:1. O aumento do potencial e da temperatura em 80 °C também conduziram a valores de capacitância específica mais altos do que aqueles mostrados na Tabela 13 para o supercapacitor montado com coletor de corrente sem revestimento. Estes resultados indicam que variações consideráveis na capacitância específica podem ocorrer mesmo sem estarem propriamente ligadas ao revestimento do coletor de corrente.

Tabela 22 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (3:1) com coletor de corrente revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais

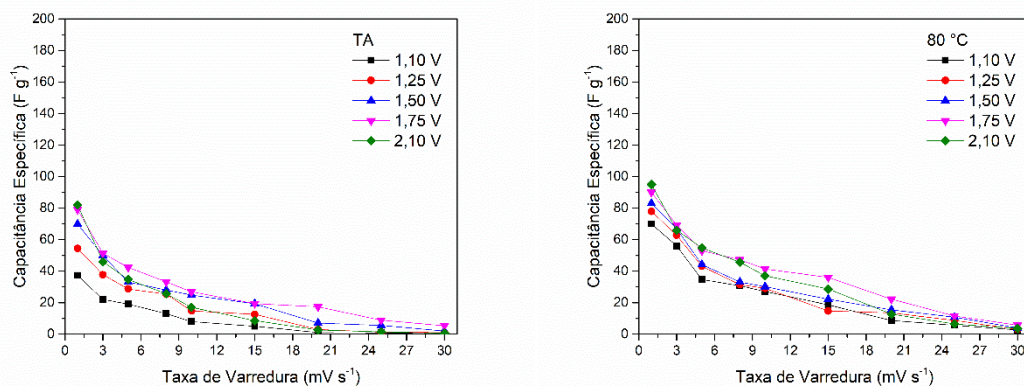
Potencial (V)	Capacitância específica (F g^{-1}) TA	Capacitância específica (F g^{-1}) 80 °C
1,10	81 ± 4	97 ± 5
1,25	93 ± 4	108 ± 5
1,50	95 ± 4	117 ± 6
1,75	100 ± 5	120 ± 6
2,10	112 ± 6	125 ± 6

Fonte: elaboração própria

5.4.2.1 Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol para temperatura ambiente e 80 °C (com revestimento com tinta sintética)

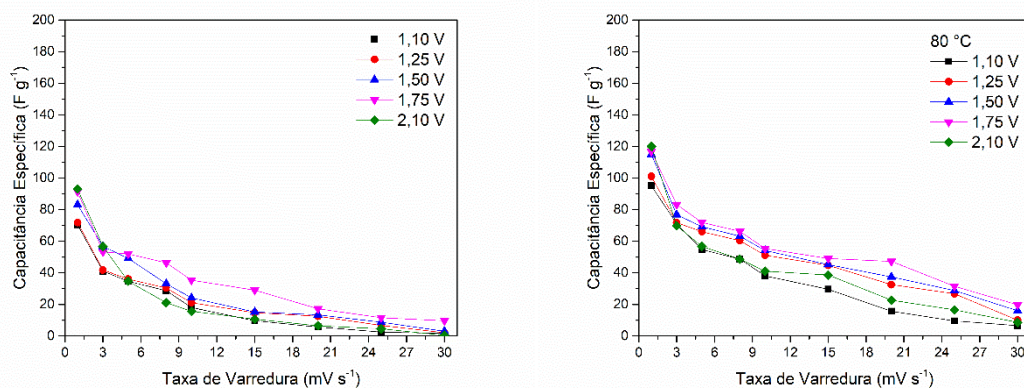
As Figuras 55, 56 e 57 demonstram o efeito do aumento da taxa de varredura na capacitância específica dos supercapacitores de carbono ativado com coletor de corrente revestido, a temperatura ambiente e a 80 °C, utilizando eletrólito à base de ChCl:Glicerol nas proporções: (1:1), (2:1) e (3:1). O aumento da taxa de varredura também causou uma diminuição das capacitâncias específicas dos supercapacitores preparados com coletor de corrente com revestimento.

Figura 55 - Capacitância específica em função da taxa de varredura de supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (1:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética



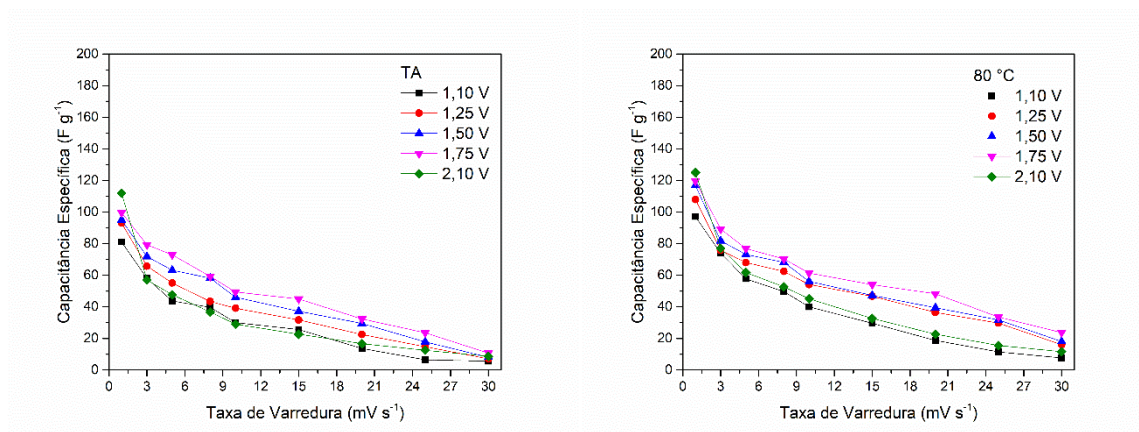
Fonte: elaboração própria

Figura 56 - Capacitância específica em função da taxa de varredura de supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (2:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética



Fonte: elaboração própria

Figura 57 - Capacitância específica em função da taxa de varredura de supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (3:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética

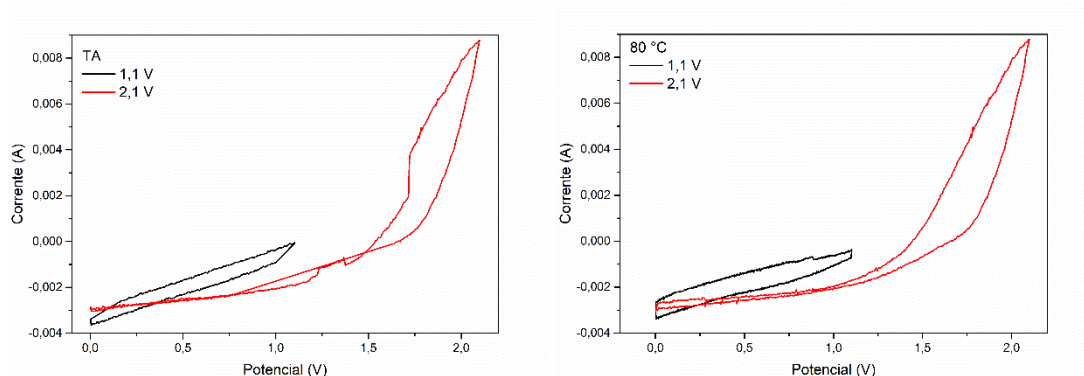


Fonte: elaboração própria

5.4.3 Avaliação da capacitância específica pelo método da voltametria cíclica para supercapacitores eletroquímicos com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol em proporções molares (1:1), (2:1) e (3:1), determinados em temperatura ambiente e a 80 °C e com coletor de corrente revestido com tinta sintética

A Figura 58 apresenta as curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores preparados com coletor de corrente revestido e com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol na proporção molar de 1:1, utilizando potenciais entre 1,1 e 2,1 V, à temperatura ambiente e a 80 °C e com taxa de varredura de 1 $mV s^{-1}$. As curvas para 2,1 V apresentaram distorções do perfil retangular devido, novamente, aos excessivos valores de resistências internas equivalentes em série e em paralelo. As curvas para 1,1 V apresentaram um perfil mais próximo do formato retangular e de menor área.

Figura 58 – Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (1:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}



Fonte: elaboração própria

A Tabela 23 apresenta os valores da capacitância específica calculados usando as curvas de voltametria cíclica. O aumento do potencial levou a um aumento substancial da capacitância específica, mas a elevação da temperatura para $80 \text{ }^\circ\text{C}$ produziu apenas um modesto aumento nesta propriedade.

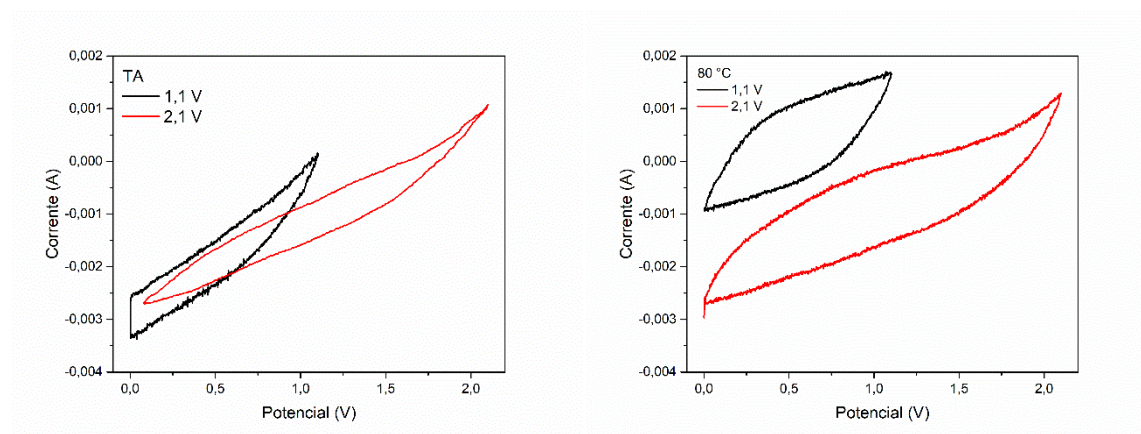
Tabela 23 – Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (1:1) com coletor de corrente revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais

Potencial (V)	Capacitância específica	Capacitância específica
	(F g^{-1}) TA	(F g^{-1}) $80 \text{ }^\circ\text{C}$
1,10	3 ± 1	5 ± 1
1,25	12 ± 1	9 ± 1
1,50	13 ± 1	16 ± 1
1,75	21 ± 1	32 ± 2
2,10	33 ± 2	40 ± 2

Fonte: elaboração própria

A Figura 59 apresenta as curvas de voltametria do supercapacitor produzido com coletor de corrente revestido e eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol na proporção molar de 2:1, utilizando potenciais ente 1,1 e 2,1 V, à temperatura ambiente e a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, e com taxa de varredura de 1 mV s^{-1} . O aumento da temperatura e do potencial proporcionou uma considerável melhora no perfil da curva, que se aproximou do formato retangular.

Figura 59 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (2:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}



Fonte: elaboração própria

Na Tabela 24 estão apresentados os valores da capacitância específica calculados com as curvas de voltametria cíclica. Com o aumento do potencial obteve-se um aumento modesto na capacitância específica dos supercapacitores eletroquímicos produzidos com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol na proporção molar de 2:1. O aumento da capacitância devido ao aumento da temperatura para 80 °C produziu uma elevação ainda mais modesta para esta concentração do eletrólito.

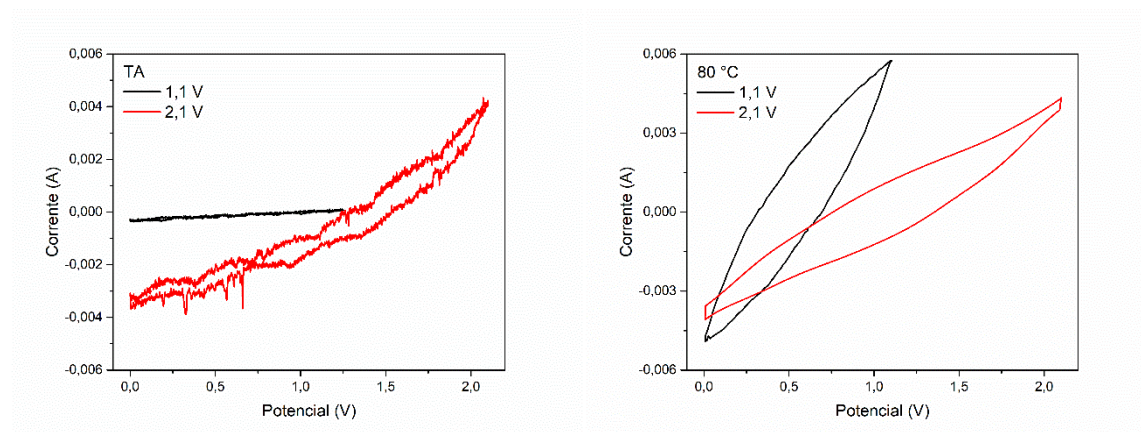
Tabela 24 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (2:1) com coletor de corrente revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais

Potencial (V)	Capacitância específica	Capacitância específica
	($F \text{ g}^{-1}$) TA	($F \text{ g}^{-1}$) 80 °C
1,10	10 ± 1	14 ± 1
1,25	12 ± 1	19 ± 1
1,50	20 ± 1	21 ± 1
1,75	25 ± 1	33 ± 2
2,10	52 ± 3	61 ± 3

Fonte: elaboração própria

A Figura 60 apresenta as curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores produzidos com coletor de corrente revestido utilizando eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol na proporção molar de 3:1, com potenciais de 1,1 a 2,1 V, à temperatura ambiente e a 80 °C e com taxa de varredura de 1 mV s^{-1} . Os voltamogramas em temperatura ambiente apresentaram muito ruído e distorções, mas com o aumento da temperatura houve uma melhora no perfil e na definição das duas curvas.

Figura 60 - Curvas de voltametria cíclica para os supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (3:1) com coletor de corrente revestido com tinta sintética e taxa de varredura de 1 mV s^{-1}



Fonte: elaboração própria

Na Tabela 25 estão apresentados os valores da capacitância específica calculados com as curvas de voltametria cíclica. No geral, os eletrólitos à base de K_2CO_3 :Glicerol tiveram valores mais baixos de capacitância específica quando comparados aos outros eletrólitos investigados anteriormente.

Tabela 25 - Valores de capacitância específica para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (3:1) com coletor de corrente revestido, taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e variações nos potenciais

Potencial (V)	Capacitância específica	Capacitância específica
	($F \text{ g}^{-1}$) TA	($F \text{ g}^{-1}$) 80 °C
1,10	11 ± 1	16 ± 1
1,25	17 ± 1	22 ± 1
1,50	18 ± 1	23 ± 1
1,75	38 ± 1	66 ± 3
2,10	64 ± 3	93 ± 5

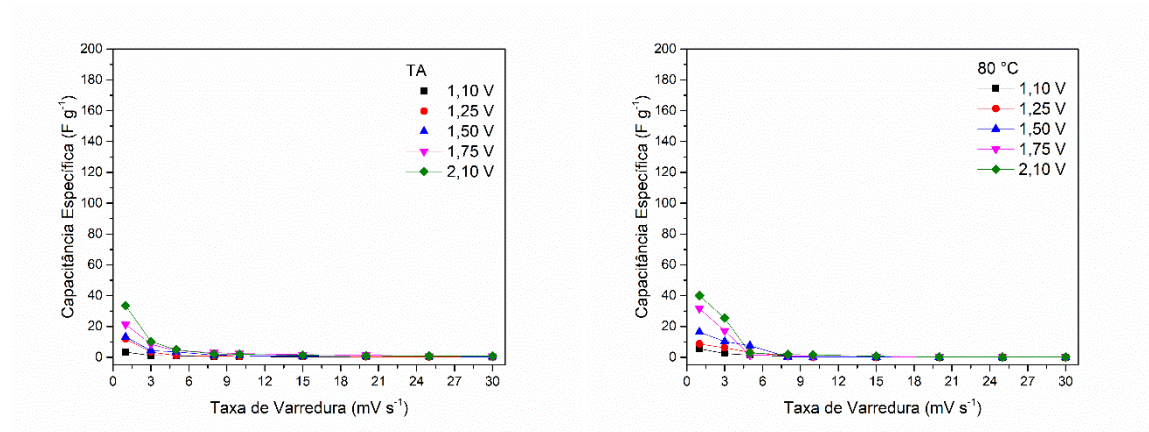
Fonte: elaboração própria

5.4.3.1 Capacitância específica em função da taxa de varredura para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol para temperatura ambiente e 80 °C (com revestimento com tinta sintética)

As Figuras 61, 62 e 63 mostram o efeito do aumento da taxa de varredura na capacitância específica dos supercapacitores de carbono ativado produzidos com coletor de corrente revestido com tinta sintética isolante em temperatura ambiente e a 80 °C em

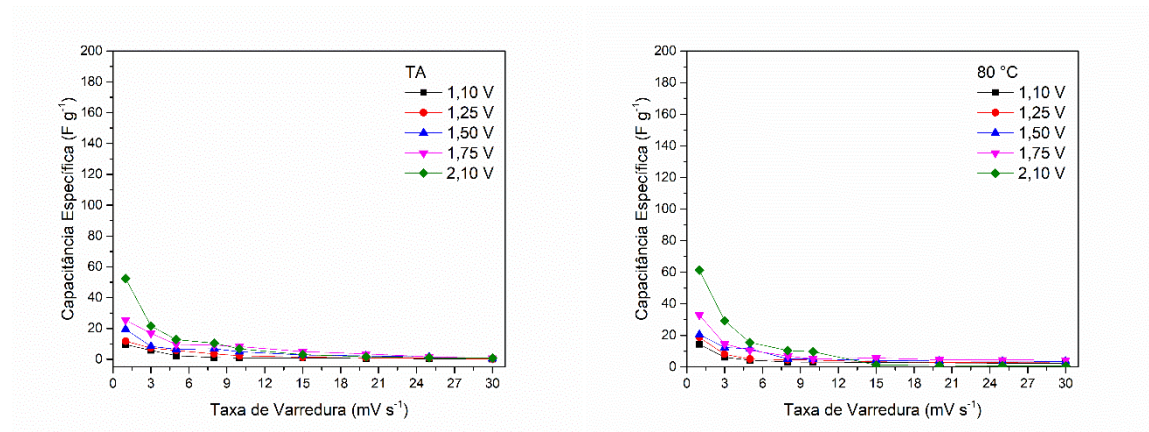
eletrólito K_2CO_3 :Glicerol nas três concentrações: (1:1), (2:1) e (3:1). Como visto em todos os casos anteriores, a menor taxa de varredura (1 mV s^{-1}) apresentou o melhor valor de capacitância específica. Verificou-se, novamente, que para taxas de varredura mais altas, os valores tendem a convergir para um valor de capacitância específica muito baixo.

Figura 61 - Capacitância específica em função da taxa de varredura de supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (1:1) à temperatura ambiente e 80°C



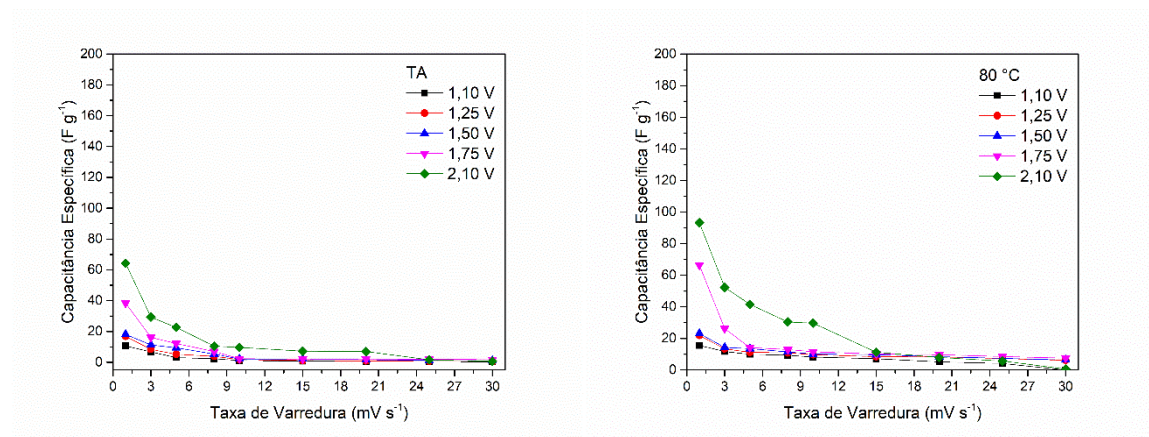
Fonte: elaboração própria

Figura 62 - Capacitância específica em função da taxa de varredura de supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (2:1) à temperatura ambiente e 80°C



Fonte: elaboração própria

Figura 63 - Capacitância específica em função da taxa de varredura de supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (3:1) a temperatura ambiente e $80\text{ }^\circ\text{C}$



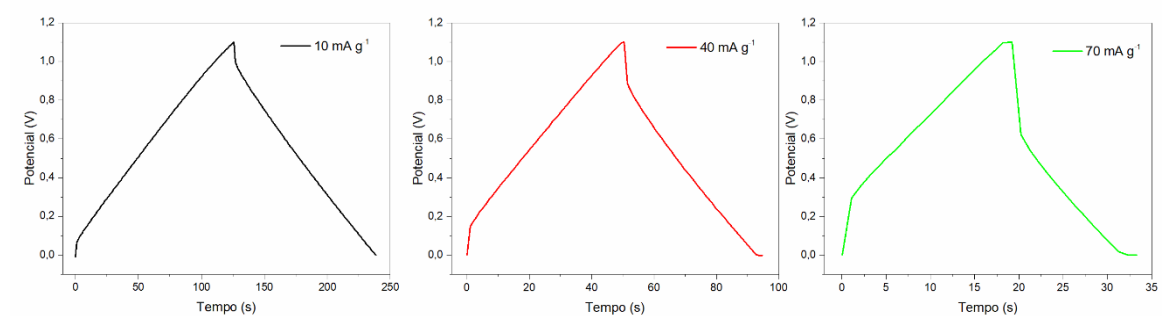
Fonte: elaboração própria

5.5 Avaliação geral da resistência equivalente em série (ESR) dos supercapacitores pelo método do ciclo galvanostático

5.5.1 Avaliação da resistência equivalente em série (ESR) pelo método do ciclo galvanostático do supercapacitor comercial em eletrólito orgânico na temperatura ambiente

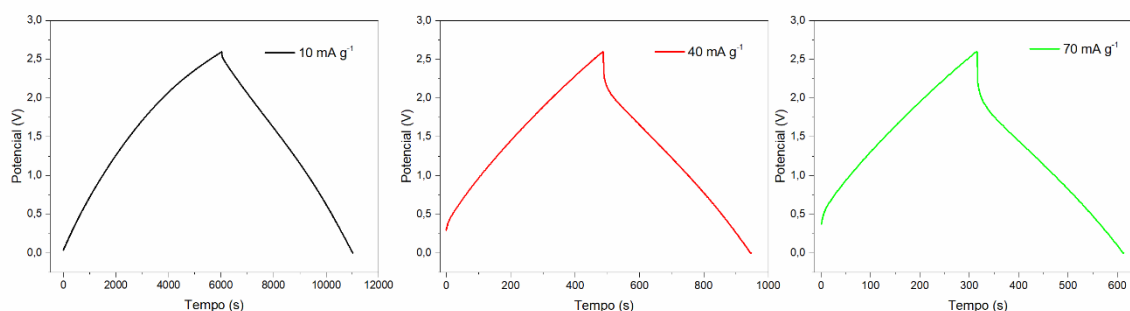
Nas Figuras 64 e 65 são apresentados os conjuntos de curvas de carga e descarga do supercapacitor comercial obtidas pelo ciclo galvanostático usando densidades de corrente de 10 , 40 e 70 mA g^{-1} para o eletrólito orgânico. Para os dois potenciais verifica-se uma queda ôhmica mais pronunciada com maior densidade de corrente. À medida que a densidade de corrente aumenta, o intervalo de tempo do processo de carga e descarga é cada vez menor.

Figura 64 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para eletrólito orgânico e potencial $1,1\text{ V}$



Fonte: elaboração própria

Figura 65 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para eletrólito orgânico e potencial 2,7 V



Fonte: elaboração própria

Com o aumento da densidade de corrente elétrica, o tempo de carga e descarga se manteve constante, com comportamento similar dos valores de ESR, porém em uma faixa de densidade de corrente maior. Para uma densidade de corrente menor, o ciclo de carga e descarga é muito mais longo o que também acarreta uma maior capacitância específica do supercapacitor eletroquímico, conforme visto na Tabela 26.

Tabela 26 - Valores de ESR para supercapacitores de carbono ativado comercial com eletrólito orgânico

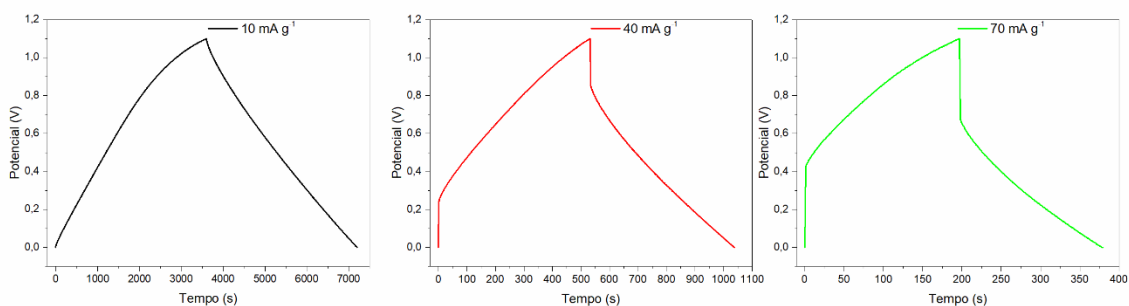
Eletrólito orgânico			
1,1 V		2,7 V	
Densidade de corrente (mA g⁻¹)	ESR (Ω cm²)	Densidade de corrente (mA g⁻¹)	ESR (Ω cm²)
10	19,0 ± 1,9	10	15,0 ± 1,5
40	18,0 ± 1,8	40	15,0 ± 1,5
70	18,0 ± 1,8	70	15,0 ± 1,5

Fonte: elaboração própria

5.5.2 Avaliação da resistência equivalente em série (ESR) pelo método do ciclo galvanostático dos supercapacitores produzidos com eletrólito à base de KOH aquoso com concentrações distintas sintéticas (1, 2 e 3 mol L⁻¹) em temperatura ambiente

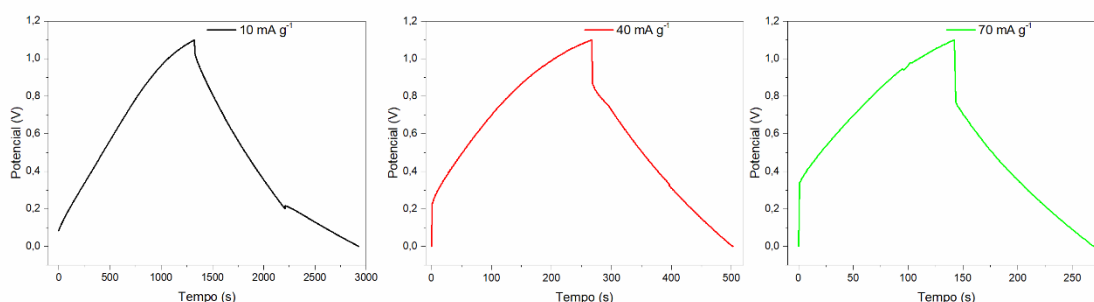
Nas Figuras 66, 67 e 68 são apresentados os conjuntos de curvas de carga e descarga do supercapacitor obtidas pelo ciclo galvanostático usando densidades de corrente de 10, 40 e 70 mA g⁻¹ para o eletrólito aquoso KOH 1, 2 e 3 mol L⁻¹, respectivamente. Para o eletrólito de KOH a 1 mol L⁻¹, carregado e descarregado com uma densidade de corrente de 10 mA g⁻¹, não houve uma queda ôhmica de potencial acentuada na curva de descarga. Com o aumento da densidade de corrente a queda ôhmica presente nas curvas foi visivelmente mais acentuada.

Figura 66 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para KOH aquoso 1 mol L⁻¹



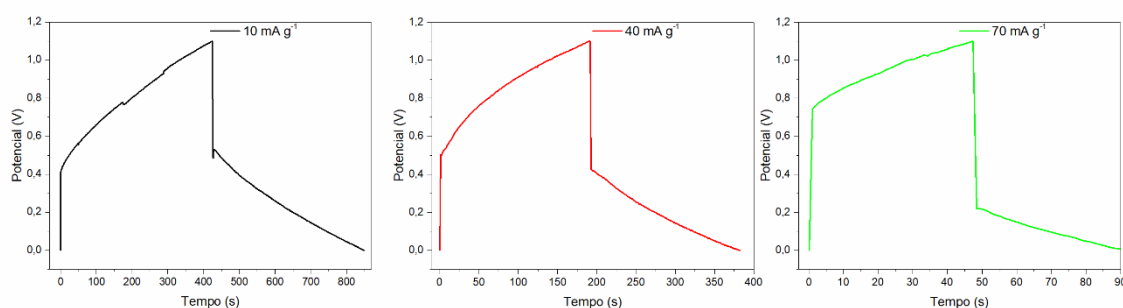
Fonte: elaboração própria

Figura 67 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para KOH aquoso 2 mol L⁻¹



Fonte: elaboração própria

Figura 68 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para KOH aquoso 3 mol L⁻¹



Fonte: elaboração própria

O tempo de carga e descarga diminui sensivelmente com o aumento da densidade de corrente elétrica. Para uma densidade de corrente menor, o ciclo de carga e descarga é muito mais longo, o que também acarreta uma maior capacitância específica do supercapacitor eletroquímico. Os valores calculados de ESR têm uma tendência a diminuir com o aumento da densidade de corrente, como se evidencia na Tabela 27.

Tabela 27 - Valores de ESR para supercapacitores de carbono ativado com eletrólitos à base de KOH aquoso a temperatura ambiente

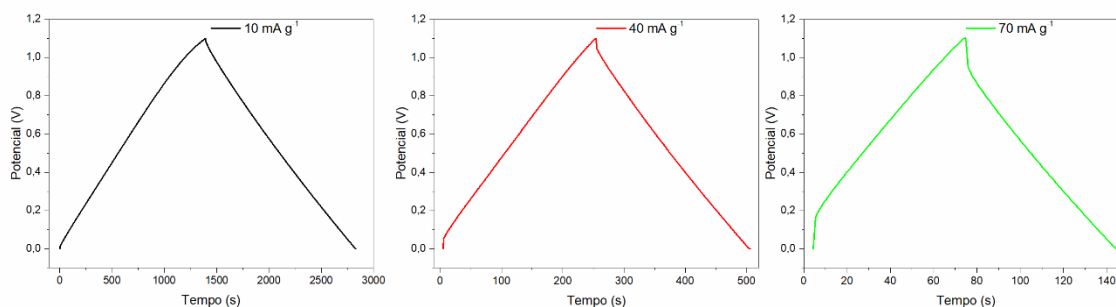
KOH aquoso 1 mol L ⁻¹		KOH aquoso 2 mol L ⁻¹		KOH aquoso 3 mol L ⁻¹	
Densidade de corrente (mA g ⁻¹)	ESR (Ω cm ²)	Densidade de corrente (mA g ⁻¹)	ESR (Ω cm ²)	Densidade de corrente (mA g ⁻¹)	ESR (Ω cm ²)
10	0,6 ± 0,1	10	0,2 ± 0,1	10	2,0 ± 0,1
40	0,6 ± 0,1	40	0,2 ± 0,1	40	1,0 ± 0,1
70	0,1 ± 0,1	70	0,1 ± 0,1	70	1,0 ± 0,1

Fonte: elaboração própria

5.5.3 Avaliação da resistência equivalente em série (ESR) pelo método do ciclo galvanostático para os supercapacitores produzidos com eletrólito à base de KOH:Glicerol em concentrações molares de (1:1), (2:1) e (3:1)

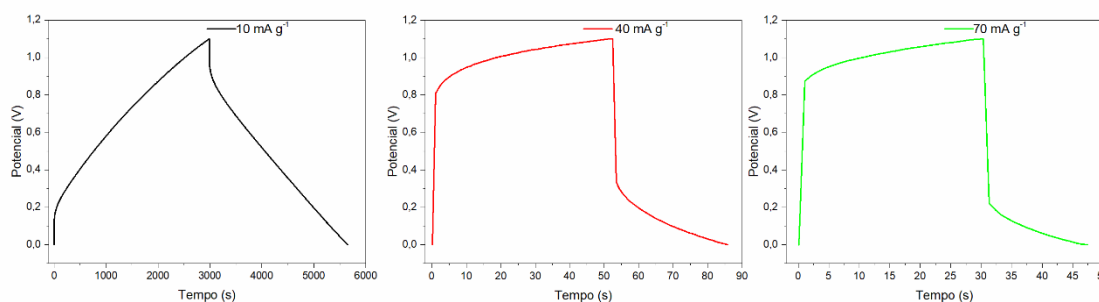
Nas Figuras 69 e 70 são apresentados o conjunto de curvas de carga e descarga do supercapacitor obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de KOH:Glicerol na proporção molar de 1:1, nas densidades de corrente de 10, 40 e 70 mA g⁻¹, em temperatura ambiente e a 80 °C. As curvas de carga e descarga realizadas a temperatura ambiente não apresentaram queda ôhmica significativa e produziram valores baixos e constantes de ESR. Contudo, com o aumento da temperatura até 80 °C houve uma queda mais acentuada que gerou valores elevados de ESR e, também, uma capacitância específica mais alta, constatada na avaliação da voltametria cíclica apresentada anteriormente.

Figura 69 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de KOH:Glicerol (1:1) à temperatura ambiente



Fonte: elaboração própria

Figura 70 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de KOH:Glicerol (1:1) a 80 °C



Fonte: elaboração própria

Com o aumento da temperatura observou-se o aumento do tempo de carga e descarga dos supercapacitores eletroquímicos evidenciados na Tabela 28. Os supercapacitores de carbono ativado com eletrólitos à base de KOH:Glicerol a 80 °C, na proporção de 1:1, mostraram uma elevação considerável na resistência interna em série com o aumento da densidade de corrente.

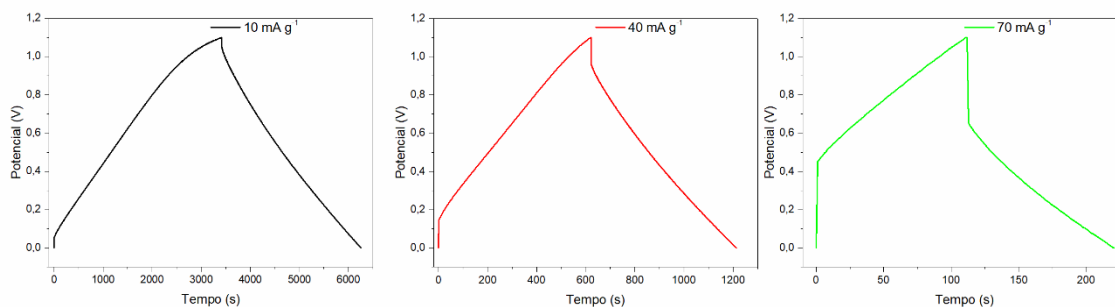
Tabela 28 - Valores de ESR para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (1:1) à temperatura ambiente e a 80 °C

KOH:Glicerol (1:1) TA		KOH:Glicerol (1:1) 80 °C	
Densidade de corrente (mA g⁻¹)	ESR (Ω cm²)	Densidade de corrente (mA g⁻¹)	ESR (Ω cm²)
10	0,1 ± 0,1	10	1,0 ± 0,1
40	0,1 ± 0,1	40	7,0 ± 0,1
70	0,1 ± 0,1	70	8,0 ± 0,1

Fonte: elaboração própria

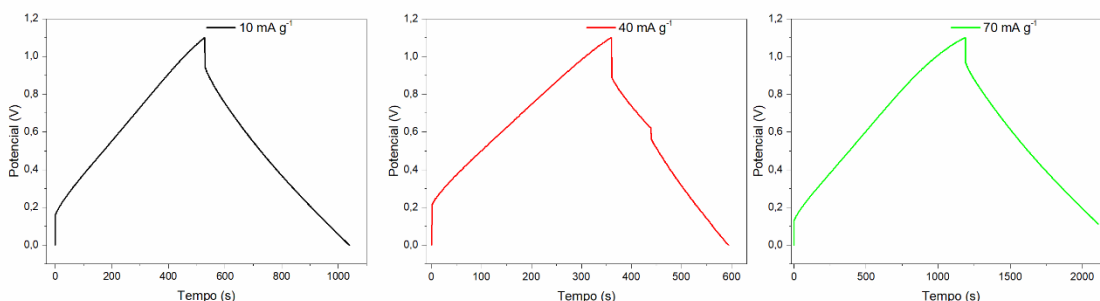
Nas Figuras 71 e 72 são apresentados o conjunto de curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor com eletrólito à base de KOH:Glicerol na proporção molar de 1:1, densidades de corrente de 10, 40 e 70 mA g⁻¹, em temperatura ambiente e a 80 °C. Maiores quedas ôhmicas podem ser observadas em temperatura ambiente e com densidades de corrente maiores.

Figura 71 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de KOH:Glicerol (2:1) à temperatura ambiente



Fonte: elaboração própria

Figura 72 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de KOH:Glicerol (2:1) a 80 °C



Fonte: elaboração própria

Na Tabela 29 observou-se que os valores de ESR permaneceram próximos tanto na variação da densidade de corrente como no aumento da temperatura.

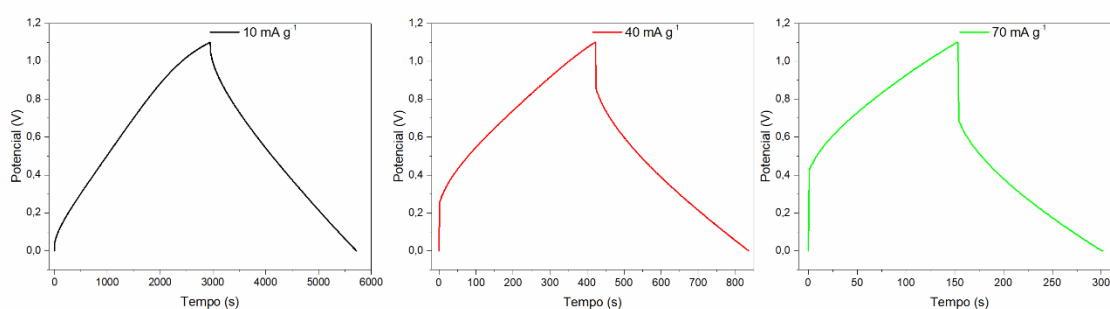
Tabela 29 - Valores de ESR para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (2:1) à temperatura ambiente e a 80 °C

KOH:Glicerol (2:1) TA		KOH:Glicerol (2:1) 80 °C	
Densidade de corrente (mA g⁻¹)	ESR (Ωcm²)	Densidade de corrente (mA g⁻¹)	ESR (Ωcm²)
10	0,4 ± 0,1	10	0,3 ± 0,1
40	0,3 ± 0,1	40	0,4 ± 0,1
70	0,3 ± 0,1	70	0,5 ± 0,1

Fonte: elaboração própria

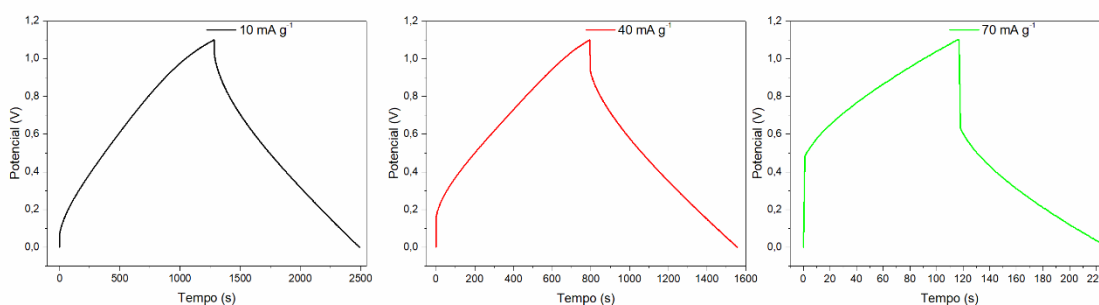
Nas Figuras 73 e 74 são apresentados o conjunto de curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor produzido com eletrólito à base de KOH:Glicerol na proporção molar de 3:1, nas densidades de corrente de 10, 40 e 70 mA g⁻¹, em temperatura ambiente e a 80 °C. A queda ôhmica nas curvas deste eletrólito é observada tanto a temperatura ambiente tanto como a 80 °C e está relacionada com baixos valores de ESR.

Figura 73 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de KOH:Glicerol (3:1) à temperatura ambiente



Fonte: elaboração própria

Figura 74 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de KOH:Glicerol (3:1) a 80 °C



Fonte: elaboração própria.

A Tabela 30 apresenta os valores de ESR em função da densidade de corrente e temperatura de ensaio. O ESR permaneceu aproximadamente constante, tanto com a variação da densidade de corrente como da temperatura.

Tabela 30 - Valores de ESR para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de KOH:Glicerol (3:1) à temperatura ambiente e a 80 °C

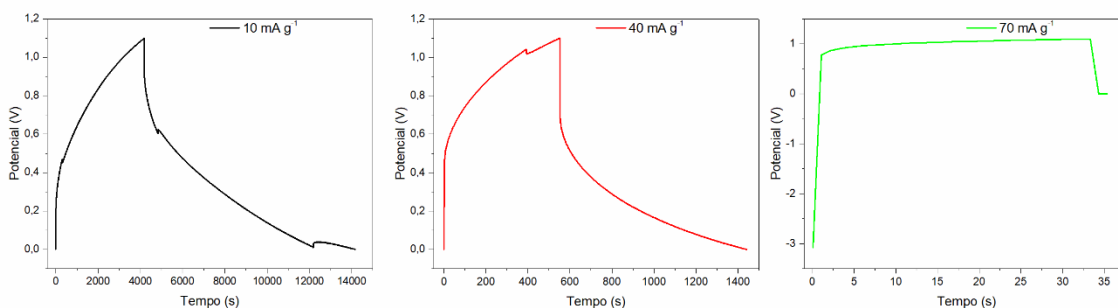
KOH:Glicerol (3:1) TA		KOH:Glicerol (3:1) 80 °C	
Densidade de corrente (mA g ⁻¹)	ESR (Ω cm ²)	Densidade de corrente (mA g ⁻¹)	ESR (Ω cm ²)
10	0,5 ± 0,1	10	0,3 ± 0,1
40	0,4 ± 0,1	40	0,5 ± 0,1
70	0,4 ± 0,1	70	0,5 ± 0,1

Fonte: elaboração própria

5.5.4 Avaliação da resistência equivalente em série (ESR) pelo método do ciclo galvanostático para os supercapacitores produzidos com eletrólito à base de ChCl:Glicerol em concentrações molares de (1:1), (2:1) e (3:1)

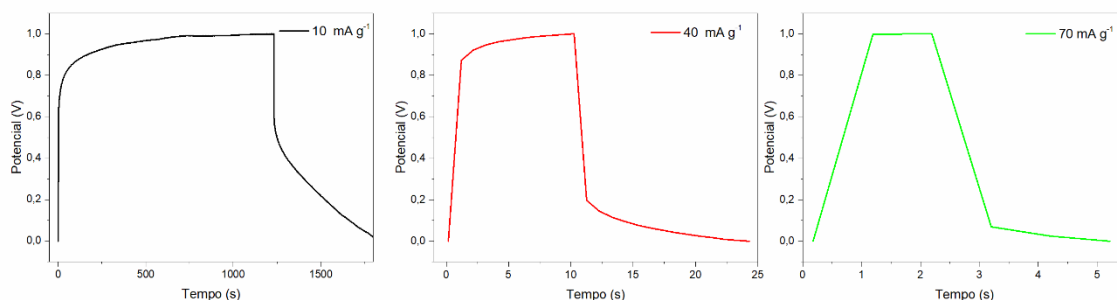
Nas Figuras 75 e 76 são apresentados o conjunto de curvas de carga e descarga do supercapacitor obtidas pelo ciclo galvanostático utilizando o eletrólito à base de ChCl:Glicerol na proporção molar de 1:1, nas densidades de corrente de 10, 40 e 70 mA g⁻¹, em temperatura ambiente e a 80 °C. Com o aumento da densidade de corrente e da temperatura, as curvas apresentaram um platô constante após a carga do potencial antes da queda relacionada com a ESR do supercapacitor eletroquímico.

Figura 75 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de ChCl:Glicerol (1:1) à temperatura ambiente



Fonte: elaboração própria

Figura 76 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de ChCl:Glicerol (1:1) a 80 °C



Fonte: elaboração própria

A Tabela 31 apresenta os valores de ESR em função da densidade de corrente e temperatura de ensaio do supercapacitor eletroquímico com eletrólito à base de ChCl:Glicerol na proporção molar de 1:1. O ESR medido à temperatura ambiente diminuiu com o aumento da densidade de corrente, enquanto a 80 °C, de forma oposta, houve um aumento destes valores.

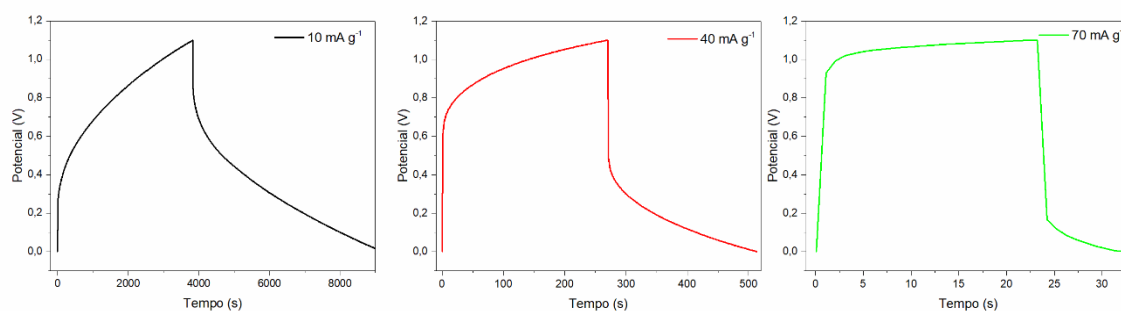
Tabela 31 - Valores de ESR para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (1:1) à temperatura ambiente e a 80 °C

ChCl:Glicerol (1:1) TA		ChCl:Glicerol (1:1) 80 °C	
Densidade de corrente (mA g⁻¹)	ESR (Ωcm²)	Densidade de corrente (mA g⁻¹)	ESR (Ωcm²)
10	9,0 ± 0,1	10	0,1 ± 0,1
40	4,0 ± 0,1	40	1,0 ± 0,1
70	4,0 ± 0,1	70	2,0 ± 0,1

Fonte: elaboração própria

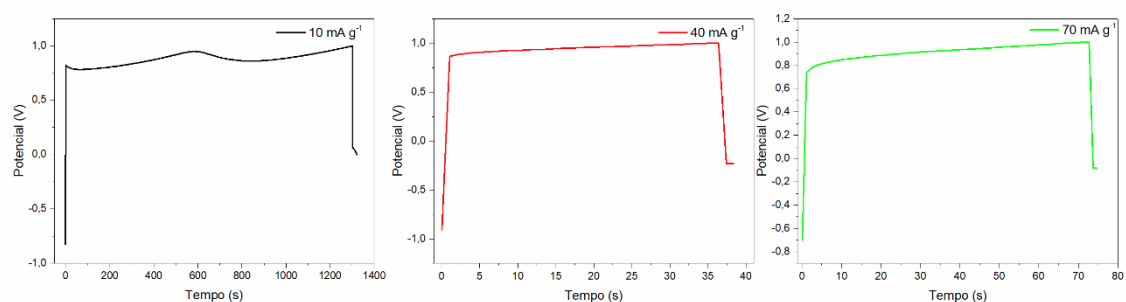
Nas Figuras 77 e 78 são apresentados o conjunto de curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático do supercapacitor produzido com o eletrólito à base de ChCl:Glicerol na proporção molar de 2:1, nas densidades de corrente de 10, 40 e 70 mA g⁻¹, em temperatura ambiente e a 80 °C. Como observado anteriormente, com o aumento da densidade de corrente e da temperatura as curvas apresentaram um platô constante após a carga do potencial antes da queda relacionada com a ESR do supercapacitor eletroquímico. Com esta razão molar, o efeito observado anteriormente apresentou uma certa distorção na condição de 10 mA g⁻¹ a 80°C.

Figura 77 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de ChCl:Glicerol (2:1) à temperatura ambiente



Fonte: elaboração própria

Figura 78 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de ChCl:Glicerol (2:1) a 80 °C



Fonte: elaboração própria

A Tabela 32 apresenta os valores calculados de ESR em função da densidade de corrente e temperatura de ensaio do supercapacitor eletroquímico com eletrólito à base de ChCl:Glicerol na proporção molar de 2:1. O ESR medido à temperatura ambiente diminuiu com o aumento da densidade de corrente de 40 mA g⁻¹ para 70 mA g⁻¹, enquanto a 80 °C houve um aumento constante destes valores.

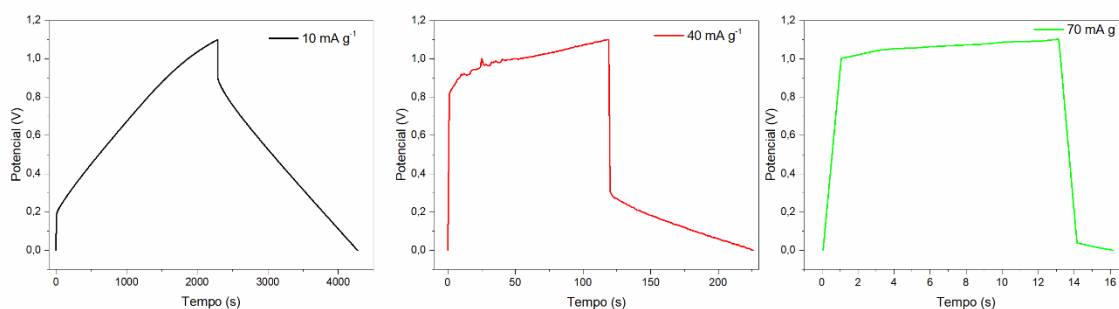
Tabela 32 - Valores de ESR para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (2:1) à temperatura ambiente e a 80 °C

ChCl:Glicerol (2:1) TA		ChCl:Glicerol (2:1) 80 °C	
Densidade de corrente (mA g⁻¹)	ESR (Ω cm²)	Densidade de corrente (mA g⁻¹)	ESR (Ω cm²)
10	11,0 ± 1,1	10	1,0 ± 0,1
40	11,0 ± 1,1	40	3,0 ± 0,1
70	9,0 ± 0,1	70	9,0 ± 0,1

Fonte: elaboração própria

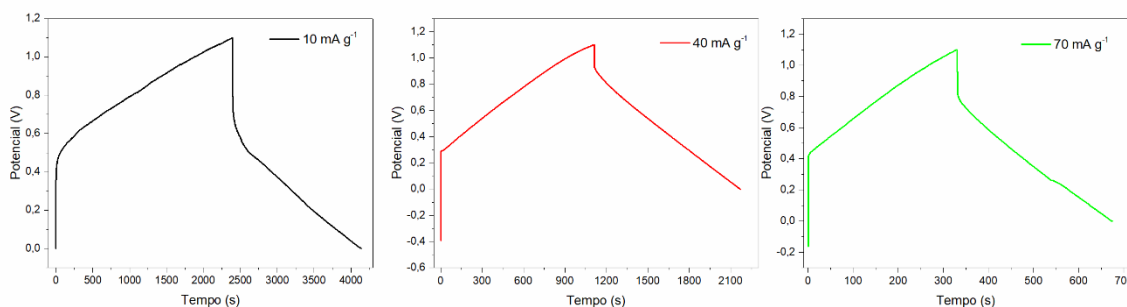
Nas Figuras 79 e 80 são apresentados o conjunto de curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor eletroquímico produzido utilizando o eletrólito à base de ChCl:Glicerol na proporção molar de 3:1, nas densidades de corrente de 10, 40 e 70 mA g⁻¹, em temperatura ambiente e a 80 °C. O platô presente nas curvas realizadas em temperatura ambiente com densidade de correntes mais elevadas desapareceu completamente com a elevação da temperatura para 80 °C.

Figura 79 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para eletrólito à base de ChCl:Glicerol (3:1) à temperatura ambiente.



Fonte: elaboração própria

Figura 80 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para eletrólito à base de ChCl:Glicerol (3:1) a 80 °C



Fonte: elaboração própria

A Tabela 33 apresenta os valores calculados de ESR em função da densidade de corrente e temperatura de ensaio do supercapacitor eletroquímico com eletrólito à base de ChCl:Glicerol na proporção molar de 3:1. O ESR medido à temperatura ambiente diminuiu com o aumento da densidade de corrente de 40 mA g⁻¹ para 70 mA g⁻¹, enquanto a 80°C houve um aumento constante destes valores.

Tabela 33 - Valores de ESR para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de ChCl:Glicerol (3:1) à temperatura ambiente e a 80 °C

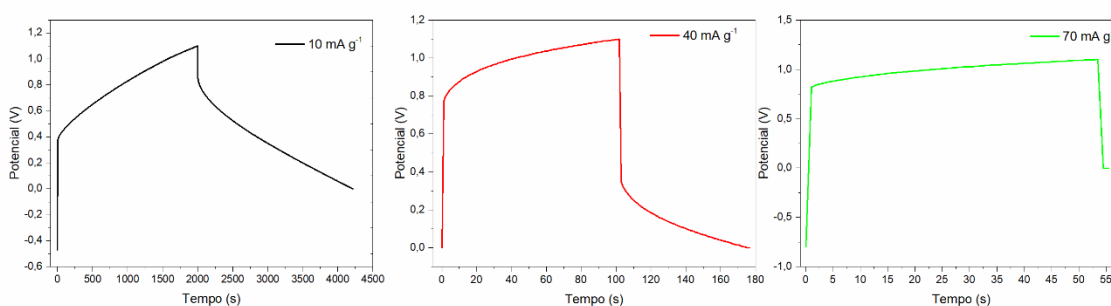
ChCl:Glicerol (3:1) TA		ChCl:Glicerol (3:1) 80 °C	
Densidade de corrente (mA g⁻¹)	ESR (Ω cm²)	Densidade de corrente (mA g⁻¹)	ESR (Ω cm²)
10	2,0 ± 0,1	10	0,7 ± 0,1
40	2,0 ± 0,1	40	1,0 ± 0,1
70	1,0 ± 0,1	70	3,0 ± 0,1

Fonte: elaboração própria

5.5.5 Avaliação da resistência equivalente em série (ESR) pelo método do ciclo galvanostático para os supercapacitores produzidos com eletrólito à base de K₂CO₃:Glicerol em concentrações molares de (1:1), (2:1) e (3:1)

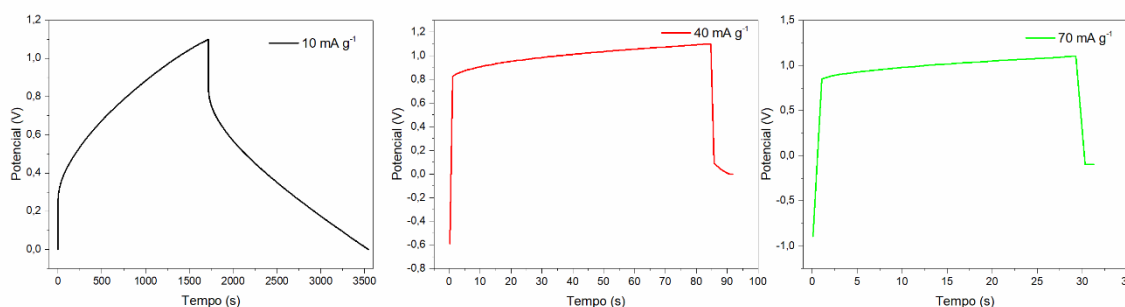
Por meio das Figuras 81 e 82 apresentam-se o conjunto de curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático do supercapacitor com eletrólito à base de K₂CO₃:Glicerol na proporção molar de 1:1 e nas densidades de corrente elétrica de 10, 40 e 70 mA g⁻¹, à temperatura ambiente e a 80 °C. Com o aumento da densidade de corrente as curvas galvanostático apresentaram, como já observado anteriormente, um platô após a carga e antes da queda relacionada com a ESR do supercapacitor eletroquímico, presente independentemente da temperatura de ensaio.

Figura 81 – Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de K₂CO₃:Glicerol (1:1) à temperatura ambiente



Fonte: elaboração própria

Figura 82 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (1:1) a $80\text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: elaboração própria

A Tabela 34 apresenta os valores calculados de ESR em função da densidade de corrente e da temperatura de ensaio do supercapacitor eletroquímico com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol na proporção molar de 1:1. O ESR medido à temperatura ambiente diminuiu consideravelmente com o aumento da densidade de corrente de 40 mA g^{-1} para 70 mA g^{-1} , enquanto a 80°C os valores permaneceram constantes em $2,0\ \Omega\text{ cm}^2$.

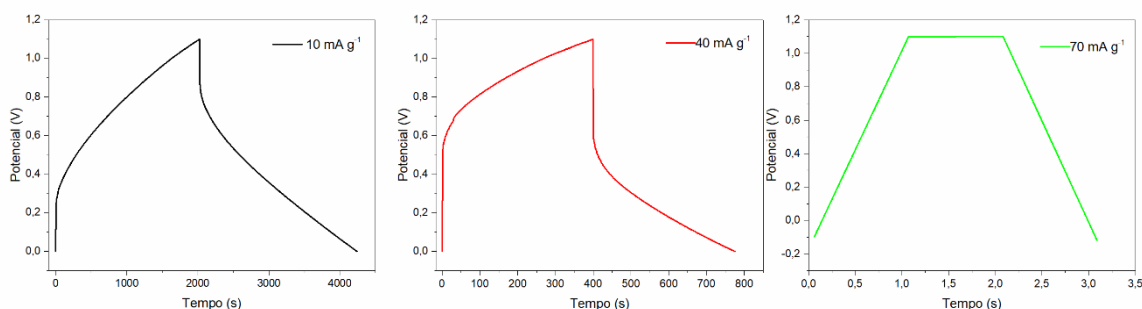
Tabela 34 - Valores de ESR para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito K_2CO_3 :Glicerol (1:1) à temperatura ambiente e a $80\text{ }^\circ\text{C}$

K_2CO_3:Glicerol (1:1)		K_2CO_3:Glicerol (1:1)	
TA		$80\text{ }^\circ\text{C}$	
Densidade de corrente (mA g^{-1})	ESR ($\Omega\text{ cm}^2$)	Densidade de corrente (mA g^{-1})	ESR ($\Omega\text{ cm}^2$)
10	$2,0 \pm 0,1$	10	$2,0 \pm 0,1$
40	$2,0 \pm 0,1$	40	$2,0 \pm 0,1$
70	$0,1 \pm 0,1$	70	$2,0 \pm 0,1$

Fonte: elaboração própria

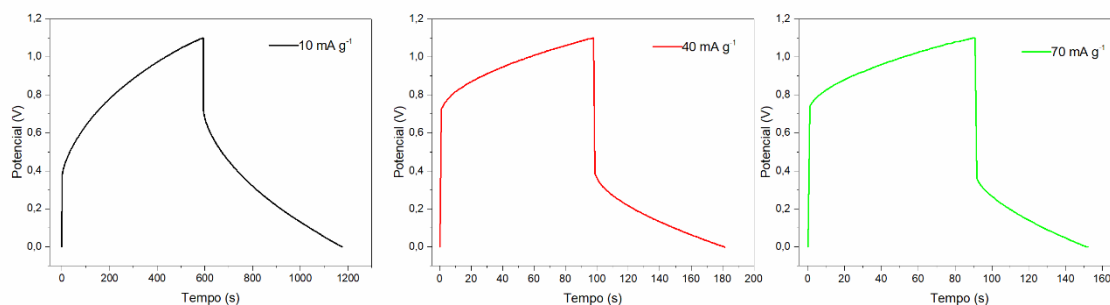
As Figuras 83 e 84 apresentam o conjunto de curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor eletroquímico com eletrólito a base de K_2CO_3 :Glicerol na proporção molar de 2:1, nas densidades de corrente elétrica de 10, 40 e 70 mA g^{-1} à temperatura ambiente e a $80\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Como anteriormente, o platô foi observado em temperatura ambiente e a 80°C nos ensaios com densidade de corrente elevadas (40 e 70 mA g^{-1}).

Figura 83 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para K_2CO_3 :Glicerol (2:1) à temperatura ambiente.



Fonte: elaboração própria

Figura 84 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para K_2CO_3 :Glicerol (2:1) a 80 °C



Fonte: elaboração própria

A Tabela 35 apresenta os valores calculados de ESR em função da densidade de corrente e da temperatura de ensaio do supercapacitor eletroquímico com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol na proporção molar de 2:1. O ESR medido à temperatura ambiente diminuiu pela metade com o aumento da densidade de corrente de 40 mA g^{-1} para 70 mA g^{-1} , enquanto a 80 °C o valor dobrou com o aumento de 10 mA g^{-1} para 40 mA g^{-1} .

Tabela 35 - Valores de ESR para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (2:1) à temperatura ambiente e a 80 °C

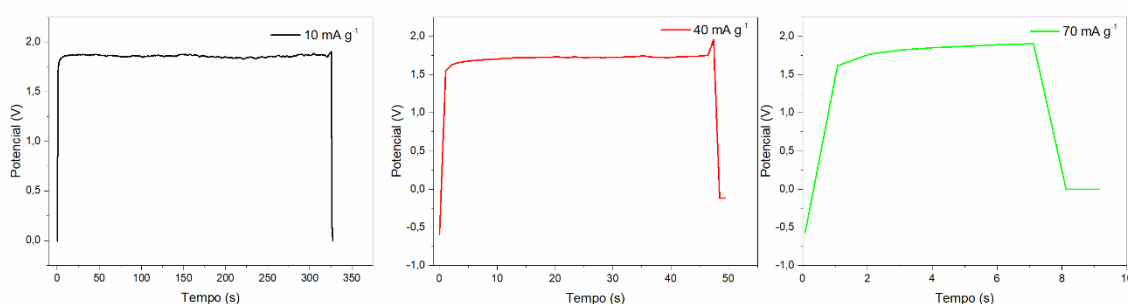
K_2CO_3:Glicerol (2:1) 25 °C		K_2CO_3:Glicerol (2:1) 80 °C	
Densidade de corrente (mA g^{-1})	ESR ($\Omega \text{ cm}^2$)	Densidade de corrente (mA g^{-1})	ESR ($\Omega \text{ cm}^2$)
10	$2,0 \pm 0,1$	10	$1,0 \pm 0,1$
40	$2,0 \pm 0,1$	40	$2,0 \pm 0,1$
70	$1,0 \pm 0,1$	70	$2,0 \pm 0,1$

Fonte: elaboração própria

Por meio das Figuras 85 e 86 apresentam-se o conjunto de curvas de carga e descarga do supercapacitor eletroquímico com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol na proporção molar de 3:1 e nas densidades de corrente elétrica de 10, 40 e 70 mA g^{-1} à temperatura ambiente e a 80 °C, respectivamente.

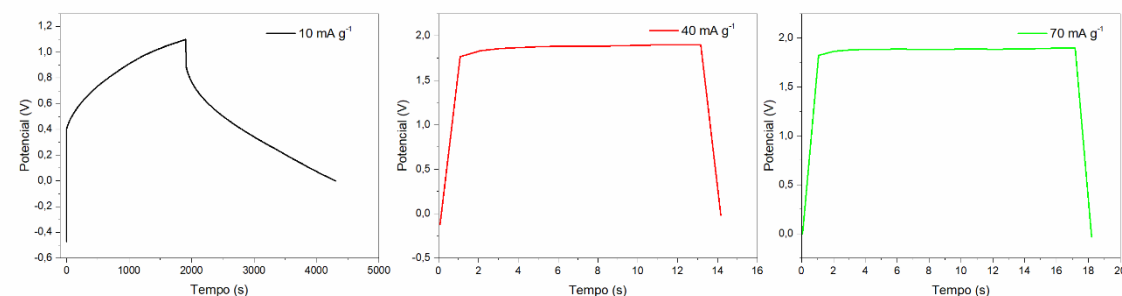
O platô de potencial após a carga do supercapacitor eletroquímico se fez presente em todas as curvas de ensaios realizados à temperatura ambiente e para densidades elevadas em ensaios conduzidos a 80 °C.

Figura 85 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (3:1) à temperatura ambiente



Fonte: elaboração própria

Figura 86 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (3:1) a 80 °C



Fonte: elaboração própria

A Tabela 36 apresenta os valores calculados de ESR em função da densidade de corrente e da temperatura de ensaio do supercapacitor eletroquímico com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol na proporção molar de 3:1. O ESR medido à temperatura ambiente diminuiu com o aumento da densidade de corrente de 10 mA g^{-1} para 70 mA g^{-1} , enquanto a 80 °C o valor aumentou na mesma proporção.

Tabela 36 - Valores de ESR para supercapacitores de carbono ativado com eletrólito à base de K_2CO_3 :Glicerol (3:1) à temperatura ambiente e a 80 °C

K_2CO_3:Glicerol (3:1)		K_2CO_3:Glicerol (3:1)	
TA		80 °C	
Densidade de corrente (mA g⁻¹)	ESR (Ω cm²)	Densidade de corrente (mA g⁻¹)	ESR (Ω cm²)
10	38,0 ± 3,8	10	15,0 ± 1,5
40	20,0 ± 2,0	40	16,0 ± 1,6
70	17,0 ± 1,7	70	40,0 ± 4,0

Fonte: elaboração própria

5.6 Avaliação geral

Tendo em vista que o eletrólito orgânico é altamente tóxico e o eletrólito à base KOH aquoso é muito agressivo e propenso a corrosão (JARA, 2017), este estudo teve como finalidade encontrar as melhores propriedades eletroquímicas por eletrólitos à base de LIs. Numa visão geral, o eletrólito aquoso à base de KOH apresenta uma capacitância específica em torno de 60 F g⁻¹ e ESR em torno de 0,2 - 2,0 Ω cm² para potencial máximo de 1,1 V, já o eletrólito orgânico tem uma capacitância em torno de 40 F g⁻¹ e ESR alta em torno de 15 Ω cm² para o potencial máximo de 2,7 V, portanto nas avaliações vistas anteriormente, a adição de sais iônicos à base de glicerol obtiveram resultados melhores em relação a esses dois eletrólitos comuns em supercapacitores, como pôde ser visto nas Tabelas 37 e 38. Todos os casos de melhores resultados foram observados com potencial máximo de 2,1 V, proporção molar em 3:1 e temperatura de 80 °C. Ademais, aqueles com o revestimento do coletor de corrente tiveram um aumento na capacitância específica, principalmente com K_2CO_3 . Para valores de ESRs, em KOH aquoso, a menor capacitância levou a um menor valor de ESR, e a partir de LIs os valores variaram muito, de modo que KOH e ChCl obtiveram melhores resultados, como mostrado nas Tabelas 39 e 40.

Tabela 37 – Parâmetros gerais dos melhores resultados em relação a capacitância específica (1 mV s^{-1}) em temperatura ambiente (com o revestimento do coletor de corrente com tinta sintética)

Tipos de eletrólitos	Proporção molar e concentração molar)	Potencial (V)	Capacitância específica (F g^{-1})
KOH:Glicerol	3:1	2,1	148 ± 7
ChCl:Glicerol	3:1	2,1	112 ± 6
K₂CO₃:Glicerol	3:1	2,1	64 ± 3
KOH:H₂O	1 M	2,1	65 ± 3
Orgânico	-	2,7	40 ± 2

Fonte: elaboração própria

Tabela 38 - Parâmetros gerais dos melhores resultados em relação a capacitância específica (1 mV s^{-1}) a 80°C (com revestimento do coletor de corrente com tinta sintética)

Tipos de eletrólitos	Proporção molar	Potencial (V)	Capacitância específica (F g^{-1})
KOH:Glicerol	3:1	2,1	181 ± 9
ChCl:Glicerol	3:1	2,1	125 ± 6
K₂CO₃:Glicerol	3:1	2,1	93 ± 5

Fonte: elaboração própria

Tabela 39 - Parâmetros gerais dos melhores resultados em relação ao ESR em temperatura ambiente (com revestimento do coletor de corrente com tinta sintética)

Tipos de eletrólitos	Proporção molar e concentração molar)	Densidade de corrente (mA g^{-1})	ESR ($\Omega \text{ cm}^2$)
KOH:Glicerol	1:1	10	$0,1 \pm 0,1$
ChCl:Glicerol	3:1	10	$2,0 \pm 0,1$
K₂CO₃:Glicerol	1:1	10	$0,1 \pm 0,1$
KOH:H₂O	2 M	10	$0,2 \pm 0,1$
Orgânico	-	10	$15,0 \pm 1,5$

Fonte: elaboração própria

Tabela 40 - Parâmetros gerais dos melhores resultados em relação ao ESR a 80°C (com revestimento do coletor de corrente com tinta sintética)

Tipos de eletrólitos	Proporção molar	Densidade de corrente (mA g⁻¹)	ESR (Ω cm²)
KOH:Glicerol	2:1	10	0,3 ± 0,1
ChCl:Glicerol	3:1	10	0,7 ± 0,1
K₂CO₃:Glicerol	2:1	10	1,0 ± 0,1

Fonte: elaboração própria

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, as micrografias dos eletrodos de carbono ativado comercial realizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram uma microestrutura homogênea, uniforme e com forma tubular, atendendo, assim, à sua morfologia em porosidade para utilização como eletrodo de supercapacitores.

A análise de difração de raios X (DRX) do carbono ativado do eletrodo no supercapacitor analisado mostraram dois picos correspondentes ao padrão do carbono ativado como os planos basais do grafite.

Nas análises de caracterização eletroquímicas, a adição de sais iônicos à base de glicerol obteve resultados melhores, sendo eles com revestimento do coletor de corrente KOH:Glicerol (3:1) $181 \pm 9 \text{ F g}^{-1}$, ChCl:Glicerol (3:1) $125 \pm 6 \text{ F g}^{-1}$ e K_2CO_3 :Glicerol (3:1) $93 \pm 5 \text{ F g}^{-1}$ em relação a outros dois eletrólitos, o aquoso de KOH $65 \pm 3 \text{ F g}^{-1}$ e o orgânico $40 \pm 2 \text{ F g}^{-1}$, os quais são agressivos e tóxicos.

No caso da taxa de varredura nas curvas de voltametria cíclica e consequente capacitância, os maiores valores de capacitância específica foram obtidos na menor taxa de varredura de 1 mV s^{-1} , seja com ou sem o revestimento. Para o aumento da taxa de varredura, a capacitância específica diminuiu uma vez que a mobilidade limitada dos íons volumosos se tornou mais difícil, e os eletrólitos à base de glicerol são muito viscosos para penetrar totalmente nos poros do carbono, mesmo estando em temperatura alta de $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

O aumento das proporções molares dos eletrólitos LIs levaram ao aumento da capacitância específica, ao contrário do KOH aquoso, para o qual o aumento da concentração da solução acarretou a diminuição da capacitância específica devido ao limite de mobilidade iônica no eletrólito. Além disso, com o aumento dos valores de potenciais e a elevação da temperatura do sistema para $80 \text{ }^\circ\text{C}$, obteve-se um aumento na capacitância específica em relação à temperatura ambiente. Para todos os casos, os melhores resultados foram vistos com potencial máximo de $2,1 \text{ V}$, com proporção molar de 3:1 e temperatura a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto com o revestimento do coletor de corrente mostrou um aumento na capacitância específica, principalmente com K_2CO_3 .

Nos estudos da resistência equivalente em série (ESR) pelo método do ciclo galvanostático verificou-se que, com o aumento da densidade de corrente elétrica, o tempo de carga e descarga diminui. Em uma densidade de corrente elétrica menor observou-se que

o tempo do ciclo de carga e descarga aumentou, acarretando a maior capacidade específica do supercapacitor.

O eletrólito aquoso à base de KOH teve ESR em torno de $0,2 - 2,0 \Omega \text{ cm}^2$, e o eletrólito orgânico com ESR de $15 \Omega \text{ cm}^2$, entretanto esses menores valores de ESR não resultaram nos valores para se obter um bom desempenho de um supercapacitor eletroquímico. Já para eletrólitos LIs os valores variaram bastante, contudo, KOH e ChCl mostraram melhores resultados, sendo que os menores valores de ESR para KOH:Glicerol foram de $0,1 \pm 0,1$ à temperatura ambiente, e ChCl:Glicerol a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ com $0,7 \pm 0,1$.

A utilização de eletrólitos LIs e eletrodo de carbono ativado nos supercapacitores possibilitou resultados atraentes, principalmente com o revestimento do coletor de corrente, o que levou numa maior estabilidade e sem interação com o eletrodo e o eletrólito. Além do melhor custo benefício e não muito agressivo ao meio ambiente, em comparação aos dois eletrólitos aquoso e orgânico, com isso pode estar em aberto no futuro novos estudos com novos LIs caracterizando e melhorando os resultados com novos testes.

7 PERSPECTIVAS

Neste estudo foi possível abranger uma nova área de pesquisa sobre supercapacitores com eletrólito de líquidos iônicos. Com isso, fica aberto para futuros estudos, melhorias nas caracterizações eletroquímicas do supercapacitor, como a resistência interna equivalente em paralelo (EPR) pelo método de autodescarga, pela avaliação da espectroscopia eletroquímica de impedância do supercapacitor. Além de caracterizar a parte microestrutural do eletrodo com método de adsorção gasosa, a termogravimetria, a espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS). E não faltando, as análises químicas do eletrólito como a condutividade iônica, a medição da viscosidade e da densidade. Ademais, são possíveis fazer novas escolhas de sais iônicos, como soluções eutéticas e eletrodo realizados a partir de grafeno e a produção do eletrodo de carbono ativado.

REFERÊNCIAS

- ABBOTT, A. P.; MCKENZIE, K. J. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals. **Phys. Chem.**, 8, 4265, 2006.
- ALAGIC, S; NORDGREN, V. **Control strategy and lifetime optimization of electrochemical double-layer capacitors**, [s.l.], Lund University-Sweden, p. 46, 2014.
- ALOMAR, M. K.; HAYYAN, M. ALSAASI, M. A.; AKIB, S.; HAYYAN, A.; HASHIM, M. A. Glycerol-based deep eutectic solvents: physical properties. **Journal of Molecular Liquids**. 215, 98-103, 2016.
- ARMAND, M.; ENDRES, F.; MACFARLANE, D. R.; OHNO, H.; SCROSATI, B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. **Nature Materials**, v. 8, p. 621–629, 2009.
- BALDUCCI, A., et al. High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte. **Journal of Power Sources**, p. 922-927, 2007.
- BEGUIN, F.; FRACKOWIAK, E. **Supercapacitors: materials, systems and applications**, Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-32883-3, Poland, 2013.
- BEVIÁ, R.; PRATS, F.; RICO, D.; GOMIS, M. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, 23, 266-269. 1984.
- BONNEFOI, L. et al. Electrode compositions for carbon power supercapacitors. **Journal Power Sources**, v. 80, n. 102, p. 149-155, 1999.
- BURKE, A. Ultracapacitors: Why, How, and Where Is the Technology. **Journal Power Sources**, 91(1):37-5, 2000.
- BURCK, J.; MARTEN, F.; BALS, C. **The Climate Change Performance Index Results 2015**, Germanwatch e Climate Action Network, Bonn, Germany, Europe, 2014.
- CARDOSO, Q. **Estudo do processo de redução térmica em vácuo do óxido de grafeno visando à obtenção de matéria prima para supercapacitor**. Dissertação apresentada ao IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo: [s.n.], 2017.
- CARVALHO, L. L. **Construção e caracterização eletroquímica de eletrodos baseados em grafeno**. Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo: [s.n.], 2014.
- CASTRO, B. H. R. D.; BARROS, D. C. VEIGA, S. G. D. **Baterias automotivas: panorama da indústria no Brasil, as novas tecnologias e como os veículos elétricos podem transformar o mercado global**. BNDES Setorial, v. 37, p. p. 489-494. Março 2013. Disponível em <http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/1511>. Acesso em: 30 março 2020.
- CHEN, G. Z. Supercapacitor and supercapacattery as emerging electrochemical energy stores. **International Materials Reviews**, 62:4, 173-202, 2017.

- CHMIOLA, J.; YUSHIN, G.; GOGOTSI, Y.; PORTET, C.; SIMON, P.; TABERNA, P. L. **Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer**. *Science*, v. 313, n. 5794, p. 1760-1763, 22 set. 2006.
- CONSORTI, C. S.; SOUZA, R. F.; DUPONY, J. **Química Nova**, 24, 830, 2001.
- CHRISTEN, T.; CARELN, M. W. **Journal Power Sources**, 91, 210, 2000.
- CONTE, M. Supercapacitors technical requirements for new applications. **Fuel Cells**. 10:806-818, 2010.
- CONWAY, B. E. **Electrochemical supercapacitors**. Boston, MA: Springer US, 1999.
- CRUZ, P. V. D. **Efeito do tratamento térmico a vácuo e do processo HDDR nas propriedades eletroquímicas de supercapacitores à base de carbono ativado e óxido de grafeno reduzido**. Dissertação apresentada ao IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo: [s.n.]. 2019.
- CULLINANE, J. T.; ROCHELLE, G. T. Carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate promoted by piperazine, **Chemical Engineering Science**, 59(17), pp.3619-3630, 2004.
- DEMARCONNAY, L.; RAYMUNDO-PINERO, E.; BÉGUIN, F. A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6 V by using a neutral aqueous solution. **Electrochemistry Communications**, 12, 1275-1278, 2010.
- EFTEKHARI, A.; FANG, B. Electrochemical hydrogen storage: opportunities for fuel storage, batteries, fuel cells, and supercapacitors. **International Journal of Hydrogen Energy**. Elsevier, 2017.
- EARLE, M. J.; SEDDON, K. R. **Pure Appl. Chem.**, 72, 1391, 2000.
- FANG, Y.; LUO, B.; JIA, Y.; LI, X.; WANG, B.; SONG, Q. Renewing functionalized graphene as electrodes for high-performance supercapacitors. **Advanced Materials**. p. 6348-6355, 2012.
- FERNICOLA, A.; WEISE, F.C.; GREENBAUM, S.G.; KAGIMOTO, J.; SCROSATI, B.; SOLETO, A. Lithium-ion-conducting electrolytes: from an ionic liquid to the polymer membrane. **Journal of the Electrochemical Society**, 156(7): A514-A520, 2009.
- FERNANDEZ, A. P. **Estudo das características elétricas e microestruturas de supercapacitores para armazenamento de energia**. IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo: [s.n.]. 2016.
- FRACKOWIAK, E. Carbon materials for supercapacitors. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Pozanam, Poland, 1774-1785, 2007.
- FRACKOWIAK, E.; BEGUIN, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. **Carbon**, v. 39, p. 937-950, 2001.

FRANCO, J. R. **Caracterização eletroquímica de material ativo de eletrodo de supercapacitor baseado em nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de níquel**. Viçosa, Minas Gerais, Brasil, 2014.

GOGOTSI, Y.; SIMON, P. True performance metrics in electrochemical energy storage. **Science**. 334:917-918, 2011.

Google Acadêmico Supercapacitor. Disponível em https://scholar.google.com.br/citations?hl=en&view_op=search_authors&mauthor=label:supercapacitors. Acesso em: 30 março 2020.

GUPTA, R. K.; CANDLER, J.; PALCHOUDHURY, S.; RAMASAMY, K.; GUPTA, B. K. Flexible and high-performance supercapacitors based on NiCo₂O₄ for wide temperature range applications. **Scientific Reports**. 5:15265, 2015.

HAERENS, K; MATTHIJS, E.; BINNERMANS, K.; VAN DER BRUGGEN, B. Electrochemical decomposition of choline chloride based ionic liquid analogues. **Green Chemistry**, 11, 1357, 2009.

HAMEL, A.; SACCO, M.; MNASRI, N.; LAMATY, F.; MARTINEZ, J.; DE ANGELIS, F.; COLACINO, E.; CHARNAY, C. Micelles into glycerol solvent: overcoming side reactions of glycerol. **ACS Sustainable Chem. Eng.** 2, 1353-1358, 2014.

HUANG, P. **On-chip micro-supercapacitors based on nano-structured carbon materials**. Hal, p. 124, 2013.

IMBRIOSI, B. A. **Uso de bambu nativo acreano guadua weberbaueri pilger para o desenvolvimento de um carvão funcional em um sistema de baixo custo**. Rio Branco: [s.n.], 2015.

JANISZEWSKA, L.; OSTERYOUNG, R. A. Electrodeposition from ionic liquids. **Journal Electrochemical Society**, 134, 2787-2794, 1987.

JARA, F. G. B. **Estudo das microestruturas e características elétricas de supercapacitores com eletrodos de carbono ativado e grafeno produzido via hddr e eletrólito biocompatível para aplicações energéticas**. IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo: [s.n.], 2019.

KIM, Y. Ultracapacitor Technology Powers Electronics Circuits. **Power Electronics Technology**, 2003.

KIM, H.; HONG, J.; PARK, K. Y.; KIM, H.; KIM, S. W.; KANG, K. Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries. **Chemical Reviews**, 114, 11788-11827, 2014.

KLEM, M. S. **Estudo de supercapacitores orgânicos impressos**. Universidade Paulista Júlio De Mesquita Filho – UNESP: [s.n.], 2017.

KOEL, M. N. Ionics liquids in chemical analysis. **CRC Press**. p. 414, 2008.

KÖTZ, R, et al. Principles and applications of electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**. 45, 2483, 2000.

KÖTZ, M.; CARLEN, M. **Principles and applications of electrochemical capacitors**. Baden, Dattwil, Switzerland, 1999.

LAZZARI, M. **Electrode materials for ionic liquid-based supercapacitors**. Università di Bologna: [S.l.], 2010.

LEE, S. M.; CHANG, W. J. CHOI, A. R.; KOO, Y. M. Influence of ionic liquids on the growth of *Escherichia coli*. **Korean Journal of Chemical Engineering**. Vol. 22, pages 687–690, 2005.

LEONARD, J.; LYGO, B.; PROCTER, G. **Advanced Practical Organic Chemistry**, Stanley Thomas Publishers Ltd., 1998.

Marsh, K. N.; Boxall, J. A.; Lichtenthaler, R. **Fluid Phase Equilibria** 2004, 219, 93).

MCDONUGH, J. W. Carbon nanofiber supercapacitors with large areal capacitances. **Applied Physics Letter**, 95, 243109, 2009.

MILLER, J. R.; SIMON, P. Electrochemical capacitors for energy management. **Science**, v. 321, p. 651-652, 2008.

MONTEIRO, M. J. **Fenômenos de transporte em líquidos iônicos**. Universidade de São Paulo, 2010.

MORAIS, E. D. **Produção do carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da-baía (cocosnuciferalinn) utilizando H₃PO₄, CH₃COONa e KOH como ativantes**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2014.

MUGINOVA, S. V.; GALIMOVA, A. Z.; POLYAKOV, A. E.; SHEKHOVTSOVA, T. N. Ionic liquids in enzymatic catalysis and biochemical methods of analysis: capabilities and prospects. **Journal Anal Chem**. 65, 331, 2010.

NAMISNYK, A. M; ZHU, J. G. A. **Survey of electrochemical supercapacitor technology**. University of Technology, Sydney: [s.n.], 2003.

NASER, J. MJALLI, F; JIBRIL, B.; AL-HATMI, S.; GANO, Z. Potassium Carbonate as a salt for deep eutectic solvents. **Internacional Journal of Chemical Engineering and Applications**. Vol. 4, n. 3, 2013.

OHNO, H. **Electrochemical aspects of ionic liquids**, cap 1, Wiley, 2005.

PAGLIARO, M.; CRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; PINA C. D. Environmentally Benign Synthetic Protocol for O-Alkylation of β -Naphthols and Hydroxy Pyridines in Aqueous Micellar Media. **Agewandte Chemie International Edition**, vol. 46, n. 24, pp. 4434-4440, 2007.

PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal of Power Sources**. Vol. 157, Issue 1, 11-27, 2006.

PINKERT, A.; MARSH, K. N.; PANG, S.; STAIGER, M. P. Ionic liquids and their interaction with cellulose. **Chem Ver**. 109, 6712-6728, 2009.

PICKUP, P. G. et al. Redox conduction in single and bilayer films of redox polymer. **Journal of the American Chemical Society**, 106 (7), 1991-1998, 1984.

PHUONG, T. T.; PHAM, Chul-Woong Cho, Yeoung-Sang Yun, **Water Research**, 44, 352, 2010.

RAFIK, F. GUALOUS, H.; GALLAY, R.; CRAUSAZ, A. BERTHON, A. Frequency, thermal and voltage supercapacitor characterization and modeling. **Journal of Power Sources**, v. 165, n. 2, p. 928-934, 2007.

RAIJ, B. Propriedades eletroquímicas de solos. In: Simpósio Avançado De Química E Fertilidade Do Solo. **Anais...** Campinas: Fundação Cargill, p.9-41, 1986.

RAHIMPOUR, M. R.; KASHKOOL, A. Z. Enhanced Carbon Dioxide Removal by Promoted Hot Potassium Carbonate in a Split-Flow Absorber, **Chemical Engineering and Processing**, 43(7), pp. 857-865, 2004.

RAMACHANDRAN, R.; WANG, F. Electrochemical capacitor performance: influence of aqueous electrolytes, supercapacitors – theoretical and practical solutions. Lioginas Liudvinavicius, **IntechOpen**, 2017.

RAMACHANDRAN, R.; SARANYA, M.; VELMURUGAN, V.; RAGUPATHY, B. P. C. JEONG, S. K.; GRACE, A. N. Effect of reducing agent on graphene synthesis and its influence on charge storage towards supercapacitor applications. **Applied Energy**. 153: 22-31, 2015.

RAZA, W.; ALI, F; RAZA, N.; LUO, Y.; KIM, K. H.; YANG, J.; KUMAR, S.; MEHMOOD, A.; KWON, E. Recent advancements in supercapacitor technology. **Nano energy**, 52, 441-473, 2018.

REGO, E. H. C. **Power supply to battery with different load levels by supercapacitors.** Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação. Curso Superior de Tecnologia em Manutenção Industrial do Departamento Acadêmico de Eletromecânica – COELM. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR: [s.n.], 2011.

RODÍGUEZ, N. R.; GUELL, J. F.; KROON, M. C. Glycerol-based deep eutectic solvents as extractants for the separation of MEK and ethanol via liquid-liquid extraction. **Journal of Chemical & Engineering Data**. 2016.

ROLDÁN, S. M. L. **Supercondensadores Basados en Electrolitos Redox Activos.** Tese de doutorado, Universidad de Oviedo, Espanha: [s.n.], 2013.

RUIZ, V. S. L. **Supercondensadores baseados em electrolitos redox activos.** Universidad de Oviedo: [s. 1], 2013.

SATO, T.; MASUDA, G.; TAKAGI, K. Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications. **Electrochimica Acta**. 49(21): 3603-3611, 2004.

SAVAGE, D. W.; SARTORI, G.; ASTARITA, G. Amines as Rate Promoters for Carbon Dioxide Hydrolysis, Faraday Discuss, **Chem. Soc.**, 77, pp.17-31, 1984.

SCHINDALL, J. E.; KASSAKIAN, J. G.; KU, D. C.; RICCARDO, S. Electrochemical double-layer capacitors using carbon nanotube electrode structures. **MIT open Access Article**. Cambridge, Massachusetts, USA, 2016.

SILVA, T. B. **Líquidos Iônicos – Alguns Aspectos Sobre As Propriedades, Preparação E Aplicações**. Pelotas, 2004.

SOLERO, L.; LIDDOZZI, A.; POMILIO, J. A. **Design of Multiple-Input Power Converter for Hybrid Vehicles**. IEEE Transactions on Power Electronics, vol. 20, no. 5, pp. 1007-1016, September 2005.

SONG, Y.; ZHU, X.; WANG, X.; WANG, M. **Journal Power Sources**, 157, 610, 2006.

SHIRAKAWA, H. **The discovery of polyacetylene film. The dawning of an era of conducting polymers**. Synth Met, 125:3-10, 2002.

SMITH, E. L.; ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S. Deep Eutectic solvents (DESs) and their applications. **Chemical Reviews**. 114, 11060-11062, 2014.

STOLLER, M. D.; RUOFF, R. S. **Review of best practice methods for determining an electrode materials performance for ultracapacitors**. Department of Mechanical Engineering and the Texas Materials Institute, The University of Texas at Austin, Austin, TX: [s.n.], 2010.

SUN, G. W., et al. Influence of high temperature treatment of active carbon on performance of supercapacitors. **Journal of Materials Science and Engineering**, 41-48, 2008.

TROMBETTA, F. **Eletrólitos à Base de Líquido Iônico Tetrafluoroborato de 1-Butil-3Metilimidazólio para a Aplicação Em Capacitores Eletrolíticos de Alumínio**. Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduação em ciência dos materiais UFRGS, Porto alegre, Brasil: [s.n.], 2010.

TROTTER, D.Z.; TODOROVIĆ, Z. B.; ĐOKIĆ-STOJANOVIĆ, D. R.; ĐORDEVIĆ, B. S.; TODOROVIĆ, V. M. KONSTANTINOVIĆ, S. S.; VELJKOVIĆ, V. B. The physicochemical and thermodynamic properties of the choline chloride-based deep eutectic solvents. **Journal of the Serbian Chemical Society**. 82 (9), 1039-1052, 2017.

TSAI, W. Y. **Ion adsorption in porous carbon: from fundamental studies to supercapacitor applications**. Tese de doutorado, Université Youlouse 3 Paul Sabatier. França: [s.n.], 2015.

UE, M. **Current Topics in Electrochemistry**. Research Trends, Trivandrum, Índia, vol. 7, p. 49, 2000.

VASCONCELLOS, M. A. Z.; HINRICHS, R. **Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microanálise com raio X característicos**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil: [s.n.], 2014.

VANGARI, M.; PRYOR, T.; JIANG, J. Supercapacitors: review of materials and fabrication methods. **Journal of Energy Engineering**. Vol. 139, 2, 2013.

- XIONG, G.; MENG, C.; REIFENBERGER, R. G.; IRAZOQUI, P. P.; FISHER, T. S. A review of graphene-based electrochemical microsupercapacitors. **Electroanalysis**, 26, 30-51, 2014.
- YADAV, A.; TRIVEDI, S.; RAI, R.; PANDEY, S. Densities and dynamic viscosities of (chloride + glycerol) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range (283.15-393.15) K. **Fluid Phase Equilibria**. 367, 135-142, 2014.
- YAN, J.; WANG, Q.; WEI, T.; FAN, Z. Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities. **Advanced Energy Materials**, 2014.
- YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **Física 3 – eletromagnetismo**. São Paulo: Pearson Education Brasil, 2009.
- YU, A.; CHABOT, V.; ZHANG, J. **Electrochemical Supercapacitors for energy storage and delivery, Fundamentals and applications**. Londres: CRC Press Taylor and Francis group, 2013.
- YUYAMA, K.; MASUDA, G.; YOSHIDA, H.; SATO, T. Ionic liquids containing the tetrafluoroborate anion have the best performance and stability for electric double layer capacitor applications. **Journal of Power Sources**. 162: (2): 1401-1408, 2006.
- ZANG, L. L. **Carbon-based materials as supercapacitors electrodes**. Tese de PhD entregue a Universidade Nacional de Singapura, 95-104, 2010.
- ZEISEL, S. H. A Brief history of Choline. **Annals of nutrition and metabolism**, Basel, v. 61, n. 3, p. 254-258, 2012.
- ZEISEL, S. H.; BLUSZTAJN, J. K. Choline and human nutrition. **Annual Reviews**, 14, 269-296, 1994.
- ZHANG, L. L.; ZHAO, X. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, **Chemical Society Reviews**, 38, 250-2531, 2009.
- ZHANG, S.; PAN, N. Supercapacitors performance evaluation. **Advanced Energy Materials**, p. 1401401, 2014.
- ZHI, M.; XIANG, C.; LI, J.; LI, M.; WU, N. Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review. **Nanoscale**, 5:72-88, 2013.
- ZHONG, C. et al. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 21, p. 7484–7539, 44(21), 2015.
- ZHONG, C. et al. **Electrolytes for Electrochemical Supercapacitors**. [s. 1.]: CRC Press, 2016.
- WANG, Y. et al. Supercapacitor devices based on graphene materials. **The Journal of Physical Chemistry**, p. 13103–13107, 2009.
- WASSERSCHELD, P.; KEIM, W. **Angewandte. Chemie International Edition**, 39, 3772, 2000.

WASSERSCHELD, P.; WELTON, T. **Ionic Liquids in Synthesis**; Willey-VCH: Weinheim, 2002.

WELLS, T. Determining the voltage range of a carbon-based supercapacitor. **Examensarbeten I Energiteknik**, p 30hp, 2014.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**
