

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Giovanni Romeu Carvalho

**Aerogel de Óxido de Grafeno como cátodo em novas baterias de Íons Al^{3+}
contendo o Líquido Iônico PHPTBR**

Juiz de Fora

2018

Giovanni Romeu Carvalho

Aerogel de Óxido de Grafeno como cátodo em novas baterias de Íons Al^{3+} contendo o Líquido Iônico PHPTBR

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Welber Gianini Quirino

Juiz de Fora

2018

Se Isaac Newton disse que “Se cheguei até aqui foi porque me apoiei no ombro dos gigantes”, quem seria eu sem vocês, meus amigos: Alessandro, Bruno, Jefferson, Janaísa, Nathália, Nayton e Pedro.

Dedido.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Universidade Federal de Juiz de Fora pela oportunidade de construir parte da minha vida acadêmica neste local, que foi no mínimo inesquecível. Reconheço e agradeço principalmente o apoio de financeiro para realização desse trabalho.

Agradeço ao Instituto de Ciências Exatas (ICE), ao Departamento de Física e ao Programa de Pós-graduação em Física com seus professores, técnicos administrativos e laboratoriais e profissionais terceirizados que fizeram de seus trabalhos a realização desse mestrado.

Reconheço o apoio, orientação e companheirismo do professor Welber Gianini. Muito grato sou a você por ter aceitado esse desafio.

Terei grande respeito e admiração aos demais professores do Nano: Benjamin, Cristiano e Indhira que não mediram esforços para cumprir com seus papéis de professores e pesquisadores e que fizeram a diferença na minha formação.

Agradeço aos colegas de trabalho de laboratório que sempre estão por perto ajudando no que for preciso e aos demais colegas de pós-graduação que tive a oportunidade de estudar junto durante esse tempo de formação.

Agradeço a minha família por não medir esforços em me apoiar e me incentivar: Meu pai Bento, minha mãe Hilda, meus irmãos Marinalva e Ronaldo e meu primo Éder.

Por fim, agradeço a Deus e São João Batista que em todos os instantes me iluminam e protegerem, me fortalecendo ao longo dessa caminhada.

Alice perguntou: “‘Gatinho Cheshire’, [...] ‘O senhor poderia me dizer, por favor, qual caminho que devo tomar para sair daqui?’
‘Isso depende muito de para onde você quer ir’, respondeu o Gato.
‘Não me importo muito para onde...’ retrucou Alice.
‘Então não importa o caminho que você escolha’, disse o Gato.”

(Lewis Carroll-Alice no País das Maravilhas)

RESUMO

As baterias de lítio detêm o mercado de sistemas de armazenamento de energia recarregáveis. Porém, tecnologias alternativas tentam encontrar novos materiais que sejam naturalmente abundantes, de baixo custo e que não ofereçam riscos aos usuários e ao meio ambiente. De todos os materiais que possuem essas características, estamos interessados em materiais orgânicos que podem ser facilmente sintetizados e que sejam promissores comercialmente. Neste contexto, nossa proposta é a utilização de Óxido de Grafeno Reduzido (rGO) e os Líquidos Iônicos (LI's) no desenvolvimento de novas baterias orgânicas. Além disso, uma opção para substituir o par redox Li/Li^+ é o par Al/Al^{3+} , ou seja, uma bateria de íons de alumínio. O alumínio, além de oferecer as vantagens já mencionadas acima, pode trocar três elétrons redox por cátion. Isto significa que a inserção de um íon Al^{3+} é equivalente a três íons Li^+ em cátodos de intercalação convencionais. O rGO vem se mostrando promissor como cátodo, e devido à sua estrutura, os íons Al^{3+} podem ser intercalados/desintercalados entre suas folhas durante os processos de descarga/carga. Os LI's vêm mostrando uma crescente lista de benefícios como eletrólitos em baterias recarregáveis. Assim, chegamos à proposta dessa dissertação como sendo o desenvolvimento e caracterização novas baterias de Íons Al^{3+} contendo aerogel de óxido de grafeno como cátodo o Líquido Iônico PHPTBR como eletrólito.

Mostramos que protótipos com essa arquitetura já exibem boa reversibilidade, vida útil de na ordem de 100 ciclos com uma capacidade de corrente de na ordem $2\mu\text{Ah/g}$. Os dispositivos suportam correntes de carga e descarga na ordem de $140\mu\text{Ah/g}$ e tensão de operação de $0,5\text{V}-1,0\text{V}$.

Palavras-chave: Eletrônica Orgânica, Baterias Orgânicas, Aerogel de GO, Líquidos Iônicos, Baterias de Al/Al^{3+} .

ABSTRACT

Lithium batteries dominate the market for energy storage systems. But, alternative technologies are looking for new materials that are earth-abundant, inexpensive and non-dangerous to users and the environment. Of all materials possessing the characteristics, they are interested in organic materials which can be easily synthesized and which are commercially promising. In this context, our proposal is the use of Reduced Graphene Oxide (rGO) and Ionic Liquids (LI's) in the development of new organic batteries. Moreover, one option to replace the Li/ Li⁺ redox is the Al / Al³⁺ pair, that is, an aluminum ion battery. The aluminum, besides offering the advantages already mentioned above, can exchange three redox electrons by cation. That is, an insertion of an Al³⁺ is equivalent to three Li⁺ ions in conventional intercalation cathodes. The rGO has been promising as a cathode, and because of its structure, Al³⁺ ions can be interleaved/deinterleaved along their sheets during the discharge/charge processes. LI's have been showing a growing list of benefits like electrolytes in rechargeable batteries. Thus, we arrived at the proposal of this dissertation as being the development and characterization of new batteries of Al³⁺ Ions containing graphene oxide aerogel as cathode the PHPTBR Ionic Liquid as electrolyte.

We show that devices with this architecture already exhibit good reversibility, useful life of about 100 cycles with a current capacity of the order 2uAh /g. The devices support charge and discharge currents in the order of 140uAh/g and operating voltage 0.5V-1.0V.

Keywords: Organic Electronics, Organic Batteries, GO Aerogel, Ionic Liquids, Al/Al³⁺ Batteries.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Materiais alternativos ao Li.....	2
Figura 2: Distribuição histórica dos principais nomes do eletromagnetismo, dando destaque para Volta com sua descoberta que permitiu a unificação de três linhas ed conhecimento até então distintas.	4
Figura 3: Representação de uma bateria durante a descarga.	5
Figura 4: Diagrama de energia para uma bateria.....	7
Figura 5: Exemplo de janela eletroquímica para um eletrodo de carbono vítreo em e H ₂ SO ₄ e NaAc.	8
Figura 6: Representação de uma bateria de íons de alumínio 8	8
Figura 7: Carga e descarga ideal para uma bateria com baixa resistência interna.	10
Figura 8: Estrutura molecular do PEO.	11
Figura 9: Líquidos iônicos utilizados nesse trabalho.....	12
Figura 10: Estrutura proposta para o óxido de grafeno. Destaque para os vários grupos oxigenados presentes na estrutura.	13
Figura 11: Síntese do Óxido de Grafeno.	16
Figura 12: Síntese do Aerogel de Óxido de Grafeno.....	17
Figura 13: Síntese do eletrólito e do separador.	19
Figura 14: Parte do Laboratório de Eletrônica Orgânica.....	21
Figura 15: Pallets de alumínio utilizados na evaporação térmica resistiva..	22
Figura 16: Máscaras de deposição.....	23
Figura 17: Aplicação da pasta de carbono.....	24
Figura 18: Dispositivo dividido em duas partes..	24
Figura 19: Ilustração do dispositivo montado.	
Figura 20: Dispositivo finalizado e já fora da <i>Glovebox</i>	26
Figura 21: Representação de um sinal senoidal aplicado (tensão) e sua respectiva resposta (corrente).	28
Figura 22: Diagrama de fasores para a impedância em uma determinada frequência.	30
Figura 23: Gráfico de Nyquist para um separador de uma bateria de íons de lítio a base de PEO e LiTFSI (sal de lítio) em duas diferentes concentrações.....	30
Figura 24: Alguns circuitos equivalentes simples e seus respectivos gráficos de Nyquist.	31
Figura 25: Representação do circuito de Randles.	32

Figura 26: Representação de um gráfico de Nyquist para uma bateria que depende de um processo de difusão.....	33
Figura 27: Resposta ideal de um circuito do tipo Randles no plano complexo.....	33
Figura 28: Equipamento utilizado para o estudo da EIS. Destaque para a gaiola de Farady com o objetivo de isolar eletricamente do ambiente o sistema a ser medido.....	35
Figura 29: Keithley 2400, usada na carga e descarga dos dispositivos.	36
Figura 30: Interface do software de caracterização desenvolvido para esse trabalho.	37
Figura 31: Curva de carga e descarga de uma bateria comercial medida pelo software desenvolvido. Correntes de carga e descarga, ambas de 0,5A.	37
Figura 32: Representação do circuito de medida: fonte mais dispositivo a ser medido.....	39
Figura 33: Representação de um típico sinal de potencial aplicado à voltametria cíclica.	40
Figura 34: Representação dos decaimentos e emissões envolvidas na espectroscopia Raman.	42
Figura 35: Imagens de MEV com ampliação de 200 vezes..	44
Figura 36: Imagens de MEV com ampliação de 1.000 vezes.	45
Figura 37: Imagens de MEV com ampliação de 2.500 vezes.	45
Figura 38: Imagens de MEV com ampliação de 10.000 vezes..	45
Figura 39: Imagens de MEV com ampliação de 25.000 vezes..	46
Figura 40: Espectro Raman para o GO e para o Aerogel de GO.....	47
Figura 41: Difratoograma do aerogel de óxido de grafeno.	48
Figura 42: Voltamograma para os dois eletrólitos utilizados nesse trabalho.	49
Figura 43: Carga e descarga com cátodo de PC e LI [BMIM][Cl] como eletrólito.....	51
Figura 44: Cinco ciclos de carga do dispositivo com cátodo de GO e LI PHPTBR como eletrólito.....	52
Figura 45: Cinco ciclos de descarga do dispositivo com cátodo de GO. e LI PHPTBR como eletrólito.....	52
Figura 46: Ciclos de carga do dispositivo com cátodo de GO e [BMIM][Cl] como eletrólito.....	53
Figura 47: Ciclos de descarga do dispositivo com cátodo de GO e [BMIM][Cl] como eletrólito.	54
Figura 48: Espectroscopia de impedância para o dispositivo com eletrodo de GO e LI [EMIM][Cl].	54
Figura 49: Primeiros 10 ciclos de carga do dispositivo com cátodo de aerogel de óxido de GO.	56

Figura 50: Primeiros 10 ciclos de descarga do dispositivo com cátodo de aerogel de óxido de GO.	56
Figura 51: Curvas de carga do 11° ao 20° ciclo do dispositivo usando o eletrodo de aerogel de óxido de grafeno.	57
Figura 52: Curvas de descarga do 11° ao 20° ciclo do dispositivo usando o eletrodo de aerogel de óxido de grafeno.	57
Figura 53: Curvas de carga do 21° ao 30° ciclo do dispositivo usando o eletrodo de aerogel de óxido de grafeno.	58
Figura 54: Curvas de descarga do 21° ao 30° ciclo do dispositivo usando o eletrodo de aerogel de óxido de grafeno.	58
Figura 55: Curvas de carga do 31° ao 40° ciclo do dispositivo usando o eletrodo de aerogel de óxido de grafeno.	59
Figura 56: Curvas de descarga do 31° ao 40° ciclo do dispositivo usando o eletrodo de aerogel de óxido de grafeno.	59
Figura 57: Curvas de carga do 41° ao 50° ciclo do dispositivo usando o eletrodo de aerogel de óxido de grafeno.	60
Figura 58: Curvas de descarga do 41° ao 50° ciclo do dispositivo usando o eletrodo de aerogel de óxido de grafeno.	60
Figura 59: Curvas de carga do 51° ao 58° ciclo do dispositivo usando o eletrodo de aerogel de óxido de grafeno.	61
Figura 60: Curvas de descarga do 51° ao 58° ciclo do dispositivo usando o eletrodo de aerogel de óxido de grafeno.	61
Figura 61: Variação da capacidade em função da corrente de descarga aplicada.	62
Figura 62: Gráfico de carga para dispositivo réplica.	63
Figura 63: Gráfico de descarga para dispositivo réplica.	63
Figura 64: Variação da capacidade do dispositivo réplica em relação a corrente de descarga aplicada. Corrente de descarga fixa em 1µA.	64
Figura 65: Corrente de curto circuito para o dispositivo com aerogel de óxido de grafeno. ...	64
Figura 66: Tensão de circuito aberto para o dispositivo de aerogel de óxido de grafeno.	65
Figura 67: Espectroscopia de impedância para o dispositivo com eletrodo de aerogel de GO e LI [EMIM][Cl].	66
Figura 68: Dispositivos em operação, onde a atual tensão é informada por um multímetro. ...	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros adotados na deposição dos contatos elétricos de alumínio.....	22
Tabela 2: Parâmetros do circuito equivalente proposto para o eletrodo de GO.....	55
Tabela 3: Parâmetros do circuito equivalente proposto para o eletrodo de aerogel de GO	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

[BMIM][Cl]	<i>1-butyl-3-methylimi dazolium chloridem</i>
2D	Banda 2D
Å	Angstrom
Å/s	Angstrons por segundo
Ah/g	Ampère hora por grama
Al	Alumínio
Al ³⁺	Íons de alumínio
AlCl ₃	Cloreto de Alumínio
C	Carbono
C ₆ H ₁₀ O	Ciclohexanona
C ₆ H ₈ O ₆	Ácido Ascórbico
Ca	Cálcio
cm	Centímetro
CPE	Capacitância de dupla camada elétrica
Cu	Cobre
D	Banda D
DRX	Difração de raios X
e	Magnitude da carga eletrônica
E	Potencial
EIS	<i>Electrical Impedance Spectroscopic-Espectroscopia de Impedância eletroquímica</i>
FWMH	Largura a meia altura
G	Banda G
gap	Do inglês, gap
GO	Óxido de grafeno
h	Hora
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de oxigênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido Clorídrico
He	Hélio
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital-Orbital moleculat mais alto ocupado</i>
Hz	Hertz
ID	Intensidade da banda D
IG	Intensidade da banda G
K	Potássio
KHz	Kilo Hertz
KMnO ₄	Permanganato de potássio
KV	Kilo Volt
LEO	Laboratório de Eletrônica Orgânica

LI	Líquido Iônico
Li	Lítio
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> -Orbital molecular mais baixo desocupado
mA	Mili Ampère
mAh/cm ³	Mili Ampère hora por centímetro cúbico
mbar	Mili bar
MEV	Microscopia de varrimento eletrônica
Mg	Magnésio
mg	Mili gramas
mHz	mili Hertz
min	Minuto
ml	Mili litros
mm	Milímetros
MnO ₂	Óxido de manganês
Mol/l	Mol por litro
mV	Mili Volt
Na	Sódio
nA	Nano ampère
NaAc	Acetato
nAh/g	Nano ampère hora por grama
Nano	Laboratório de Nanociência e Nanotecnologia
NaNO ₃	Nitrato de sódio
Ne	Néon
ne ⁻	Número de elétrons
NH ₄ Cl	Cloreto de amônia
nm	Nanômetro
O	Oxigênio
°	Grau
°C	Graus Célsius
OH	Hidroxila
OLED	<i>Organic Light Emitting Diode</i> -Diodos orgânicos emissores de luz
OPV	<i>Organic Photovoltaic Cell</i> -Células solares orgânicas
PC	Pasta de Carbono
PEO	<i>(poly(ethylene oxide))</i>
Ph	Potencial de Hidrogênio
PHPTBR	Líquido iônico sintetizado pelo NUPEQ-UFJF
R	Resistência
RCA	Solução padrão para limpeza de substratos
rGO	Óxido de grafeno reduzido
rpm	Rotações por minuto
s	Segundo
t	Tempo

UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora
V	Volt
V/s	Volts por segundo
v_e	Velocidade de transferência eletrônica
v_m	Velocidade de transporte de massa
V_{oc}	Tensão de circuito aberto
W	Watt
W_s	Elemento de Warbur
Z	Impedância
Z'	Impedância real
Z''	Impedância imaginária
Z_1	Impedância real
Z_2	Impedância imaginária
Zn	Zinco
μA	Micro Ampère
μA	Função trabalho do ânodo
$\mu Ah/g$	Micro Ampère hora por grama
μC	Função trabalho do cátodo
μl	Micro Litro
μm	Micrômetro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	BATERIAS	3
2.1	Contextualização histórica	3
2.2	Princípios de funcionamento de uma bateria	5
2.2.1	Baterias de íons de Alumínio	8
2.2.2	Curvas de Carga e Descarga	10
2.3	Materiais	11
2.3.1	O PEO	11
2.3.2	Os líquidos iônicos	11
2.3.3	O óxido de grafeno e o erogel de óxido de grafeno	12
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	14
3.1	Síntese do Óxido de Grafeno	14
3.2	Síntese do Aerogel de Óxido de Grafeno	16
3.3	Síntese e preparação do eletrólito e do separador	18
3.4	Preparação dos substratos	19
3.5	Deposição dos contatos elétricos	20
3.6	Deposição dos eletrodos a base de carbono	23
3.7	Montagem do dispositivo	24
4	CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS	27
4.1	A espectroscopia de impedância eletroquímica	27
4.2	Curvas de carga e descarga	35
4.3	Voltametria Cíclica	39
4.4	Caracterização morfológica dos eletrodos	41
4.5	Difração de raios X	41
4.6	Espectroscopia Raman	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1	Morfologia dos eletrodos - MEV	44
5.2	Espectroscopia Raman	47
5.3	Difração de Raios X	48
5.4	Voltametria Cíclica	49

5.5	Ciclos de carga descarga.....	50
5.5.1	Eletrodo de pasta de carbono	51
5.5.2	Eletrodo de Óxido de Grafeno	52
5.5.3	Eletrodo de aerogel de óxido de grafeno	56
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	68

1 INTRODUÇÃO

A demanda por sistemas de armazenamento de energia vem crescendo cada vez mais, principalmente pela demanda dos dispositivos portáteis como *smartphones* e *notebooks*, e pela crescente pesquisa em carros elétricos.¹

Ao analisar o atual mercado, percebe-se que nas últimas décadas as baterias de íons de lítio vêm detendo o mercado desse tipo de tecnologia, mas deixam um grande questionamento em aberto sobre futuro dessa tecnologia diante da crescente demanda ditada pela sociedade moderna. Diante disso, tecnologias alternativas tentam encontrar novos materiais que sejam naturalmente abundantes, de baixo custo e que não ofereçam riscos aos usuários e ao meio ambiente.

De todos os materiais que possuem essas características, estamos interessados em materiais orgânicos que podem ser facilmente sintetizados e que sejam promissores neste contexto. Com isso, nossa proposta inicial é a utilização do Óxido de Grafeno (GO) e dos Líquidos Iônicos (LI's) para a produção de novas baterias. Além disso, uma opção para substituir o par redox Li/Li^+ é o par Al/Al^{3+} , ou seja, uma bateria de íons de alumínio. O alumínio, além de oferecer as vantagens já mencionadas, pode trocar três elétrons redox por cátion. Isto significa que a inserção de um íon Al^{3+} é equivalente a três íons Li^+ em cátodos de intercalação convencionais.

Pesquisas teóricas mostram que existem diferentes materiais que podem ser candidatos para substituir o lítio em baterias: Na, Mg, K, Zn, Ca e Al, como mostra a **Figura 1**.¹ Dentre todos esses elementos, o Al tem grandes vantagens comparadas aos demais. (i) É o mais barato de todos esses elementos; (ii) É o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo que lítio, ocupa a posição 33° dessa classificação; (iii) E em relação à capacidade teórica de fornecimento de corrente elétrica, característica fundamental no que se refere à aplicação em baterias, o Al consegue ser bem próximo ao lítio. A capacidade de fornecimento de corrente normalizada em relação a massa, também chamada de Capacidade Galvanométrica, consegue ser comparável ao lítio, e a capacidade de fornecimento de corrente normalizada em relação ao volume, denominada Capacidade Volumétrica, consegue ser quase quatro vezes superior ao lítio, justamente pelo fato do Al conseguir trocar três elétrons por reação redox.

Excelentes resultados já foram obtidos usando o Grafeno² e o Grafite³, como cátodo em baterias orgânicas, entretanto ainda são processos caros e complicados de se produzir⁴. O GO vem como uma opção viável e promissora devido a sua alta capacidade de armazenamento de íons, resultado de folhas mais espaçadas comparadas com o grafite além de ser um material de

fácil síntese e aplicação no processo de fabricação das baterias⁵. A escolha do GO como cátodo é justificável também pelo fato de que os íons Al^{3+} podem ser intercalados e desintercalados entre suas folhas durante os processos de descarga e carga da bateria.¹

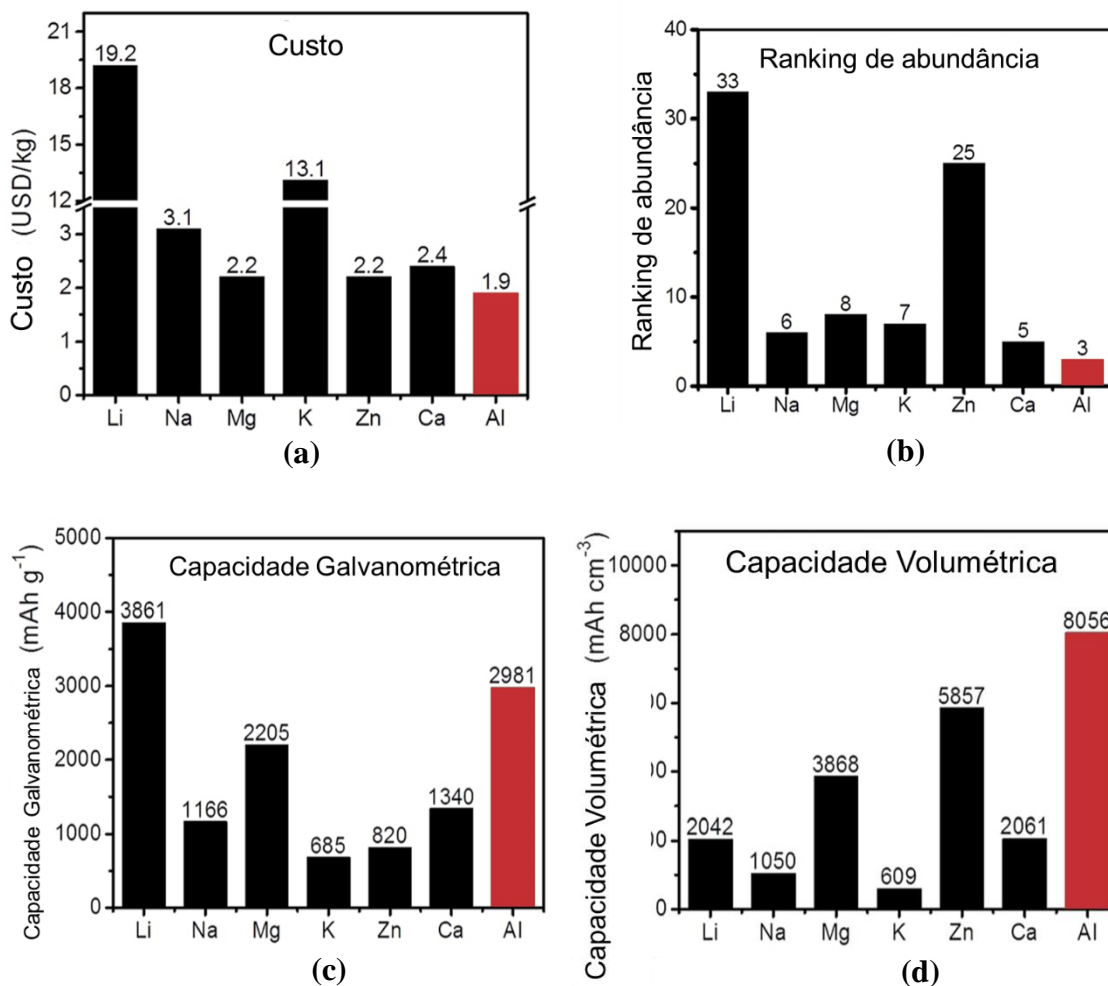


Figura 1: Materiais alternativos ao Li. Comparados em relação (a), ao custo; (b) ranking de abundancia na crosta terrestre; (c) capacidade de fornecer corrente normalizada em relação a massa e (d) capacidade de fornecer corrente normalizada ao volume.

Fonte: (DAS; LAHAN, 2017). Adaptado

Os LI's por sua vez, vem mostrando uma crescente lista de benefícios como eletrólitos em baterias recarregáveis. Sua principal função é fazer a mobilidade iônica entre os eletrodos durante o processo de carga e descarga. Além disso, os LI's exibem uma ótima estabilidade eletroquímica e térmica, o que é primordial para uma bateria.^{6,7}

Diante desse contexto, o objetivo desse trabalho é estudar e desenvolver um protótipo de bateria de Al^{3+} , analisando a viabilidade de usar o Óxido de Grafeno como cátodo. Para isso, dois líquidos iônicos serão utilizados e avaliados como parte do eletrólito. Por fim, para que

isso pudesse ser feito houve a necessidade de desenvolver e aplicar novas técnicas de caracterização no Laboratório de Nanociência e Nanotecnologia da UFJF (Nano), além do desenvolvimento de um software para controle e aquisição de dados.

2 BATERIAS

Nesse capítulo é feita uma contextualização histórica e evolutiva sobre as baterias. Além disso, uma descrição teórica sobre o funcionamento geral de uma bateria e a importância de cada constituinte é apresentado.

2.1 Contextualização histórica

Em 1800 Alessandro Volta comunicou à *Royal Society of London* a invenção de um dispositivo capaz de fornecer energia elétrica, a bateria. A pilha de Volta, como ficou conhecida, era constituída de um empilhamento de discos de zinco e prata separados por um papel umedecido com ácido sulfúrico. A pilha de Volta foi o resultado de um trabalho que buscava respostas para a observação de Luigi Galvani em que pernas dissecadas de rãs produziam eletricidade quando eram tocadas por um arco metálico formado por dois metais.⁸ A descoberta de Volta desenvolveu um grande marco na ciência, em especial na história do eletromagnetismo. Foi graças a Pilha de Volta, que o Magnetismo, a Eletricidade e o Galvanismo tiveram a oportunidade de se unificarem em 1820 pelos estudos de Oersted, que conseqüentemente com o avanço de vários cientistas como Faraday, Lenz, Amperé e Kirchhoff culminaram com a unificação experimental e teórica alcançada por Maxwell em 1875. Um esquema histórico, ilustrando a importância de Volta não só apenas na história das pilhas e baterias, mas também na história da ciência é mostrado na **Figura 2**.

Em 1802, William Cruickshank desenvolveu a primeira bateria a ser comercializada feita com placas de cobre e zinco mergulhadas em uma caixa contendo um eletrólito e na década de 1830, William Robert Grove realizou melhoras significativas em baterias usando zinco e platina mergulhadas em ácido sulfúrico.⁹

Foi só em 1860 que Gaston Planté desenvolveu a primeira bateria capaz de ser recarregada. As “baterias” desenvolvidas até essa época eram na verdade pilhas, ou baterias primárias, que não podiam ser recarregadas. Só então as baterias secundárias, ou recarregáveis, começaram a ser desenvolvidas. A primeira delas, desenvolvida por Planté, consistia na bateria de chumbo-ácida. Esse tipo de bateria ainda é usada atualmente, principalmente em automóveis,

devido à sua grande capacidade de armazenamento e também por suportar altas correntes elétricas.¹⁰

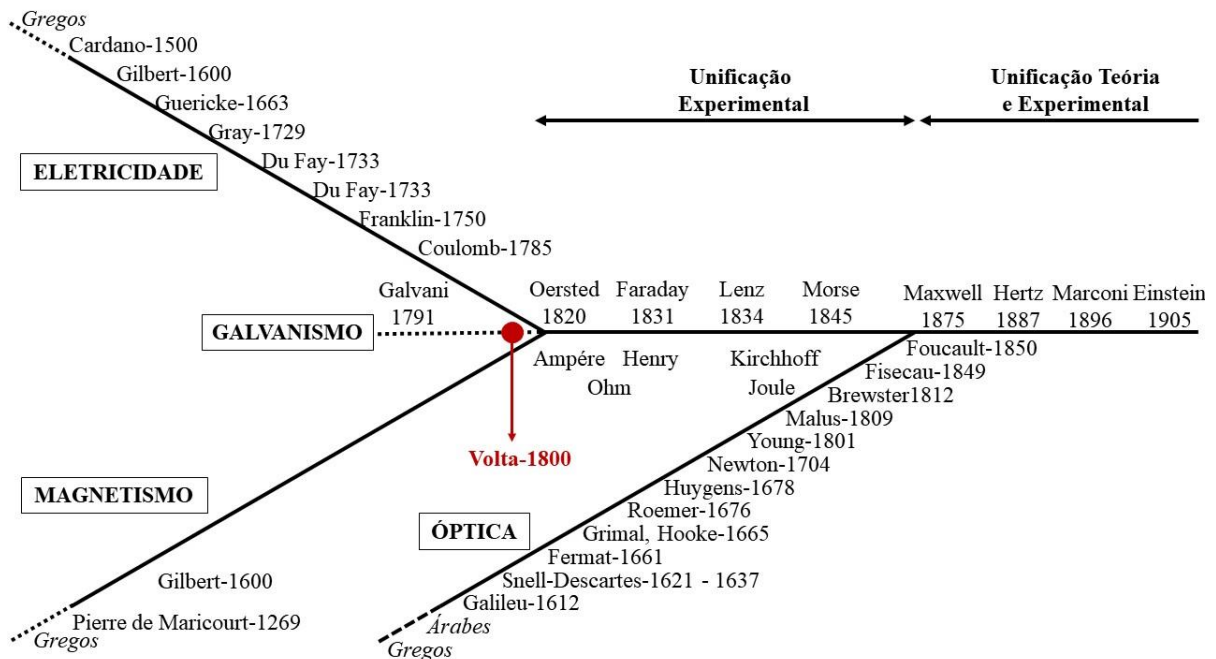


Figura 2: Distribuição histórica dos principais nomes do eletromagnetismo, dando destaque para Volta com sua descoberta que permitiu a unificação de três linhas de conhecimento até então distintas.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2018).

A primeira bateria seca surgiu em 1866, criada pelo engenheiro Georges Leclanché e era constituída de dois eletrodos, um de grafita e outro de zinco separados por uma pasta de cloreto de amônia (NH_4Cl), óxido de manganês (MnO_2) e grafite pulverizado. A partir desse tipo de bateria foi possível o desenvolvimento de equipamentos eletrônicos de pequeno porte e baixa potência. Esse tipo de bateria sofreu várias mudanças, e é ainda muito utilizada atualmente.⁸

Em 1899 o inventor Waldmar Jungner desenvolveu a bateria de níquel-cádmio e dois anos depois Thomas Edison apresentou uma nova versão dessa bateria substituindo o cádmio por ferro. No entanto, as baterias de níquel-cádmio ficaram disponíveis apenas depois de receberem melhorias. Em 1932, Shlecht e Ackermann melhoraram sua corrente de carga e a sua longevidade, e depois Neumann conseguiu selar completamente as baterias em 1947.⁹

As baterias alcalinas, que até hoje em dia são utilizadas comercialmente, começaram a ser desenvolvidas em 1960. Para isso, Lewis Urry, engenheiro da Energizer (Estados Unidos), usou um cátodo de dióxido de manganês e um ânodo de zinco em pó separados por um eletrólito

alcalino. Estima-se que atualmente são utilizadas 15 milhões de unidades por ano desse tipo de bateria no mundo.¹¹

As primeiras baterias que envolviam íons no processo de armazenamento de energia foram inicialmente desenvolvidas entre 1960 e 1970, mas foi somente a partir de 1991 que houve a comercialização desse tipo de bateria pela empresa japonesa Sony. O lítio, por sua vez, já vinha sendo estudado em baterias desde 1912, mas vários problemas eram reportados devido à instabilidade química do lítio, fazendo com que não fosse utilizado até 1996 quando as primeiras baterias de íons de lítio usando polímeros condutores foram lançadas no mercado, oferecendo mais flexibilidade e densidade de energia que as demais até então comercializadas.^{12,13}

A primeira bateria de íons de alumínio que se tem relato foi desenvolvida por Holleck and Giner do Tycho Laboratories (Massachusetts) em 1972, mas foi somente a partir de 2010 que um grande número de publicações envolvendo estudos de baterias com Alumínio começou a ser divulgado com mais frequência¹. E a possibilidade das baterias de íons de alumínio competirem comercialmente surgiram com o trabalho de LIN et al.². Nesse trabalho, os dispositivos apresentaram capacidade compatível com as baterias de lítio e desde então várias empresas e grupos de pesquisa vêm trabalhando para melhorar ainda mais as baterias de alumínio.

2.2 Princípios de funcionamento de uma bateria

Uma bateria é um sistema que consegue converter energia química em energia elétrica. Em uma estrutura mais básica, a bateria é constituída de um eletrólito e dois eletrodos. O eletrólito é um bom condutor iônico, porém um isolante elétrico. Os eletrodos são chamados de

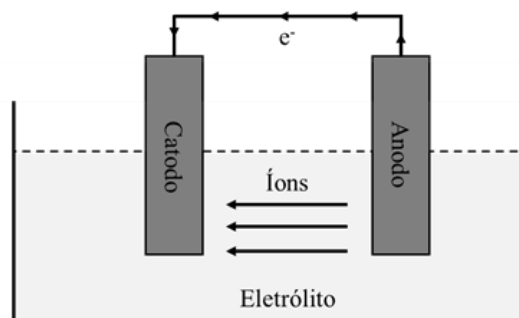


Figura 3: Representação de uma bateria durante a descarga.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2018).

cátodo (eletrodo positivo) e ânodo (eletrodo negativo) e precisam ser bons condutores elétricos, mas além disso, devem poder intercalar e desintercalar íons.¹⁴ Uma bateria produz corrente quando uma espécie química se torna iônica por transferência de um ou mais elétrons. Os elétrons liberados percorrem um circuito externo e o íon resultante da reação de oxidação vai fluir pelo eletrólito e uma reação de redução irá ocorrer no cátodo. Ou seja, o ânodo é o oxidante cedendo elétrons e o cátodo é o redutor, recebendo elétrons. Uma figura esquemática é mostrada na **Figura 3** ilustrando essa situação. Quando a energia das reações redox é fornecida a um circuito externo denomina-se de descarga de uma bateria.

A reação redox apenas é possível numa bateria quando o cátodo e o ânodo têm um potencial químico diferente. O potencial químico de um material é a energia livre parcial molar de Gibbs deste elemento dentro de uma solução. Deste modo, podemos considera-lo a força motriz para a difusão de átomos. A bateria é recarregável quando ambos o cátodo e o ânodo, têm a capacidade de ceder e receber elétrons. Para a recarga da bateria aplica-se uma tensão inversa e superior à tensão de funcionamento da bateria, forçando assim os elétrons e os íons a fluírem novamente para o ânodo da bateria.

Para que essas reações de oxidação e redução aconteçam, espera-se que os níveis de energia estejam dispostos como mostra a **Figura 4**.

No ânodo onde ocorre a oxidação, a função trabalho μ_A deve estar levemente abaixo do orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) do eletrólito. Já no cátodo onde ocorre a redução, a função trabalho μ_C deve estar levemente acima do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*). Caso as funções trabalho estejam em níveis diferentes a esses, como por exemplo $\mu_A \ll \text{LUMO}$ e $\mu_C \ll \text{HOMO}$, haverá uma barreira muito grande para que haja a troca de elétrons, e as reações podem não ocorrer. Já se $\mu_A > \text{LUMO}$ e $\mu_C > \text{HOMO}$, poderá haver reações química inversas nos eletrodos o que pode ser indesejável.

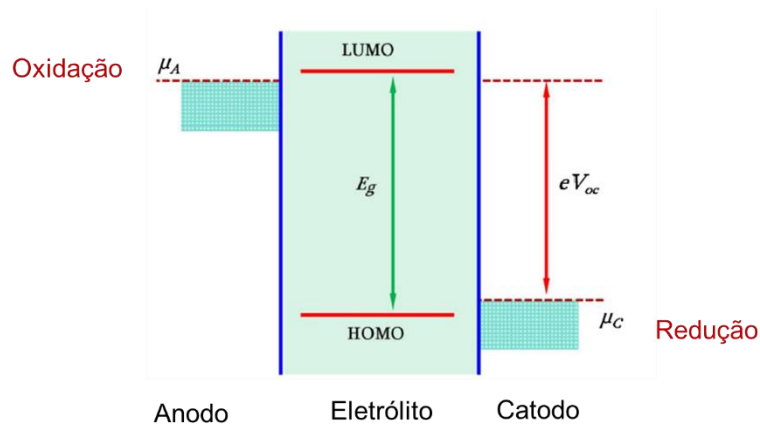


Figura 4: Diagrama de energia para uma bateria.

Fonte: (LIU; NEALE; CAO, 2016) Adaptada.

A diferença de potencial da célula, chamada de tensão de circuito aberto ou tensão de funcionamento (V_{oc}) é dada em termos da função trabalho dos eletrodos, como mostra a Eq. (1).¹⁵

$$V_{oc} = \frac{\mu_A - \mu_C}{e} \quad \text{Eq. (1)}$$

onde e é a magnitude da carga eletrônica. Entretanto, essa tensão é limitada pela janela eletroquímica do eletrólito (E_g).

A janela eletroquímica de um determinado material, é definida pela diferença entre o potencial de redução e o potencial de oxidação.¹⁶ Na **Figura 5**, é mostrada uma medida de voltametria cíclica de um eletrodo de carbono vítreo em dois meios diferentes: Ácido sulfúrico (H_2SO_4) e acetato ($NaAc$). Para realizar essa medida uma varredura (V/s) de um certo intervalo de potencial é aplicado (eixo x) e uma corrente é medida (eixo y). Pelo gráfico da **Figura 5** é possível ver uma região de estabilidade, onde não ocorre nem a redução e nem a oxidação. Essa região estável é a janela eletroquímica. A **Figura 5** mostra também que a janela eletroquímica é dependente do meio em que se encontra o eletrodo.

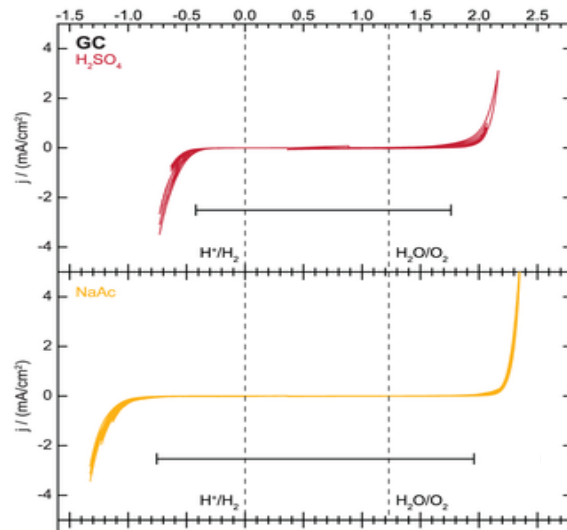


Figura 5: Exemplo de janela eletroquímica para um eletrodo de carbono vítreo em e H₂SO₄ e NaAc.

Fonte: (Benk, J. D., et al, 2014) Adaptada

2.2.1 Baterias de íons de Alumínio

As baterias de íons de alumínio podem ser divididas em quatro partes: ânodo, cátodo, eletrólito e separador. Nessa configuração, o eletrólito consiste em um meio onde existe uma grande solução de íons e o separador consiste em um bom condutor iônico, permitindo a passagem de íons.¹⁷ Dessa forma, é possível utilizar eletrólitos sólidos, líquidos ou pastosos. Destaca-se o uso do separador com o objetivo de melhorar a condução iônica sem oferecer o risco

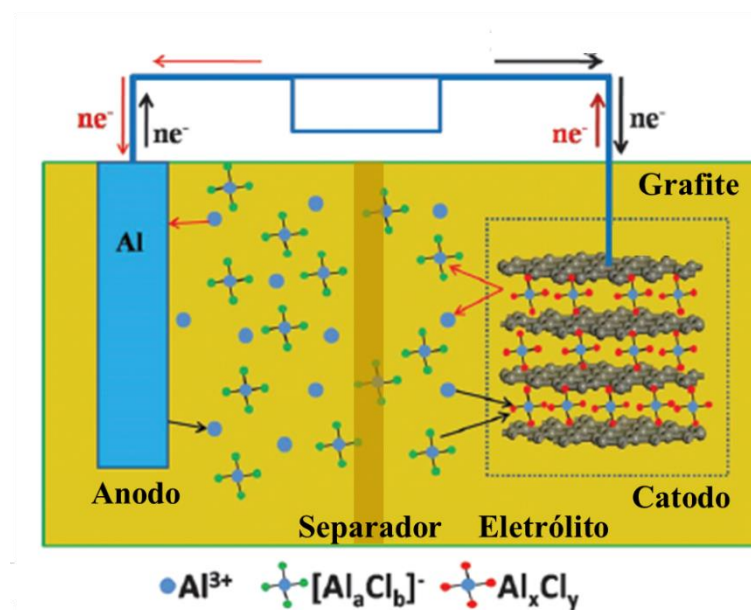


Figura 6: Representação de uma bateria de íons de alumínio

Fonte: (SUN et al., 2015). Adaptada

de um curto circuito interno do dispositivo. Uma representação geral de uma bateria de íons de alumínio é mostrada na **Figura 6**.

Nesse esquema as setas vermelhas representam os processos que ocorrem durante a carga, e as setas em preto representam os processos que correm na descarga.

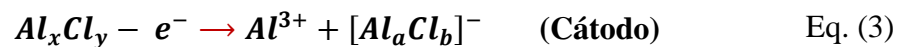
Durante a carga, os íons presentes no eletrólito se movem no eletrólito sobre a ação de campo elétrico. No cátodo ocorre uma reação de oxidação das espécies intercaladas, liberando elétrons para o cátodo através de um circuito externo seguido da desintercalação dos íons que ali estavam. Já no ânodo, ocorre uma reação de redução, onde o eletrólito recebe elétrons do ânodo e os íons de Al^{3+} , são transformados em Al. Destaca-se que essas reações são forçadas, ou seja, ocorrem porque existe uma diferença de potencial externa.

Já durante a descarga, ocorre a intercalação dos íons de alumínio no cátodo junto com uma reação de redução e no ânodo ocorre oxidação do alumínio liberando íons Al^{3+} no eletrólito. Essas reações são espontâneas, e ocorrem quando o circuito externo é fechado.^{18,19}

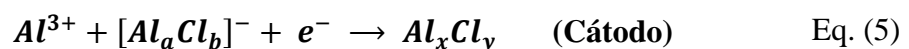
No eletrólito existem diferentes tipos de íons, Al^{3+} , $[Al_aCl_b]^-$ e Al_xCl_y . Onde a,b, x e y são determinados números inteiros. A razão entre esses tipos de íons pode influenciar no dispositivo, mas ainda não se sabe muito bem qual é a razão entre eles, e como definir essa razão.²⁰

De um modo geral, as reações que ocorrem na bateria podem ser representadas pelas seguintes equações químicas.^{21,22}

Durante a carga:



Durante a descarga:



2.2.2 Curvas de Carga e Descarga

Cada sistema de armazenamento de energia como baterias, capacitores e super capacitores, possuem individualmente um padrão específico para um ciclo de carga e descarga. Na **Figura 7** é representado esse padrão para uma bateria.²³

O que se espera de uma bateria ideal, onde ideal significa possuir uma baixa resistência interna, é uma curva quase simétrica em torno de uma reta que faz 90° com o eixo x (tempo) até o ponto que finaliza a carga e inicia a descarga. Nesse caso a curva não é perfeitamente simétrica devido a um “drop”, provocada pela resistência interna.²⁴

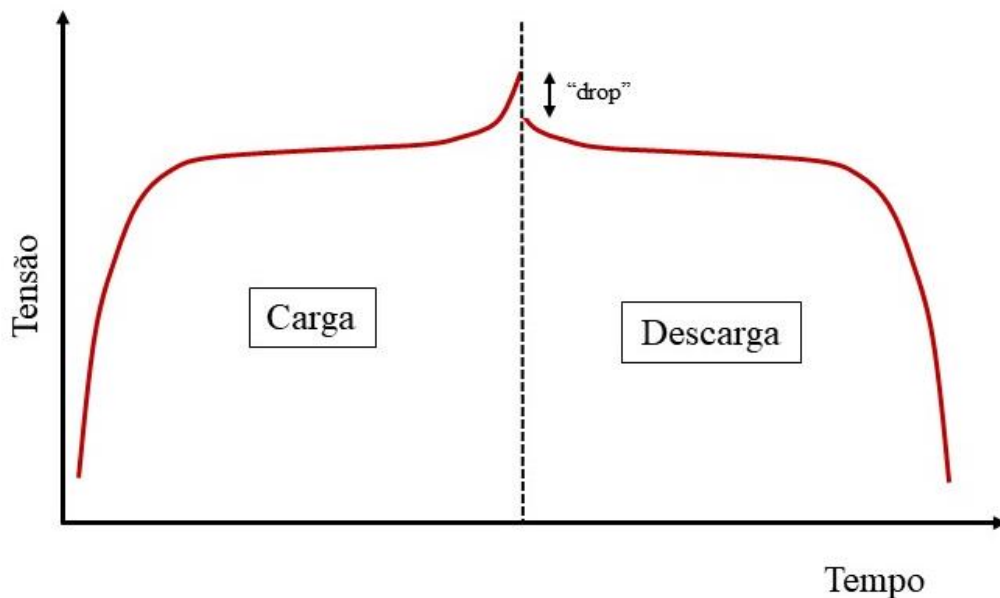


Figura 7: Carga e descarga ideal para uma bateria com baixa resistência interna.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017).

Outra característica que se espera de uma bateria ideal e que é possível de se observar na **Figura 7**, é que a tensão de carga seja rapidamente atingida. Logo essa bateria é do tipo que é carregada rapidamente. Além disso, a tensão de operação, ou seja, a tensão durante a descarga deve ser a mais próxima possível da tensão de carga máxima atingida e que essa tensão seja o mais constante possível durante a descarga

Fatores como alta resistência interna, polarização e irreversibilidade das reações químicas, podem comprometer seriamente o padrão da carga e descarga.

2.3 Materiais

A seguir, é comentado sobre as propriedades dos materiais utilizados e razão de utilizá-los nesse trabalho. Cada material tem suas propriedades específicas e sugerem que ele seja utilizado como um dos constituintes do dispositivo.

2.3.1 O PEO

O óxido de polietileno, PEO (*poly(ethylene oxide)*) é um polímero condutor de íons e tem geralmente elevada massa molecular, podendo ser comercialmente encontrado entre 100.000 a 8.000.000 g/mol. Esse material foi utilizado na síntese do separador e tem como função fornecer uma estrutura polimérica que “abrigue” os íons e que possa conduzi-los durante as cargas e descargas.

O PEO usado nesse trabalho é da ALFA-AESAR e tem massa molecular de 5.000.000g/mol. Sua estrutura é mostrada a seguir na **Figura 8**.

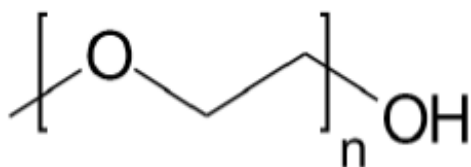


Figura 8: Estrutura molecular do PEO.

Fonte: (DIAS, R.C., 2017)

2.3.2 Os líquidos iônicos

Os líquidos iônicos são uma classe de materiais que vem sendo amplamente utilizados em eletrólitos²⁵. Eles são solúveis na maioria dos solventes orgânicos e geralmente são líquidos a temperatura ambiente e ricos em íons e sais. Neste trabalho dois líquidos iônicos são utilizados. Um deles foi, o PHPTBR sintetizado pelo grupo NUPEQ coordenado pelo professor Adilson David da Silva do departamento de Química da UFJF. A estrutura desse LI é mostrada na **Figura 9 (a)**. O segundo LI é um material comercial adquirido da Sigma-Aldrich denominado *1-butyl-3-methylimidazolium chloridem*, mais conhecido como [BMIM][Cl]. Sua estrutura é mostrada na **Figura 9 (b)**.

Recentemente nosso grupo desenvolveu uma dessas rotas químicas modificadas.²⁷ O diferencial do nosso método é que inicialmente os materiais foram expostos a longos tempos de oxidação evitando pré tratamentos químicos ou térmicos com o grafite a fim de aumentar o grau de oxidação. Outra mudança proposta foi a de submeter o GO a uma série de purificações usando ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido clorídrico (HCl) diluídos em água, com o objetivo de obter um GO com menos contaminantes oriundos da reação de oxidação. E uma terceira mudança foi a de realizar a purificação utilizando a ultrassonicação de ponta e centrifugações a altas velocidades (~ 15.000 rpm) para que o GO com um alto nível de esfoliação seja separado dos demais menos esfoliados. Essa série de mudanças produziram um GO com grandes potencialidades de ser utilizado como eletrodo na eletrônica orgânica.

O Óxido de Grafeno se difere do Grafeno, pois possui em sua estrutura uma série de defeitos e de grupos oxigenados: $C=O$ (Carbonila), OH (hidroxila), $O=R-OH$ (carboxila). Uma proposta dessa estrutura é mostrada a seguir na **Figura 10**.²⁸

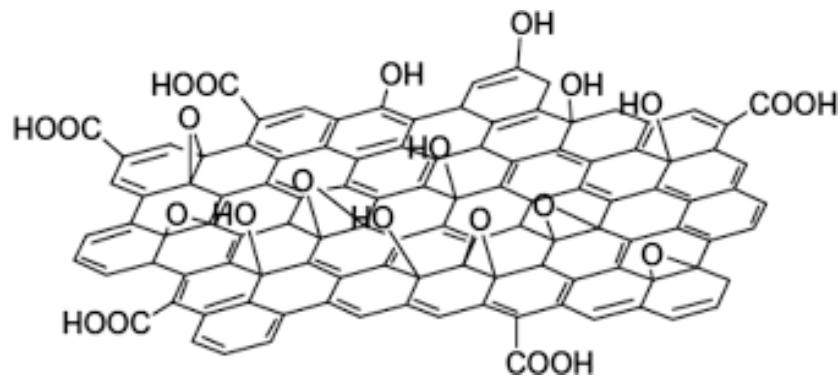


Figura 10: Estrutura proposta para o óxido de grafeno. Destaque para os vários grupos oxigenados presentes na estrutura. Fonte: (NASROLLAHZADEH et al., 2015)

Já o aerogel de óxido de grafeno nada mais é que folhas bidimensionais do GO ou rGO expandido em forma de espuma (esponja), com um alto grau de porosidade. A ideia de se usar este material é aumentar significativamente a área útil de intercalação/desintercalação dos íons e com isso aumentar a capacidade de armazenamento da bateria. Uma descrição detalhada dos processos de síntese do GO e do aerogel de GO será dada a seguir.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesta sessão será apresentada a sequência de procedimentos experimentais adotados para que esse trabalho pudesse ser realizado. Uma descrição minuciosa foi realizada desde a limpeza dos substratos, passando pelas sínteses do GO pelas sínteses desenvolvidas especialmente para esse trabalho e por fim da construção dos dispositivos.

3.1 Síntese do Óxido de Grafeno

Para esse trabalho, esta síntese desenvolvida por (LIMA et al., 2017) foi aprendida e refeita para servir de material base para o desenvolvimento do Aerogel de Óxido de Grafeno. Esta síntese segue as seguintes etapas:

Em um *béquer*, o 5g de grafite são misturados em 3,75 g de nitrato de sódio (NaNO_3) e ambos permanecem em um banho de gelo ($\sim 5^\circ\text{C}$). Logo após é adicionado 375 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e a solução é submetida a agitação mecânica por 15 minutos. Na sequência, 22,5 g de permanganato de potássio (KMnO_4) foi dividido em quatro partes iguais e cada parte foi adicionada à solução a cada 15 minutos. Ao final da adição a solução foi mantida em banho de gelo e agitação mecânica por 2 horas. Após esse tempo, o banho de gelo foi cessado e a solução foi mantida em agitação mecânica por 5 dias em temperatura ambiente, com a exaustão ligada para que eventuais gases tóxicos liberados durante a reação sejam devidamente eliminados.

Uma segunda etapa de oxidação é iniciada. Para isso, a solução que estava 5 dias em agitação é transferida para um outro *béquer* maior e mantida ainda em agitação, entretanto o conjunto é colocado sob uma *hotplate* e um termômetro verifica a temperatura da solução. Após essa montagem, em um outro *béquer* foi colocado 664 ml de água deionizada e 36ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4). 125 ml da solução de água e H_2SO_4 foi adicionada a cada 10 minutos. A temperatura foi elevada até aproximadamente 80°C nos primeiros 30 minutos, nos outros 30 minutos a temperatura foi elevada até aproximadamente 98°C . Após toda a solução ter sido adicionada a solução é mantida a mesma temperatura (98°C) por 2 horas.

A solução é retirada da *hotplate*, mas mantida sobre agitação até que a temperatura diminua gradativamente até atingir 60°C . Um cuidado especial é tomado protegendo a base do *béquer* para que não haja um choque térmico. Quando a temperatura de 60°C foi atingida, 15 ml de peróxido de oxigênio (H_2O_2) foi lentamente adicionada. A solução foi agitada por mais duas horas e no fim dessa etapa a agitação mecânica foi cessada e a solução ficou descansando por aproximadamente 12 horas.

Na terceira e última etapa foi retirado o excesso de sobrenadante da solução, visto que a parte mais densa estava decantada. O que sobrou no béquer dessa separação passa por uma centrifugação a 15.000 rpm por 5 minutos. A pasta é separada do sobrenadante e acumulada em uma placa de petri. Após centrifugar todo o material, a pasta decantada é colocada em uma solução contendo 1940 ml de água deionizada, 60 ml de ácido sulfúrico (S_2O_4) e 33 ml de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A solução é agitada mecanicamente por 10 minutos, levada ao ultrassom de ponta a 150W por 15 minutos e na sequência centrifugada a 15.000 rpm por 5 minutos. Outras duas lavagens com água, S_2O_4 e H_2O_2 são realizadas mantendo os parâmetros descritos. Ao final da terceira lavagem, a pasta é colocada em uma solução contendo 1830 ml de água deionizada e 170 ml de ácido clorídrico (HCl) e agitada mecanicamente por 10 minutos e levada ao ultrassom de ponta a 150W por 5 minutos. A solução então passa por outro repouso de aproximadamente 12 horas.

Na última parte da síntese, porém ainda na etapa de purificação, a solução passa por uma drenagem do sobrenadante, já que a parte mais densa ficou decantada. O que sobrou no *béquer* passa pela centrifugação a 15.000 rpm por 5 minutos e a pasta é separada do sobrenadante e acumulada até que toda a solução seja centrifugada. Ao final, toda a pasta é lavada mais duas vezes em soluções de água e HCl mantendo os mesmos parâmetros de concentração, ultrassonicação e centrifugação. Ao final, a pasta é levada para um béquer com 2 litros de água deionizada, agitada mecanicamente e levada para a centrifugação até que haja a decantação do material. A pasta é retirada, acumulada e lavada sobre os mesmos parâmetros até que o pH esteja neutro. Isso geralmente demanda de 3 a 5 lavagens com água.

Por fim, o material é colocado em uma placa de petri e levado a um dessecador contendo sílica gel até que esteja completamente seco, o que pode levar em média 30 dias. Um resumo de todas as etapas pode ser visto na **Figura 11**, com destaque para a mudança de tonalidade da solução ao longo das etapas. O aspecto final do material, pronto para ser utilizado em diferentes finalidades é mostrado na **Figura 11 (j)**.

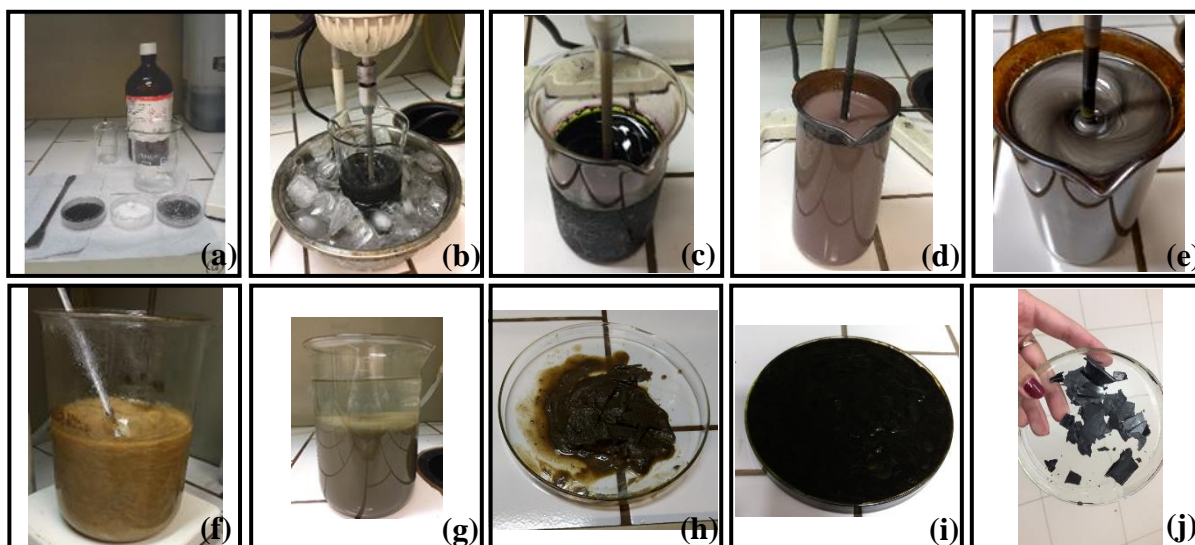


Figura 11: Síntese do Óxido de Grafeno. Em (a) separação dos materiais; (b) Agitação mecânica inicial em banho de gelo; (c) adição de KMnO_4 e retirada do banho de gelo; (d) primeiro dia da agitação mecânica; (e) quinto dia da agitação mecânica; (f) segunda etapa de oxidação com a elevação da temperatura a $98\text{ }^\circ\text{C}$; (g) primeiro descanso da síntese em solução de água, H_2SO_4 e H_2O_2 ; (h) início da etapa de purificação, onde a primeira centrifugação foi realizada e o material decantado foi separado do sobrenadante; (i) término da etapa de purificação e material pronto para ser desidratado e (j) GO seco, pronto para ser utilizado.

Fonte: Fotografado pelo autor (2017).

3.2 Síntese do Aerogel de Óxido de Grafeno

Após a síntese do óxido de grafeno, inicia-se o processo de síntese do Aerogel de Óxido de Grafeno. Para essa síntese, uma solução inicial com uma concentração de 5mg/ml de Óxido de Grafeno em água deionizada é inicialmente submetida a um processo de suspensão e homogeneização. Para isso a solução é submetida a um ultrassom de ponta a 150W por 30 minutos. A solução é centrifugada a uma velocidade de 10.000 rpm por 40 minutos. A solução é redispersa usando um vórtex e centrifugada novamente a uma velocidade de 10.000 rpm por 40 minutos.

Logo após é adicionado Ácido Ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) como agente redutor a uma razão $3:1\text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_6:\text{GO}$ (razão massa-massa). A solução é agitada a temperatura ambiente por 15 minutos. A solução é colocada em um cilindro de Teflon e esse é colocada em uma autoclave de metal. O conjunto é muito bem rosqueado para que se obtenha uma vedação adequada. O conjunto é levado para uma mufla a 90°C por 3 horas.

Após o término desta reação já é possível ver o Aerogel de Óxido de Grafeno formado em forma de cilindro dentro da autoclave. O material é transferido para um *béquer* onde é realizada a lavagem do material para retirada de eventuais resquícios de Ácido Ascórbico presentes no sobrenadante. Para isso, três ou mais lavagens com água deionizada são realizadas.



Figura 12: Síntese do Aerogel de Óxido de Grafeno. Em (a) folha de GO seco; (b) solução de 5mg/ml de GO em H₂O; (c) solubilização do C₆H₈O₆ na solução de GO; (d) exemplo de autoclave utilizada na reação; (e) mufla utilizada para aquecimento; (f) Aerogel de Óxido de Grafeno após o aquecimento; (g) Aerogel de Óxido de Grafeno após a lavagens com H₂O; (h) exemplo de freezer utilizado; (i) modelo de liofilizador responsável por sublimar a água e (j) aspecto final do Aerogel de Óxido de Grafeno.

Fonte: Fotografado pelo autor (2018).

O Aerogel é transferido para um freezer onde permanece por 48h a uma temperatura de -74°C. Em seguida ele é colocado em um liofilizador a -50°C a uma pressão de 0,014mbar por 24 horas. Esse equipamento será responsável por sublimar a água presente no material. Esse processo conhecido como *freeze-drying* garante que a estrutura do material seja preservada durante a retirada da água residual. Se um processo de aquecimento fosse realizado, fazendo com que a água passasse do estado líquido para o estado gasoso, ou do estado sólido para o líquido e do líquido para o gasoso isso poderia danificar a estrutura aerogel formada durante a reação. É importante enfatizar que para garantir que a água realmente sublima é necessário submeter o material ao congelamento de -74°C. Se o material for submetido a uma temperatura inferior a essa, é possível que o processo de liofilização não conserve a estrutura espumosa formada no material. Portanto essa etapa é também fundamental na síntese do Aerogel de Óxido

de Grafeno. Um resumo da síntese pode ser visto na **Figura 12**, dando destaque para o material em seu aspecto final na **Figura 12 (j)**.

3.3 Síntese e preparação do eletrólito e do separador

Como já foi falado anteriormente, o separador constitui um dos elementos importantes no dispositivo. E portanto, essa etapa experimental foi estudada e desenvolvida a fim de obter um separador que seja um filme fino, mas ao mesmo tempo um bom condutor iônico, altamente resistivo à correntes elétricas e inerte quimicamente ao sistema de forma que reações indesejadas sejam minimizadas. Para isso a escolha de se utilizar líquidos iônicos e o AlCl_3 foi um passo fundamental e de grande importância neste trabalho. Estes materiais foram usados no preparo do eletrólito e no preparo do separador.

O trabalho começa com um tratamento térmico em ambos os materiais a fim de se eliminar o máximo de humidade possível, já que a janela eletroquímica da água é relativamente pequena podendo levar a uma má performance do dispositivo. Por isso, os líquidos iônicos e o AlCl_3 são colocados em uma chapa aquecedora (*hotplate*) a aproximadamente 80°C por 24 horas dentro de uma *glovebox*, que é um sistema com um ambiente de humidade altamente controlado e que será detalhada nas próximas subseções.

Para a síntese do eletrólito um *béquer* e uma espátula são utilizados, onde os dois materiais são misturados a uma razão $\text{AlCl}_3/\text{LI} = 1.3$ (massa molar)²². Os materiais são misturados até obter um líquido viscoso de tom perolado e deixados aproximadamente 30 min na *hotplate* a 80°C antes de serem aplicados no dispositivo.

Paralelamente a síntese do separador é realizada. Para isso, uma solução com 60% de LI, 10% de AlCl_3 e 30% de PEO²⁹ é solubilizada em Ciclohexanona ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$). A porcentagem de cada material foi calculada em relação a massa.

Os três materiais são retirados da *glovebox* através de um *eppendorf* devidamente vedado com *parafilm* e colocados em um ultrassonicador por aproximadamente 2 horas em um banho térmico a 50°C . Após a solubilização, o material volta para a *glovebox* e é depositado com o auxílio de uma micropipeta sobre uma folha de alumínio de $10\mu\text{m}$ de espessura. O conjunto vai para a *hotplate* a uma temperatura de 80°C por aproximadamente 24 horas para a eliminação do solvente.

Destaca-se aqui que as temperaturas usadas para a eliminação da humidade e do solvente foram menores do que a temperatura de evaporação dessas substâncias. Isso foi adotado para que uma temperatura muito elevada não degradasse os materiais orgânicos. Em compensação

os tempos expostos na *hotplate* precisaram ser maiores. Após a secagem do filme separador sobre a folha de alumínio, é feito um recorte dessa folha no padrão a ser utilizado no dispositivo e a folha de alumínio é aderida com o auxílio de uma fita carbono em um substrato de vidro.

Todos os processos para a confecção do eletrólito e do separador podem ser representados na **Figura 13**, dando destaque para a **Figura 13 (j)** onde é possível ver o aspecto final do separador já pronto para ser usado no dispositivo.

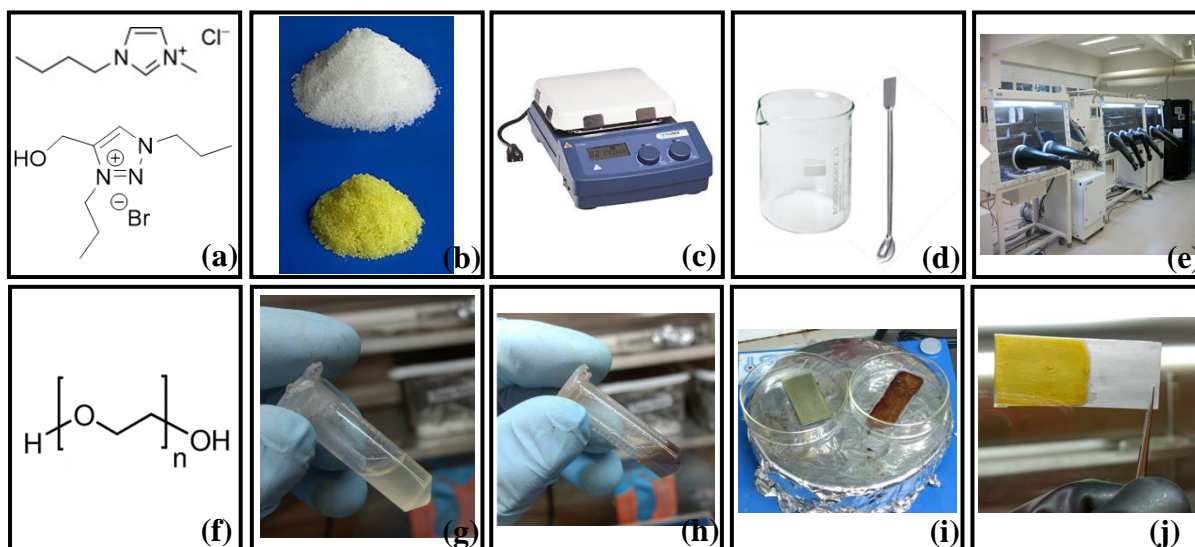


Figura 13: Síntese do eletrólito e do separador. Em (a) estruturas dos dois líquidos iônicos utilizados. [BMIM][Cl] (superior) e PHPTBR (inferior); (b) aspecto típico do AlCl_3 após secagem (superior) e antes da secagem inicial (inferior), sugerindo a retirada da humidade presente; (c) modelo de *hotplate* utilizada para secagem inicial; (d) exemplo de *béquer* e de espátula utilizada para a síntese; (e) *glove boxes* com ambiente controlado; (f) estrutura do PEO; (g) *ependorf* com a solução de [BMIM][Cl], AlCl_3 e PEO; (h) *ependorf* com a solução de PHBTBR, AlCl_3 e PEO; (i) separadores já depositados sobre a folha de alumínio sobre a *hotplate* e (j) aspecto final do separador sobre a folha de alumínio.

Fonte: Fotografado pelo autor (2018).

3.4 Preparação dos substratos

Para fins laboratoriais, uma base denominada substrato é usada para otimização dos processos de produção dos dispositivos. Isso se faz necessário para que os eletrodos tenham uma base para fixação e para que possam ser manuseados e transportados facilmente. O substrato adotado foi uma lâmina de vidro de 1mm de espessura que depois de cortada possui a dimensão de 1,25cm x 2,50cm.

Como a produção dos dispositivos dependem em todas as etapas de um controle muito rígido de limpeza, isso se faz também importante na preparação dos substratos. Para isso uma solução de Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) e Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) em uma proporção de 7:3 é preparada. Essa solução padrão denominada RCA ou comumente chamada “Solução Piranha” é utilizada principalmente para retirar matérias orgânicos presentes no substrato. Após cortados, os substratos são colocados nessa solução e são deixados por 30 minutos.^{30–33}

Após essa etapa os substratos são colocados em um béquer com água deionizada e levados a ultrassom a temperatura ambiente por 10 minutos. Isso é feito no mínimo três vezes ou o suficiente para que vestígios da solução RCA sejam eliminados.

Uma nova lavagem com água deionizada é realizada, porém, a uma temperatura de 80°C por 5 minutos. Os substratos na sequência são enxaguados com álcool isopropílico e guardados em um recipiente fechado com álcool isopropílico o qual podem ser armazenados até o momento de serem utilizados.

Antes de iniciar o processo de construção do dispositivo o substrato armazenado passa por um processo de secagem com um jato de nitrogênio e por fim uma última limpeza com Ozônio sob uma luz ultravioleta com o propósito de eliminar eventuais materiais orgânicos aderidos ao vidro que tenham resistido às etapas de limpeza anteriores.

3.5 Deposição dos contatos elétricos

O substrato devidamente limpo é transportado para dentro de um sistema de *Glovebox* a qual mantém um sistema inerte, à base de nitrogênio gasoso. O sistema controla a humidade do ar e oxigênio em algumas partes por milhão. Isso é necessário pois os materiais a serem utilizados podem se degradar em contato com a humidade e o oxigênio.

Na **Figura 14 (a)** é mostrado o sistema de *Glovebox* do Laboratório de Eletrônica Orgânica (LEO) da UFJF. O sistema é constituído de um ambiente fechado e controlado. As câmaras de acesso na lateral possibilitam a transferência de ferramentas de trabalho (pinças, espátulas, micropipetas, placas de petri etc.) assim como os materiais a serem utilizados, entre o meio externo e interno da *Glovebox*, de forma que o mínimo de contaminação do meio interno aconteça. É possível perceber que existem dois conjuntos de *Glove boxes*. A primeira à esquerda, possui um sistema de deposição de *spin-coating*. Já a segunda à direita possui dois sistemas de deposição que podem ser vistos na **Figura 14 (b)**: o *sputtering* e a evaporação térmica resistiva. Nesse trabalho foi utilizado a evaporação térmica resistiva e o *spin-coating* para construção dos dispositivos.



Figura 14: Parte do Laboratório de Eletrônica Orgânica. Em (a) *Glove boxes* dos sistemas de deposição e em (b) câmara de deposição com os sistemas de deposição por *Sputtering* e evaporação térmica resistiva.

Fonte: Fotografado pelo autor (2017).

A evaporação térmica resistiva consiste em uma fonte de corrente ou tensão ajustável aplicada a um cadinho contendo o material a ser depositado. Nesse caso o material a ser depositado é o alumínio, que servirá como contato elétrico entre os sistemas de medida e o eletrodo.

Pequenos Pellets de alumínio da marca Kurt L. Lesker (99,99% de pureza) conforme mostra a Figura 15 são colocados em um cadinho de grafite onde uma tensão é aplicada. Esse processo ocorre dentro de uma câmara contendo alto vácuo.

A técnica de deposição por evaporação térmica resistiva pode ser dividida em quatro etapas: (i) primeiramente, por efeito Joule o cadinho irá aquecer e conseqüentemente o material irá sublimar ou evaporar. Nesse caso o alto vácuo faz diminuir a pressão de vapor do material, fazendo com que a passagem para o estado gasoso aconteça em uma temperatura menor comparada com a temperatura de evaporação à pressão ambiente. (ii) Após a passagem do material para o estado gasoso, existe o movimento das partículas do cadinho até o substrato que se encontra acima da fonte. Nessa etapa, destaca-se também a importância do alto vácuo que facilita esse processo. (iii) O material ao entrar em contato com o substrato a uma temperatura inferior condensa e (iv) por fim, após um tempo haverá a formação de um filme fino.

Uma das maiores vantagens da técnica de evaporação térmica resistiva, é possibilidade de formar filmes bem uniformes com taxas bem determinadas, da ordem de Å/s. Na **Tabela 1** são mostrados os parâmetros utilizados para deposição de filmes de alumínio.

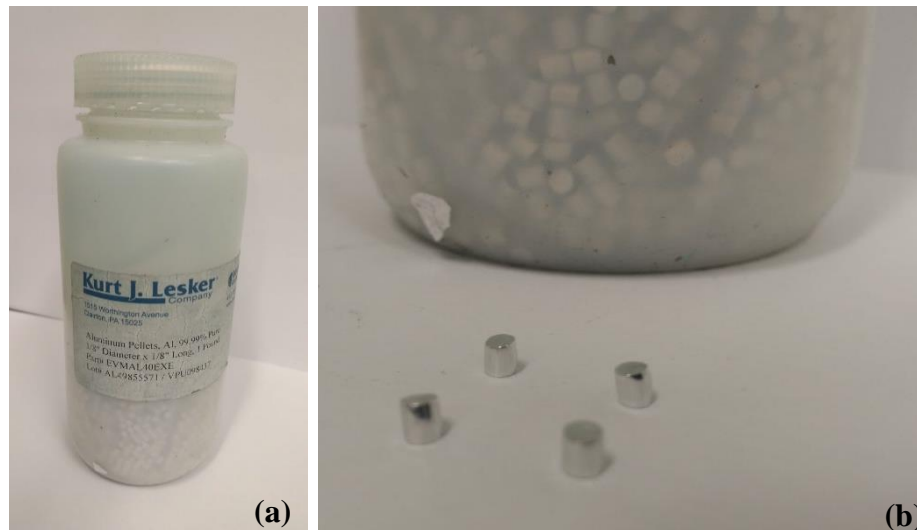


Figura 15: Pellets de alumínio utilizados na evaporação térmica resistiva. Em (a) informações técnicas do material. Em (b) dimensões do pallet (3,17mm de diâmetro x 3,17mm de altura).

Fonte: Fotografado pelo autor (2018).

Tabela 1: Parâmetros adotados na deposição dos contatos elétricos de alumínio.

Parâmetros de deposição do contato de alumínio	
Pressão base	$2,0 \times 10^{-6}$ mbar
Pressão de trabalho	$8,0 \times 10^{-6}$ mbar
Potência	86,0%
Taxa de deposição	1,0 Å/s
Espessura	120nm
Tempo de deposição	~ 40 min

Na **Figura 16** é possível ver que usando um sistema de máscaras metálicas ou adesivas, diferentes padrões podem ser feitos sob o substrato. Nesse trabalho foram depositados dois tipos de contatos elétricos. O primeiro padrão cobre totalmente o substrato, enquanto o segundo tem apenas uma faixa de 6 mm centralizada no substrato. Os dois padrões foram utilizados para que

em testes iniciais, o segundo padrão pudesse otimizar o consumo de materiais, por apresentar uma área de trabalho menor, como será mostrado nas próximas subseções.

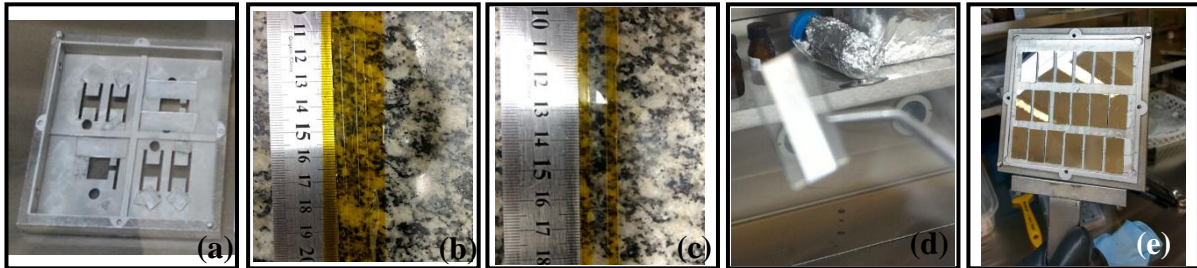


Figura 16: Máscaras de deposição. Em (a) máscara metálica; (b) fixação de uma fita tipo Kapton sobre todo o substrato; (c) é criado um padrão na fita; (d) o filme é depositado sobre todo o substrato, mas ao retirar a fita, um padrão pode ser observado no substrato e (e) deposição sobre todos os substratos, onde não existe um padrão específico.

Fonte: Fotografado pelo autor (2017).

3.6 Deposição dos eletrodos a base de carbono

Para a deposição dos eletrodos (cátodos) foi necessário utilizar um material que pudesse fazer a conexão entre o eletrodo de carbono e o contato elétrico. Para isso uma pasta feita com grafite em pó e óleo mineral foi feita em uma razão de aproximadamente 1:1 (massa-massa). A Pasta de Carbono, como foi denominada possui a vantagem de ser boa condutora de eletricidade, de fácil aplicação e que possibilita uma fácil adesão dos materiais a base de carbono.

Na **Figura 17 (a)** é possível ver o substrato com uma certa região recoberta com a pasta de carbono, e na **Figura 17 (b)** o grafite em flocos se mantém aderido na pasta de carbono, indicando que ela pode ser utilizada para construção dos dispositivos. Na seção de resultados, será discutido a própria pasta de carbono como eletrodo, assim como a mudança que existe na performance do dispositivo quando aderido outro tipo de material.

O recobrimento do substrato é de fácil execução. Com o auxílio de uma espátula uma certa região do substrato é recoberta. Essa área, é definida com o objetivo de otimizar a quantidade de material a ser utilizado. Logo após o material de interesse (por exemplo o Aerogel de Óxido de Grafeno) é também depositado sobre a pasta de carbono com o auxílio de uma espátula e submetida a uma pequena pressão para que o material sofra uma adesão. Por fim, o conjunto passa por um tratamento térmico em uma *hotplate* a aproximadamente 80 °C por 1 hora.

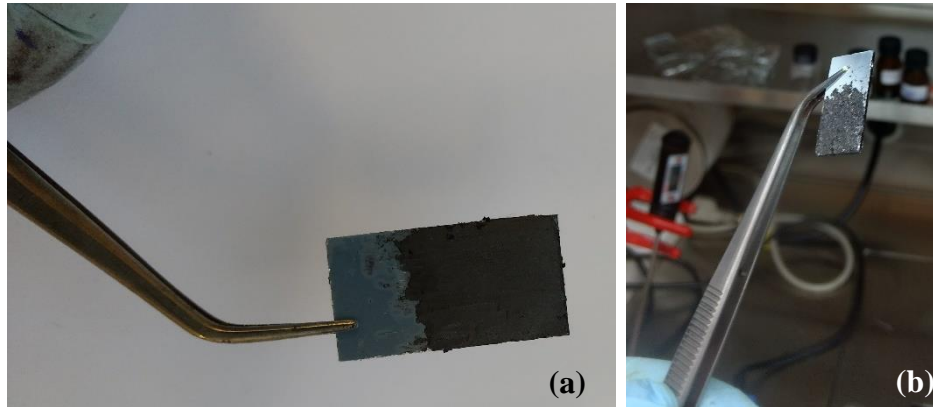


Figura 17: Aplicação da pasta de carbono. Em (a) substrato recoberto com a pasta de carbono e em (b) pasta de carbono recoberta de grafite em flocos, mostrando uma boa adesão do grafite na pasta de carbono.

Fonte: Fotografado pelo autor (2017).

3.7 Montagem do dispositivo

A última fase de construção está concentrada na montagem do dispositivo. Para isso, todas as subseções já descritas contribuíram para que o dispositivo tenha sido preparado inicialmente em duas partes distintas. A **Figura 18 (a)** ilustra o separador depositado sobre a folha de alumínio formando a Parte I: Vidro-substrato, alumínio(10 μ m)-ânodo e separador. Já na **Figura 18 (b)** ilustra a pasta de carbono/eletrodo de carbono sobre o filme fino de alumínio formando a Parte II: Vidro-substrato, alumínio(120nm)-contato elétrico e pasta de carbono(PC)/material de carbono-cátodo.

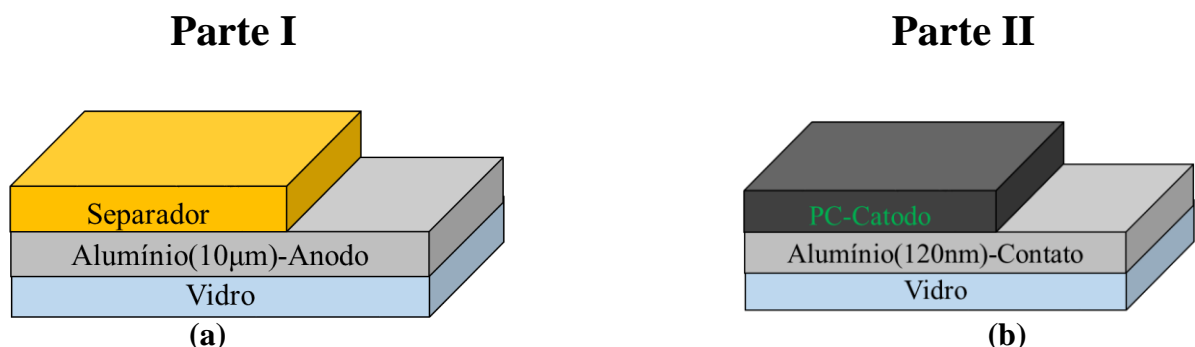


Figura 18: Dispositivo dividido em duas partes. Em (a) a deposição do separador construiu a Parte I e em (b) o eletrodo a base carbono sobre o filme fino de alumínio construiu a Parte II. Cores meramente ilustrativas.

Fonte: Figura produzida pelo próprio autor (2017).

Ambas as partes são conectadas com muito cuidado usando pinças e suportes. O conjunto todo fica ainda na *hotplate*, mas a mesma é desligada para que a temperatura do dispositivo diminua gradativamente até a temperatura ambiente, o que demora em média de 30 minutos a 1 hora. Um esquema da montagem do dispositivo montado é mostrado na **Figura 19** em duas perspectivas: na **Figura 19 (a)** em uma perspectiva lateral e na **Figura 19 (b)** em uma perspectiva frontal. Em ambas as imagens é dado em destaque a área ativa do dispositivo, chamada também de área de trabalho. Dependendo do tipo de contato elétrico, do separador e do cátodo essa área de trabalho pode variar.

Por fim, o dispositivo está pronto para ser caracterizado e para isso ele precisa ser retirado da *Glovebox*. Ele então recebe algumas camadas protetoras de *parafilm* laboratorial com o objetivo de evitar contaminação e degradação com o ar atmosférico. Uma pequena abertura no *parafilm* é feito para as conexões elétricas externas dos equipamentos de medida possam ter acesso aos contatos elétricos do dispositivo. Na **Figura 20** é possível ver o dispositivo já fora do sistema inerte em processo de caracterização. Dando destaque para **Figura 20 (e)**, onde o dispositivo está sendo analisado na sala de caracterizações Nano.

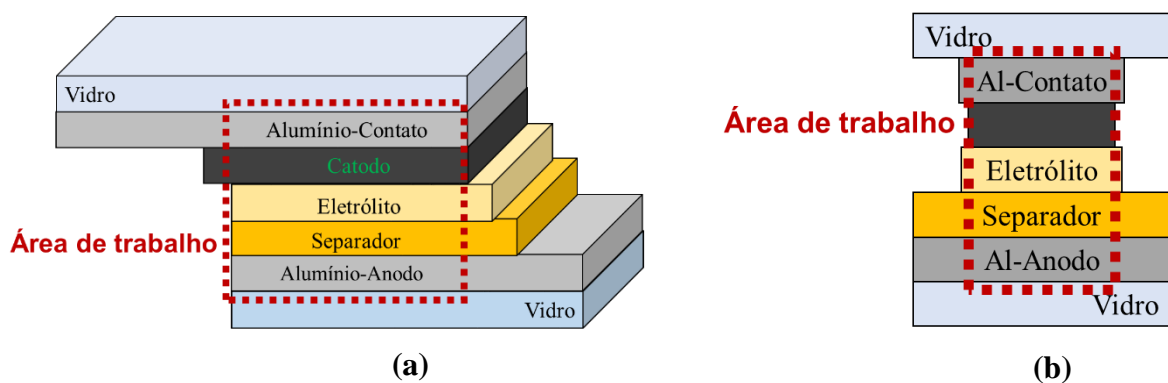


Figura 19: Ilustração do dispositivo montado. Em **(a)** visão lateral com destaque para a área de trabalho e em **(b)** visão frontal também com destaque para a área de trabalho do dispositivo.

Cores meramente ilustrativas.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017).

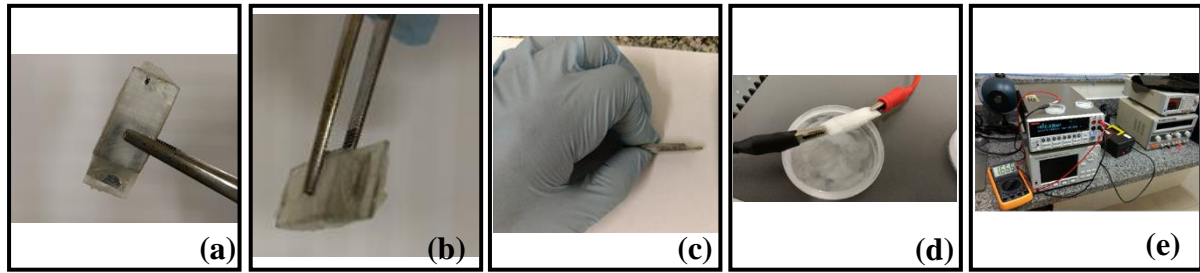


Figura 20: Dispositivo finalizado e já fora da *Glovebox*. Em (a) visão superior; (b) visão frontal; (c) visão lateral dando destaque para a espessura; (d) conexões elétricas externas para caracterizações e (e) parte da sala de caracterizações do NANO-UFJF.

Fonte: Fotografado pelo autor (2017).

4 CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

Nessa seção será apresentada as técnicas de caracterização dos dispositivos. Existe algumas caracterizações que são relacionadas ao dispositivo como um todo. Já outras técnicas serão usadas para a caracterização de um material específico e suas propriedades.

Todas as caracterizações foram realizadas nas dependências do Prédio de Materiais do Instituto de Ciências Exatas da UFFJ. O que mostra o grande potencial de pesquisa dos diferentes laboratórios trabalhando em cooperação.

4.1 A espectroscopia de impedância eletroquímica

Uma técnica amplamente utilizada em sistemas/dispositivos elétricos é a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) do inglês *Electrical Impedance Spectroscopic*. A técnica é largamente utilizada em análises estruturais e elétricas de filmes finos aplicados em eletrônica, estudos de corrosão³⁴ e eletrodeposição. Uma das maiores vantagens dessa técnica reside no fato de ser não destrutiva.³⁵

A técnica permite caracterizar as propriedades elétricas dos materiais e suas interfaces, sendo útil para investigar a mobilidade de cargas nas regiões interfaciais e no “bulk” do material, seja ele sólido ou líquido. Esses materiais podem ser condutores iônicos ou eletrônicos.³⁶

Vários trabalhos usam a técnica para estudar o comportamento eletrônico e iônico de baterias em estado sólido. Esta técnica permite compreender os fenômenos que ocorre nas interfaces dos materiais³⁷, e no “bulk” dos materiais³⁸ pela simplificação dos sistemas através de circuitos equivalentes³⁹.

A técnica propriamente dita consiste em aplicar um estímulo elétrico oscilatório, como por exemplo uma tensão alternada conhecida, e medir a resposta do sistema, que no exemplo seria a corrente resultante. Quando um sistema eletroquímico recebe um estímulo elétrico, existe uma série de processos que podem ocorrer e que originam uma resposta elétrica. Alguns exemplos desses processos são: (i) o transporte de elétrons através de condutores eletrônicos; (ii) a transferência de elétrons nas interfaces eletrodo/eletrólito, devido as reações de oxidação e redução e (iii) difusão de espécies químicas. Todos estes processos impõem um efeito resistivo ao estímulo aplicado. A essa resistência geral, como consequência de todos os processos existentes, se dá o nome de impedância.

Os parâmetros obtidos da EIS podem ser divididos em duas categorias ³⁶:

- a) Parâmetros relacionados somente ao próprio material, como por exemplo condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, taxas de recombinação
- b) Parâmetros relacionados a uma interface eletrodo-material, como por exemplo taxa de adsorção, capacitância da região de interface e coeficiente de difusão de espécies neutras no próprio eletrodo.

Nesse trabalho a medida de impedância é feita aplicando uma pequena tensão alternada ao dispositivo. Portanto um sinal senoidal será gerado e um sinal senoidal será medido com a mesma frequência, porém com uma diferença de fase. Uma representação desses sinais é mostrada na **Figura 21**.

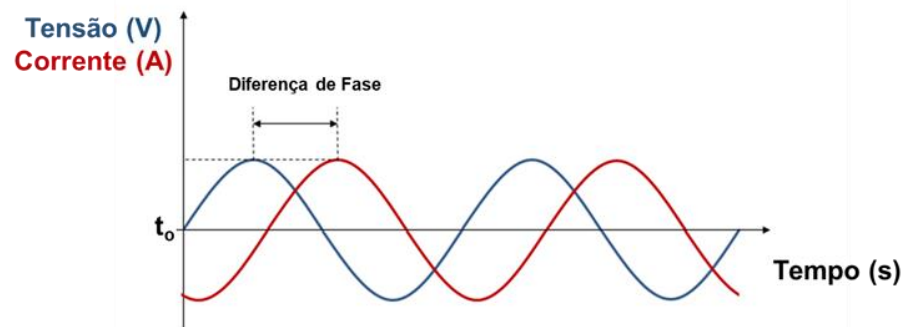


Figura 21: Representação de um sinal senoidal aplicado (tensão) e sua respectiva resposta (corrente). Destaque para a diferença de fase entre esses dois sinais.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017).

Um sinal aplicado (tensão), expresso em função do tempo pode ser escrito como:

$$E(t) = E_o \text{sen}(\omega t) \quad \text{Eq. (6)}$$

Onde $E(t)$ varia ao longo do tempo, E_o é a amplitude do sinal e ω é a frequência angular, que pode ser relacionada a frequência em Hertz dado por $\omega = 2\pi f$.

Um sinal de resposta (corrente), expresso também ao longo do tempo pode ser expresso como:

$$I(t) = I_o \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde $I(t)$ é a corrente que varia no tempo, I_o é a amplitude do sinal de resposta e φ é a diferença de fase entre o sinal aplicado e o sinal de resposta.

A impedância como é uma oposição a um determinado sinal elétrico pode ser relacionada com a Lei de Ohm:

$$U = Ri \quad \text{Eq. (8)}$$

Entretanto, no caso dessa oposição não ser puramente resistiva podemos utilizar a Lei de Ohm para definirmos a impedância:

$$Z = \frac{E}{i} \quad \text{Eq. (9)}$$

Como a técnica usa sinais alternados, ou seja, que variam com o tempo, temos que:

$$Z = \frac{E(t)}{i(t)}$$

Substituindo a Eq. (6) e a Eq. (7), temos:

$$Z = \frac{E_o \text{sen}(\omega t)}{I_o \text{sen}(\omega t + \varphi)} = Z_o \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \varphi)} \quad \text{Eq. (10)}$$

Usando as relações de Euler, é possível reescrever a Eq. (10) como:

$$Z = Z_o(\cos\varphi + j\text{sen}(\varphi)) \quad \text{Eq. (11)}$$

Onde o número imaginário $j = \sqrt{-1}$.

A partir da Eq. (11), pode-se observar que a impedância pode ser expressa em uma componente real e uma imaginária. Além disso, para um conjunto de frequências, temos:

$$Z(\omega) = Z_{real} + jZ_{imaginário} \quad \text{Eq. (12)}$$

Um gráfico da parte imaginária negativa da impedância no eixo y e em função da parte real positiva da impedância no eixo x é denominado como gráfico de Nyquist. A parte real, também denominada de Z' ou de ZI representa os efeitos resistivos e a parte imaginária denominada como Z'' ou $Z2$ representa os efeitos capacitivos do sistema. A **Figura 22** representa a impedância Z para uma única frequência, neste caso temos a impedância representada por um fasor. Já a **Figura 23** é um exemplo de um gráfico de Nyquist, ou seja, a impedância Z para um conjunto de frequências, onde cada ponto no gráfico de Nyquist

representa a impedância para um certo valor de frequência. Os pontos mais à esquerda representam valores de frequência maiores. Nesse exemplo, é feito um estudo da condutividade iônica de um separador a base de PEO e LiTFSI, em diferentes concentrações, para ser aplicado em uma bateria de íons de Li.³⁸

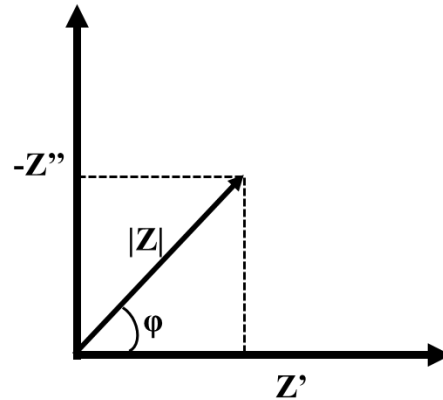


Figura 22: Diagrama de fasores para a impedância em uma determinada frequência.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2018).

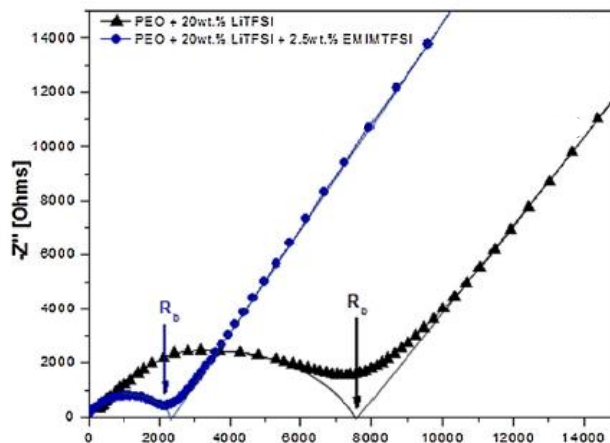


Figura 23: Gráfico de Nyquist para um separador de uma bateria de íons de lítio a base de PEO e LiTFSI (sal de lítio) em duas diferentes concentrações.

Fonte: (BALO et al., 2017).

O gráfico de Nyquist pode ser entendido como uma “impressão digital” do sistema, mostrando o comportamento específico dos materiais e de suas interfaces. Uma maneira de analisar a EIS é a representação por circuitos elétricos equivalentes. Esses circuitos equivalentes contêm elementos elétricos como por exemplo resistores, capacitores e indutores.

Entretanto, uma das tarefas mais complicadas nessa análise é a escolha adequada desses elementos e de suas combinações a fim de que o circuito equivalente faça sentido físico e químico com os processos eletroquímicos envolvidos tanto no “bulk” dos materiais como na interface entre eles de forma que esse circuito equivalente gere resultados o mais próximo possível dos resultados experimentais.

Para circuitos simples combinando componentes capacitivos e resistivos, os gráficos de Nyquist usualmente geram um ou mais semicírculos no plano complexo. Inclusive o exemplo da **Figura 23**, mostra esse padrão. O tamanho do semicírculo, o seu deslocamento a direita e a reta após esse semicírculo dizem muito sobre o comportamento eletroquímico do sistema, não é casual que a mudança na concentração de dois materiais alterou significativamente o padrão do gráfico.

Para alguns circuitos equivalentes simples, a **Figura 24** mostra diferentes resultados para o gráfico de Nyquist.^{40,41}

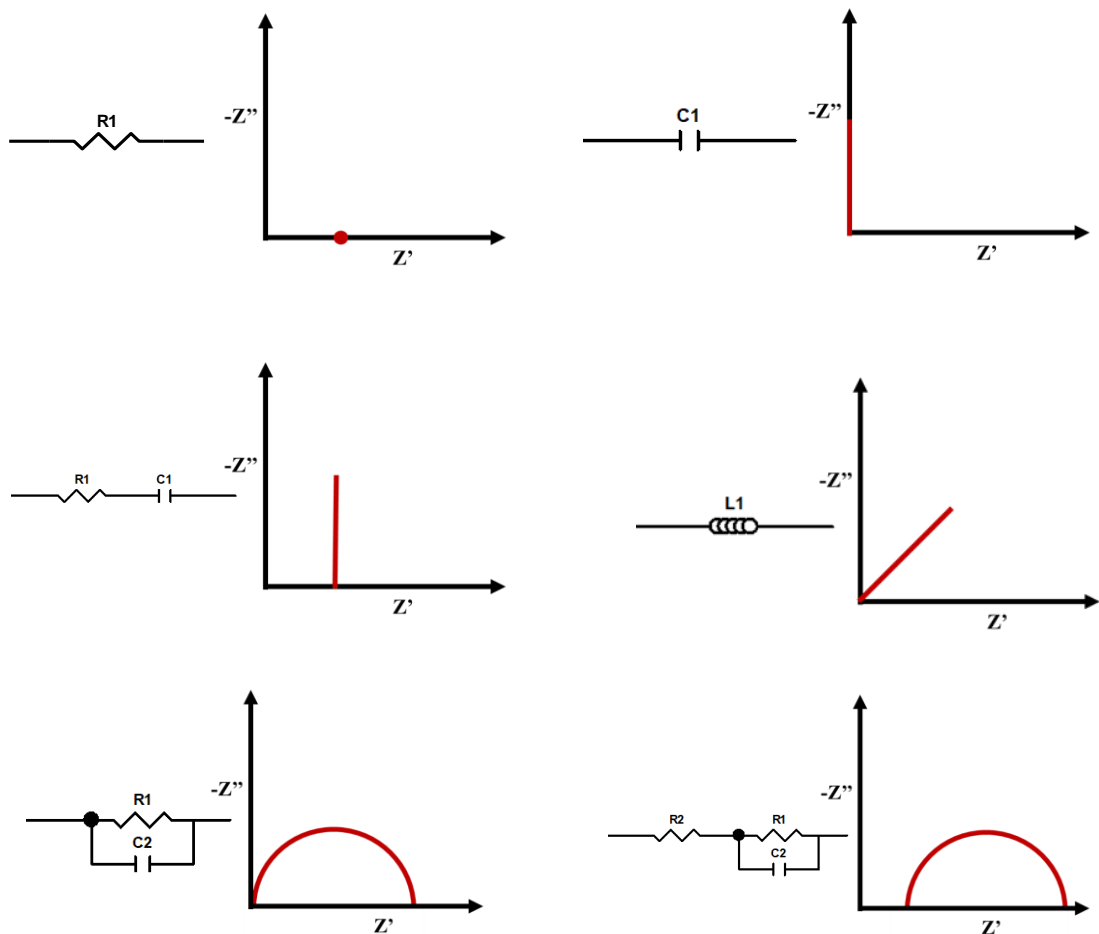


Figura 24: Alguns circuitos equivalentes simples e seus respectivos gráficos de Nyquist.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2018).

Quando uma tensão alternada é aplicada, podem haver mudanças nas concentrações dos íons na interface eletrodo/eletrólito. Conseqüentemente, diferentes tipos de processos podem ocorrer nos eletrodos. Um tipo de reação envolve a transferência de cargas elétricas na interface dos dois materiais. Considerando que a transferência de cargas seja de elétrons, haverá redução ou oxidação no eletrodo. Essas reações obedecem a lei de Farady, onde a quantidade de reação química provocada pelo fluxo de corrente é proporcional à quantidade de eletricidade passada.⁴² Logo, esse processo é denominado faradaico. Entretanto, processos como adsorção podem acontecer entre a interface dos dois materiais. Isso pode mudar o potencial aplicado ou a composição da solução. Esses processos são chamados de não faradaicos, pois apesar de não haver a troca de cargas elétricas na interface, correntes externas podem fluir. Tanto os processos faradaicos quanto os não faradaicos ocorrem quando ocorrem reações nos eletrodos. Embora os processos faradaicos sejam as vezes mais interessantes de se ocorrerem em um eletrodo, os processos não faradaicos, podem trazer muitas informações sobre o sistema eletroquímico.⁴³ Além disso, para altas frequências é de se esperar que os processos faradaicos sejam predominantes e para baixas frequências, os processos não faradaicos assumem um papel importante, como o processo de difusão de íons, por exemplo.

Quando tem-se uma reação quase-reversível, onde o processo de difusão é um limitador na cinética das reações de oxidação e redução, é frequentemente utilizado o circuito equivalente de Randles^{44, 45}, ilustrado na **Figura 25**

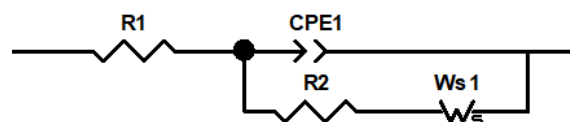


Figura 25: Representação do circuito de Randles.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2018).

Onde o elemento CPE é a capacitância da dupla camada elétrica formada entre a interface eletrodo/eletrólito e o elemento Ws é conhecido como “elemento de impedância de Warbur”. A difusão representada por esse elemento é expressada no gráfico de Nyquist por uma reta com inclinação de 45° no plano complexo.

Em alguns casos, o circuito equivalente envolve esses três elementos, mas dispostos de maneira diferente. Nesses casos, se diz ter um circuito equivalente de Randles modificado.

Um esboço de um gráfico de Nyquist referente ao circuito de Randles da **Figura 25** é mostrado na **Figura 26**. No gráfico é possível observar que uma resistência R_1 , na região de altas frequências que está associada a resistência elétrica de todo o conjunto, já a resistência R_2 está relacionada a transferência de cargas na interface eletrolítica. De uma forma geral o gráfico de Nyquist pode ser dividido em quatro regiões como mostra a **Figura 27**.⁴⁶

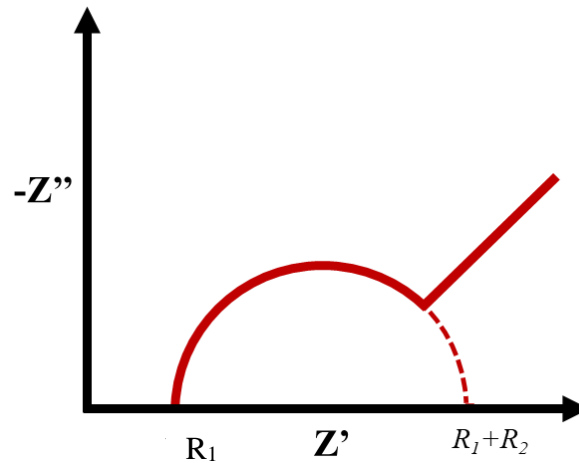


Figura 26: Representação de um gráfico de Nyquist para uma bateria que depende de um processo de difusão.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2018).

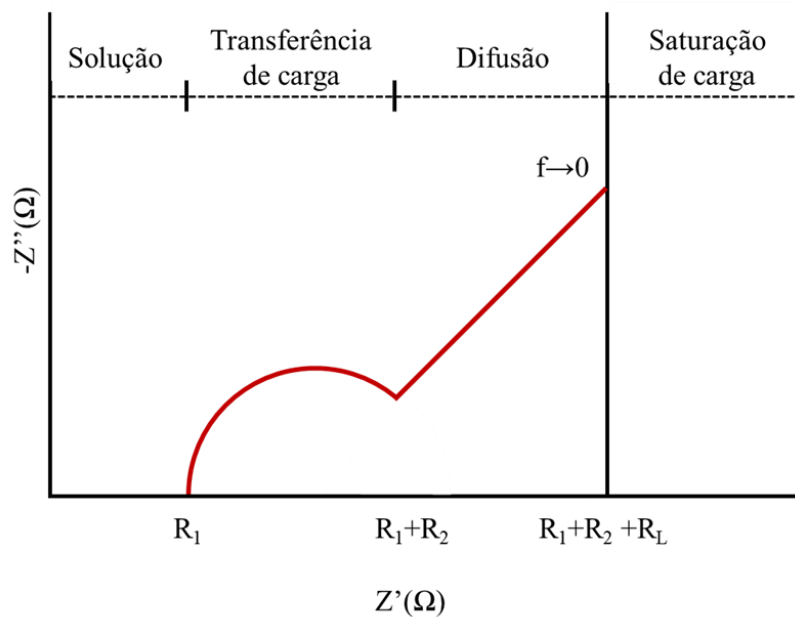


Figura 27: Resposta ideal de um circuito do tipo Randles no plano complexo.

Referência: Figura elaborada pelo próprio autor (2018).

Na região de altas frequências (na ordem de 10^3Hz), denominado como “solução”, o comportamento resistivo do conjunto é predominante, representando a resistência R_1 no circuito equivalente. Já na região de médias frequências ($10^2\text{-}10^0\text{Hz}$), denominado como “transferência de carga” o efeito capacitivo de dupla camada passa a ser expressivo, onde R_2 no circuito equivalente representa a resistência de transferências de cargas nas interfaces eletrolíticas. A região de baixas frequências ($10^{-1}\text{-}10^{-3}$), denominada de “difusão” é representada pelo elemento de Warburg (W_s) no circuito equivalente e como sugere, representa o processo de difusão de espécies químicas pelo eletrólito. Por fim, existe uma região para baixíssimas frequências onde existe uma “saturação de carga”, onde R_L representa uma resistência limite determinada pela intersecção com o eixo real.

Os elementos do Circuito de Randles podem ser modelados através de parâmetros do sistema ou através de uma modelagem computacional de dados experimentais. No primeiro caso, o elemento de Warburg é definido como:^{47,48}

$$W_o = \frac{R \coth[(jT\omega)^P]}{(jT\omega)^P} \quad \text{Eq. (13)}$$

O elemento de Warburg neste caso é chamado de elemento de Warburg de circuito aberto (*Open circuit* - W_o) que representa uma camada de difusão com comprimento finito. Isso ocorre devido a um limite imposto pela camada de difusão, impondo uma concentração fixa para as espécies eletroquímicas que estão se difundindo.^{47,49}

Na Eq. (13), R está relacionado com a resistência atribuída a difusão das espécies eletroquímicas, P é o expoente que define a inclinação das curvas e T é a razão entre o comprimento da camada em que ocorre a difusão (L) e o coeficiente das espécies envolvidas no processo (D). Logo $T=L^2/D$.

Já a capacitância da dupla camada elétrica, pode ser dada como:

$$\text{CPE} = \frac{1}{T (j\omega)^P} \quad \text{Eq. (14)}$$

Uma outra forma de determinar dos parâmetros do circuito equivalente e consequentemente dos termos da Eq. (13) e da Eq. (14) é realizando uma análise usando o software Zview. O software permite fazer um ajuste dos dados experimentais e a partir de um

circuito equivalente sugerido pelo usuário, o software determina os parâmetros e o erro relacionado com os dados experimentais e o ajuste gerado.

As medidas de impedância foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato da Ivium Technologies modelo CompactStat usando uma configuração de dois eletrodos. Foi utilizado um range de 10KHz a 10mHz, usando 10 frequências por década e uma amplitude de 10mV. A **Figura 28** mostra o equipamento utilizado nesse trabalho.



Figura 28: Equipamento utilizado para o estudo da EIS. Destaque para a gaiola de Faraday com o objetivo de isolar eletricamente do ambiente o sistema a ser medido

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2018).

4.2 Curvas de carga e descarga

Dentre as diferentes técnicas de carga e descarga, nesse trabalho foi adotado o método de carga e descarga a corrente constante⁵⁰. Eventualmente alguns testes a tensão constante e de corrente de curto circuito foram realizados para fins de comparação e investigação.

Para realizar as medidas foi utilizado uma fonte programável modelo Keithley 2400 SourceMeter SMU Instruments. A **Figura 27** mostra uma imagem do equipamento.

Destaca-se que o processo de carga e descarga é instantâneo, ou seja, após o dispositivo ter sido considerado carregado o processo de descarga acontece na sequência. E o mesmo acontece no processo de carga, onde após a descarga o carregamento começa instantaneamente.

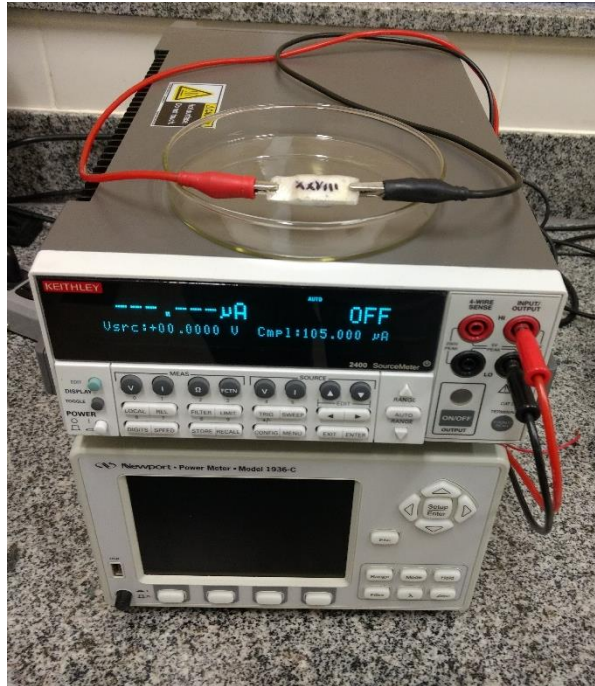


Figura 29: Keithley 2400, usada na carga e descarga dos dispositivos.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2018).

Para a aquisição de dados, foi desenvolvido um software totalmente pensado para caracterização das baterias desenvolvidas neste trabalho. Este software foi feito usando o LabVIEW® da National Instruments. O software foi pensado de forma que houvesse uma automatização da caracterização, de forma que o programa pudesse identificar o estado de carga do dispositivo (carregado ou descarregado) e realizar os ciclos determinados pelo usuário.

Um outro destaque desse software é a segurança na aquisição dos dados, ou seja, um sistema de salvamento de dados na memória do computador garante que de ponto em ponto, a medida é salva. Isso é fundamental quando se trata de medidas de longas durações, como é o caso de ciclos de carga e descarga da bateria. Na **Figura 30** é mostrada a interface do software.

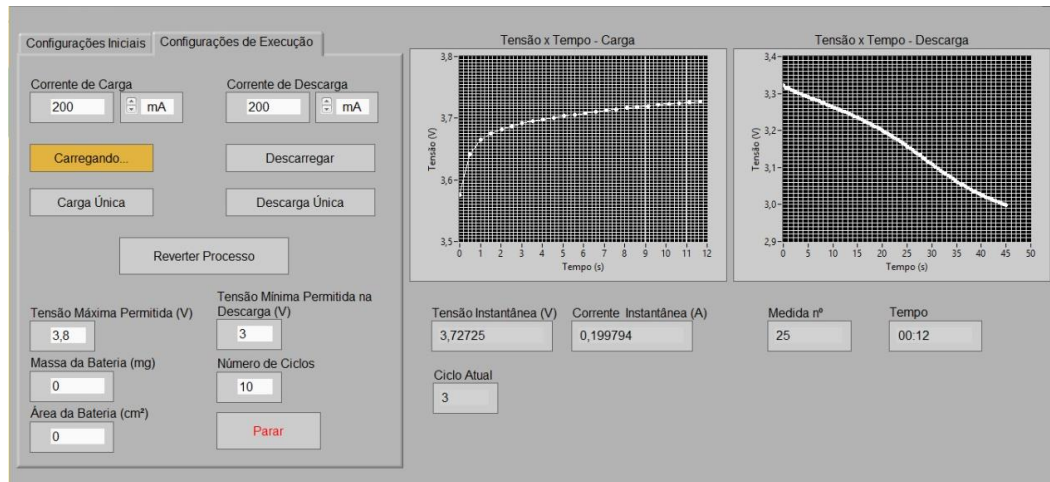


Figura 30: Interface do software de caracterização desenvolvido para esse trabalho.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017).

Antes de ser realizado qualquer medida, é feito uma calibração do sistema composto pelo equipamento de medida e pelo software. Para isso uma bateria comercial LG Bl 44jh é utilizada. Um gráfico característico dessa bateria é mostrado na **Figura 31**.

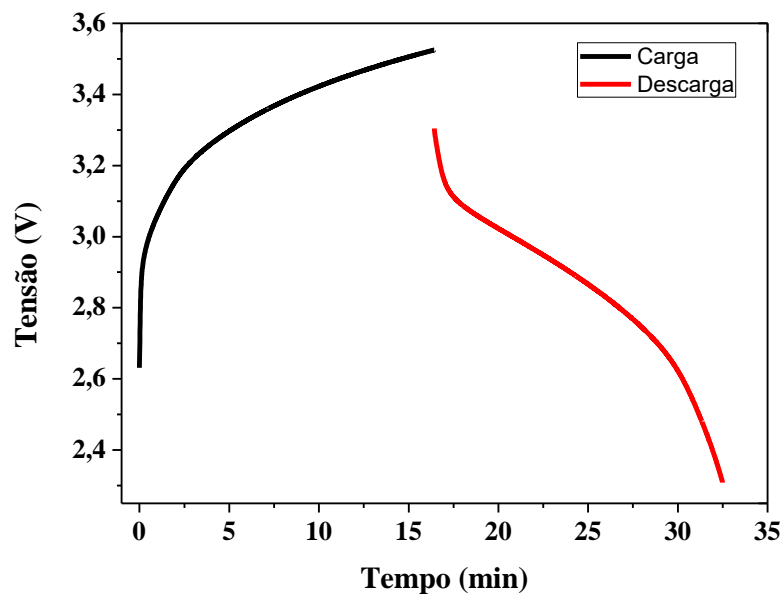


Figura 31: Curva de carga e descarga de uma bateria comercial medida pelo software desenvolvido. Correntes de carga e descarga, ambas de 0,5A.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2018).

Inclusive, é possível perceber uma certa tendência e semelhança da **Figura 31** com a curva de uma bateria ideal, representada na **Figura 7**.

A partir das curvas de carga e descarga é possível obter os seguintes parâmetros:

- a) Número de ciclos - Número de ciclos de cargas e descargas que o dispositivo suporta.
- b) Capacidade do dispositivo – A capacidade do dispositivo é dada pela Eq. (15). A capacidade pode ser entendida como a quantidade de corrente que o dispositivo consegue fornecer ao longo de um certo tempo.

$$C = \int_0^t i dt \quad \text{Eq. (15)}$$

A unidade de medida é o Ah. Pode ser medido em submúltiplos: mAh, μ Ah e nAh.

- c) Capacidade Normalizada - A capacidade normalizada em relação a massa do cátodo, dado pela equação Eq. (16). Esse parâmetro é análogo ao do item (b), com a diferença que essa capacidade é normalizada em relação a massa do cátodo.

$$C = \int_0^t \frac{i dt}{m_c} \quad \text{Eq. (16)}$$

A unidade de medida é o Ah/g ou seus submúltiplos: mAh/g, μ Ah/g e nAh/g.

- d) Resistência interna - É possível analisar qualitativamente a resistência interna do dispositivo. Para isso é necessário observar o “drop” entre a tensão final de carga e tensão inicial de descarga. “Gaps” muito elevados, sugerem uma resistência interna muito elevada.
- e) Corrente de curto circuito - Corrente máxima suportada pelo dispositivo.

Para as medidas de carga e descarga a corrente constante, um diagrama de blocos, representando o dispositivo a ser medido e a fonte de corrente (Keithley) pode ser visto pelo esquema da **Figura 32**.

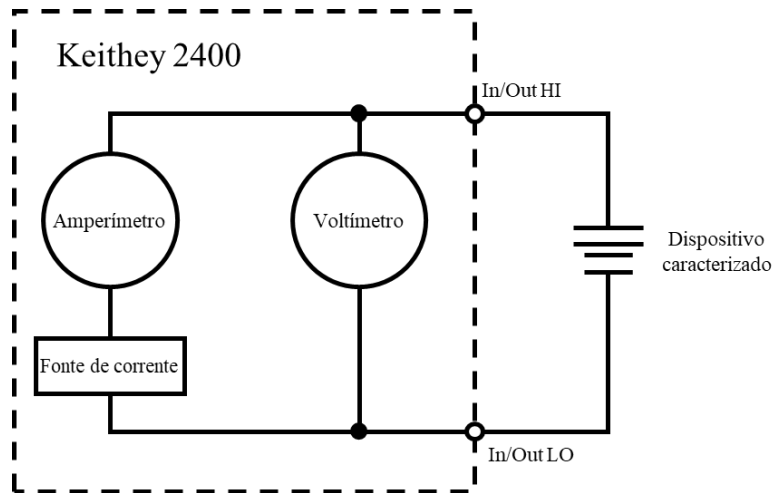


Figura 32: Representação do circuito de medida: fonte mais dispositivo a ser medido.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2018).

4.3 Voltametria Cíclica

Para analisar o potencial de oxidação e o potencial de redução dos eletrólitos, foi utilizada a voltametria cíclica com três eletrodos. Para isso, o mesmo equipamento da espectroscopia de impedância (Ivium Technologies modelo CompactStat-**Figura 28**), foi utilizado na voltametria cíclica.

A técnica consiste em aplicar uma tensão com uma taxa linear cíclica e medir a corrente elétrica resultante em função do potencial aplicado. O potencial (E) pode ser variado catodicamente (positivamente) ou anodicamente (negativamente), sendo expressado pela Eq. (19):

$$E = E_{Inicial} \pm vt \quad \text{Eq. (17)}$$

Onde v é a taxa e E é o potencial no tempo t . Uma representação desse sinal é mostrado na **Figura 33**.

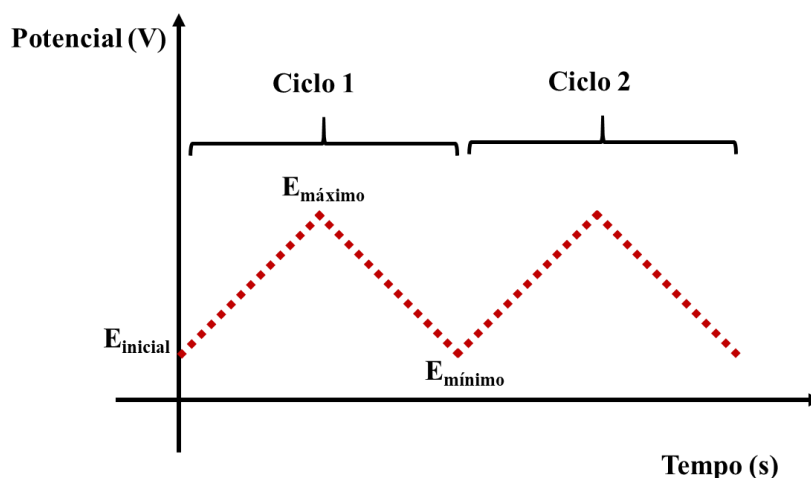


Figura 33: Representação de um típico sinal de potencial aplicado à voltametria cíclica.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2018).

Fonte: ²⁷.

Na representação, os valores de E_{inicial} e $E_{\text{mínimo}}$ foram iguais, assim como E_{inicial} , $E_{\text{máximo}}$ e $E_{\text{mínimo}}$ foram todos positivos apenas para ilustrar a situação.

Considerando uma reação química que envolva a transferência de elétrons, essa reação pode ser expressada pela Eq. (18).⁵¹



supondo que inicialmente apenas a espécie O esteja presente na solução, poderá haver o transporte em massa (difusão) da espécie eletroativa R e a transferência eletrônica de um certo número de elétrons ne^{-} . Quando isso acontecer, haverá uma reação de oxidação e/ou redução e uma corrente elétrica é lida pelo sistema.

Quando a velocidade do processo de transferência eletrônica (v_e) é maior do que a velocidade do processo de transporte de massa para a vizinhança do eletrodo (v_m), se diz que o processo é reversível. Quando o contrário acontece ($v_e < v_m$), se diz que o processo é irreversível e quando a velocidade global depende da velocidade dos processos, se diz que o processo é quase-reversível.⁵²

Quando nenhuma corrente elétrica é lida pelo sistema é considerado que nenhuma reação de oxi-redução está acontecendo para aquele valor de potencial.

Para a realização das medidas foi adotada o sistema com três eletrodos. O eletrodo de trabalho foi de carbono vítreo, com uma camada de material a ser analisado depositado diretamente sobre este eletrodo. Nessa configuração, esse eletrodo é denominado eletrodo

quimicamente modificado.³² O eletrodo de referência foi um eletrodo de prata e cloreto de prata e o contra eletrodo foi um eletrodo de platina. O conjunto de eletrodos ficou imerso em uma solução de cloreto de potássio (KCl) em uma concentração de 0,1 Mol/l em água. O intervalo máximo de potencial aplicado foi de -1,5 V a 1,5V a uma velocidade de varrimento de 20mV/s.

4.4 Caracterização morfológica dos eletrodos

Para a caracterização morfológica dos eletrodos foi realizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) usando um microscópio FEI modelo Quanta 250. Para obter as imagens foram realizadas acelerações com 30KV.

A técnica consiste em irradiar a amostra com um feixe de elétrons oriundos de um filamento e que foram acelerados rumo a amostra devido a uma alta diferença de potencial.

Quando o feixe de elétrons atinge a superfície da amostra existe uma interação com o material e, portanto, são emitidos elétrons e radiações. A partir disso, existe um detector que capta essas emissões e por um processamento de dados a imagem é construída.

4.5 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) permite quantificar e analisar a estrutura cristalina de um material. Isso é possível porque os átomos se organizam em planos cristalinos separados entre si por uma distância da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda dos raios X⁵³.

O DRX é baseado na Lei de Bragg, dado pela equação Eq. (19) a seguir:

$$n\gamma = 2d\text{seno}\theta \quad \text{Eq. (19)}$$

Onde n é um número inteiro, γ é o comprimento de onda dos raios X incidentes, d é a distância entre os planos e θ é o ângulo de difração.

A técnica foi empregada no estudo do eletrodo à base de carbono que foi sintetizada nesse trabalho.

O difratograma de raios X do material em pó, foi obtido com um difratômetro de raios-x Bruker D8 Advance, usando radiação Cu-K α (1.5406 Å), operando a 40 keV. A corrente do cátodo foi ajustada em 20 mA e os padrões foram adquiridos de 5° a 40°, com uma resolução de 0.02°.

4.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica baseada no espalhamento da luz. Quando a radiação monocromática atinge um material essa luz interage com as moléculas presentes. Três interações de interesse são descritos a seguir ²⁷.

- Espalhamento Rayleigh. Acontece quando a maior parte da luz é espalhada elasticamente. Nesse caso a molécula é excitada e relaxa quase que instantaneamente, emitindo um fóton com a mesma energia que o fóton incidente.
- Espalhamento inelástico Stokes. Quando a molécula está em seu estado fundamental e um fóton incidente interage com a nuvem eletrônica do material ele polariza a nuvem eletrônica, ou seja, alterando seu formato, tamanho e orientação. O fóton incidente excita um elétron para um estado de maior energia, que pode decair por um fônon. Existe a emissão de um fóton com menor energia que o fóton incidente.
- Espalhamento inelástico anti-Stokes. Nesse caso, se a molécula já estiver em um estado excitado, pode haver o relaxamento do estado excitado para um estado de menor energia, emitindo um fóton com maior energia que o fóton incidente.

Uma representação desses três processos é mostrada na **Figura 34**.

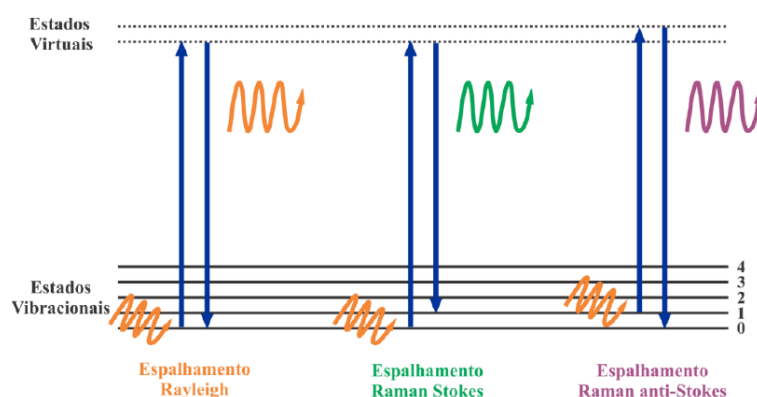


Figura 34: Representação dos decaimentos e emissões envolvidas na espectroscopia Raman.

Fonte: (LIMA, A. H., 2017)

A diferença no comprimento de onda incidente para o comprimento de onda emitido é conhecida como deslocamento Raman. Como os modos vibracionais são específicos de cada molécula, os deslocamentos Raman permitem obter informações sobre a estrutura do material.

Nesse trabalho foi utilizado o Raman dispersivo Senterra da Bruker com a radiação excitante de 633nm de um laser He-Ne para o estudo das amostras de aerogel de óxido de grafeno.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nessa seção serão apresentados os resultados desse trabalho, passando pelos resultados da síntese do aerogel de GO até as caracterizações dos dispositivos.

5.1 Morfologia dos eletrodos - MEV

Com o intuito de verificar o resultado da síntese do Aerogel de óxido de grafeno, foi realizado a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para fins comparativos, foram realizadas imagens também do óxido de grafeno, por ser o material precursor do Aerogel de óxido de grafeno e do grafite por ser o material precursor do GO. Ou seja, a cada síntese, espera-se que as propriedades do material sintetizado sejam diferentes do material precursor. Nesse caso, espera-se que a cada passo, o material esteja mais esfoliado e mais poroso que o anterior. Essas duas características são cruciais para a performance do dispositivo.

A seguir são apresentadas imagens de MEV desses três materiais em diferentes magnificações (de 200 a 25000 vezes).

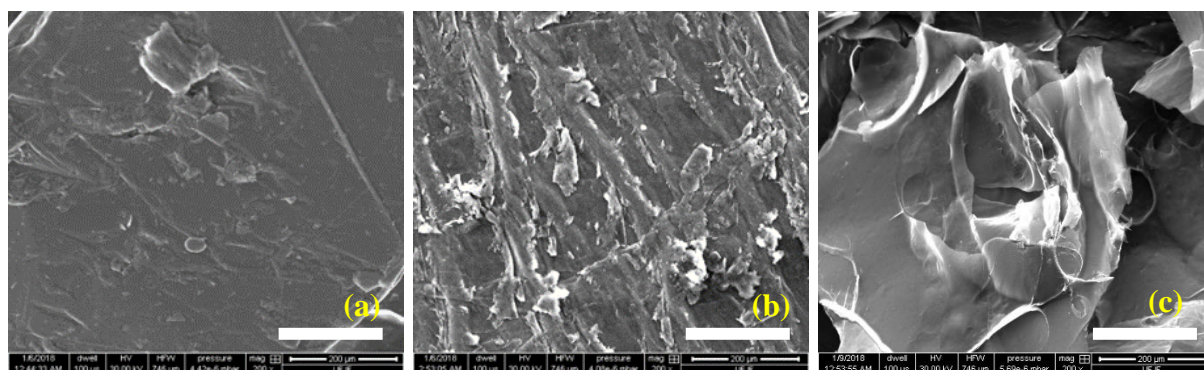


Figura 35: Imagens de MEV com ampliação de 200 vezes. (a) grafite; (b) GO em flocos e (c) Aerogel de Óxido de Grafeno. A barra em cada imagem representa uma distância de 200 μ m.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017).

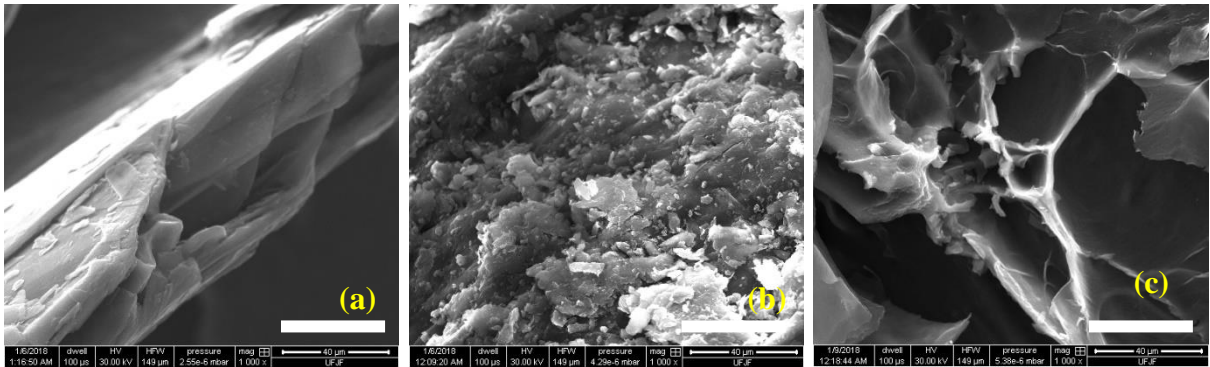


Figura 36: Imagens de MEV com ampliação de 1.000 vezes. (a) grafite; (b) GO em pó e (c) Aerogel de Óxido de Grafeno. A barra em cada imagem representa uma distância de 40µm.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017).

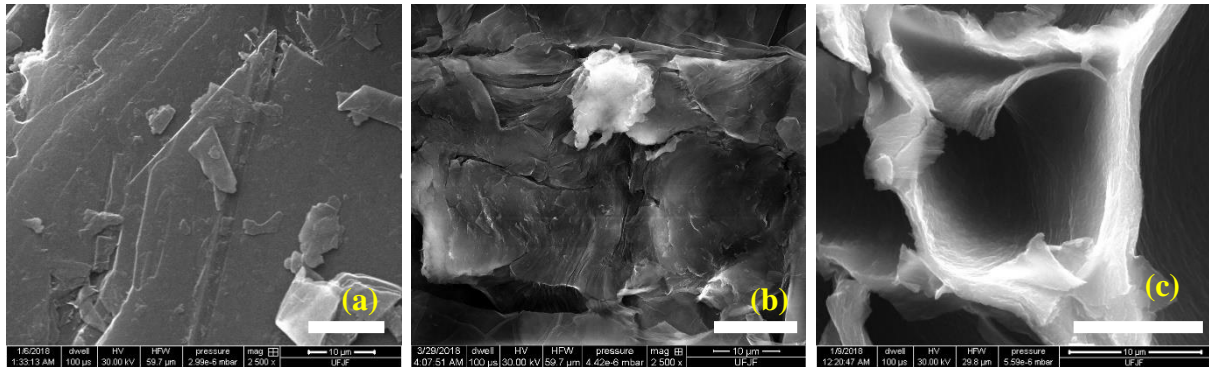


Figura 37: Imagens de MEV com ampliação de 2.500 vezes. (a) grafite; (b) GO em flocos e (c) Aerogel de Óxido de Grafeno. A barra em cada imagem representa uma distância de 10µm.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017).

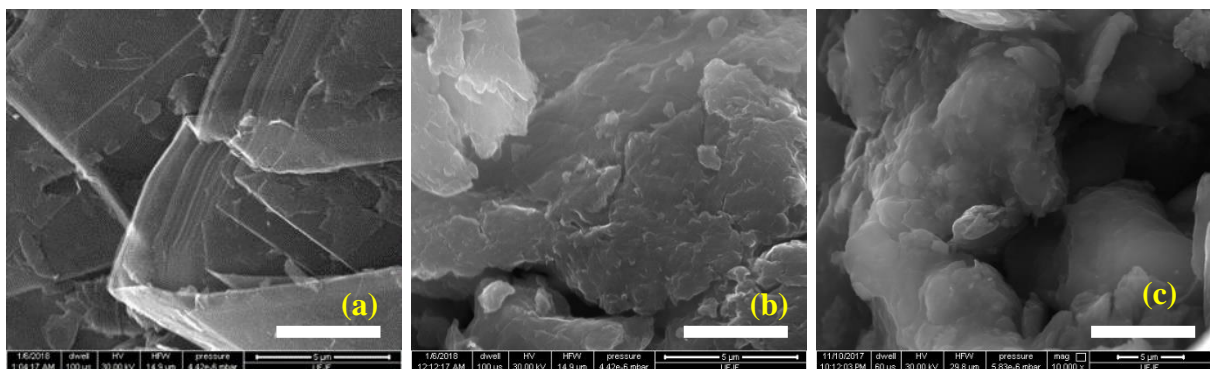


Figura 38: Imagens de MEV com ampliação de 10.000 vezes. (a) grafite; (b) GO em pó e (c) Aerogel de Óxido de Grafeno. A barra em cada imagem representa uma distância de 5µm.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017).

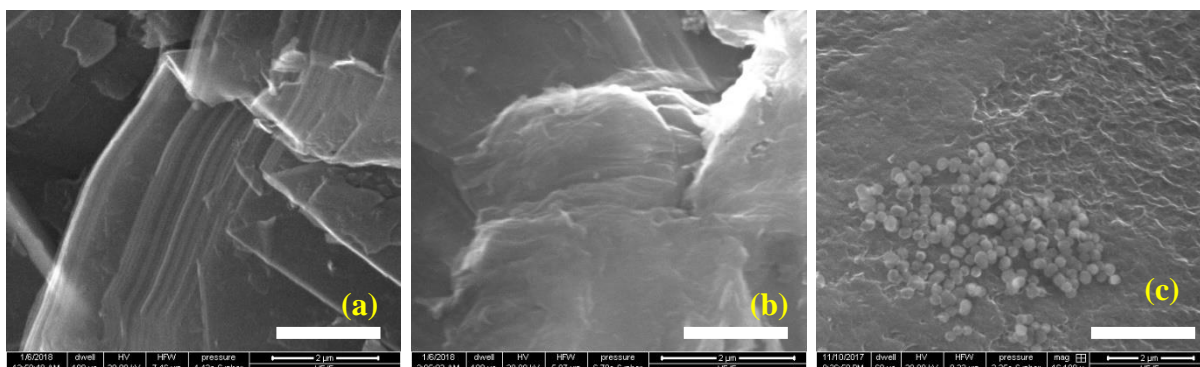


Figura 39: Imagens de MEV com ampliação de 25.000 vezes. (a) grafite; (b) GO em pó e (c) Aerogel de Óxido de Grafeno. A barra em cada imagem representa uma distância de 2 μ m.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017).

Como é possível observar em todas as imagens (**Figura 35****Figura 39**), a reação de formação do GO proporcionou um maior grau de esfoliação das camadas de grafite e uma maior porosidade em escala microscópica. É possível perceber que o Aerogel de óxido de grafeno possui em sua estrutura regiões cavernosas e regiões muito mais rugosas que o seu precursor, o GO. Essas características são extremamente desejáveis a um material que vai ser utilizado como cátodo em uma bateria, uma vez que a área de contato entre o eletrodo e o eletrólito aumenta significativamente, oferecendo a possibilidade de que um número muito maior de íons serem intercalados e desintercalados.

Um destaque especial para a **Figura 39**, onde é possível observar algumas nanopartículas sobre a superfície do Aerogel de óxido de grafeno. Alguns trabalhos reportam estruturas parecidas^{54,55}. As chamadas *Graphene balls* estão relacionadas a um aumento significativo da capacidade volumétrica do dispositivo, ou seja, um efeito positivo para a performance das baterias. Entretanto, a exploração e análise desse tipo de material será objeto de estudos futuros.

5.2 Espectroscopia Raman

Uma análise realizada a fim de caracterizar o aerogel de óxido de grafeno foi a espectroscopia Raman. O espectro obtido é mostrado na **Figura 40**.

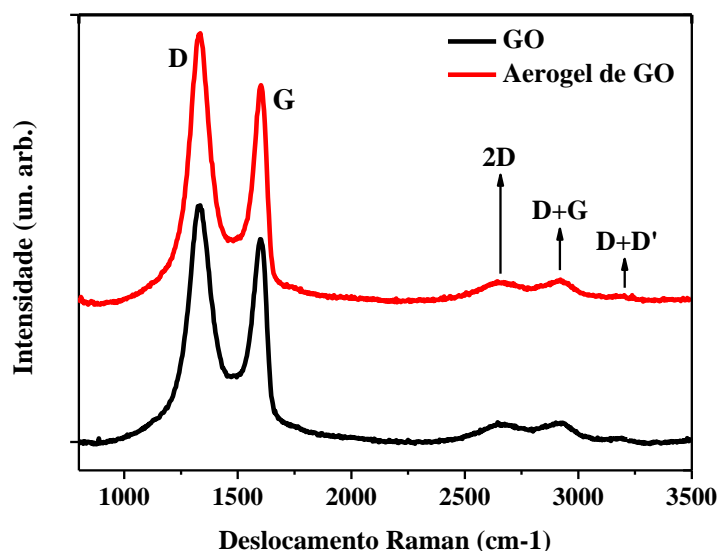


Figura 40: Espectro Raman para o GO e para o Aerogel de GO.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2018).

Como podemos observar os espectros apresentam apenas alguns poucos modos Raman ativos, e as principais características são as bandas D e G, além de seus sobretons que são induzidos pela presença de defeitos e desordens: as bandas 2D, D+G e D+D' em 2640, 2920 e 3150 cm^{-1} , respectivamente. Em contraste ao grafite em flocos, no espectro Raman do GO as bandas D e G são intensas, largas e estão deslocadas de suas posições em relação ao grafite, estando centradas em aproximadamente 1330 e 1600 cm^{-1} , respectivamente. Embora a intensidade da banda 2D seja baixa, ainda é possível estimar o número de camadas e o conseqüente grau de esfoliação do GO produzido. A posição da banda 2D do GO apresenta uma única componente e é consistente com folhas de grafeno constituídas por menos de três camadas, o que indica que o grafeno produzido pela nossa modificação do método Hummers apresenta um excelente nível de esfoliação. A razão entre a intensidade das bandas D e G nos diz muito sobre a estrutura do material. Para isso a razão I_D/I_G é um parâmetro muito utilizado para esse tipo de análise. No caso desse trabalho, para o óxido de grafeno $(I_D/I_G)_{GO}=1,16$ e para o aerogel de óxido de grafeno foi de $(I_D/I_G)_{Aerogel}=1,23$.

Podemos ter um indício, que é sugerido na análise de MEV e DRX, que o material sofreu uma mudança entre suas folhas (devido ao alto grau de porosidade) e ao longo da folha (devido

a uma redução química do GO). Essas duas mudanças fizeram com que a razão I_D/I_G não alterasse significativamente. A largura na meia altura (FWMH) das bandas G e D são 30 e 40 cm^{-1} , respectivamente, indicando que todas as amostras de GO são extremamente defeituosas. Mesmo assim a razão I_D/I_G para o aerogel de GO é maior, sugerido um material mais defeituoso.

5.3 Difração de Raios X

Ao analisar o difratograma do aerogel de óxido de grafeno em pó, percebe-se inicialmente a ausência de picos extremamente definidos e intensos mostrando praticamente a característica de um material amorfo. Ao longo de todo o difratograma existe apenas a presença de dois picos largos: o primeiro (à esquerda) centrado em $10,8^\circ$ e o segundo (à direita) em $24,8^\circ$, como mostra a **Figura 41**.

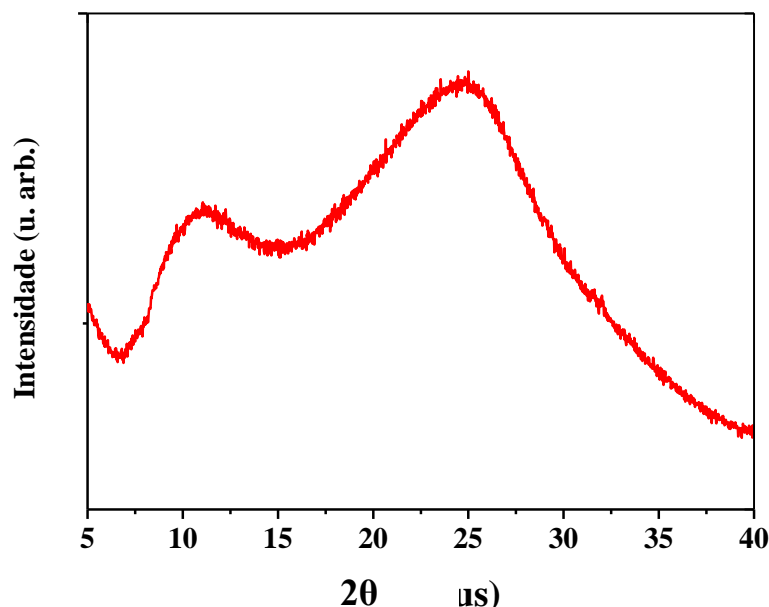


Figura 41: Difratograma do aerogel de óxido de grafeno.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor.

O primeiro pico largo centrado em $10,8^\circ$ sugere, que quando usada a Lei de Bragg representada pela Eq. (19) e considerando $n=1$ (primeira ordem de difração), a distância entre os planos de grafeno seja de $8,1\text{Å}$.

Estudos envolvendo o grafite e o óxido de grafeno já foram realizados⁵⁶, e mostram que a distância interplanar do grafite é de $3,3\text{Å}$ e do óxido de grafeno é de $8,18\text{Å}$. Ou seja, o aerogel de óxido de grafeno ainda possui características que o diferem totalmente do grafite, mostrando que houve realmente uma esfoliação das folhas de grafite. Esta medida mostra ainda que o

aerogel possui características do próprio GO, como a desacoplação entre as folhas, oriundas da característica defeituosa do material.

O segundo pico em $24,8^\circ$ corresponde ao plano (002) presentes em materiais grafíticos e que possui distâncias interplanares de $3,5 \text{ \AA}$. Portanto, a reação hidrotérmica pode ter causando uma redução do óxido de grafeno causando uma compactação dessas folhas, mas deixando o material com características grafíticas, o que pode contribuir para uma melhor condução elétrica.

5.4 Voltametria Cíclica

Para analisar a janela eletroquímica dos dois eletrólitos, foi realizada a voltametria cíclica. O resultado obtido é mostrado na **Figura 42**:

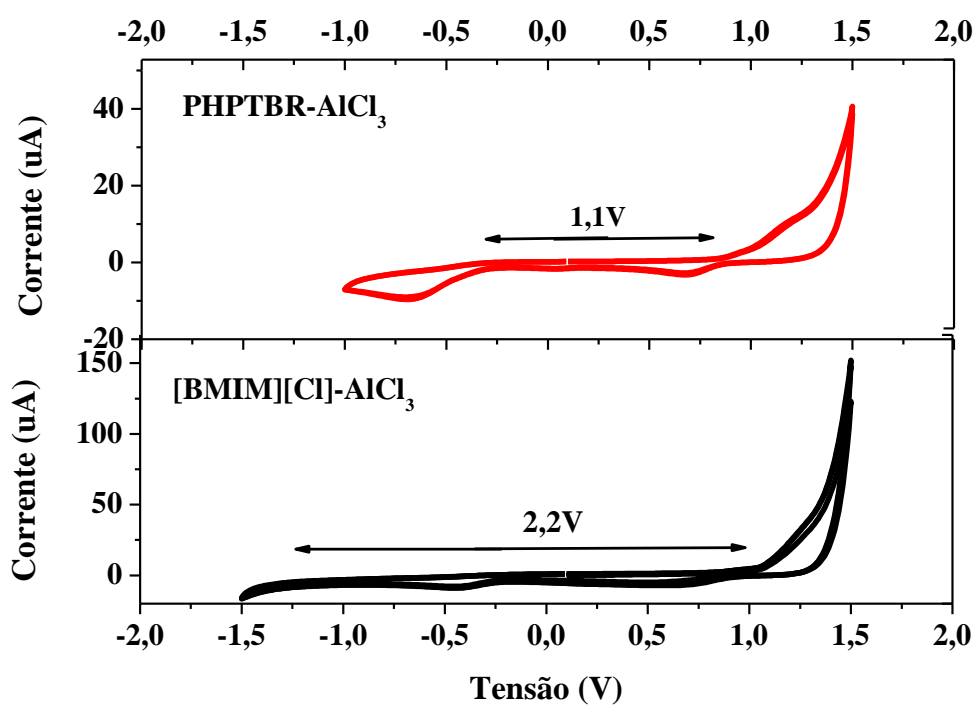


Figura 42: Voltamograma para os dois eletrólitos utilizados nesse trabalho.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2018).

Como é possível perceber nos voltamogramas para os dois eletrólitos, onde a relação $Li/AlCl_3$ é a mesma, a janela eletroquímica para o eletrólito contendo o líquido iônico [BMIM][Cl] (2,2V) é maior do que a janela eletroquímica do eletrólito contendo o líquido iônico PHPTBR (1,1V).

Como será mostrado nas seções a seguir, os dispositivos usando o eletrólito com o LI [BMIM][Cl] teve seu desempenho superior às baterias com o eletrólito usando o LI PHPTBR.

A janela eletroquímica é fundamental para o bom desempenho de baterias e esse resultado certamente está diretamente relacionado ao desempenho dos dispositivos⁵⁷. Isso porque janelas eletroquímicas instáveis podem causar reações de oxirredução indesejáveis. Uma possibilidade para a baixa janela eletroquímica pode estar relacionada com a concentração de PHPTBR/AlCl₃. No entanto, essa análise será realizada neste trabalho. Portanto, melhorias futuras no LI PHPTBR deverão ser realizadas a fim de aumentar a janela eletroquímica do eletrólito. Por se tratar de um material que é facilmente sintetizado, mudanças na rota sintética podem alterar essa propriedade e fazer com que ele seja um bom candidato para eletrólitos em baterias de íons de alumínio.

5.5 Ciclos de carga descarga

Serão apresentados os resultados dos diferentes materiais empregados como cátodo nos dispositivos.

Foram desenvolvidas e comparadas as seguintes estruturas de baterias:

- 1) Substrato(vidro)/Al-Ânodo/**Separador/Eletrólito/Pasta de Carbono**/Al-Contato elétrico/Substrato(vidro)
- 2) Substrato(vidro)/Al-Ânodo/**Separador/Eletrólito/Óxido de Grafeno**/Al-Contato elétrico/Substrato(vidro)
- 3) Substrato(vidro)/Al-Ânodo/**Separador/Eletrólito/Aerogel de Óxido de Grafeno**/Al-Contato elétrico/Substrato(vidro)

Em cada estrutura os dois líquidos iônicos (PHPTBR e [BMIM][Cl]) foram comparados. Ou seja, para cada LI, existe seu respectivo separador e seu respectivo eletrólito.

As seções a seguir, trazem os resultados divididos pelo tipo de catodo (Pasta de carbono, óxido de grafeno e aerogel de óxido de grafeno).

5.5.1 Eletrodo de pasta de carbono

A primeira estrutura com a pasta de carbono (PC) como cátodo, temos a seguinte arquitetura:

Substrato/Al-Ânodo/Separador-PHPTBR/Eletrólito-PHPTB/PC/Al-Contato/
Substrato.

Os ciclos de carga e descarga para essa arquitetura são mostrados na **Figura 43**.

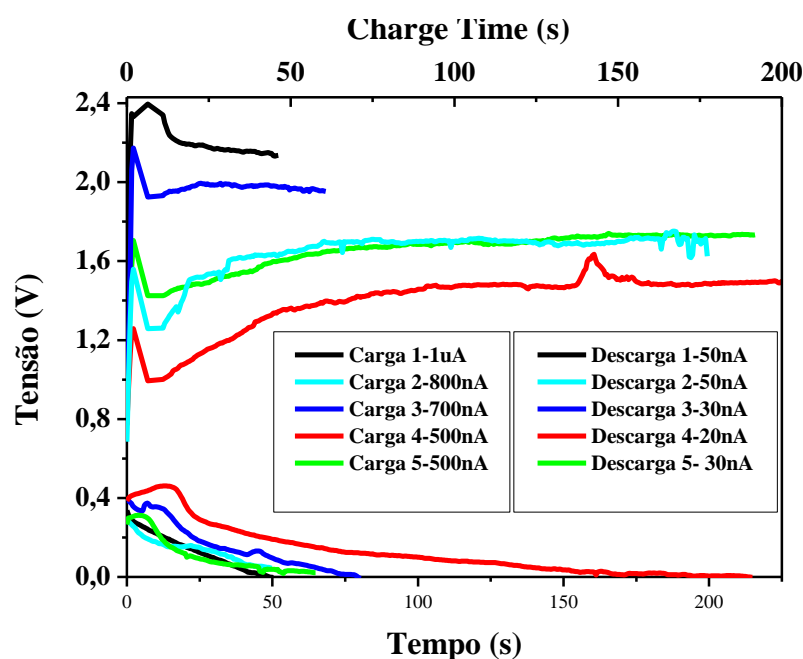


Figura 43: Carga e descarga com cátodo de PC e LI [BMIM][Cl] como eletrólito.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017).

Nessa arquitetura, não foi possível realizar a medida com o LI PHPTBR, pois não houve material (pasta de carbono) suficiente para a fabricação dos dois tipos de baterias.

Analisando os ciclos acima é possível perceber a corrente de descarga chegou a 50nA. Nessa arquitetura a capacidade máxima chegou a ser de aproximadamente 1,1nAh. Demais ciclos com capacidade de 0,6nAh e ambos chegando a operar a 0,3V-0,4V.

Uma análise qualitativa da resistência interna mostra que ela é elevada, já que o “drop” entre a tensão final de carga e tensão inicial de descarga é grande.²³ O baixo desempenho dessa bateria demonstrou que a pasta de carbono, que é utilizada em alguns modelos de baterias, se mostrou ineficiente para nossa proposta de bateria de alumínio e então partimos para o estudo das baterias baseadas em GO e aerogel de GO, como mostrado a seguir.

5.5.2 Eletrodo de Óxido de Grafeno

A primeira estrutura dos dispositivos usando óxido de grafeno como cátodo foi: Substrato/Al-Ânodo/ **Separador-PHPTBR** / **Eletrólito-PHPTB** / **GO** / Al-Contato/Substrato.

O termo “separador-PHPTBR”, indica que o LI utilizado nessa camada utiliza o PHPTBR. O mesmo raciocínio se aplica ao eletrólito. A seguir, são mostrados os ciclos de carga e descarga dessa configuração.

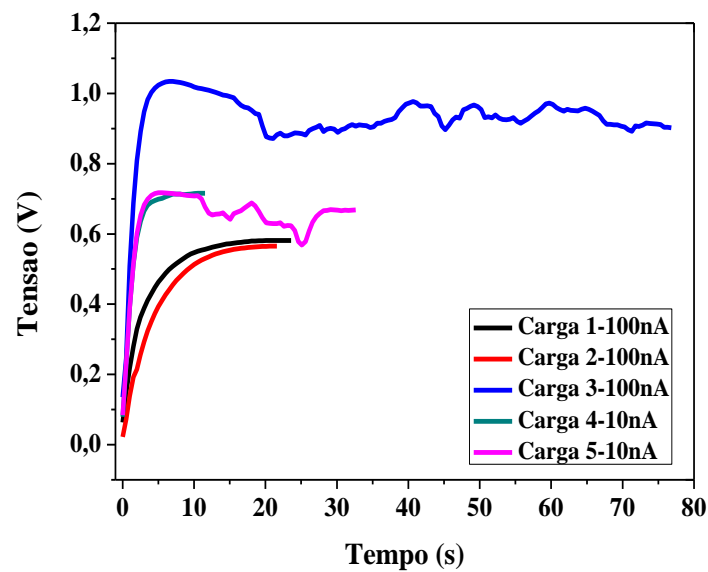


Figura 44: Cinco ciclos de carga do dispositivo com cátodo de GO e LI PHPTBR como eletrólito.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017)

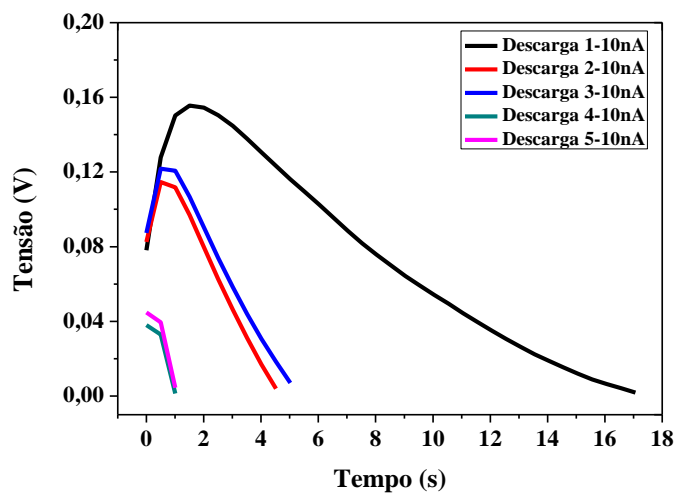


Figura 45: Cinco ciclos de descarga do dispositivo com cátodo de GO. e LI PHPTBR como eletrólito.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017).

Como é possível ver na **Figura 44** e **Figura 45**, o dispositivo contendo GO e o líquido iônico PHPTBR apresentou apenas cinco ciclos de carga e descarga, e no quinto ciclo apresentou uma descarga súbita interrompendo o funcionamento do dispositivo.

A corrente de descarga para essa configuração foi de 10 vezes menor que a corrente de carga. Além disso, percebe-se que existe um grande “drop” entre a tensão final de carga e a tensão inicial de descarga. Sugerindo uma elevada resistência interna.

Apesar dos ciclos de descarga serem rápidos, eles são estáveis, diferente dos ciclos de carga, onde sinais inesperados na tensão surgem já nos primeiros ciclos.

A capacidade desse dispositivo, considerando o melhor ciclo, foi de 0,05 nAh com uma tensão de operação de 0,1 V. Novamente, devido à baixa performance desta bateria, resolvemos investigar a influência do eletrólito no processo. Já sabíamos que o eletrólito comercial tem uma maior janela eletroquímica, como mostrado anteriormente, e por isso repetimos a mesma estrutura de bateria substituindo o líquido iônico, como segue:

Substrato/Al-Ânodo/**Separador-[BMIM][Cl]/Eletrólito-[BMIM][Cl]/GO/Al-contato/ Substrato.**

O gráfico de carga e descarga para essa configuração é mostrado a seguir na **Figura 46** e **Figura 47**.

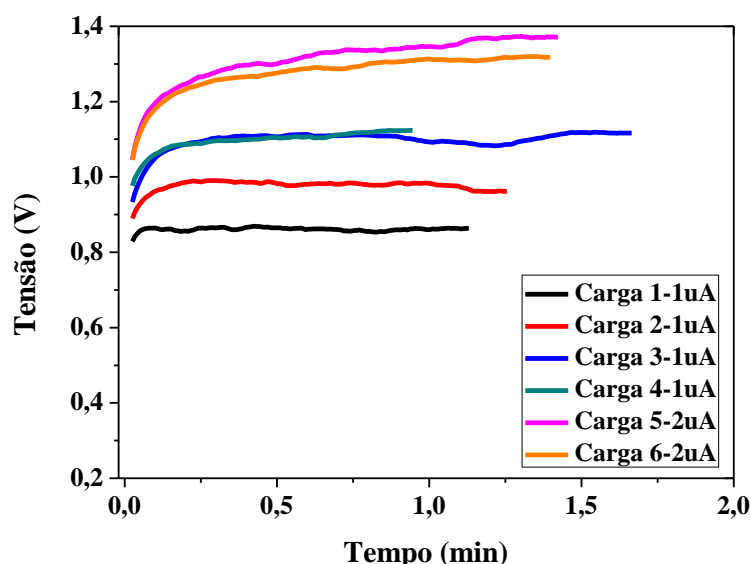


Figura 46: Ciclos de carga do dispositivo com cátodo de GO e [BMIM][Cl] como eletrólito.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017).

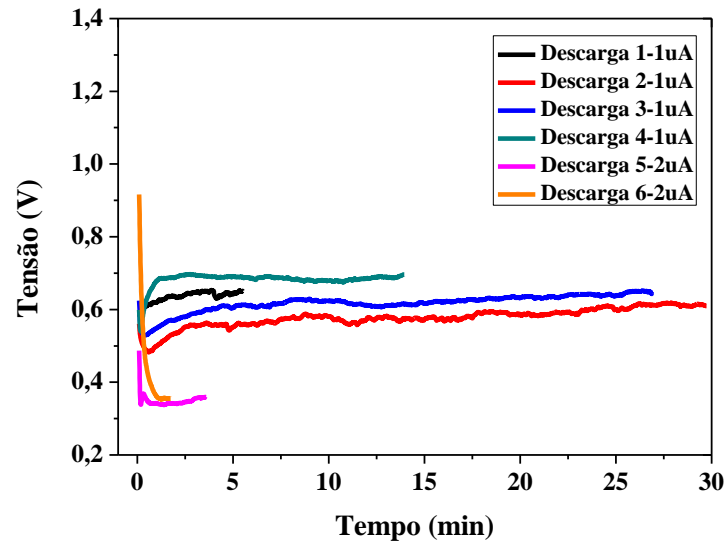


Figura 47: Ciclos de descarga do dispositivo com cátodo de GO e [BMIM][Cl] como eletrólito.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017).

Um comparativo entre essas duas configurações, sugere que para o eletrodo de óxido de grafeno, o LI comercial apresentou uma melhor performance, contribuindo para maiores capacidades e tensões e diminuindo a resistência interna.

Entretanto, ao analisar a espectroscopia de impedância dessa arquitetura, percebe-se que as resistências envolvidas no funcionamento do dispositivo são ainda muito elevadas, como mostra o gráfico da **Figura 48**.

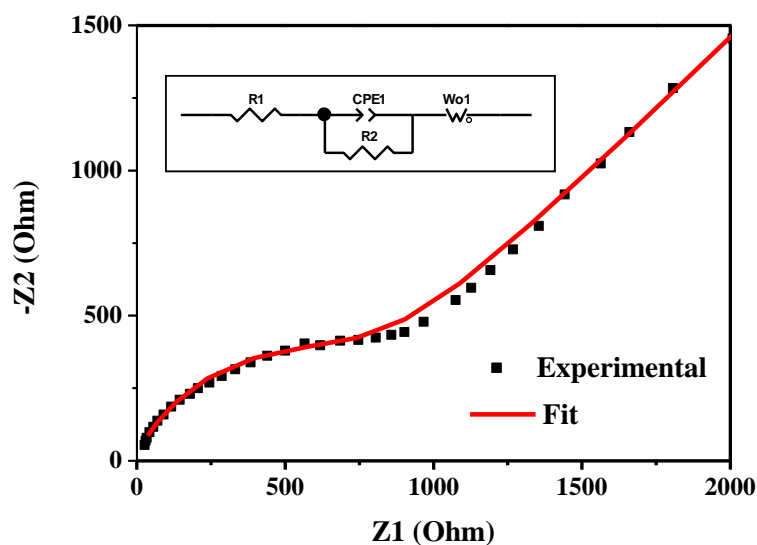


Figura 48: Espectroscopia de impedância para o dispositivo com eletrodo de GO e LI [EMIM][Cl].

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017).

Os parâmetros obtidos através do ajuste dos dados experimentais, usando o circuito proposto, é mostrado na **Tabela 2**.

Tabela 2: Parâmetros do circuito equivalente proposto para o eletrodo de GO

Elemento	Valor	Erro (%)
R1	19,5 Ω	9,5
CPE1-T	4,9E-7 F	2,0
CPE1-P	0,81 F	-
R2	581,6 Ω	2,0
Wo-R	27299 Ω	1,1
Wo1-T	0,7659 s	-
Wo1-P	0,50	-

Desse modelo, destaca-se dois valores importantes. O primeiro está relacionado à capacitância de dupla camada, representado pelo elemento de fase constante (CPE) e o segundo está relacionada com a resistência de transferência carga, representado pelo elemento R2. Por se tratarem de valores muito elevados, espera-se que exista uma dificuldade muito grande de que ocorram os processos eletrônicos (faradaicos) nas interfaces.⁵⁸ Isso pode acumular íons nessa interface e causar um efeito muito grande na capacitância de dupla camada.

5.5.3 Eletrodo de aerogel de óxido de grafeno

A primeira estrutura dos dispositivos usando o aerogel de óxido de grafeno como cátodo foi: Substrato(vidro)/Al-Ânodo/Separador/Eletrólito-[BMIM][Cl]/Aerogel de GO/Al-Contato/ Substrato(vidro). Os gráficos a seguir, mostram detalhadamente a vida útil desse dispositivo.

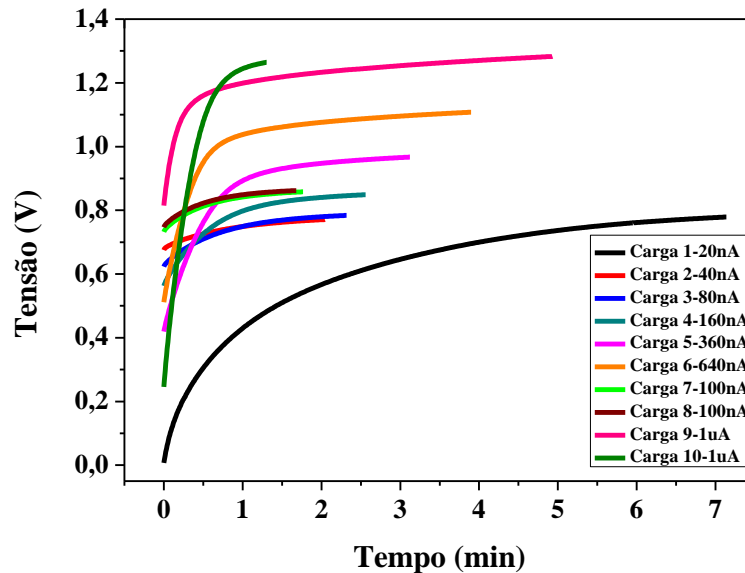


Figura 49: Primeiros 10 ciclos de carga do dispositivo com cátodo de aerogel de óxido de GO.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017).

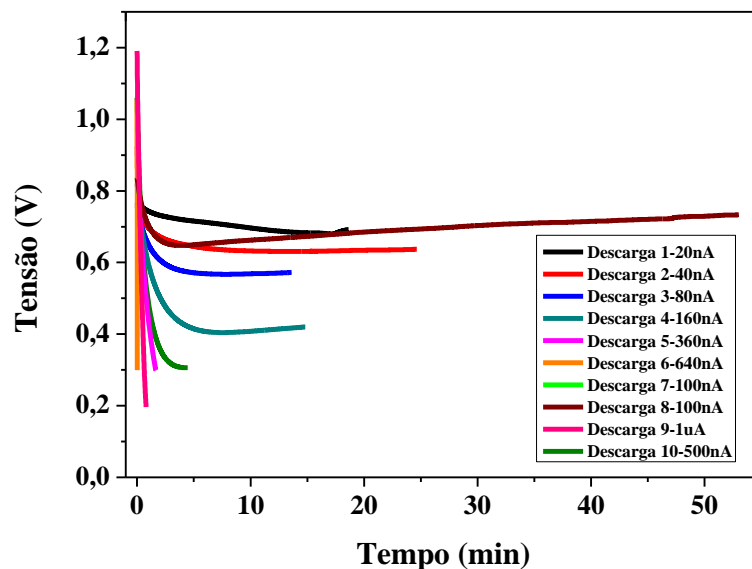


Figura 50: Primeiros 10 ciclos de descarga do dispositivo com cátodo de aerogel de óxido de GO.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor.

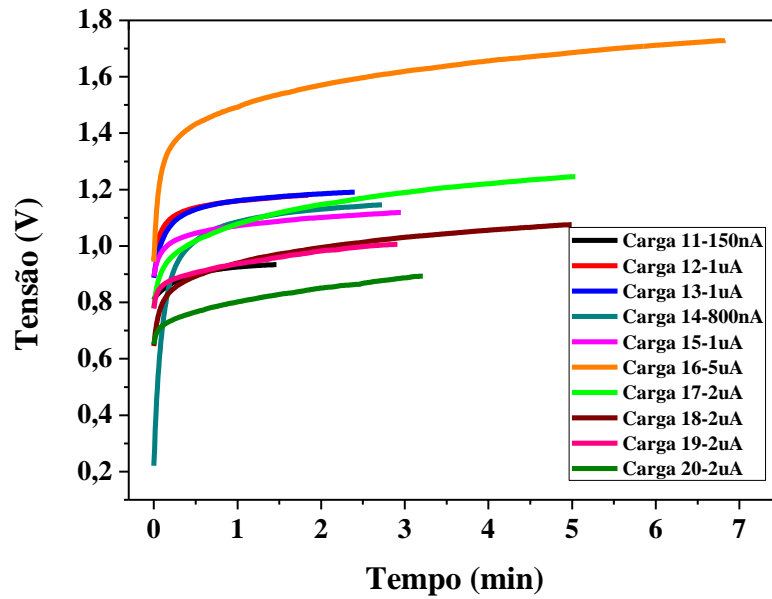


Figura 51: Curvas de carga do 11º ao 20º ciclo do dispositivo usando o eletrodo de aerogel de óxido de grafeno.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017).

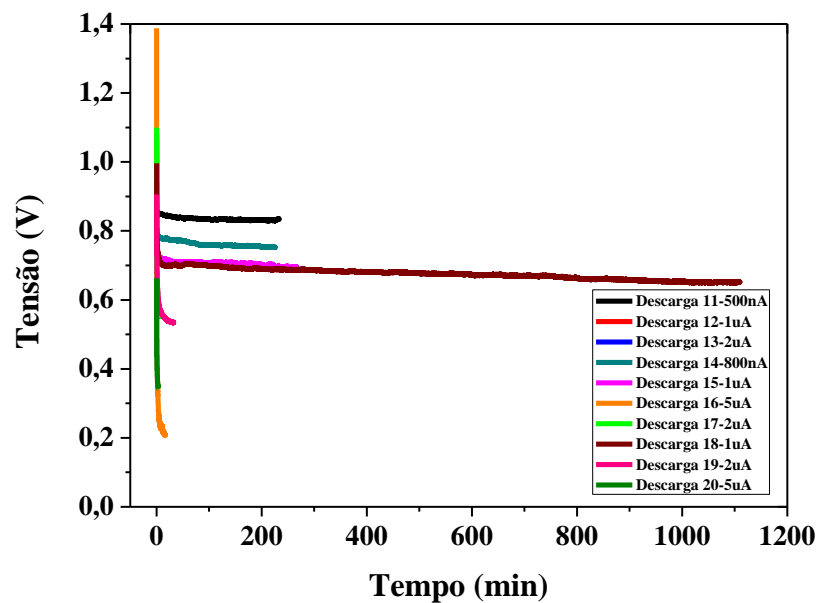


Figura 52: Curvas de descarga do 11º ao 20º ciclo do dispositivo usando o eletrodo de aerogel de óxido de grafeno.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2018).

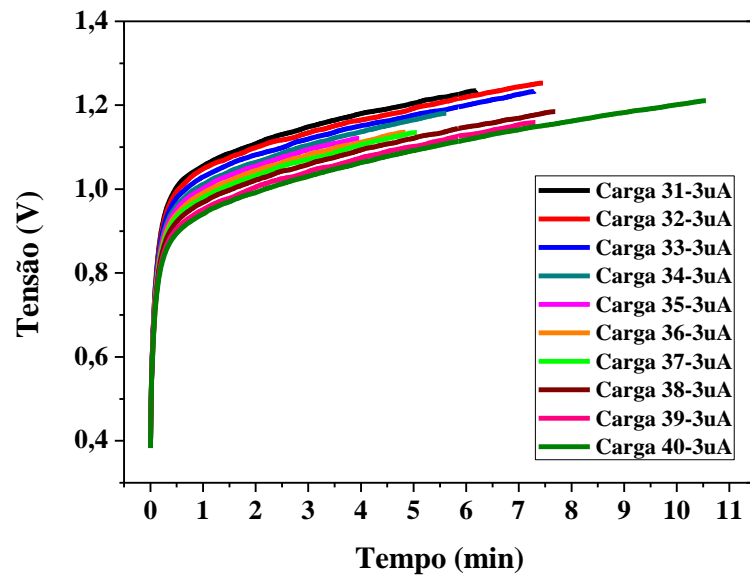


Figura 53: Curvas de carga do 21º ao 30º ciclo do dispositivo usando o eletrodo de aerogel de óxido de grafeno.

Fonte: Figura Elaborada pelo próprio autor.

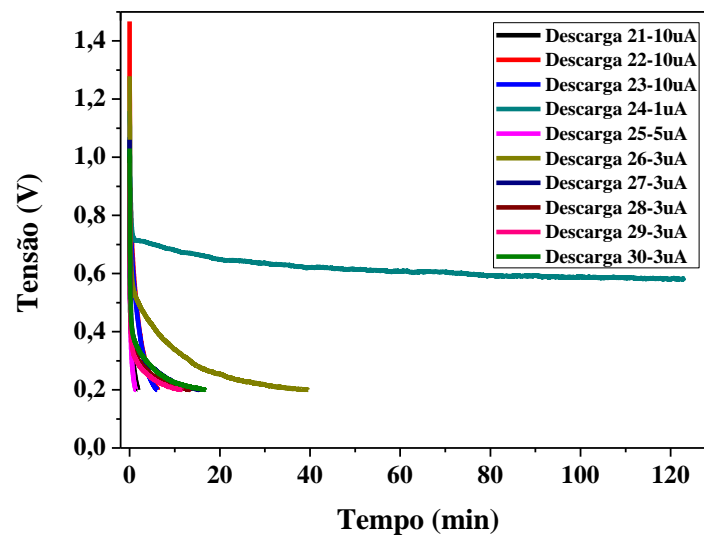


Figura 54: Curvas de descarga do 21º ao 30º ciclo do dispositivo usando o eletrodo de aerogel de óxido de grafeno.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017).

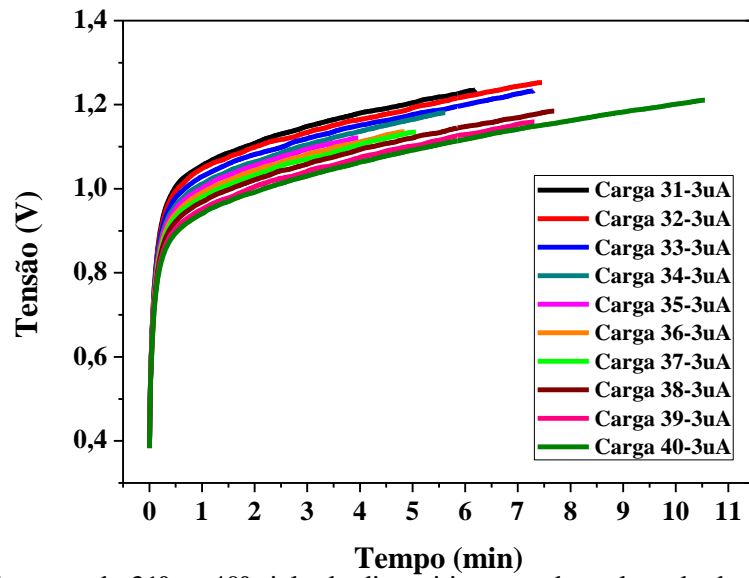


Figura 55: Curvas de carga do 31º ao 40º ciclo do dispositivo usando o eletrodo de aerogel de óxido de grafeno.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017).

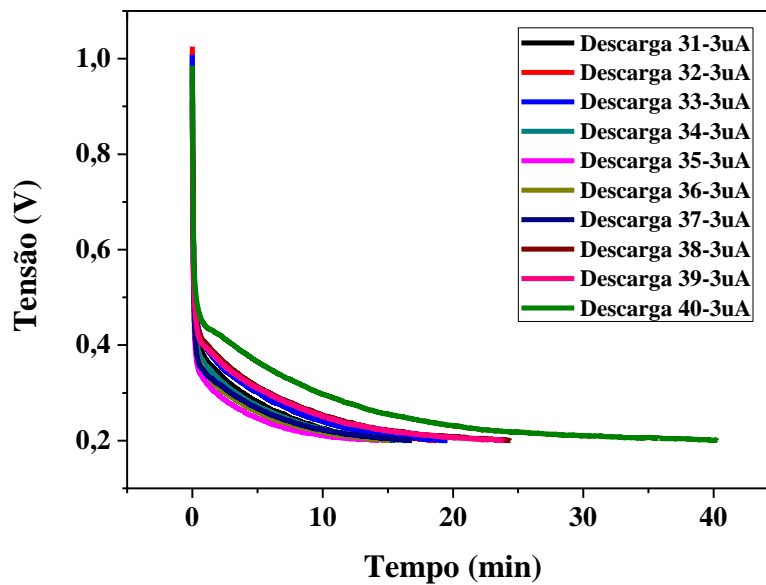


Figura 56: Curvas descarga do 31º ao 40º ciclo do dispositivo usando o eletrodo de aerogel de óxido de grafeno.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017).

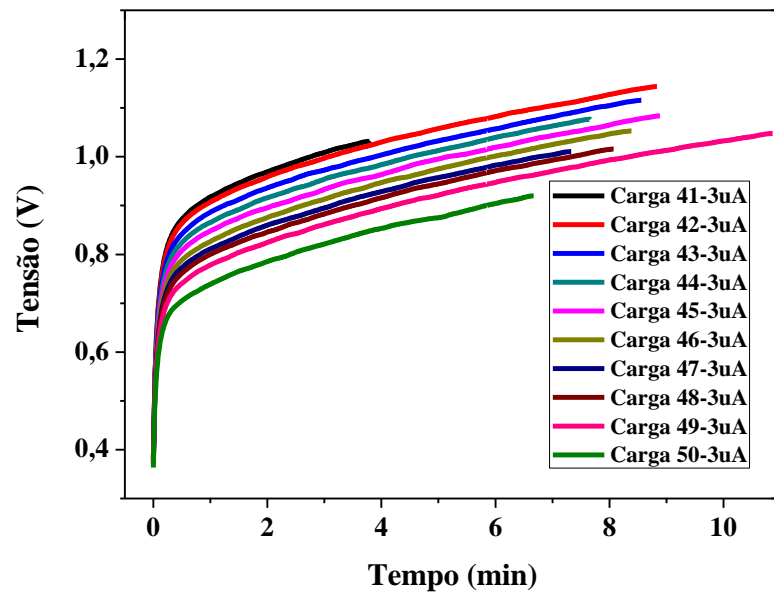


Figura 57: Curvas de carga do 41° ao 50° ciclo do dispositivo usando o eletrodo de aerogel de óxido de grafeno.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017).

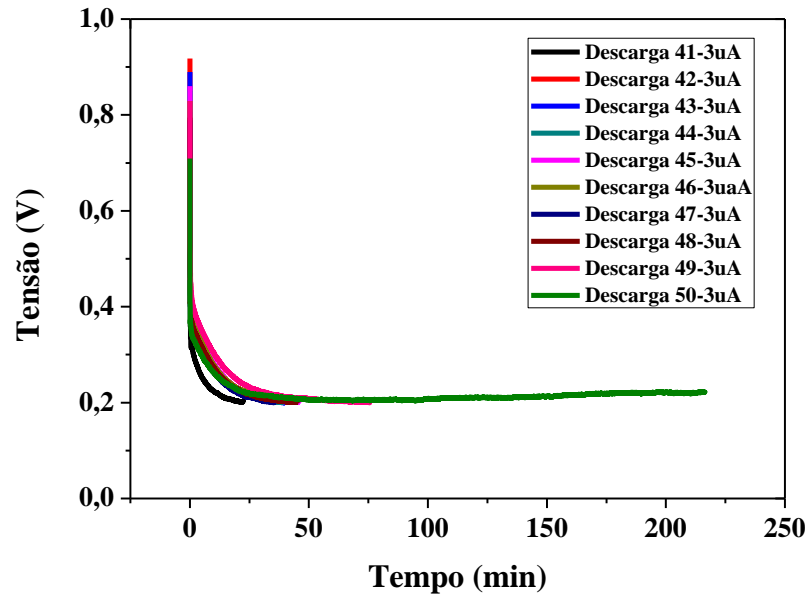


Figura 58: Curvas de descarga do 41° ao 50° ciclo do dispositivo usando o eletrodo de aerogel de óxido de grafeno.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017).

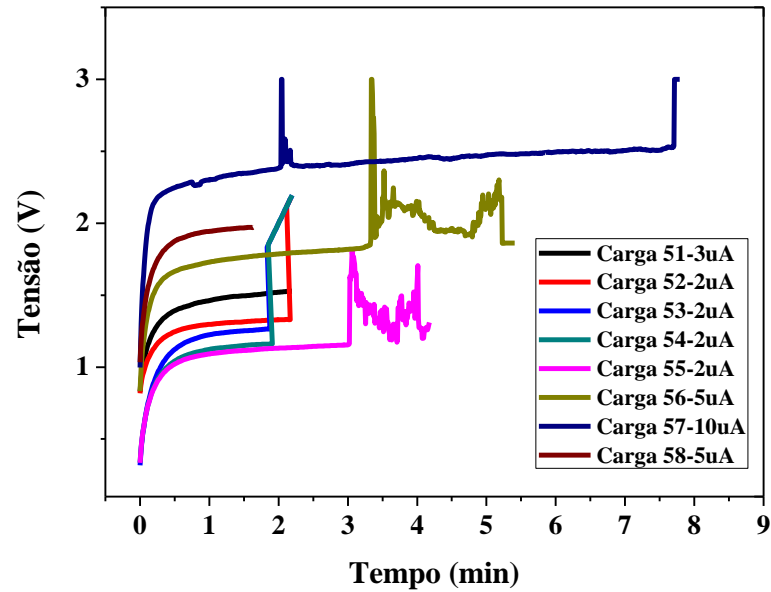


Figura 59: Curvas de carga do 51° ao 58° ciclo do dispositivo usando o eletrodo de aerogel de óxido de grafeno.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017)

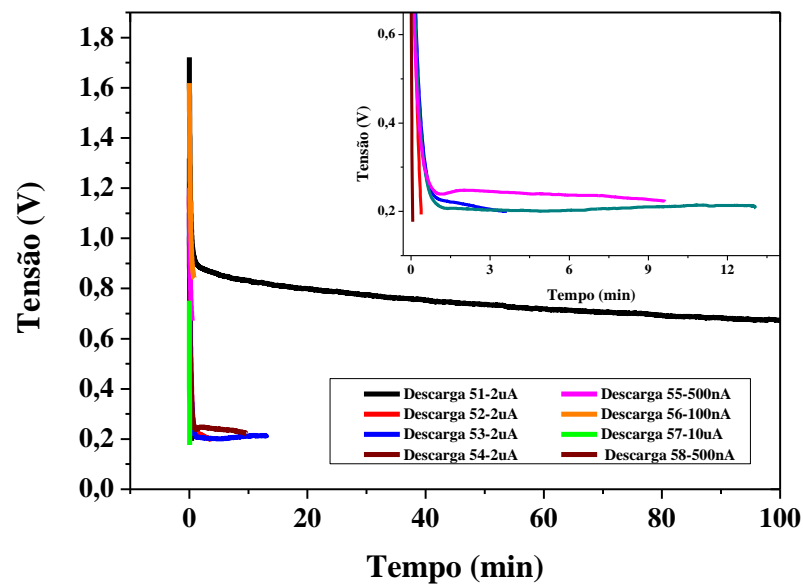


Figura 60: Curvas de descarga do 51° ao 58° ciclo do dispositivo usando o eletrodo de aerogel de óxido de grafeno.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2017).

Os gráficos referentes as **Figura 49** a **Figura 60**, representam os cinquenta e oito ciclos de vida do dispositivo. Foi necessário apresentar os ciclos divididos em vários gráficos para uma melhor análise do resultado. Seria muito difícil analisar as diferenças nos ciclos de carga e descarga se colocados todos em um único gráfico devido à densidade de linhas sobrepostas.

Além disso, para esse dispositivo houve uma variação na corrente de descarga ao longo do estudo. Isso foi necessário para que fosse encontrado uma melhor taxa de descarga, para que não houvesse uma polarização dos eletrodos e para que não circulasse uma corrente maior do que a suportada pelo dispositivo. Um destaque para os últimos ciclos de carga onde sinais não esperados começam a parecer, seguido de descargas súbitas, sugerindo que o dispositivo não se comporta mais como o esperado. A **Figura 61** a seguir resume os 58 ciclos do dispositivo. Este gráfico foi construído considerando-se a capacidade normalizada em relação a massa do cátodo (massa do aerogel de óxido de grafeno). O gráfico mostra como a capacidade do dispositivo está diretamente ligada à corrente de descarga aplicada à bateria. Encontramos que uma corrente de $\sim 3\mu\text{A}$ é a mais adequada, e que quando mantida fixo este valor, percebe-se que os ciclos são estáveis na bateria.

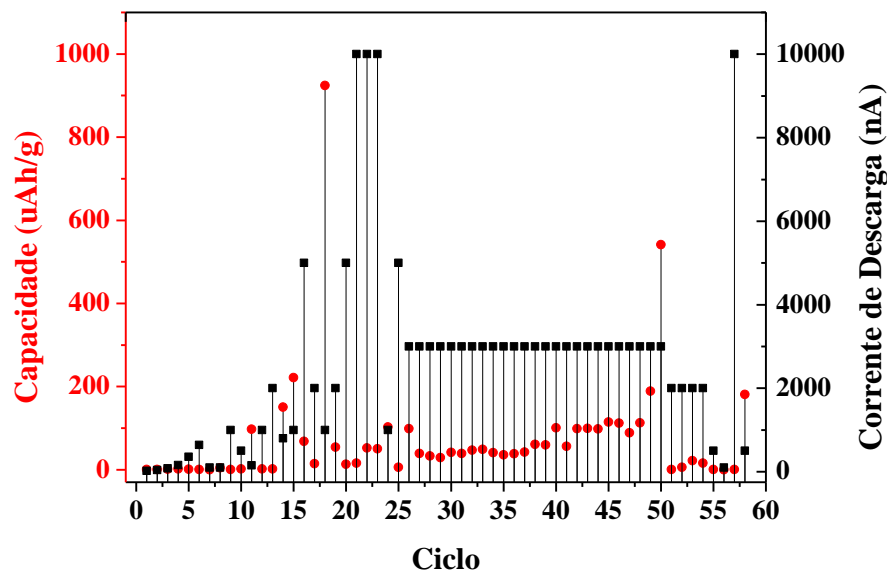


Figura 61: Variação da capacidade em função da corrente de descarga aplicada.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2018).

Devido ao bom resultado dessa bateria quando comparada às anteriores, novas baterias com a mesma configuração foram fabricadas e estudadas, melhorando dessa vez, os contatos entre as camadas. A seguir são mostrados os principais ciclos. A corrente adequada para esse dispositivo foi de $1\mu\text{A}$ e mantida fixa em todos os ciclos. A **Figura 62** representa os 100 primeiros ciclos de carga, e a **Figura 63** representa os 100 primeiros ciclos de descarga. É possível notar que são ciclos muito estáveis.

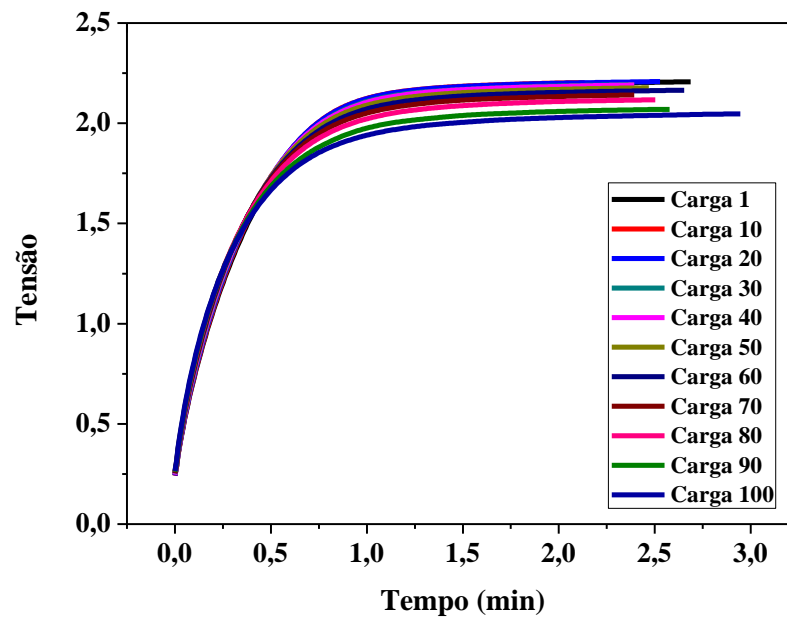


Figura 62: Gráfico de carga para dispositivo réplica.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor.

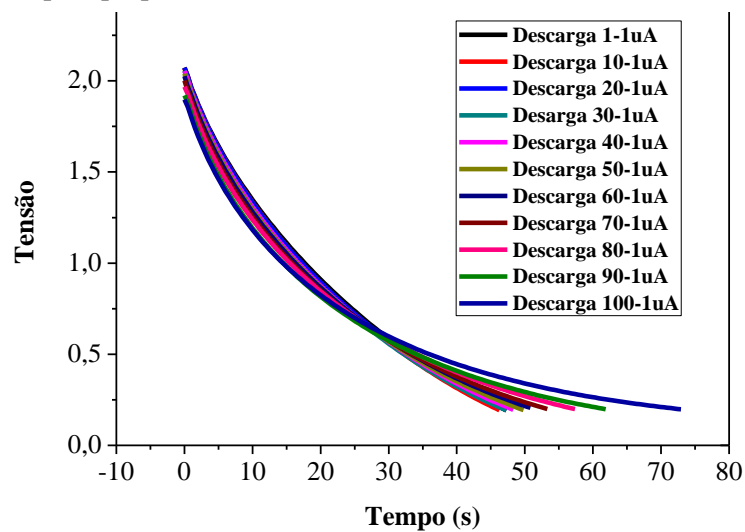


Figura 63: Gráfico de descarga para dispositivo réplica.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor.

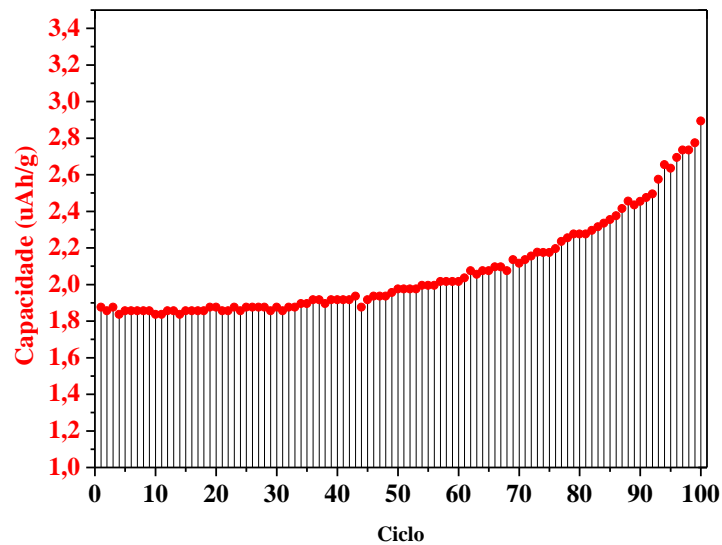


Figura 64: Variação da capacidade do dispositivo réplica em relação a corrente de descarga aplicada. Corrente de descarga fixa em $1\mu\text{A}$.

A capacidade encontrada foi menor do que a do primeiro dispositivo, mas ao analisar como a capacidade muda ao longo dos ciclos, e sendo que foi mantida a corrente fixa de $1\mu\text{A}$, o que corresponde a uma taxa de aproximadamente $142\mu\text{A/g}$, percebe-se um aumento da capacidade ao longo dos ciclos, como mostra a **Figura 64**. Este resultado nos levou a crer, num primeiro momento, que a bateria ficaria ainda melhor com o aumento do número de ciclos, mas infelizmente todas as baterias com essa configuração não resistem além de 100-110 ciclos. O aumento da capacidade dessa bateria com o aumento do número de ciclos ainda não está bem esclarecido. Uma hipótese inicial é que com o aumento dos ciclos os íons conseguem migrar

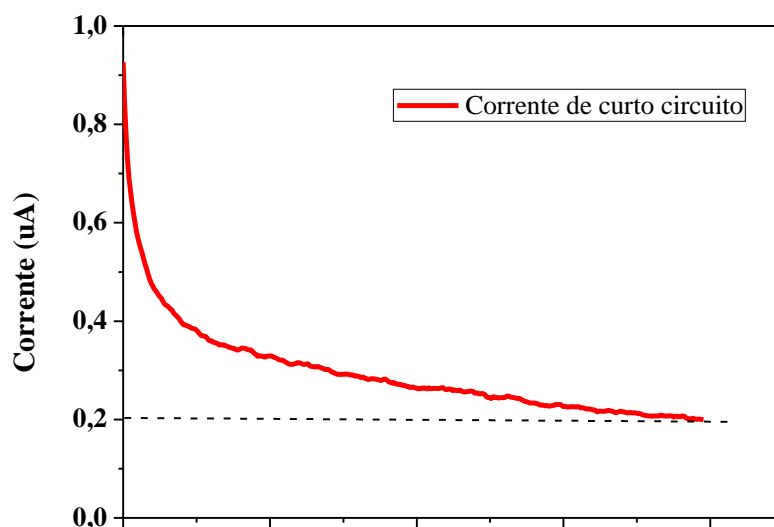


Figura 65: Corrente de curto circuito para o dispositivo com aerogel de óxido de grafeno.

Fonte: Figura elaborada pelo autor.

mais para dentro do bulk do aerogel, preenchendo cada vez mais os espaços mais internos, aumentando assim o volume intercalado e consequentemente aumentando a capacidade do dispositivo. Porém, ainda não conseguimos comprovação dessa hipótese e nem conseguimos explicar o porquê este processo se interrompe a partir do centésimo ciclo. Uma outra análise que foi realizada nestas baterias foi o de avaliar a corrente de curto circuito. Para isso a Keithley foi mantida em $U=0$ V, e a corrente foi monitorada até um valor mínimo de $0,2\mu\text{A}$. O gráfico característico é mostrado na **Figura 65**.

A capacidade do dispositivo em curto circuito foi de aproximadamente $0,74\mu\text{Ah/g}$. Para isso foi calculada a área sobre a curva do gráfico $i \times t$, e normalizada em relação a massa do cátodo. Com o sistema em curto, a capacidade foi menor do que descarregada a uma corrente constante. Uma outra análise realizada é a tensão de circuito aberto. Para isso a Keithley foi mantida em $i=0\text{A}$ e tensão foi monitorada. O gráfico obtido é mostrado na **Figura 66**. Como era de esperar, se não há corrente fluindo no circuito externo do dispositivo, não há processos de

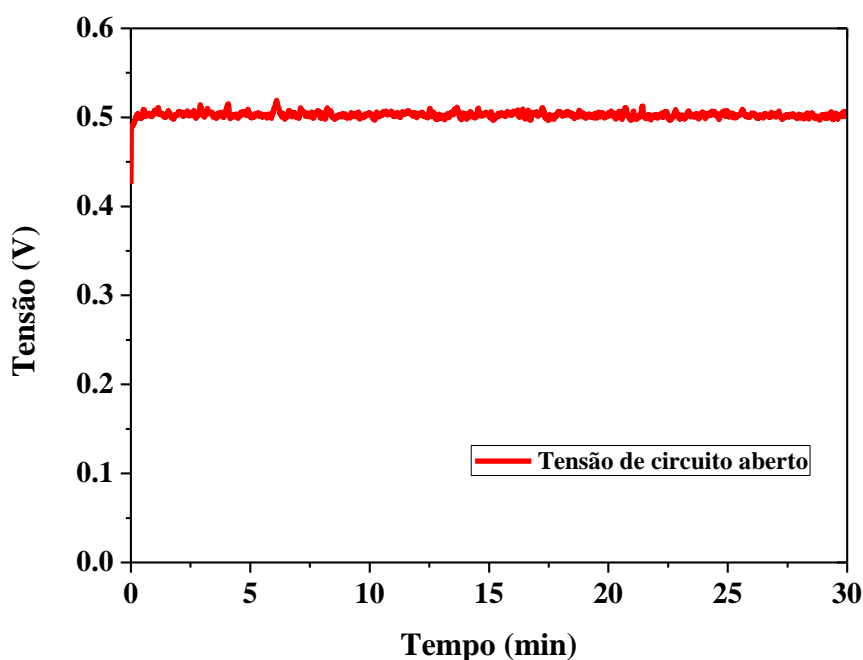


Figura 66: Tensão de circuito aberto para o dispositivo de aerogel de óxido de grafeno.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2018).

carga e descarga, ou seja, a tensão não varia com o tempo. No gráfico acima a medida foi realizada por 30 minutos e percebe-se pequenas oscilações de tensão em torno de 0,5V.

Usando a Eq. (1), é possível calcular a tensão de circuito aberto para um sistema em equilíbrio. Usando essa equação, e considerando que a função trabalho do alumínio seja de $4,2\text{eV}^{59,60}$ e que a função trabalho do aerogel de óxido de grafeno seja de $4,7^{61}$, temos que:

$$V_{oc} = \frac{4,7eV - 4,2eV}{e} \quad \text{Eq. (20)}$$

$$V_{oc} = 0,5V \quad \text{Eq. (21)}$$

Percebe-se que o valor encontrado na Eq. (21) é coerente com o comportamento do gráfico de tensão de circuito aberto da **Figura 66**. Entretanto, deve-se destacar que a tensão para um sistema fora do equilíbrio depende de vários outros parâmetros, que foge dos objetivos desse trabalho. Uma avaliação quantitativa desses parâmetros está prevista para os trabalhos futuros.

Por fim, o gráfico da **Figura 67**, mostra a espectroscopia de impedância eletroquímica para o dispositivo ao final das análises de carga e descarga, ou seja para um dispositivo com 100 ciclos de carga e descarga.

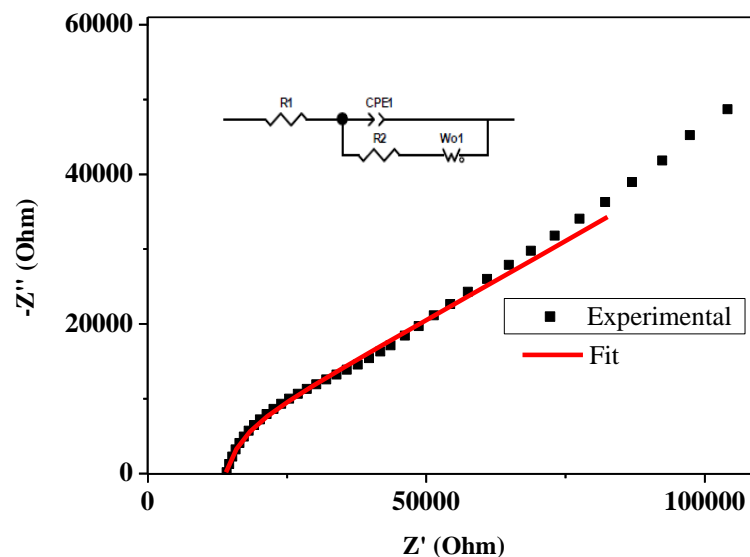


Figura 67: Espectroscopia de impedância para o dispositivo com eletrodo de aerogel de GO e LI [EMIM][Cl].

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2018).

Os parâmetros obtidos através do ajuste dos dados experimentais, usando o circuito proposto, é mostrado na **Tabela 3**.

É possível perceber que a resistência interna cresce muito, comprometendo a performance do dispositivo. Novamente aqui temos a mesma hipótese de que com o aumento dos ciclos os íons conseguem migrar cada vez mais para dentro do bulk do aerogel, mas aparentemente o processo não é reversível, fazendo com que os valores de resistência associadas a transferência de eletrônica e mobilidade iônica são muito altas.

Uma análise futura envolvendo mais estudos da espectroscopia de impedância e de voltametria cíclica adaptada, onde um terceiro eletrodo precisa ser inserido do dispositivo, podem esclarecer as razões que levam a esse aumento da resistência interna. Mas essa análise ainda não foi possível de ser feita para esse trabalho.

Tabela 3: Parâmetros do circuito equivalente proposto para o eletrodo de aerogel de GO

Elemento	Valor	Erro (%)
R1	30K Ω	2,3
CPE1-T	2,24E-9 F	3,0
CPE1-P	0,81 F	4,4
R2	27K Ω	0,2
Wo-R	38K Ω	0,7
Wo1-T	7,5 s	3,0
Wo1-P	0,26	1,5

Na **Figura 68** é mostrado o dispositivo em operação, onde um multímetro informa o valor atual de tensão. Note que a tensão real de operação é muito superior à tensão de circuito



Figura 68: Dispositivos em operação, onde a atual tensão é informada por um multímetro.

Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2018).

aberto fora do equilíbrio. Em resumo, as baterias de alumínio com aerogel de óxido de grafenos se mostraram promissoras com tensão da da ordem de 1,0 a 1,2V. No entanto, melhorias devem

ainda ser feitas no sentido de aumentar a corrente elétrica e o número de ciclos de carga e descarga.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de uma nova linha de pesquisa no Nano que pudesse estar relacionada ao armazenamento de energia. Primeiramente foi feita uma extensa análise bibliográfica do atual cenário mundial em pesquisas desse gênero e dos materiais e métodos que estavam disponíveis para o desenvolvimento desse trabalho. Essa análise nos levou a uma proposta inicial de baterias orgânicas de íons de alumínio, com um eletrólito contendo líquidos iônicos e um eletrodo contendo um novo material à base de carbono. Para que isso pudesse acontecer uma série de novas caracterizações foram adaptadas no laboratório a fim de que fossem gerados os ciclos de carga e descarga, impedância e voltametria cíclica. Além disso, foi desenvolvido um software totalmente dedicado ao controle dessas caracterizações. O software foi testado e aprimorado usando-se baterias comerciais antes de ser usado nas novas baterias orgânicas.

Neste trabalho dois líquidos iônicos foram utilizados como eletrólitos. Um deles foi, um material inédito para uso em baterias, o PHPTBR, sintetizado pelo grupo NUPEQ coordenado pelo professor Adilson David da Silva do departamento de Química da UFJF. O segundo LI foi um material comercial adquirido da Sigma-Aldrich denominado 1-butyl-3-methylimidazolium chloridem, mais conhecido como [BMIM][Cl]. Demonstramos a viabilidade de se usar o PHPTBR como eletrólito em baterias orgânicas. No entanto, as baterias construídas com o esse líquido iônico apresentaram menor performance do que as baterias construídas com o líquido iônico comercial. Um dos motivos dessa baixa performance está relacionado com a menor janela eletroquímica do PHPTBR (1,1V) quando comparada à janela eletroquímica do [BMIM][Cl] (2,2V), uma vez que é sabido e bem reportado que a janela eletroquímica do eletrólito está diretamente ligada ao desempenho de baterias. Isso nos indica que modificações na síntese do PHPTBR deverão ser pensadas no sentido de aumentar sua janela eletroquímica. Além de alterações na rota sintética do PHPTBR, sínteses de novos LI's podem trazer a grandes possibilidade de utilização desses materiais como eletrólitos e separadores.

Demonstramos neste trabalho a importância de desenvolver um material com características específicas para ser utilizado como cátodo. Os melhores resultados mostram que a performance dos dispositivos depende de um material esponjoso e condutor. Esse

comportamento está de acordo com os diferentes trabalhos da literatura. Mostramos através das caracterizações com microscopia eletrônica de varredura o alto grau de porosidade e de esfoliação do aerogel de GO. A espectroscopia Raman e a Difração de Raios X, mostraram que o material sintetizado realmente se difere do GO e apresenta maior porosidade e maior condutividade. As curvas de carga e descarga mostram o ciclo de vida dos dispositivos, além de informar qualitativamente sobre a resistência interna e quantitativamente sobre a capacidade de cada dispositivo. Os melhores resultados encontrados nesse trabalho mostraram que nossa proposta de uma bateria de alumínio com o aerogel de óxido de grafeno como catodo e o líquido iônico como separador são promissoras. Com o eletrólito comercial conseguimos fabricar uma bateria que atingiu uma capacidade máxima de aproximadamente $3\mu\text{Ah/g}$ e uma tensão de operação em torno de 1,2V ao longo de 100 ciclos de carga e descarga.

Entretanto, os dispositivos ainda possuem uma grande resistência interna. Para baterias, espera-se que esse parâmetro seja o menor possível. Para que seja feita uma investigação mais detalhada das possíveis causas dessa alta resistência, algumas caracterizações ainda precisam ser implementadas no laboratório. Além disso, para a continuidade desse trabalho, propomos também novas sínteses do aerogel de GO a fim de desenvolver um material ainda mais poroso possível e o mais condutor possível. Por isso, diferentes concentrações de GO, tempos de reação e agentes redutores podem contribuir com esse objetivo. Por fim, além do alumínio que certamente continuará sendo o elemento de investigação no grupo, novos par redox podem ser utilizados (Cu/Cu^{2+} , Zn/Zn^{2+} , Fe/Fe^{2+} , Na/Na^+) a fim de analisar a viabilidade de novas baterias, contendo diferentes íons.

1. Das, S. K. & Lahan, H. Aluminium-ion batteries : developments and challenges. *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.* **5**, 6347–6367 (2017).
2. Lin, M. *et al.* An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery. *Nature* (2015). doi:10.1038/nature14340
3. Wang, D. *et al.* with a high-quality natural graphite cathode. *Nat. Commun.* **8**, 1–7 (2017).
4. Zhang, S. Z. & Anderson, J. A. Cathode materials for rechargeable aluminum batteries: current status and progress. *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.* **5**, 5646–5660 (2017).
5. Sun, Y. *et al.* Comparison of reduction products from graphite oxide and graphene oxide for anode applications in lithium-ion batteries and sodium-ion batteries. *Nanoscale* **9**, 2585–2595 (2017).
6. Dong, K., Liu, X., Dong, H., Zhang, X. & Zhang, S. Multiscale Studies on Ionic Liquids. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00776
7. Wang, H. *et al.* High-Voltage and Noncorrosive Ionic Liquid Electrolyte Used in Rechargeable Aluminum Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 27444–27448 (2016).
8. Melh r, B. A. Fabrico e caracteriza o de microbaterias em estado sólido. (Universidade do Minho, 2014).
9. Buchmann, I. & Cadex Electronics Inc. *Batteries in a portable world : a handbook on rechargeable batteries for non-engineers.* (Cadex Electronics, 2001).
10. Kurzweil, P. Gaston Planté and his invention of the lead–acid battery—The genesis of the first practical rechargeable battery. *J. Power Sources* **195**, 4424–4434 (2010).
11. McLellan, D. & Writer, T. S. Lewis Urry, 77; Inventor Created the Long-Life Alkaline Battery. (2004). Available at: <http://articles.latimes.com/2004/oct/25/local/me-urry25>. (Accessed: 27th March 2018)
12. Whittingham*, M. S. Lithium Batteries and Cathode Materials. (2004). doi:10.1021/CR020731C
13. Scrosati, B. History of lithium batteries. *J. Solid State Electrochem.* **15**, 1623–1630 (2011).
14. Hudak, N. S. Chloroaluminate-Doped Conducting Polymers as Positive Electrodes in Rechargeable Aluminum Batteries. *J. Phys. Chem. C* **118**, 5203–5215 (2014).

15. Liu, C., Neale, Z. G. & Cao, G. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Mater. Today* **19**, 109–123 (2016).
16. Benck, J. D., Pinaud, B. A., Gorlin, Y. & Jaramillo, T. F. Substrate Selection for Fundamental Studies of Electrocatalysts and Photoelectrodes: Inert Potential Windows in Acidic, Neutral, and Basic Electrolyte. *PLoS One* **9**, e107942 (2014).
17. Childress, A. S., Parajuli, P., Zhu, J., Podila, R. & Rao, A. M. A Raman spectroscopic study of graphene cathodes in high-performance aluminum ion batteries. *Nano Energy* **39**, 69–76 (2017).
18. Gao, Y., Zhu, C., Chen, Z. & Lu, G. Understanding Ultrafast Rechargeable Aluminum-Ion Battery from. (2017). doi:10.1021/acs.jpcc.7b00888
19. Zhang, L., Chen, L., Luo, H., Zhou, X. & Liu, Z. Large-Sized Few-Layer Graphene Enables an Ultrafast and Long-Life Aluminum-Ion Battery. **2**, 1–7 (2017).
20. Sun, H. *et al.* A new aluminium-ion battery with high voltage, high safety and low cost. *Chem. Commun.* **51**, 11892–11895 (2015).
21. Ambroz, F., Macdonald, T. J. & Nann, T. Trends in Aluminium-Based Intercalation Batteries. **201602093**, (2017).
22. Wang, S. Kish Graphite Flakes as a Cathode Material for an Aluminum Chloride – Graphite Battery. (2017). doi:10.1021/acsami.7b07499
23. Liu, C., Neale, Z. G. & Cao, G. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. **19**, (2016).
24. Demirocak, D., Srinivasan, S. & Stefanakos, E. A Review on Nanocomposite Materials for Rechargeable Li-ion Batteries. *Appl. Sci.* **7**, 731 (2017).
25. Giffi, G. A. Ionic liquid-based electrolytes for “beyond lithium” battery technologies. *J. Mater. Chem. A* (2016). doi:10.1039/C6TA05260F
26. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339–1339 (1958).
27. Lima, A. H. Síntese e Caracterização de óxido de Grafeno e Aplicações em Eletrônica Orgânica. (Universidade Federal de Juiz de Fora, 2017).
28. Nasrollahzadeh, M., Babaei, F., Fakhri, P. & Jaleh, B. Synthesis, characterization, structural, optical properties and catalytic activity of reduced graphene oxide/copper nanocomposites. *RSC Adv.* **5**, 10782–10789 (2015).
29. Li, Q. & Ardebili, H. Flexible thin-film battery based on solid-like ionic liquid-polymer electrolyte. *J. Power Sources* **303**, 17–21 (2016).
30. Martins, J. da S. Fabricação e Caracterização de OLEDs Utilizando Novos

- Transportadores de Buracos e Novos Emissores de Luz para Aplicações em Eletrônica. (Universidade Federal de Juiz de Fora, 2018).
31. Dias, R. C. Fabricação e caracterização de células eletroquímicas emissoras de luz (LECs). (Universidade Federal de Juiz de Fora, 2017).
 32. Quirino, W. G. Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonatos de Terras-Raras Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em com. (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007).
 33. Melquíades, M. C. *et al.* Investigation of Tin(II)2,3-naphthalocyanine molecule used as near-infrared sensitive layer in organic up-conversion devices. *Opt. Mater. (Amst)*. **69**, 54–60 (2017).
 34. Pinto, E. M. Novos materiais nanoestruturados para aplicações electroquímicas. (Universidade de Coimbra, 2010).
 35. Pereira, C. M. de M. Desenvolvimento de sensores voltamétricos com base em microinterfaces líquido-líquido suportadas em membranas: Caracterização dos sensores : Optimização das técnicas voltamétricas. (1997).
 36. SKOVROINSKI, E. Aplicação de géis de polifosfatos à construção de dispositivos eletroquímicos. (2008).
 37. Hu, Y. *et al.* An Innovative Freeze-Dried Reduced Graphene Oxide Supported SnS₂ Cathode Active Material for Aluminum-Ion Batteries. (2017). doi:10.1002/adma.201606132
 38. Balo, L., Gupta, H., Singh, V. K. & Singh, R. K. Electrochimica Acta Flexible gel polymer electrolyte based on ionic liquid EMIMTFSI for rechargeable battery application. *Electrochim. Acta* **230**, 123–131 (2017).
 39. Ye, M. *et al.* Metal / graphene oxide batteries. **125**, 299–307 (2017).
 40. Gabrielli, C. Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis - Claude Gabrielli - Google Livros. (Sclartron Electronic Group, 1980).
 41. Silva, J. R. A. da. Avaliação do estado de carga de baterias chum-ácidas por espectroscopia de impedância eletroquímica.pdf. (Universidade Estadual de Campinas, 2000).
 42. Faraday, M. Experimental Researches in Electricity. Sixth Series. *Philos. Trans. R. Soc. London* **124**, 55–76 (1834).
 43. Bard, A., Faulkner, L., Leddy, J. & Zoski, C. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. (JOHN WILEY & SONS, INC., 2001).

44. Zhu, Z. *et al.* All-Solid-State Lithium Organic Battery with Composite Polymer Electrolyte and Pillar [5] quinone Cathode All-Solid-State Lithium Organic Battery with Composite Poly- mer Electrolyte and Pillar [5] quinone Cathode. (2014).
45. Bruce, P. G. *Solid state electrochemistry*. (Cambridge University Press, 1997).
46. Carvalho, L. A. de, Andrade, A. R. de & Bueno, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Quim. Nova* **29**, 796–804 (2006).
47. Santos, A. R. Análise po impedância eletroquímica ‘On-line’ de conjuntos eletrodo/membrana (MEA) de células a combustível a membrana polimérica (PEMFC). (Universidade de São Paulo, 2007).
48. Klem, M. dos S. Estudo de supercapacitores orgânicos impressos em papel à base de PEDOT:PSS. (Universidade Paulista Jílio de Mesquita Filho, 2017).
49. Jossen, A. Fundamentals of battery dynamics. *J. Power Sources* **154**, 530–538 (2006).
50. Bastos, R. F. Sistema de gerenciamento para carga e descarga de baterias (chumbo-ácido) e para busca do ponto de máxima potência gerada em painéis fotovoltaicos empregados em sistemas de geração distribuída. (Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, 2013). doi:10.11606/D.18.2013.tde-27032013-093519
51. Neto, M. J. C. Aplicações eletroquímicas de eletrólitos baseados em líquidos iônicos. (Universidade do Minho, 2013).
52. Mendes, J. P. S. Aplicações de Líquidos Iônicos como Eletrólitos. (Universidade do Minho, 2014).
53. Cullity, B. D. *Elements Of X Ray Diffraction*. (1956).
54. Kim, K. H. *et al.* High quality reduced graphene oxide through repairing with multi-layered graphene ball nanostructures. *Sci. Rep.* **3**, 3251 (2013).
55. Son, I. H. *et al.* Graphene balls for lithium rechargeable batteries with fast charging and high volumetric energy densities. *Nat. Commun.* **8**, 1561 (2017).
56. Lima, A. H. *et al.* Reduced graphene oxide prepared at low temperature thermal treatment as transparent conductors for organic electronic applications. *Org. Electron.* **49**, 165–173 (2017).
57. Reed, L. Aluminum ion batteries: Electrolytes and Cathodes. (University of California, 2015).
58. Wang, S. *et al.* A Novel Aluminum-Ion Battery : Al / AlCl₃ - [EMIm] Cl / Ni₃ S₂ @ Graphene. (2016). doi:10.1002/aenm.201600137

59. Rezende, S. M. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. (Editora Livraria da Física, 2004).
60. Grepstad, J. K., Gartland, P. O. & Slagsvold, B. J. Anisotropic work function of clean and smooth low-index faces of aluminium. *Surf. Sci.* **57**, 348–362 (1976).
61. Garg, R., Dutta, N. & Choudhury, N. Work Function Engineering of Graphene. *Nanomaterials* **4**, 267–300 (2014).