



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

HENRIQUE DE ARAUJO CHAGAS

**Modelagem teórica para
melhoramento da eficiência
energética em supercapacitores**

GOIÂNIA
2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese Outro*: _____

*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

2. Nome completo do autor

Henrique de Araujo Chagas

3. Título do trabalho

Modelagem teórica para melhoramento da eficiência energética em supercapacitores

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

- a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);
 - b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.
- O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Henrique De Araujo Chagas, Discente**, em 17/04/2023, às 17:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Colherinhas De Oliveira, Professor do Magistério Superior**, em 17/04/2023, às 17:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3679094** e o código CRC **ADD1D2D3**.

Referência: Processo nº 23070.008269/2023-19

SEI nº 3679094

HENRIQUE DE ARAUJO CHAGAS

Modelagem teórica para melhoramento da eficiência energética em supercapacitores

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás como requisito para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de concentração: Física

Linha de pesquisa: Estrutura Eletrônica de Moléculas, Líquidos e Sólidos

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Colherinhas de Oliveira

GOIÂNIA
2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Chagas, Henrique de Araujo

Modelagem teórica para melhoramento da eficiência energética em supercapacitores [manuscrito] / Henrique de Araujo Chagas. - 2023.

86 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Colherinhas de Oliveira.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2023.

Bibliografia. Apêndice.

Inclui siglas, abreviaturas, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Dinâmica molecular. 2. Supercapacitor. 3. Grafino. 4. Grafeno. 5. Líquidos iônicos. I. Oliveira, Guilherme Colherinhas de, orient. II. Título.

CDU 53



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE FÍSICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 207 da sessão de Defesa de Dissertação de Henrique de Araujo Chagas, que confere o título de Mestre em Física, na área de concentração em Física.

Ao 01º dia do mês de março de 2023, a partir das 09h30min, no Laboratório de Mídias do Instituto de Física, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação intitulada “Modelagem teórica para melhoramento da eficiência energética em supercapacitores”. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor Guilherme Colherinhas de Oliveira (IF/UFG), com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor Doutor Douglas Xavier de Andrade (IFG), membro titular externo; e Professor Doutor Marcos Antônio de Castro (IF/UFG), membro titular externo. Durante a arguição, os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido o candidato aprovado pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor Guilherme Colherinhas de Oliveira, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos membros da Banca Examinadora, ao 01º dia do mês de março de 2023.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Marcos Antonio De Castro, Professor do Magistério Superior**, em 01/03/2023, às 10:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Colherinhas De Oliveira, Professor do Magistério Superior**, em 01/03/2023, às 10:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **DOUGLAS XAVIER DE ANDRADE, Usuário Externo**, em 01/03/2023, às 10:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3536057** e o código CRC **EC74198A**.

Referência: Processo nº 23070.008269/2023-19

SEI nº 3536057

Dedico este trabalho a todos aqueles que me apoiaram.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço, primeiramente a minha família por toda a confiança e apoio para que eu chegasse até aqui.
- Agradeço imensamente ao meu orientador, Prof. Dr. Guilherme Colherinhas, pela paciência, pela dedicação, pelo esforço, pelas incontáveis horas de conversa sobre os trabalhos que desenvolvemos, por me conduzir no caminho da dinâmica molecular.
- Aos amigos que me acompanham desde o início dessa jornada, que nunca me deixaram desanimar: Aryadine Fernandes, Bárbara Proença, Carlos Abelardo, Gabriella Damas, Igor de Melo, Karinna Mendanha, Laryssa Ferro, Pedro Augusto, Pedro Dib, Rafael Krause, Thiago Henrique, Victoria Cabral.
- Em especial, agradeço à Bruna Mücke, por estar ao meu lado, me trazer paz, e fazer mais leve a reta final desta etapa.
- Aos amigos que fiz na graduação e pós-graduação do Instituto de Física, obrigado pelos cafés, pelas conversas e por todo o apoio.
- Aos professores do Instituto de Física que contribuíram para minha formação.
- Por fim, agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro e a bolsa de mestrado.

RESUMO

Materiais bidimensionais de carbono, como o grafeno e o grafino, têm se destacado em aplicações de armazenamento de energia devido às suas propriedades físicas, químicas e eletrônicas únicas. O grafino, em particular, apresenta propriedades ainda mais notáveis, como maior área específica, mobilidade eletrônica e banda de energia intrínseca. Além disso, líquidos iônicos (LI) biocompatíveis, como o formado por colina e glicina, estão sendo cada vez mais estudados como uma alternativa menos tóxica para o meio ambiente. Este trabalho utilizou simulações de dinâmica molecular para investigar as propriedades de eletrólitos baseados em misturas aquosas do líquido iônico biodegradável [Ch][Gly] com o líquido iônico [Bmim][PF₆] em supercapacitores de grafino. Através de análises energéticas, estruturais e eletrostáticas, foi possível descrever a Dupla Camada Elétrica (EDL) formada próximo aos eletrodos. Descobriu-se que, embora a estrutura e a formação da EDL sejam governadas por uma complexa rede de interações eletrostáticas e de van der Waals (vdW), sua interação com o eletrodo é dominada pelas interações de vdW. Observou-se que eletrólitos à base de colina podem ter um desempenho tão bom quanto a maioria dos líquidos iônicos convencionais, mas com a vantagem de baixa toxicidade. A comparação entre os supercapacitores de grafino e grafeno para a mistura de LIs revelou uma capacitância maior para o grafino, mesmo comparando valores semelhantes para a queda de potencial. Posteriormente, foi realizada uma comparação extensiva dos desempenhos dos eletrodos em aplicações de armazenamento de energia sob condições termodinâmicas. Foram investigadas as propriedades eletrostáticas de oito diferentes supercapacitores, sendo quatro de grafeno e quatro de grafino, em diferentes eletrólitos. Uma análise detalhada da energia e da organização das cargas elétricas desses sistemas é relatada para todos os sistemas. Os resultados indicam a superioridade do eletrodo de grafino sobre os eletrodos de grafeno, confirmando os encontrados anteriormente e tornando o grafino um candidato promissor para sistemas de armazenamento de energia eletroquímica. Com isso, este estudo contribui para a compreensão das propriedades dos materiais bidimensionais de carbono e sua aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

Palavras - chave: Dinâmica molecular, Supercapacitor, Grafino, Grafeno, Líquidos iônicos, Eletrólitos, Energia eletroquímica.

ABSTRACT

Two-dimensional carbon materials, such as graphene and graphyne, have stood out in energy storage applications due to their unique physical, chemical, and electronic properties. Graphyne, in particular, presents even more remarkable properties, such as higher specific area, electronic mobility, and intrinsic energy band. Furthermore, biocompatible ionic liquids (ILs), such as those formed by choline and glycine, are increasingly being studied as a less toxic alternative for the environment. This work performed molecular dynamics simulations to investigate the properties of electrolytes based on aqueous mixtures of the biodegradable IL [Ch][Gly] with the IL [Bmim][PF₆] as electrolytes in graphyne supercapacitors. Through energetic, structural, and electrostatic analyses, it was possible to describe the Electric Double Layer (EDL) formed near the electrodes. It was found that, although the structure and formation of the EDL are governed by a complex network of electrostatic and van der Waals (vdW) interactions, their interaction with the electrode is dominated by vdW interactions. It was observed that choline-based electrolytes can perform as well as most conventional ILs, but with the advantage of low toxicity. The comparison between graphyne and graphene supercapacitors for the IL mixture revealed a higher capacitance for graphyne, even when comparing similar values for the potential drop. Subsequently, an extensive comparison of electrode performances in energy storage applications under thermodynamic conditions was performed. The electrostatic properties of eight different supercapacitors, four made of graphene and four made of graphyne, in different electrolytes were investigated. A detailed analysis of the energy and organization of the electric charges of these systems is reported for all systems. The results indicate the superiority of the graphyne electrode over the graphene electrodes, confirming previous findings and making graphyne a promising candidate for electrochemical energy storage systems. Thus, this study contributes to the understanding of the properties of two-dimensional carbon materials and their application in energy storage devices.

Key - words: Molecular dynamics, Supercapacitor, Graphyne, Graphene, Ionic liquids, Electrolytes, Electrochemical energy.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1:** Conceito do funcionamento de: a) uma bateria - em uma célula eletroquímica, a oxidação acontece no ânodo, e os elétrons liberados passam por um circuito externo até o outro eletrodo, o cátodo, onde eles provocam a redução. O circuito se completa com íons que transportam a carga elétrica através da solução (Fig. adaptada da Ref. [1]). b) um capacitor - placas de área A separadas por uma distância d são carregadas, uma com densidade de carga elétrica superficial $+\sigma$ e outra com densidade de carga elétrica $-\sigma$, isso estabelece uma diferença de potencial entre elas e, conseqüentemente, a existência de um campo elétrico (Fig. adaptada da Ref. [2]). 23
- Figura 1.2:** Forma geral de um supercapacitor. Os eletrodos limitam o dispositivo e são carregados com uma determinada densidade de carga superficial, entre eles está o eletrólito, com cátions e ânions, representados em azul e vermelho respectivamente. Para a formação da dupla camada elétrica esses íons são atraídos pelo eletrodo com carga oposta e assim cátions e ânions vão sendo depositados e acumulados na superfície. Retirada da Ref. [3]. 24
- Figura 1.3:** Comparação entre a estrutura de dois nanomateriais bidimensionais à base de carbono utilizados como eletrodos de supercapacitores. a) Grafino e b) Grafeno. 24
- Figura 1.4:** Modelos usados para os eletrólitos aquosos com par iônico: a) colina e glicina que formam o líquido iônico [Ch][Gly] e b) 1-butil-3-metilimidazólio e hexafluorofosfato que formam o líquido iônico [Bmim][PF₆]. Azul representa os átomos de nitrogênio; vermelho, oxigênio; branco, hidrogênio; ciano, carbono; marrom, fósforo e rosa, flúor. 26

Figura 1.5:	Modelos usados para construir os LIs utilizados como eletrólitos: a) Bmim; b) PF ₆ ; c) Emim; d) BF ₄ ; e) Ch; f) Gly; g) Pyr; h) Tfsi. Azul representa os átomos de nitrogênio; vermelho, oxigênio; branco, hidrogênio; ciano, carbono; marrom, fósforo; rosa, flúor e amarelo, enxofre.	27
Figura 2.1:	Representação esquemática dos 5 principais termos de um campo de força típico - estiramento, dobramento, torção, interações eletrostáticas e interações de van der Waals. Adaptada da Ref. [4]. . .	29
Figura 2.2:	Figura que apresenta o perfil do potencial $\Phi(z)$. (a) Antes e (b) depois do ajuste. O código para este ajuste encontra-se no Apêndice A.	33
Figura 2.3:	Configuração típica de membrana dupla para simulações de Eletrofisiologia Computacional - a) e b). As trocas de íons/moléculas de água serão realizadas conforme necessário entre os dois volumes em azul claro entorno das linhas pretas pontilhadas a). O gráfico c) mostra a diferença de potencial $\Delta\Phi$ resultante do desequilíbrio de carga selecionado Δq_{ref} entre os compartimentos. Fig. adaptada da Ref. [5]).	34
Figura 3.1:	Modelos utilizados para o eletrodo: a) grafino; e eletrólitos aquosos com par iônico: b) colina e glicina que formam o líquido iônico [Ch][Gly] e c) 1-butil-3-metilimidazólio e hexafluorofosfato que formam o líquido iônico [Bmim][PF ₆].	36
Figura 3.2:	Caixa de simulação da configuração inicial do supercapacitor composto pelo Eletrólito-04 onde é possível ver a região de vácuo de 24 nm de cada um dos lados.	37
Figura 3.3:	Configurações termodinamicamente equilibradas dos Supercapacitores simulados neste trabalho com composições descritas na Tabela (3.1). Verde = Ch; Amarelo = Gly; Azul = Bmim; Vermelho = PF ₆ ; e Ciano = Água.	38
Figura 3.4:	Destaque da dupla camada elétrica na superfície do eletrodo positivo (esquerda) e negativo (direita) para o sistema a 2 M puro com [Ch][Gly] e para a mistura [Ch][Gly]/[Bmim][PF ₆] 50,0% em água. A representação molecular cobre cerca de 1,2 nm da superfície do eletrodo. Verde = Ch; Amarelo = Gly; Azul = Bmim; Vermelho = PF ₆ ; e Vermelho/Branco = Superfície de água.	41

Figura 3.5:	Energia de interação do eletrodo e da EDL (eletrólito) para os Supercapacitores descarregado ($\sigma = 0,0 \mu\text{C cm}^{-2}$) e carregado ($\sigma = 4,8 \mu\text{C cm}^{-2}$). As barras azuis e vermelhas se referem às interações envolvendo o eletrodo positivo e negativo, respectivamente. Em a) a energia total e em b) e c) as energias de LJ e Coulomb, respectivamente. Em d) é apresentada uma comparação da energia total de interação entre o eletrodo eletricamente carregado e o eletrólito (considerando todos os componentes do Eletrólito-04) para todas as concentrações de [Bmim][PF ₆] investigados.	42
Figura 3.6:	Os perfis de densidade de número para os componentes dos quatro eletrólitos investigados aqui a) e b) Eletrólito-01, c) e d) Eletrólito-02, e) e f) Eletrólito-03 e g) e h) Eletrólito-04. Os gráficos mostram os resultados para $\sigma = 4,8 \mu\text{C cm}^{-2}$. Os gráficos do lado direito são os mesmos da esquerda com foco na densidade dos componentes [Ch], [Gly] e água. O esquema de cores é [Bmim], linha azul; [PF ₆], linha vermelha; [Ch], linha verde; [Gly], linha amarela; e moléculas de água, linha ciano.	44
Figura 3.7:	Comportamento do a) potencial elétrico (em V) e da b) capacitância total (em $\mu\text{F cm}^{-2}$) com o valor da densidade eletrônica, σ (em $\mu\text{C cm}^{-2}$), simulado em cada supercapacitor. Cada linha representa uma densidade de carga elétrica σ (em $\mu\text{C cm}^{-2}$): 0, 8, cinza; 1, 6, azul; 2, 4, ciano; 3, 2, vermelha; 4, 0, verde e 4, 8, amarela.	46
Figura 3.8:	Perfil eletrostático (em V) ao longo do eixo z (nm) de cada supercapacitor: (a) Eletrólito-01; (b) Eletrólito-02; (c) Eletrólito-03; e (d) Eletrólito-04. As densidades de carga nos eletrodos são representadas pelas cores descritas no gráfico ($\sigma = 0,0; 0,8; 1,6; 2,4; 3,2; 4,0$ e $4,8 \mu\text{C cm}^{-2}$).	47
Figura 3.9:	Densidade de energia volumétrica armazenada por massa do dispositivo (u_v/m_{Total}) em $10^{19} \text{ J cm}^{-3} \text{ g}^{-1}$ em função da porcentagem do par iônico [Bmim][PF ₆] na composição do eletrólito, para cada uma das densidades de carga σ (em $\mu\text{C cm}^{-2}$) simuladas. Cada linha representa uma densidade de carga elétrica σ (em $\mu\text{C cm}^{-2}$): 0, 8, cinza; 1, 6, azul; 2, 4, ciano; 3, 2, vermelha; 4, 0, verde e 4, 8, amarela.	50
Figura 4.1:	Os componentes usados para construir os sistemas estudados neste trabalho: a) grafeno; b) grafino; c) Bmim; d) PF ₆ ; e) Emim; f) BF ₄ ; g) Ch; h) Gly; i) Pyr; j) Tfsi.	54

Figura 4.2:	As caixas iniciais destacando os quatro líquidos usados como eletrólitos. Os eletrodos são representados no limite esquerdo ($\sigma+$) e direito ($\sigma-$) do dispositivo. Representação de cores: Bmim = Azul; PF ₆ = Amarelo; Ch = Verde; Gly = Rosa; Emim = Vermelho; BF ₄ = Cinza; Pyr = Roxo e Tfsi = Laranja.	54
Figura 4.3:	Perfil de densidade de número (normalizada) para os supercapacitores carregados com $\sigma = 4,8 \mu\text{C cm}^{-2}$. a) [Bmim][PF ₆]; b) [Ch][Gly]; c) [Emim][BF ₄] e d) [Pyr][Tfsi].	57
Figura 4.4:	Comparação entre as energias de interação de Coulomb e vdW envolvendo cada componente do eletrólito e os eletrodos positivo e negativo de dispositivos de grafeno e grafino carregados com $\sigma = 4,8 \mu\text{C cm}^{-2}$. O valores de cada uma dessas energias estão nas Tabelas (C.1) e (C.2) no Apêndice C.	58
Figura 4.5:	Perfil de potencial elétrico para supercapacitores carregados com σ . a) [Bmim][PF ₆], b) [Ch][Gly], c) [Emim][BF ₄] e d) [Pyr][Tfsi].	59
Figura 4.6:	Comportamento da densidade de carga elétrica superficial do supercapacitor em função do potencial elétrico obtido nos eletrodos negativo e positivo. O grafeno é representado em preto e o grafino em vermelho. A inclinação da reta nos oferece uma estimativa da capacitância C^+ e C^- obtida nos dois eletrodos. O coeficiente de correlação de Pearson das linhas está entre 97,9% e 99,9% (ver detalhes nas Tabelas (4.2) e (4.3)). Os círculos/quadrados preenchidos correspondem aos resultados para os eletrodos negativos enquanto os círculos/quadrados vazios correspondem aos resultados obtidos para os eletrodos positivos.	62
Figura 4.7:	Resultados comparativos entre as capacitâncias do ânodo, cátodo e total para cada um dos sistemas a) grafeno e b) grafino com cada líquido iônico utilizado. Os valores foram obtidos a partir das inclinações das retas descritas na Fig. (4.6) e apresentados na Tabela (4.4).	63
Figura 4.8:	Densidade volumétrica de energia armazenada em função da tensão do supercapacitor de grafeno (linha preta) e grafino (linha vermelha) para cada supercapacitor investigado. O ajuste foi realizado usando uma função polinomial estimando o coeficiente de correlação de Pearson próximo a 99,5% em todos os casos. Estimativa realizada para valores até 2,0 V do potencial do supercapacitor. A densidade gravimétrica de energia armazenada em função da tensão no supercapacitor apresenta um comportamento semelhante e não é mostrada aqui.	64

Figura 4.9:	Comparação entre as densidades de energia gravimétrica e volumétrica para todos os supercapacitores.	65
Figura B.1:	Os perfis de densidade de número para os componentes do eletrólito investigado utilizando eletrodos de grafeno. Os gráficos mostram os resultados para $\sigma = 4,8 \mu\text{C cm}^{-2}$. O esquema de cores é [Bmim], linha azul; [PF ₆], linha vermelha; [Ch], linha verde; [Gly], linha amarela; e moléculas de água, linha ciano.	73
Figura B.2:	Perfil eletrostático (em V) ao longo do eixo z (nm) dos supercapacitores compostos pelo Eletrólito-04 e por eletrodos de grafeno. As densidades de carga nos eletrodos são representadas pelas cores descritas no gráfico ($\sigma = 0, 0; 4, 0$ e $4, 8 \mu\text{C cm}^{-2}$).	74
Figura C.1:	Comparação do perfil de densidade de número (normalizada) para a dupla camada elétrica para supercapacitores de grafeno e grafino carregados com $\sigma = 4,8 \mu\text{C cm}^{-2}$. a) [Bmim][PF ₆]; b) [Ch][Gly]; c) [Emim][BF ₄] e d) [Pyr][Tfsi].	75
Figura D.1:	Primeira página do artigo <i>A molecular dynamics study of graphyne-based electrode and biocompatible ionic liquid for supercapacitor applications</i>	77
Figura D.2:	Primeira página do artigo <i>Comparing supercapacitors with graphene/graphyne electrodes and [Bmim][PF₆], [Emim][BF₄], [Ch][Gly] and [Pyr][Tfsi] ionic liquids using molecular dynamics</i>	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1:	Composição de cada eletrólito investigado. Todos foram preparados mantendo a razão entre o número de moléculas de água e o número de pares de LI ($R_{\#LI}^{\#água} \approx 27$).	36
Tabela 3.2:	Cargas elétricas atômicas parciais para cada átomo de carbono no eletrodo de grafino (e grafeno) e sua densidade de carga elétrica fixa correspondente.	40
Tabela 3.3:	Parâmetros de simulação utilizados em cada um dos arquivos de configuração GROMPP.	40
Tabela 3.4:	Resultados obtidos para cada modelo de supercapacitor estudado. A Tabela mostra os valores da diferença de potencial, $\Delta\Delta\Phi$ (em V); das capacitâncias (C) obtidas em cada eletrodo de grafino e a capacitância C^{Total} (em $\mu\text{F cm}^{-2}$), para cada valor de densidade de carga simulada: $\sigma = 0, 0; 0, 8; 1, 6; 2, 4; 3, 2; 4, 0$ e $4, 8 \mu\text{C cm}^{-2}$	45
Tabela 3.5:	Comparação entre supercapacitores de grafino e grafeno. Os resultados mostram os valores da diferença de potencial, $\Delta\Delta\Phi$ (em V); das capacitâncias (C) obtidas em cada eletrodo de grafino e a capacitância C^{Total} (em $\mu\text{F cm}^{-2}$), para os valores de densidade de carga $\sigma = 0, 0; 4, 0$ e $4, 8 \mu\text{C cm}^{-2}$	48
Tabela 3.6:	Resultados obtidos para cada modelo de supercapacitor estudado. A Tabela mostra os valores da densidade volumétrica de energia u_v armazenada (em J cm^{-3}); da densidade volumétrica de energia armazenada por massa de eletrólito ($u_v/m_{Eletrólito}$) e por massa total do supercapacitor u_v/m_{Total} (em $10^{19} \text{J cm}^{-3} \text{g}^{-1}$), para cada valor de densidade de carga simulada: $\sigma = 0, 0; 0, 8; 1, 6; 2, 4; 3, 2; 4, 0$ e $4, 8 \mu\text{C cm}^{-2}$	49

Tabela 3.7:	Comparação entre supercapacitores de grafino e grafeno. Os resultados mostram os valores da densidade volumétrica de energia u_v armazenada (em J cm^{-3}); da densidade volumétrica de energia armazenada por massa de eletrólito ($u_v/m_{\text{Eletrólito}}$) e por massa total do supercapacitor u_v/m_{Total} (em $10^{19} \text{ J cm}^{-3} \text{ g}^{-1}$), para os valores de densidade de carga $\sigma = 0, 0; 4, 0$ e $4, 8 \mu\text{C cm}^{-2}$	50
Tabela 4.1:	Composição dos eletrólitos e eletrodos estudados neste trabalho. . .	53
Tabela 4.2:	Propriedades elétricas do supercapacitor composto de grafeno. . .	60
Tabela 4.3:	Propriedades elétricas do supercapacitor composto de grafino. . .	61
Tabela 4.4:	Valores obtidos para as capacitâncias estimadas por regressão linear a partir dos dados do potencial elétrico em cada eletrodo conforme Fig. (4.6). Resultados em $\mu\text{F cm}^{-2}$	62
Tabela C.1:	Interação de energia de Coulomb [em kJ/mol] entre eletrodos e componentes do eletrólito. Resultados para estrutura eletricamente carregada com $\sigma = 4, 8 \mu\text{C cm}^{-2}$	76
Tabela C.2:	Interação de energia de Van der Waals (vdW) [em kJ/mol] entre eletrodos e componentes do eletrólito. Resultados para estrutura eletricamente carregada com $\sigma = 4, 8 \mu\text{C cm}^{-2}$	76

LISTA DE ABREVIACÕES

RTILs	Líquidos Iônicos a Temperatura Ambiente, do inglês <i>Room Temperature Ionic Liquids</i>
AAILs	Líquidos Iônicos Baseado em Aminoácidos, do inglês <i>Amino Acids Ionic Liquids</i>
DM	Dinâmica Molecular
Ch	Colina
Gly	Glicina
Bmim	1-butil-3-metilimidazólio
PF₆	Hexafluorofosfato
H₂O	Água
EDL	Dupla Camada Elétrica, do inglês <i>Electric Double Layer</i>
LJ	Lennard-Jones
vdW	van der Waals
OPLS	Parâmetros Otimizados para Simulações de Líquidos, do inglês <i>Optimized Potentials for Liquid Simulations</i>
AMBER	Modelagem Assistida com Refinamento de Energia, do inglês <i>Assisted Model Building with Energy Refinement</i>
GROMOS	Simulações Moleculares Gronigen, do inglês <i>Groningen Molecular Simulations</i>
CHARMM	Mecânica Macromolecular Química de Harvard, do inglês <i>Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics</i>
CHARMM36	Versão 36 do CHARMM
DDP	Diferença de potencial

LI	Líquido Iônico
TIP3P	Potencial Intermolecular Transferível de Três Sítios, do inglês <i>Three-site Transferrable Intermolecular Potential</i>
OPLS-AA	Parâmetros Otimizados para Simulações de Líquidos - Todos os Átomos, do inglês <i>Optimized Potentials for Liquid Simulations - All Atoms</i>
NVT	Ensemble canônico, em que o número de partículas (N), o volume (V) e a temperatura (T) permanecem constantes
PME	Malha de Partículas de Ewald, do inglês <i>Particle Mesh Ewald</i>
GROMACS	Máquina Gronigen para Simulações Moleculares, do inglês <i>Groningen Machine for Chemical Simulations</i>
LINCS	Resolvedor de Restrições Lineares, do inglês <i>Linear Constraint Solver</i>
VMD	Programa para visualização de estruturas da dinâmica molecular, do inglês <i>Visual Molecular Dynamics</i>
PZC	Potencial de Carga Zero, do inglês <i>Potential of Zero Charge</i>
GROMPP	Arquivo de configuração com parâmetros de simulação
Pyr	1-Butil-1-metilpirrolidínio
Tfsi	bis(trifluorometanossulfonil)imida
Emim	1-etil-3-metilimidazólio
BF₄	Tetrafluoroborato
AIMD	Dinâmica Molecular de Primeiros Princípios, do inglês <i>Ab Initio Molecular Dynamics</i>

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução	22
Capítulo 2: Metodologia	28
2.1 Dinâmica Molecular	28
2.2 Propriedades elétricas	31
Capítulo 3: Estudo de supercapacitores com uma mistura aquosa de líquidos iônicos	35
3.1 Introdução	35
3.2 Protocolos de simulação	35
3.3 Resultados e discussões	41
3.3.1 Análise estrutural e energética da EDL	41
3.3.2 Potencial elétrico e capacitâncias	43
3.3.3 Eletrodo formado por Grafeno × Grafino	45
3.3.4 Energia armazenada	48
3.4 Considerações finais	49
Capítulo 4: Comparando supercapacitores com eletrodos de grafeno/grafino	52
4.1 Introdução	52
4.2 Protocolos de simulação	52
4.3 Resultados e discussões	55
4.3.1 Análises estruturais e energéticas	55
4.3.2 Propriedades do supercapacitor	58
4.3.3 Supercapacitores de eletrodos híbridos	66
4.4 Considerações finais	66
Capítulo 5: Conclusões	68
APÊNDICES	70
Apêndice A: Código de ajuste do potencial eletrostático	71

Apêndice B: Material suporte: supercapacitores com uma mistura aquosa de líquidos iônicos	73
Apêndice C: Material suporte: supercapacitores com eletrodos de grafeno/-grafino	75
Apêndice D: Trabalhos desenvolvidos	77

INTRODUÇÃO

Atualmente, o desenvolvimento tecnológico promovido em diversos aspectos da vida cotidiana é focado, principalmente, no uso de aparelhos eletrônicos para gerenciar uma vasta gama de ações. Entretanto, o uso desses aparelhos requer uma significativa quantidade de energia armazenada, que possa ser transportada e recarregada com segurança e eficiência.

A necessidade de armazenar diferentes quantidades de energia impulsionou estudos sobre vários tipos de dispositivos com esta finalidade, considerando diversas abordagens e aplicações. Como exemplos, citamos as baterias e os capacitores que possuem como principal função a produção e o armazenamento de energia elétrica, respectivamente.

As baterias podem ser descritas como dispositivos constituídos por múltiplas células [6] que têm como forma de geração de energia as reações de oxidação-redução na interface do eletrodo com o eletrólito, ou seja, se trata de um processo eletroquímico [6]. Já os capacitores mais simples são basicamente constituídos por duas placas paralelas entre as quais um material dielétrico é inserido, com a finalidade de armazenar energia por meio do campo elétrico presente em seu interior [2]. A Fig. (1.1) destaca o conceito do funcionamento dos dois dispositivos citados.

Além desses dispositivos, temos também os supercapacitores, representados na Fig. (1.2), que são dispositivos formados por dois eletrodos com uma solução eletrolítica entre eles. Esse tipo de dispositivo tem como característica principal o armazenamento de energia na Dupla Camada Elétrica (EDL) formada pelo eletrólito na superfície do eletrodo [7–11], dessa forma, o mecanismo envolvido no armazenamento de energia é puramente eletrostático [12, 13]. Isso permite que um dispositivo dessa natureza seja carregado e descarregado rapidamente, garantindo o uso eficiente de uma alta densidade energética [14, 15].

Assim, a principal diferença entre um supercapacitor e um capacitor simples é a forma de armazenar energia. No supercapacitor, a solução eletrolítica contém íons que se movem entre os eletrodos, permitindo o armazenamento de energia no campo elétrico resultante. Já no capacitor, os elétrons se acumulam em uma das placas, enquanto a

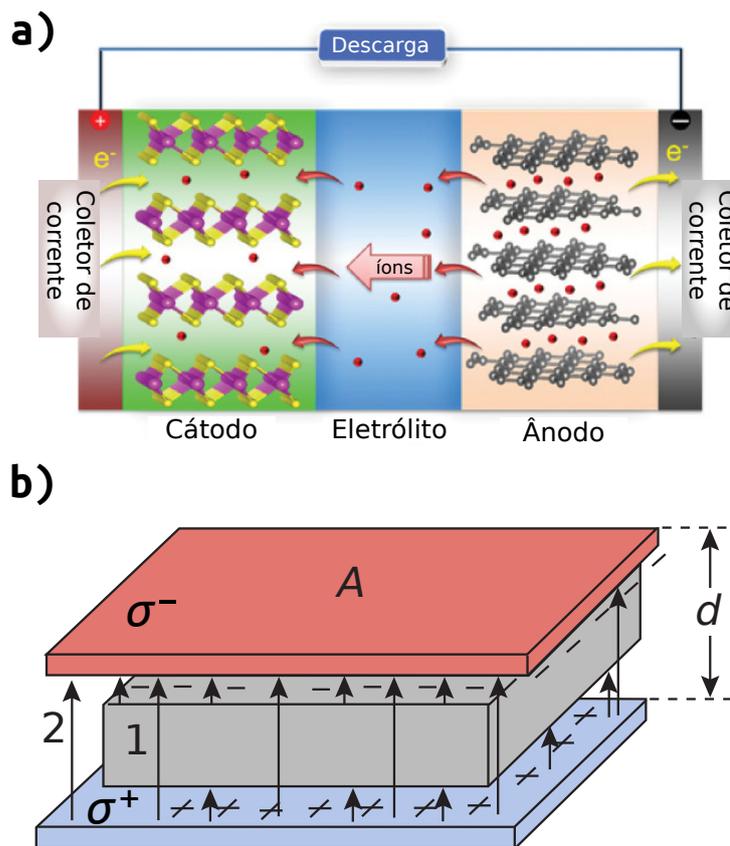


Figura 1.1: Conceito do funcionamento de: a) uma bateria - em uma célula eletroquímica, a oxidação acontece no ânodo, e os elétrons liberados passam por um circuito externo até o outro eletrodo, o cátodo, onde eles provocam a redução. O circuito se completa com íons que transportam a carga elétrica através da solução (Fig. adaptada da Ref. [1]). b) um capacitor - placas de área A separadas por uma distância d são carregadas, uma com densidade de carga elétrica superficial $+\sigma$ e outra com densidade de carga elétrica $-\sigma$, isso estabelece uma diferença de potencial entre elas e, conseqüentemente, a existência de um campo elétrico (Fig. adaptada da Ref. [2]).

outra placa fica com uma deficiência de elétrons, criando um campo elétrico dentro do dispositivo.

Um dos aspectos importantes presentes em um dispositivo de elevada eficiência e densidade energética, como os supercapacitores, é o material utilizado como eletrodo, [16, 17] que interfere diretamente na sua capacitância, uma vez que influencia a área da superfície de contato e a condutividade elétrica entre eletrodo-eletrólito. Neste aspecto, o grafino vem sendo considerado uma nova e promissora família de nanomateriais bidimensionais com diversas aplicações [7, 18–23], como ânodos em baterias [24–27], cátodos em células de combustível [8, 28] e principalmente como eletrodos em supercapacitores [27].

O grafino apresenta alta estabilidade química, uma estrutura de poros uniformemente distribuída, alta condutividade elétrica [21, 22, 29], entre outras características desejáveis para um eletrodo [27]. A Fig. (1.3) mostra uma estrutura do grafino em comparação com seu precursor, o grafeno, amplamente estudado e empregado em dispositivos

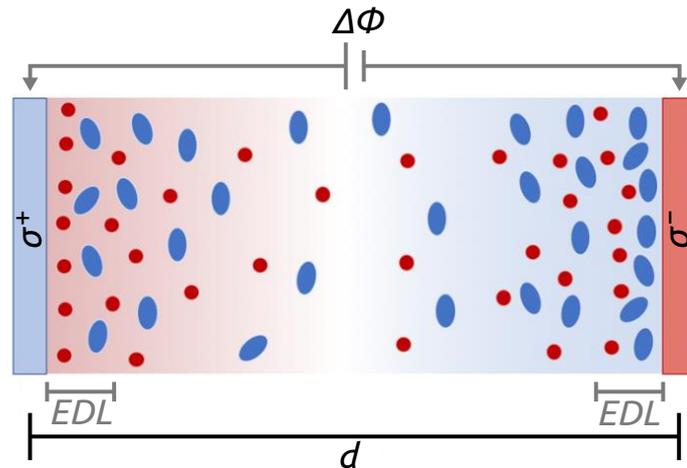


Figura 1.2: Forma geral de um supercapacitor. Os eletrodos limitam o dispositivo e são carregados com uma determinada densidade de carga superficial, entre eles está o eletrólito, com cátions e ânions, representados em azul e vermelho respectivamente. Para a formação da dupla camada elétrica esses íons são atraídos pelo eletrodo com carga oposta e assim cátions e ânions vão sendo depositados e acumulados na superfície. Retirada da Ref. [3].

desta natureza [30–33].

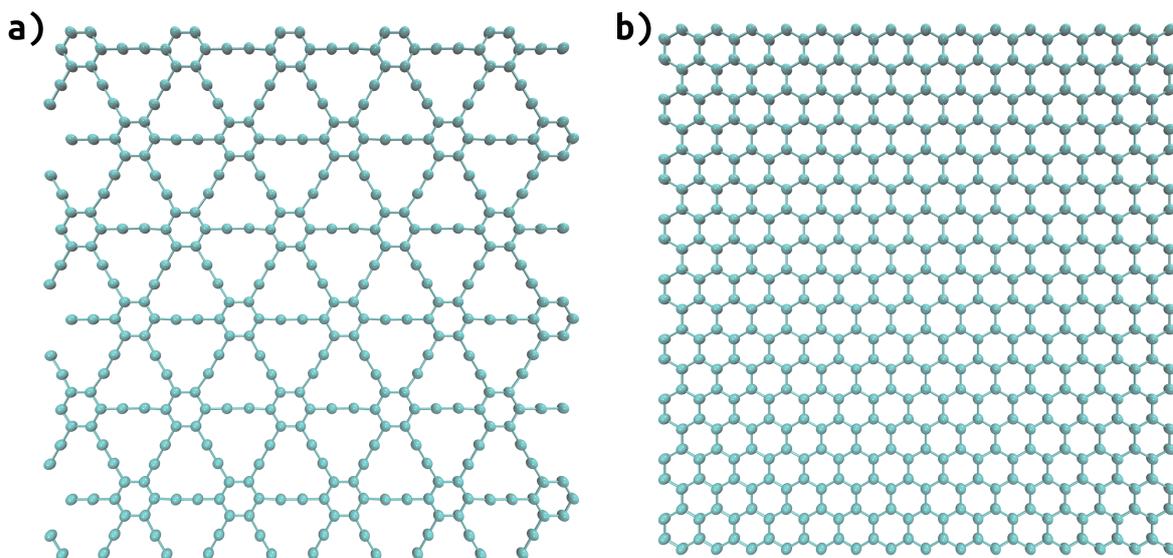


Figura 1.3: Comparação entre a estrutura de dois nanomateriais bidimensionais à base de carbono utilizados como eletrodos de supercapacitores. a) Grafeno e b) Grafite.

Já o eletrólito é o principal componente interno desse tipo de dispositivo (devido a sua condutividade iônica) podendo ser orgânico, aquoso, líquido iônico [24] ou até mesmo misturas de líquidos iônicos [34]. Em eletrólitos convencionais considera-se uma solução com íons positivos e negativos em que a quantidade de solvente é proporcionalmente maior que a dos pares iônicos. Com o objetivo de aumentar o desempenho de um supercapacitor pode-se alterar a solução eletrolítica sempre buscando uma melhora na densidade de

energia ou na capacitância do dispositivo, o que torna a área de estudo sobre eletrólitos a base de Líquido Iônico (LI) muito vasta e promissora. [35–38]

Outro aspecto a ser considerado na escolha de um eletrólito é o seu impacto ambiental, por isso, uma nova classe de líquidos iônicos biocompatíveis, compostos apenas por resíduos de aminoácidos, vem sendo estudada [39]. Pela característica biodegradável, seu uso em dispositivos eletrônicos pode ser impulsionado. Os Líquidos Iônicos a Temperatura Ambiente (RTILs) formados por cátions e ânions baseados em aminoácidos (AAILs) possuem algumas vantagens com relação aos convencionais, além de serem biocompatíveis, biodegradáveis e de baixo custo [35, 36, 39, 40], ainda apresentam baixa viscosidade, o que é bastante favorável considerando suas aplicações em altas temperaturas [39]. É possível também utilizar um líquido iônico a base do cátion de colina, que é biodegradável e não-tóxico [37, 41], assim, a combinação desse cátion com o ânion de aminoácido resulta em um LI de baixa toxicidade, sendo praticamente inofensivo ao meio ambiente. O LI formado pelo cátion de colina e pelo ânion de glicina fornece um bom equilíbrio entre viscosidade e toxicidade, propriedades desejáveis para um dispositivo de armazenamento de energia biologicamente seguro [37, 41].

Neste trabalho, desenvolvemos um estudo sobre o melhoramento de propriedades de supercapacitores a base de grafeno por meio de Dinâmica Molecular (DM). Nosso objetivo será avaliar a eficiência energética destes dispositivos quando moldados por uma mistura de líquidos iônicos que podem ser utilizados como eletrólitos. Para estes eletrólitos, o primeiro composto de interesse foi uma solução aquosa de $C_5H_{14}NO^+$ (colina, denotada por [Ch]) e $C_2H_5NO_2^-$ (glicina, denotada por [Gly]) como par iônico a uma concentração molar de 2 mol/L em solução de H_2O . Na solução, foram adicionadas frações do par iônico formado por $C_8H_{15}N_2^+$ (1-butil-3-metilimidazólio, denotado por [Bmim]) e PF_6^- (hexafluorofosfato, denominado por [PF₆]). A Fig. (1.4) apresenta os materiais utilizados como eletrólitos.

Neste sentido, investigamos as propriedades de misturas aquosas de um LI biodegradável ([Ch][Gly]) com um líquido iônico convencional ([Bmim][PF₆]), com o objetivo de analisar as propriedades eletrostáticas da célula eletrolítica de [Ch][Gly] e então avaliar o efeito da adição de [Bmim][PF₆], como um possível aditivo para o melhoramento do desempenho do eletrólito e das propriedades energéticas do supercapacitor como um todo. As análises serão realizadas em termos da descrição estrutural e energética da EDL e também da capacitância total do dispositivo. Investigamos também a performance dessa mistura aquosa como eletrólito em um dispositivo com eletrodos de grafeno na mesma janela elétrica.

Além disso, neste trabalho nos propomos a investigar o desempenho de supercapacitores com eletrodos de grafeno em comparação com eletrodos de grafeno utilizando líquidos iônicos puros. Para isso foram utilizados quatro LIs diferentes como eletrólitos para os dispositivos, são eles: hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim][PF₆]);

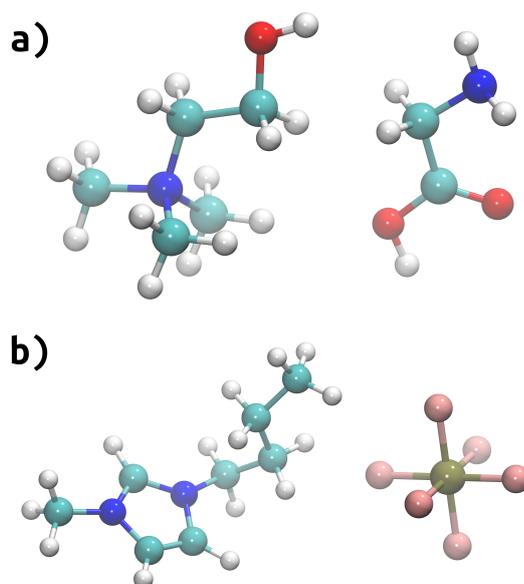


Figura 1.4: Modelos usados para os eletrólitos aquosos com par iônico: a) colina e glicina que formam o líquido iônico [Ch][Gly] e b) 1-butil-3-metilimidazólio e hexafluorofosfato que formam o líquido iônico [Bmim][PF₆]. Azul representa os átomos de nitrogênio; vermelho, oxigênio; branco, hidrogênio; ciano, carbono; marrom, fósforo e rosa, flúor.

tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio [Emim][BF₄]; colina-glicina [Ch][Gly] e 1-Butil-1-metilpirrolidínio-bis(trifluorometanossulfonil)imida [Pyr][Tfsi]. Essa abordagem nos permite avaliar o comportamento elétrico, estrutural e energético desses supercapacitores submetidos às mesmas condições. A Fig. (1.5) apresenta os componentes dos LIs utilizados nessa etapa do trabalho.

Este texto será dividido da seguinte forma: no Capítulo 2 apresentaremos a metodologia utilizada na realização das simulações, explorando aspectos de Dinâmica Molecular e também quais propriedades elétricas serão calculadas em nossas análises. No Capítulo 3 é discutido um estudo acerca de supercapacitores com uma mistura aquosa de líquidos iônicos, são apresentados os sistemas a serem estudados, bem como detalhes dos protocolos utilizados e também as análises feitas a partir dos resultados obtidos. No Capítulo 4 apresentamos um segundo estudo com foco nos eletrodos, comparando supercapacitores com eletrodos de grafeno e grafino utilizando quatro LIs diferentes. Por fim, no Capítulo 5 faremos nossas conclusões e considerações finais.

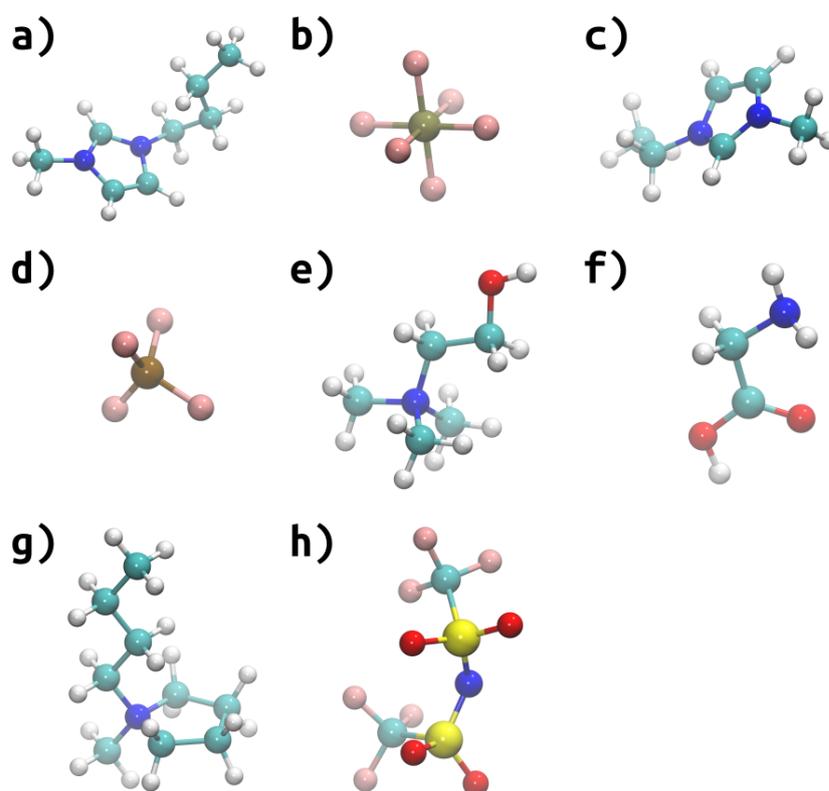


Figura 1.5: Modelos usados para construir os LIs utilizados como eletrólitos: a) Bmim; b) PF₆; c) Emim; d) BF₄; e) Ch; f) Gly; g) Pyr; h) Tfsi. Azul representa os átomos de nitrogênio; vermelho, oxigênio; branco, hidrogênio; ciano, carbono; marrom, fósforo; rosa, flúor e amarelo, enxofre.

2.1 Dinâmica Molecular

Neste trabalho, foram realizadas simulações computacionais de DM para descrever supercapacitores orgânicos. Essa metodologia tem como fundamento a resolução das equações de Newton para cada uma das partículas de um sistema, evoluindo suas posições e velocidades iniciais, a partir do conhecimento da força que atua em cada um dos componentes, em um determinado instante de tempo, obtida pelo cálculo da energia potencial de todo o sistema. Com a repetição desse processo em dados intervalos de tempo δt podemos obter uma trajetória clássica, da evolução temporal do sistema.

Sendo assim, pela segunda equação de Newton [42,43] temos que a força resultante na i -ésima partícula do sistema é dada por

$$\vec{F}_i = -\frac{dU(\vec{r})}{dr} = -m_i \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} \quad (2.1)$$

em que \vec{F}_i é a força que atua sobre uma partícula, $U(\vec{r})$ é a energia potencial total do sistema e \vec{r} a distância entre as partículas de massa m_i .

Desta forma, para resolver a Eq. (2.1) é necessário determinar como será a interação entre os componentes do sistema, ou seja, descrever de forma adequada o potencial atuante. No âmbito da DM, o potencial é definido pelo campo de força. O qual dita as interações intramoleculares e intermoleculares de um conjunto de partículas. Por exemplo, para um sistema de moléculas as interações ligadas são aquelas que mantêm as ligações dos átomos, assim, são levadas em conta a intensidade da ligação e as posições de equilíbrio desses átomos, considerando possíveis vibrações e rotações [44]. Já as interações intermoleculares são aquelas provenientes das cargas e momentos de dipolos, como as interações de Coulomb ou van der Waals [44].

Neste contexto, os potenciais são escritos de uma forma geral como [44]

$$U = \sum U_{\text{ligações}} + \sum U_{\text{ângulos}} + \sum U_{\text{diedros}} + \sum U_{\text{interações não ligantes}} \quad (2.2)$$

em que os três primeiros termos representam as interações intramoleculares entre as moléculas do sistema. A Fig. (2.1) destaca uma representação para os termos que contribuem para o valor de U .

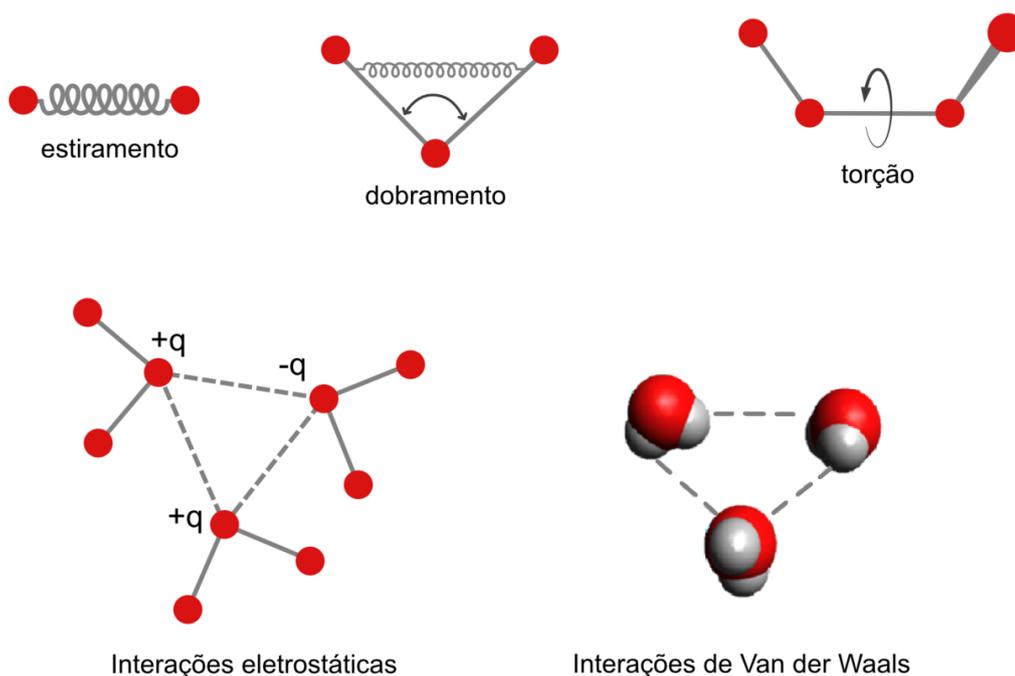


Figura 2.1: Representação esquemática dos 5 principais termos de um campo de força típico - estiramento, dobramento, torção, interações eletrostáticas e interações de van der Waals. Adaptada da Ref. [4].

Diversos campos de força, comumente utilizados, apresentam termos bastante similares para descrever cada uma das interações. A primeira contribuição na Eq. (2.2) é geralmente conhecida como estiramento e está relacionada com a ligação de pares de átomos e com possíveis deslocamentos em torno de suas posições de equilíbrio. Essa contribuição é escrita como [44]

$$U_{\text{ligação}} = K_r(r - r_0)^2 \quad (2.3)$$

em que r corresponde ao comprimento da ligação entre dois átomos i e j , r_0 ao comprimento de equilíbrio da ligação e K_r uma constante de mola. O segundo termo

da Eq. (2.2) é descrito como [44]

$$U_{\text{ângulos}} = K_{\theta}(\theta - \theta_0)^2 \quad (2.4)$$

e se refere a variações do ângulo θ formado entre três átomos, com θ_0 sendo o ângulo de equilíbrio e K_{θ} o parâmetro de mola que define este ângulo. O próximo termo mostra a contribuição proveniente dos diedros, associados à torção de uma molécula com pelo menos quatro átomos [44]

$$U_{\text{diedros}} = \sum_{n=1}^6 K_{\phi,n} [1 + \cos(n\phi + \delta_n)] \quad (2.5)$$

em que ϕ é o ângulo do diedro, $K_{\phi,n}$ é a amplitude e δ_n é a fase para cada multiplicidade n do ângulo [45]. O termo não ligante descreve a contribuição da interação de Coulomb [2, 46, 47] e de Lennard-Jones (LJ) [48], dadas por

$$U_{\text{Coulomb}} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.6)$$

$$U_{\text{LJ}} = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (2.7)$$

em que q é a carga do átomo, $1/4\pi\epsilon_0$ é a constante eletrostática do meio, $|r_{ij}^{\vec{r}}|$ é a distância entre os átomos i e j e os fatores A e B são valores que dependem das distâncias de equilíbrio entre as partículas e outros aspectos.

Como muitos campos de forças são escritos nessa forma funcional, suas diferenças estão principalmente nos parâmetros (K_r , K_{θ} , $K_{\phi,n}$...) presentes nas Eq. (2.3) - (2.7). Esses parâmetros são, em geral, obtidos por meio de cálculos sofisticados que envolvem mecânica quântica. Dessa forma, é de grande importância conhecer bem o campo de força escolhido, já que alguns são parametrizados com foco em determinadas propriedades.

Entre os campos de força utilizados em DM temos o OPLS [49] (otimizado para moléculas orgânicas, como proteínas e lipídios) [44], o AMBER [50], o GROMOS [51, 52], o CHARMM [53–55], entre outros. Os últimos três citados são bastante empregados para o estudo de biomoléculas [44], como sacarídeos, proteínas e ácidos nucleicos [56–59]. Neste trabalho, utilizamos uma mistura de parâmetros OPLS e CHARMM36 que foram otimizados para modelar os sistemas estudados. Para descrever as interações dos íons $[\text{Ch}]^{1+}$ e $[\text{Gly}]^{1-}$ utilizamos o modelo baseado em OPLS [60], enquanto que para os íons $[\text{Bmim}]^{1+}$ e $[\text{PF}_6]^{1-}$ utilizamos os modelos descritos pelas Ref. [61, 62].

Além dos termos já discutidos anteriormente, o campo de força CHARMM36 possui termos adicionais para o cálculo da energia potencial do sistema, dentre eles um denominado Urey-Bradley [63], que descreve a energia para um ângulo de dobramento. Este termo tenta manter a distância entre os dois átomos não ligados que definem o

ângulo, sendo dado por

$$\sum_{UB} = K_{UB}(r_{ik} - r_0)^2 \quad (2.8)$$

em que K_{UB} é a constante de mola, r_{ik} a distância entre os átomos não ligados e r_0 a distância de equilíbrio entre eles.

Outro termo adicionado nesse campo de força é o chamado diedro impróprio, que se refere a não planaridade dos quatro átomos considerados no diedro. Esse termo é dado por [64]

$$U_{\text{diedros imprópios}} = K_{\chi}(\chi - \chi_0)^2 \quad (2.9)$$

em que χ é o ângulo no qual um dos átomos oscila com respeito ao plano formado pelos outros átomos. Com isso podemos descrever uma forma funcional geral para o campo de força CHARMM36

$$\begin{aligned} U(r) = & \sum_{\text{ligações}} K_r(r - r_0)^2 + \sum_{\text{ângulos}} K_{\theta}(\theta - \theta_0)^2 + \sum_{UB} K_{UB}(r_{ik} - r_0)^2 \\ & + \sum_{\text{diedros } n=1}^6 K_{\phi,n}[1 + \cos(n\phi + \delta_n)] + \sum_{\text{imprópios}} K_{\chi}(\chi - \chi_0)^2 \\ & + \sum_{\substack{\text{interações} \\ \text{não ligantes}}} \left\{ \varepsilon_{ij}^{\text{min}} \left[\left(\frac{R_{ij}^{\text{min}}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{ij}^{\text{min}}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\} \end{aligned} \quad (2.10)$$

em que ε_{ij} é a profundidade do poço de potencial de LJ e R_{ij}^{min} a distância entre duas partículas para o qual o potencial de LJ é mínimo.

2.2 Propriedades elétricas

Neste trabalho, nos propomos investigar propriedades elétricas de supercapacitores. Dessa forma, as principais propriedades a serem analisadas são a capacitância e a energia armazenada do sistema. Como já apresentamos anteriormente, um capacitor pode ser visto como um dispositivo elétrico formado por duas placas paralelas, carregadas com cargas elétricas opostas, contendo um material dielétrico em seu interior.

Para iniciarmos a exposição das propriedades elétricas de interesse devemos relembrar alguns conceitos fundamentais sobre o assunto. Sabemos que o campo eletrostático é conservativo e por isso podemos encontrar um potencial eletrostático, que descreve tal campo de uma forma simplificada por meio de uma função escalar [2]. Para isso, da força elétrica, podemos encontrar o trabalho realizado por ela e, assim, obter a variação de energia potencial elétrica ΔU [2, 46, 47, 65] que pode ser escrita como

$$\Delta U = - \int_{r_a}^{r_b} \vec{F} \cdot d\vec{r} \quad (2.11)$$

podemos ainda escrever a força elétrica como

$$\vec{F} = q\vec{E} \quad (2.12)$$

em que q é a carga de uma partícula e \vec{E} o campo elétrico com o qual a partícula interage. Então, dividindo a Eq. (2.11) por q temos

$$\Phi_a - \Phi_b = \int_{r_a}^{r_b} \vec{E} \cdot d\vec{l} \quad (2.13)$$

com $\Phi = U/q$, também chamado de potencial elétrico, que representa a energia potencial por unidade de carga [47]. Considerando agora uma distribuição de cargas, para calcular o potencial $\Phi(z)$ ao longo do eixo de um supercapacitor podemos utilizar a equação de Poisson dada por [11]:

$$\Phi(z) = -4\pi \sum_{\alpha} \int_{-z_0}^{z_0} (z - z') \bar{\rho}_{\alpha}(z') dz' \quad (2.14)$$

em que

$$\bar{\rho}_{\alpha}(z) = \frac{1}{A} \int_{-x_0}^{x_0} \int_{-y_0}^{y_0} dx' dy' \rho_{\alpha}(x', y', z) \quad (2.15)$$

onde $\rho_{\alpha}(x, y, z)$ é a densidade de carga elétrica local proveniente da distribuição de cargas atômicas de cada espécie iônica α , $\bar{\rho}_{\alpha}(z')$ é a densidade de carga elétrica média no plano xy (em que $-x_0 < x < x_0$ e $-y_0 < y < y_0$) em z , \sum_{α} indica a soma sobre todas as espécies iônicas que compõe o sistema e A é a área superficial dos eletrodos do supercapacitor (em geral iguais).

A Eq. (2.14) nos fornece o valor de $\Phi(z)$ em cada ponto ao longo do comprimento do supercapacitor, especialmente na região de interesse (sobre os eletrodos) onde a queda de potencial elétrico é medida para se obter o valor de Φ^+ , Φ^- , a diferença de potencial no dispositivo ($\Delta\Phi = \Phi^+ - \Phi^-$) e, conseqüentemente, a diferença entre a queda de potencial eletrostática do capacitor carregado e descarregado ($\Delta\Delta\Phi = \Delta\Phi^{\text{carregado}} - \Delta\Phi^{\text{descarregado}}$) [2, 46, 47].

A Fig. (2.2) mostra um exemplo do perfil para $\Phi(z)$. Note que, inicialmente, $\Phi(z)$ possui um comportamento decrescente dentro do dispositivo. Assim, é realizado um ajuste no potencial eletrostático para que $\Phi(z)$, no centro do supercapacitor, seja nulo. Para isso, encontramos a reta definida pelos pontos nessa região e então a somamos aos valores de $\Phi(z)$ ao longo de todo o dispositivo. A partir desse ajuste somos capazes de determinar com maior precisão os pontos com maior e menor potencial eletrostático, Φ^+ e Φ^- respectivamente, obtendo a diferença de potencial (DDP) $\Delta\Phi$ do supercapacitor estudado. Esse processo é repetido para todos os sistemas analisados, inclusive para o supercapacitor descarregado, uma vez que ele pode apresentar uma DDP não nula devido à organização dos íons dentro do dispositivo. Essa diferença de potencial residual do

capacitor descarregado é subtraída dos obtidos para os sistemas carregados, de forma que todas as análises realizadas fossem com respeito à DDP líquida resultante.

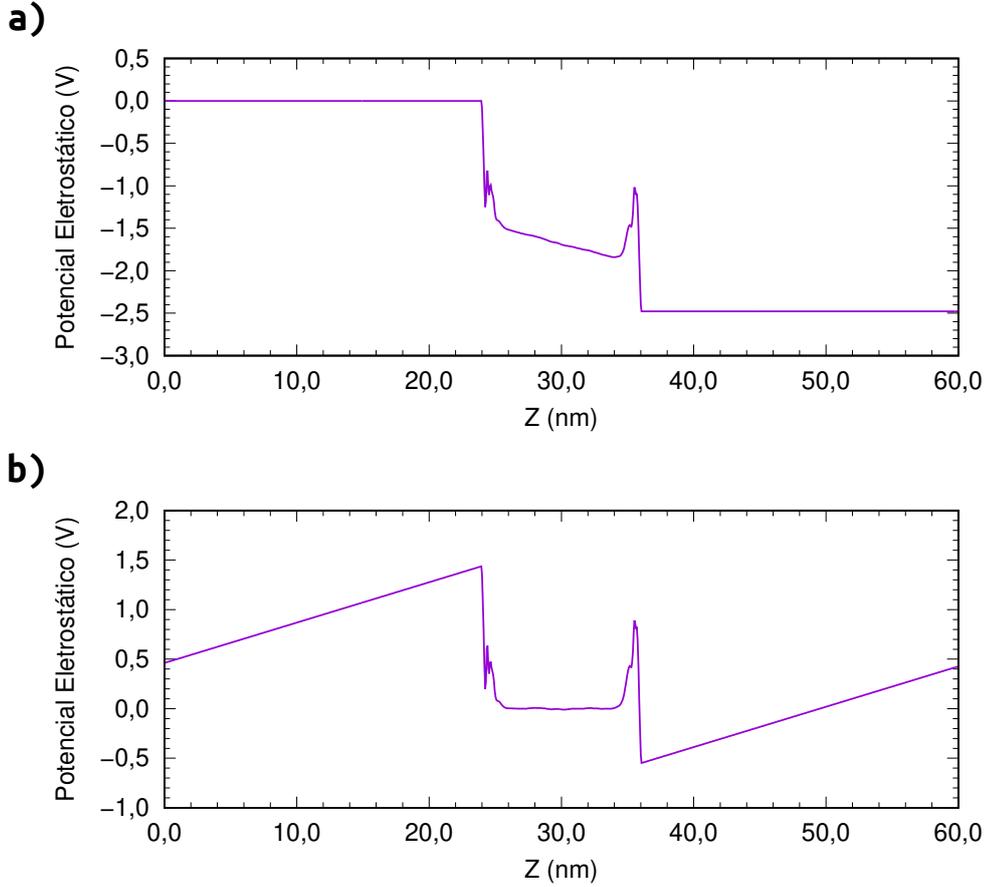


Figura 2.2: Figura que apresenta o perfil do potencial $\Phi(z)$. (a) Antes e (b) depois do ajuste. O código para este ajuste encontra-se no Apêndice A.

Com o perfil do potencial $\Phi(z)$ podemos obter a capacitância (C) [2, 46, 47] dos supercapacitores. Essa propriedade depende da densidade de carga superficial (σ_S), da área de contato (A) do eletrodo e do potencial eletrostático ($\Phi(z)$) em cada eletrodo. Assim, a capacitância de cada eletrodo pode ser calculada como [2, 46, 47]:

$$C = \frac{A|\sigma_S|}{\Phi} \quad (2.16)$$

em que teremos $C^+ = A\sigma_S^+/\Phi^+$ para o eletrodo carregado positivamente e $C^- = A\sigma_S^-/\Phi^-$ para o eletrodo carregado negativamente. Para calcularmos a capacitância total consideramos que C^+ e C^- estão ligadas em série, assim [2, 46, 47]

$$\frac{1}{C^{Total}} = \frac{1}{C^+} + \frac{1}{C^-} \quad (2.17)$$

Por meio da capacitância total do dispositivo é possível calcular a energia eletrostática

armazenada, dada por

$$U = \frac{1}{2} C^{Total} (\Delta\Delta\Phi)^2 \quad (2.18)$$

em que usaremos C^{Total} como capacitância do dispositivo. A partir destas condições teóricas é possível encontramos também a densidade volumétrica de energia armazenada no dispositivo, dada por

$$u_v = \frac{C^{Total} (\Delta\Delta\Phi)^2}{2v} \quad (2.19)$$

em que v é o volume do supercapacitor que corresponde a área do eletrodo \times a distância entre eles (tipicamente ~ 12 nm). Além disso, a densidade gravimétrica é dada por

$$u_g = \frac{C^{Total} (\Delta\Delta\Phi)^2}{2m} \quad (2.20)$$

em que m é a soma das massa de todos os componentes do supercapacitor.

Para calcular o potencial eletrostático a caixa de simulação é dividida em seções e são realizadas pequenas somas de cargas dos átomos em cada uma dessas seções. Com isso, é possível então integrar essas pequenas densidades de carga e obter o campo elétrico e, portanto, o potencial por meio de mais uma integração. Um exemplo de aplicação do cálculo dessa propriedade pode ser vista em eletrofisiologia computacional [5], onde o potencial transmembranar é calculado para membranas lipídicas, a Fig. (2.3) demonstra esta aplicação e o perfil do potencial transmembranar.

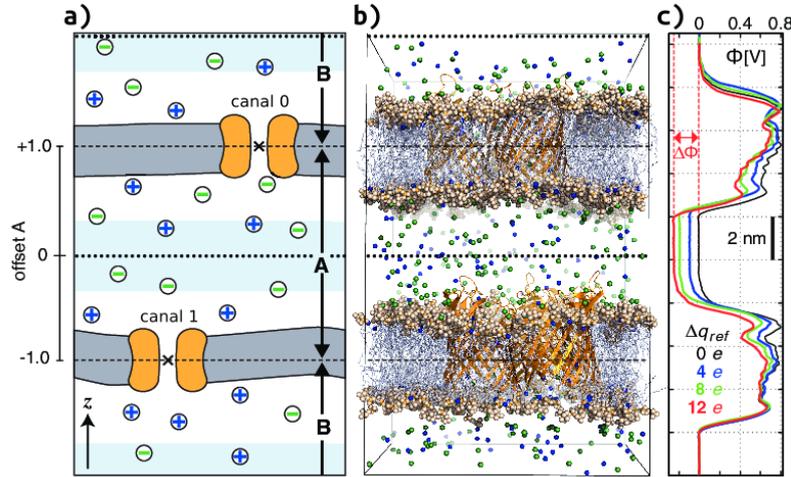


Figura 2.3: Configuração típica de membrana dupla para simulações de Eletrofisiologia Computacional - a) e b). As trocas de íons/moléculas de água serão realizadas conforme necessário entre os dois volumes em azul claro entorno das linhas pretas pontilhadas a). O gráfico c) mostra a diferença de potencial $\Delta\Phi$ resultante do desequilíbrio de carga selecionado Δq_{ref} entre os compartimentos. Fig. adaptada da Ref. [5]).

ESTUDO DE SUPERCAPACITORES COM UMA MISTURA AQUOSA DE LÍQUIDOS IÔNICOS

3.1 Introdução

Neste Capítulo abordaremos o estudo de supercapacitores com o objetivo de analisar a performance e eficiência de misturas aquosas de LI juntamente com o uso de eletrodos de grafeno em supercapacitores via simulações de DM, além de comparar com um dispositivo com eletrodo de grafeno. Nossa investigação será sobre a solução aquosa de dois LI: [Ch][Gly] e [Bmim][PF₆]. O primeiro é formado pelos aminoácidos colina (Ch) e glicina (Gly), já o segundo é formado pelos íons 1-butil-3-metilimidazólio (Bmim) e hexafluorofosfato (PF₆). O eletrodo é apresentado na Fig. (3.1a) enquanto os íons são apresentados nas Fig. (3.1b) e (3.1c).

3.2 Protocolos de simulação

Para a montagem do sistema, foi estruturada uma solução aquosa de [Ch][Gly] com uma concentração de 2 mol/L para todo o volume interno entre os eletrodos de grafeno do dispositivo. A partir dessa configuração, um número apropriado de íons do LI formado por [Bmim][PF₆] foi adicionado à essa solução de H₂O, mantendo a concentração de 2 mol/L constante assim como a razão entre o número de moléculas de água por pares do LI ($R_{\#LI}^{\#água}$). O Eletrólito-01 é uma mistura composta somente por [Ch][Gly] e água, em que foram necessários 157 pares dos aminoácidos colina e glicina para que o eletrólito apresentasse a concentração requerida. Já os Eletrólitos-02, 03 e 04 são compostos também por [Bmim][PF₆] de forma que os íons deste LI representem 12,5%, 25,0% e 50,0%, respectivamente, dos pares presentes na mistura de [Ch][Gly] + água. A

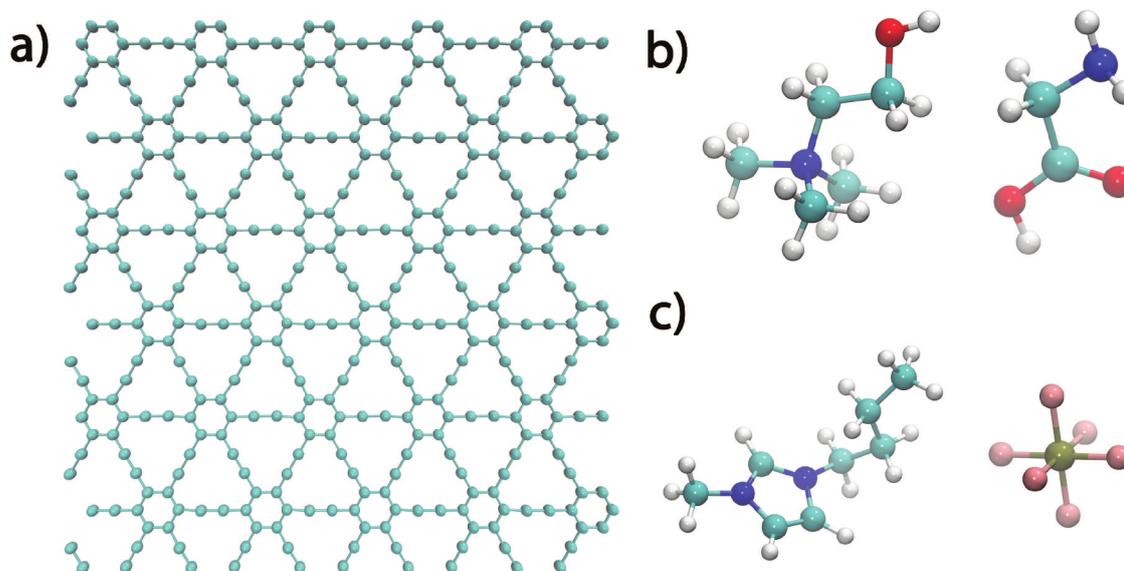


Figura 3.1: Modelos utilizados para o eletrodo: a) grafino; e eletrólitos aquosos com par iônico: b) colina e glicina que formam o líquido iônico [Ch][Gly] e c) 1-butil-3-metilimidazólio e hexafluorofosfato que formam o líquido iônico [Bmim][PF₆].

Tabela (3.1) mostra mais detalhes da composição dos eletrólitos. Maiores concentrações de [Bmim][PF₆] não foram utilizadas devido a sua insolubilidade em água, o que pode comprometer o funcionamento do eletrólito.

Tabela 3.1: Composição de cada eletrólito investigado. Todos foram preparados mantendo a razão entre o número de moléculas de água e o número de pares de LI ($R_{\#LI}^{\#água} \approx 27$).

Eletrólito	[Bmim][PF ₆] (%)	[Ch][Gly] (%)	[Bmim][PF ₆] #pares	[Ch][Gly] #pares	#moléculas H ₂ O	#Átomos
01	0,0%	1000%	0	157	4239	17584
02	12,5%	87,5%	18	137	4211	17456
03	25,0%	75,0%	37	118	4183	17391
04	50,0%	50,0%	73	79	4126	17163

Todos os supercapacitores simulados possuem o mesmo volume interno (aproximadamente 171 nm³) já que são limitados pelos eletrodos de grafino com dimensões de $x = 3,707$ nm e $y = 3,853$ nm com uma separação de $z = 12$ nm. Para evitar possíveis interações entre os eletrodos, já que são utilizadas condições periódicas de contorno, foi inserida uma região de vácuo de 48 nm fora do dispositivo, 24 nm antes do eletrodo positivo e 24 nm após o eletrodo negativo.

Para construir as configurações foi utilizado o programa Packmol [66], que gera uma configuração distribuindo os íons aleatoriamente no espaço demarcado dado como parâmetro de entrada. A Fig. (3.2) mostra a configuração inicial do Eletrólito-04 com a

caixa de simulação destacada. Já a Fig. (3.3) mostra configurações termodinamicamente equilibradas para todos os supercapacitores com sua respectiva mistura eletrolítica.

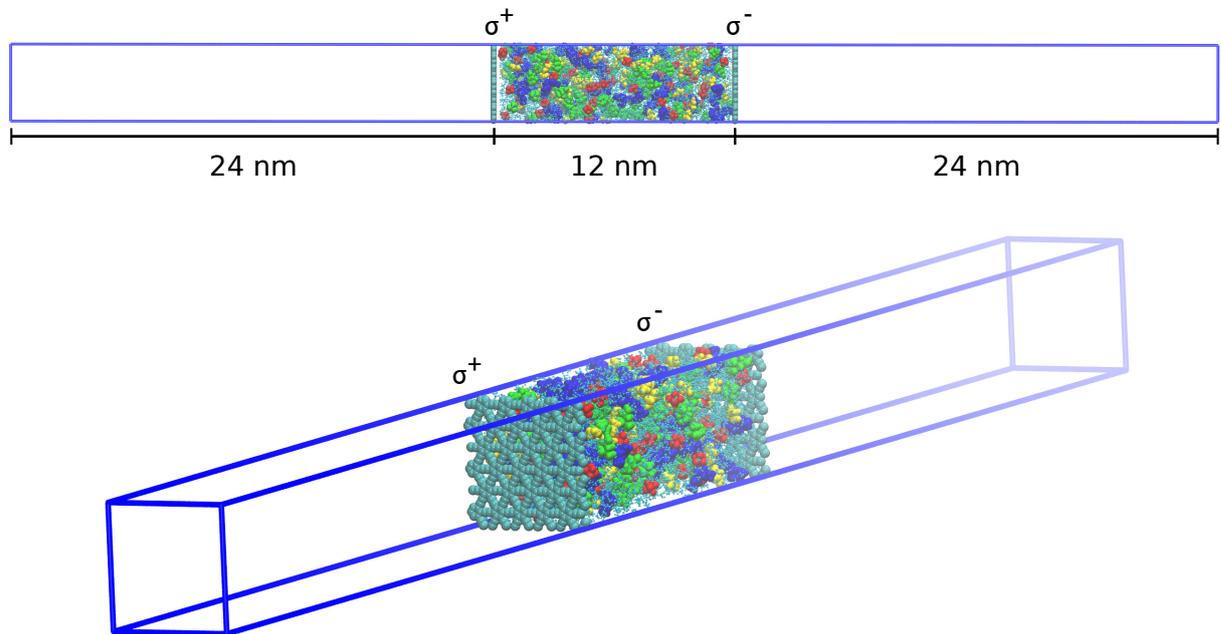


Figura 3.2: Caixa de simulação da configuração inicial do supercapacitor composto pelo Eletrólito-04 onde é possível ver a região de vácuo de 24 nm de cada um dos lados.

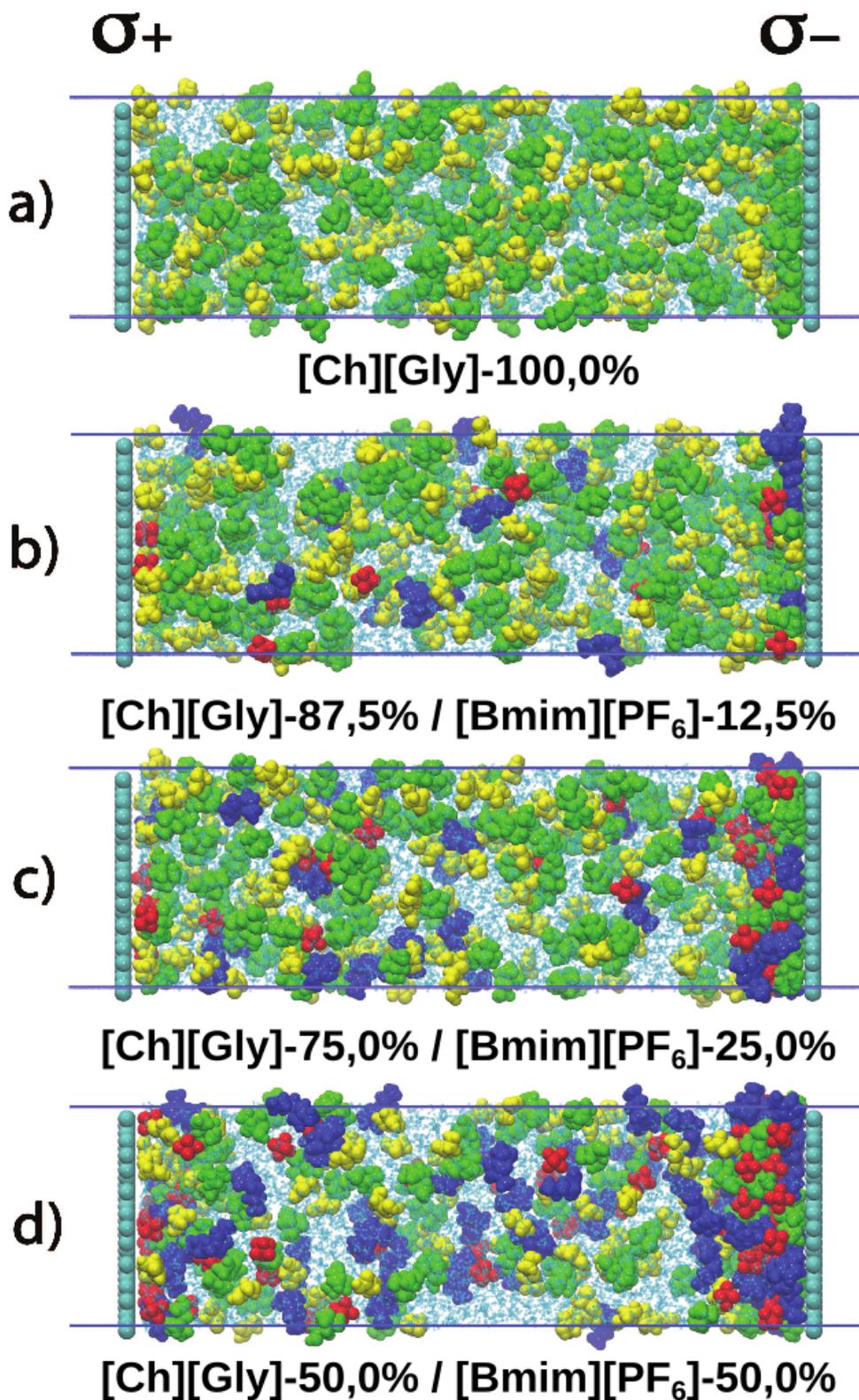


Figura 3.3: Configurações termodinamicamente equilibradas dos Supercapacitores simulados neste trabalho com composições descritas na Tabela (3.1). Verde = Ch; Amarelo = Gly; Azul = Bmim; Vermelho = PF₆; e Ciano = Água.

Para realização das simulações de DM, precisamos também definir o campo de

força que modela as partículas dos sistemas. Aqui foi utilizada uma mistura de parâmetros do OPLS com o CHARMM36, parâmetros esses que foram otimizados para sistemas desta natureza. As interações dos compostos $[\text{Ch}]^{1+}$ e $[\text{Gly}]^{1-}$ são dadas pela Ref. [60] e para $[\text{Bmim}]^{1+}$ e $[\text{PF}_6]^{1-}$ pelas Refs. [61, 62]. Para as moléculas de água foi utilizado o campo de força TIP3P [67] e para as estruturas de grafino o campo de força OPLS [49]. Estas abordagens computacionais foram exaustivamente utilizadas na última década e geraram um grande volume de resultados para descrever interações eletrodo-eletrólito, assim como para modelagem de propriedades eletrostáticas de supercapacitores [7, 9, 10, 68–72]. Esse tipo de técnica nos permite ter acesso às informações, por vezes, inacessíveis de forma experimental, como o perfil do potencial eletrostático, que nos apresenta detalhes sobre as interações eletrodo-eletrólito na EDL. O uso de campos de força baseados em OPLS-AA em simulações de DM se mostrou flexível e consistente na modelagem de eletrólitos e supercapacitores, sendo assim, amplamente utilizado pela comunidade científica [7, 9, 10, 68–72].

Para as simulações de DM realizadas neste trabalho utilizamos o modelo de carga fixa, em que uma densidade de carga elétrica constante é escolhida e atribuída a cada um dos eletrodos de forma que reproduza um potencial elétrico aplicado. Onde a densidade de carga elétrica dada por

$$\sigma = \frac{nq}{A} \quad (3.1)$$

em que n é o número de átomos que compõem o eletrodo, q a carga elétrica de cada um dos componentes e A a área do eletrodo. Assim, obtemos a carga elétrica associada a cada um dos átomos como:

$$q = \frac{\sigma A}{n}. \quad (3.2)$$

Na Tabela (3.2) são apresentadas as densidades de carga elétrica utilizadas em cada supercapacitor, assim como as cargas elétricas individuais de cada átomo de carbono que o constitui. Cada sistema descrito pela Tabela (3.1) foi simulado com sete densidades de carga elétrica (σ) diferentes nos eletrodos: 0,0; 0,8; 1,6; 2,4; 3,2; 4,0 e 4,8 $\mu\text{C cm}^{-2}$. A mesma ideia foi executada em supercapacitores baseados em grafeno [30–32]. Esta estratégia se mostra bastante precisa para baixas densidades de carga, que não leva a diferenças de potencial para valores maiores que 2,0 V.

Para cada configuração foram realizadas simulações de DM a uma temperatura de 300 K e pressão de 1,013 bar. Primeiramente os sistemas são levados ao equilíbrio termodinâmico após algumas simulações no ensemble canônico, isovolumétrico-isotérmico (NVT). Após isso, utilizamos o mesmo ensemble, sempre mantendo os eletrodos fixos, para realizar uma simulação longa e obter as configurações a serem consideradas na análise estatística. Em todas as etapas de simulação mantemos o mesmo intervalo de tempo $dt = 1$ fs para o integrador de DM. Na Tabela (3.3) estão descritos, com mais detalhes, alguns dos parâmetros de simulação utilizados em cada arquivo de configuração

Tabela 3.2: Cargas elétricas atômicas parciais para cada átomo de carbono no eletrodo de grafino (e grafeno) e sua densidade de carga elétrica fixa correspondente.

Eletrodo	σ ($\mu\text{C cm}^{-2}$)	q (e)
Grafino	0,0	0,00000000
360 átomos	0,8	0,00198386
	1,6	0,00396773
	2,4	0,00595159
	3,2	0,00793545
	4,0	0,00991931
	4,8	0,01190318
Grafeno	0,0	0,00000000
540 átomos	4,0	0,00661415
	4,8	0,00793697

GROMPP. Para a etapa de equilíbrio termodinâmico, foi utilizada uma rotina de execução dos GROMPPs 01 ao 04 que fosse repetida no mínimo 20 vezes, totalizando um tempo de simulação de cerca de 10 ns. Essas simulações foram então descartadas após a confirmação do equilíbrio termodinâmico. A partir da última configuração obtida foram realizados mais 50 ns de simulação utilizando apenas o GROMPP 05, o que nos gerou 50000 configurações para análises estatísticas.

Tabela 3.3: Parâmetros de simulação utilizados em cada um dos arquivos de configuração GROMPP.

GROMPP	dt (ps)	#passos	Interação de Coulomb	Raio de corte Coulomb (nm)	Interação de vdW	Raio de corte vdW (nm)
01	0,001	10000	Cut-off	1,2	Cut-off	1,2
02	0,001	10000	PME	1,2	Cut-off	1,2
03	0,001	200000	Cut-off	1,2	Cut-off	1,2
04	0,001	200000	PME	1,2	Cut-off	1,2
05	0,001	50000000	PME	1,2	Cut-off	1,2

De forma a garantir que a temperatura fosse constante durante as simulações NVT foi utilizado o acoplamento de temperatura *v-rescale* [73], em que a reescala das velocidades das partículas era realizada a cada 0,1 ps. As interações de LJ foram calculadas pela técnica clássica de força deslocada, enquanto a correção eletrostática de longo alcance foi estimada pelo método de Malha de Partículas de Ewald (PME) [44, 74–76], o qual foi aplicado para um raio de corte de 1,2 nm. Tanto para as interações de LJ quanto para as de Coulomb, foi utilizado o modificador *Potential-shift-Verlet*. Para os sistemas em questão, utilizamos condições periódicas de contorno. Todas as simulações foram realizadas com o programa GROMACS. [5, 77] Os comprimentos de ligação foram mantidos fixos de acordo com o algoritmo LINCS. [78] Além disso, para representação dos sistemas estudados foi utilizado o programa VMD. [79]

3.3 Resultados e discussões

3.3.1 Análise estrutural e energética da EDL

Em um supercapacitor a energia elétrica é armazenada de forma eletrostática. Isso se deve pela reorganização do eletrólito na superfície do eletrodo provocado pela aplicação de uma tensão externa. Essa reorganização estrutural leva à formação da EDL, que se refere às duas camadas paralelas de carga que se acumulam na vizinhança do eletrodo. A primeira camada, mais próxima da superfície, consiste em íons adsorvidos no eletrodo enquanto a segunda camada é formada por íons atraídos eletrostaticamente à superfície de carga elétrica, blindando eletricamente a primeira camada. A Fig. (3.4) ilustra a distribuição das espécies iônicas na EDL do eletrodo positivo e negativo para dois eletrólitos, o LI puro e uma das misturas com [Bmim][PF₆]. A formação da EDL é de fundamental importância para o armazenamento de energia em supercapacitores, portanto um bom entendimento da formação e de detalhes moleculares da EDL é altamente desejável.

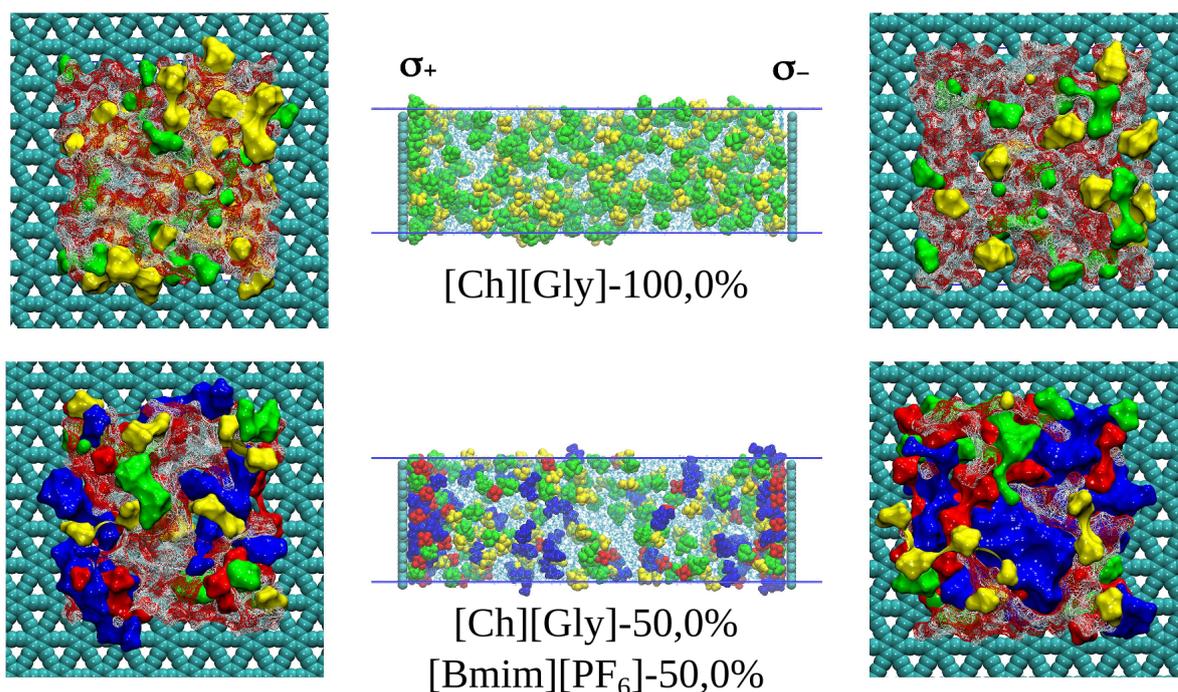


Figura 3.4: Destaque da dupla camada elétrica na superfície do eletrodo positivo (esquerda) e negativo (direita) para o sistema a 2 M puro com [Ch][Gly] e para a mistura [Ch][Gly]/[Bmim][PF₆] 50,0% em água. A representação molecular cobre cerca de 1,2 nm da superfície do eletrodo. Verde = Ch; Amarelo = Gly; Azul = Bmim; Vermelho = PF₆; e Vermelho/Branco = Superfície de água.

A Fig. (3.5) nos permite examinar a energia total de interação, assim como suas componentes de Coulomb e de van der Waals, a interação entre a dupla camada elétrica e os eletrodos positivo e negativo. A Fig. (3.5a) mostra a energia total de interação

entre o eletrodo de grafino e a EDL (considerando todos os íons e a água) presente no capacitor descarregado ($\sigma = 0,0 \mu\text{C cm}^{-2}$) e carregado ($\sigma = 4,8 \mu\text{C cm}^{-2}$). Esses resultados mostram o comportamento do Eletrólito-04, mas todos os outros apresentam comportamento semelhante e foram omitidos dessa análise. Os resultados revelam que nas duas condições, eletricamente carregado e descarregado, as energias totais são da mesma ordem de grandeza. Para o eletrodo negativo (barra vermelha), vemos que a energia total é ligeiramente maior que a do eletrodo positivo, especialmente para o dispositivo carregado, onde a energia eletrostática é bem maior para o eletrodo negativo. As Figs. (3.5b) e (3.5c) apresentam as contribuições de LJ e Coulomb para as interações EDL-eletrodo. É notável pela escala dos dois gráficos que a componente LJ da energia de interação é cerca de 10 vezes maior que a componente de Coulomb (note que para o dispositivo eletricamente descarregado essa componente é nula).

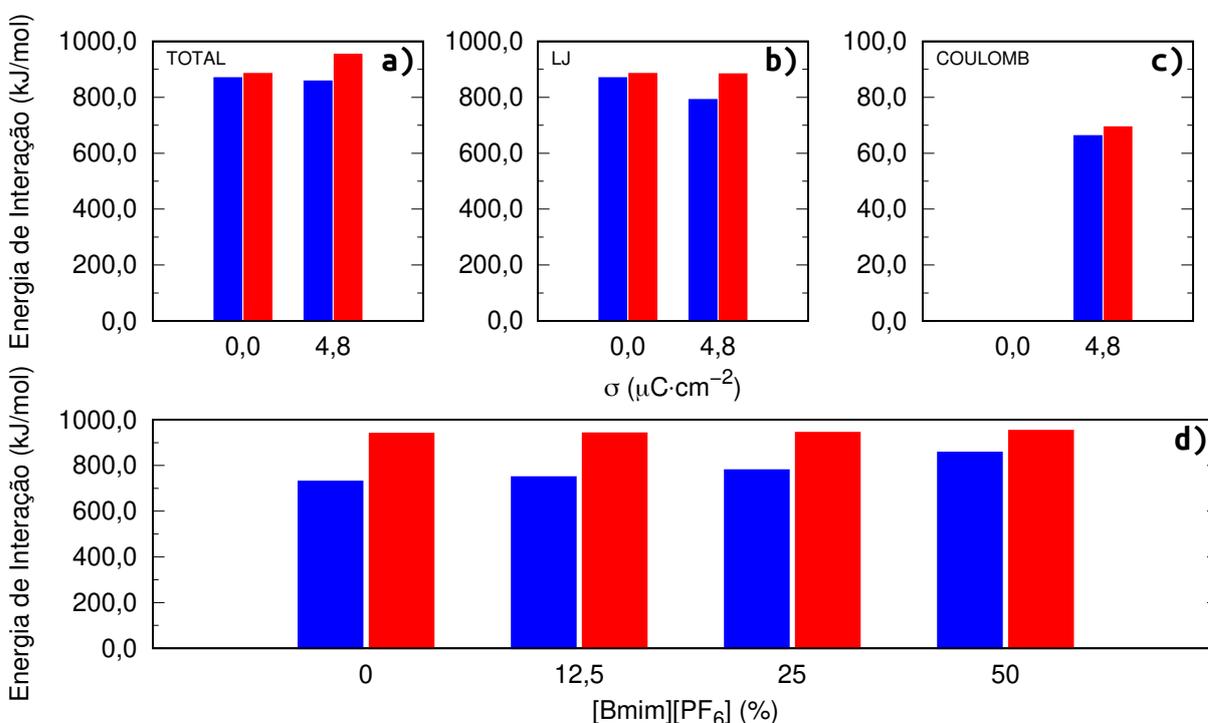


Figura 3.5: Energia de interação do eletrodo e da EDL (eletrólito) para os Supercapacitores descarregado ($\sigma = 0,0 \mu\text{C cm}^{-2}$) e carregado ($\sigma = 4,8 \mu\text{C cm}^{-2}$). As barras azuis e vermelhas se referem às interações envolvendo o eletrodo positivo e negativo, respectivamente. Em a) a energia total e em b) e c) as energias de LJ e Coulomb, respectivamente. Em d) é apresentada uma comparação da energia total de interação entre o eletrodo eletricamente carregado e o eletrólito (considerando todos os componentes do Eletrólito-04) para todas as concentrações de [Bmim][PF₆] investigados.

Vemos que para o eletrodo negativo as interações de LJ são idênticas nas duas condições (carregado e descarregado). Isso não ocorre para o eletrodo positivo, no qual as interações de LJ são maiores no sistema descarregado. Nesse caso, é possível que os íons se organizaram na EDL de forma que a interação com o eletrodo carregado positivamente fosse reduzida. A Fig. (3.5d) mostra a comparação entre a energia total da interação

EDL-eletrodo para todas as concentrações de $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ simuladas. Esse resultado considera a energia de interação entre o eletrodo eletricamente carregado e todos os componentes do eletrólito. É observado que o aumento da concentração desse LI não leva a significativas alterações para a interação em nenhum dos eletrólitos. Em geral, para qualquer concentração de $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ essa análise nos mostra que, apesar da estrutura e da formação da EDL serem governadas pela complexa rede de ligações eletrostáticas e das interações de van der Waals, suas interações com o eletrodo são drasticamente dominadas pelas interações de van der Waals.

A Fig. (3.6) mostra os perfis de densidade de número de partículas ao longo do comprimento do supercapacitor. Para todos os eletrólitos investigados vemos que as EDLs em seus respectivos supercapacitores se estendem por uma distância de cerca de até 2 nm dos eletrodos. Para ambos, eletrodos positivos e negativos, observamos que há uma adsorção de pares iônicos do líquido de $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ (curvas azuis e vermelhas). Notamos também que com o aumento da concentração de $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ os picos correspondentes a esses íons crescem, o que demonstra um acúmulo destes íons na EDL. Há ainda a presença de pares iônicos de $[\text{Ch}][\text{Gly}]$, assim como moléculas de água, nos dois eletrodos, mas em uma quantidade muito menor. A adsorção preferencial de $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ se deve à maior interação entre esses íons e os eletrodos de grafino. Além disso, ao que indicam os resultados, a EDL dos supercapacitores consiste principalmente do par iônico adicionado.

3.3.2 Potencial elétrico e capacitâncias

O potencial eletrostático é uma propriedade de muita importância na modelagem de supercapacitores. Do perfil de potencial elétrico somos capazes de extrair informações sobre a sua queda de potencial em cada eletrodo e, portanto, determinar a suas capacitâncias, uma vez que já conhecemos a densidade de carga (σ). Para calcular o perfil de potencial eletrostático de uma trajetória de DM utilizamos a equação de Poisson unidimensional ao longo do supercapacitor, no eixo z .

Para isso avaliamos a integral da densidade de carga dada pela Eq. (2.14). Por meio desse perfil é possível obter o potencial no eletrodo positivo (Φ^+), no eletrodo negativo (Φ^-) e conseqüentemente a queda de potencial do supercapacitor ($\Delta\Phi$) e a diferença de potencial corrigidas pelo Potencial de Carga Zero (PZC) ($\Delta\Delta\Phi = \Delta\Phi^{\text{carregado}} - \Delta\Phi^{\text{descarregado}}$). A relação entre as densidades de carga nos eletrodos e as diferenças de potenciais, $\sigma \times \Delta\Delta\Phi$, são dadas na Tabela (3.4).

Da Fig. (3.7) vemos que, para todas as densidades de carga utilizadas para modelar os supercapacitores carregados, o efeito do aumento da concentração do líquido $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ resulta em um leve aumento da diferença de potencial ao longo de todo o dispositivo e uma correspondente redução em sua capacitância total. Essa redução (possivelmente) está relacionada com a baixa mobilidade dos íons de $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ na

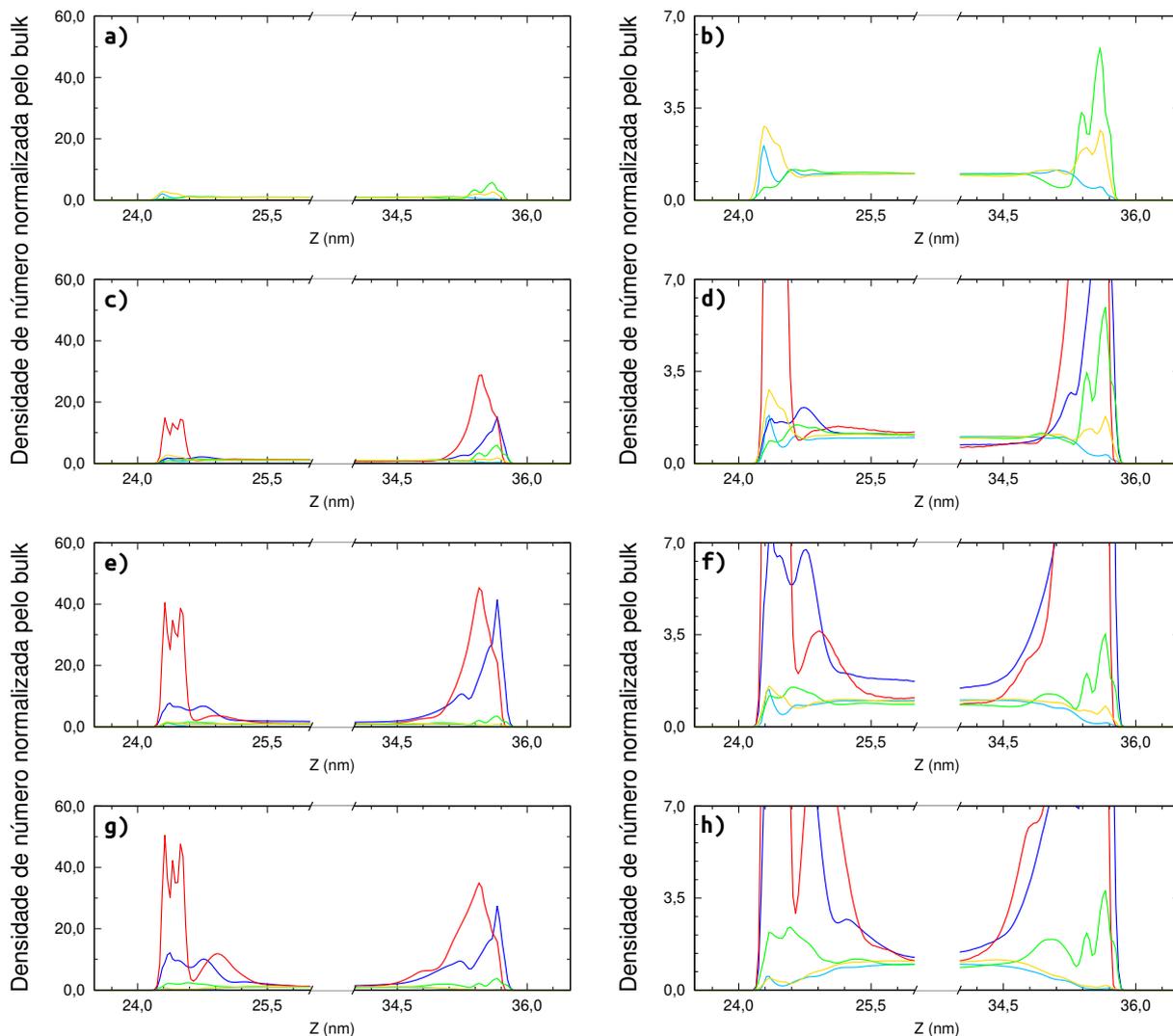


Figura 3.6: Os perfis de densidade de número para os componentes dos quatro eletrólitos investigados aqui a) e b) Eletrólito-01, c) e d) Eletrólito-02, e) e f) Eletrólito-03 e g) e h) Eletrólito-04. Os gráficos mostram os resultados para $\sigma = 4,8 \mu\text{C cm}^{-2}$. Os gráficos do lado direito são os mesmos da esquerda com foco na densidade dos componentes [Ch], [Gly] e água. O esquema de cores é [Bmim], linha azul; [PF₆], linha vermelha; [Ch], linha verde; [Gly], linha amarela; e moléculas de água, linha ciano.

EDL ocasionada pela considerável presença de íons adicionados e as intensas interações eletrostáticas entre eles mesmos e com os eletrodos carregados. Por outro lado, vemos que o eletrólito baseado em colina pode proporcionar uma performance tão boa quanto os LIs convencionais, com a vantagem de possuírem baixa toxicidade, que o torna potencialmente inofensivo.

Os perfis do potencial eletrostático para cada supercapacitor são mostrados na Fig. (3.8). Como pode ser visto em cada painel da figura, o comportamento do potencial elétrico ao longo do supercapacitor (eixo z) é típico para todos os eletrólitos investigados: apresenta grandes oscilações na superfície do eletrodo, que são atenuadas ao longo da dupla camada elétrica até chegar a um valor constante de *bulk*. Quando olhamos para a

Tabela 3.4: Resultados obtidos para cada modelo de supercapacitor estudado. A Tabela mostra os valores da diferença de potencial, $\Delta\Delta\Phi$ (em V); das capacitâncias (C) obtidas em cada eletrodo de grafino e a capacitância C^{Total} (em $\mu\text{F cm}^{-2}$), para cada valor de densidade de carga simulada: $\sigma = 0,0; 0,8; 1,6; 2,4; 3,2; 4,0$ e $4,8 \mu\text{C cm}^{-2}$.

Eletrólito	σ	$\Delta\Delta\Phi$	C^+	C^-	C^{Total}
Eletrólito-01 [Ch][Gly]-100,0%	0,0	-0,0414	0,0000	0,0000	0,0000
	0,8	0,2996	7,6153	5,2354	3,1025
	1,6	0,5754	7,1372	5,1746	2,9997
	2,4	0,8062	7,6845	5,3148	3,1418
	3,2	1,1127	7,3929	5,0221	2,9906
	4,0	1,4307	7,0089	4,8967	2,8827
	4,8	1,7450	6,7002	4,8728	2,8211
Eletrólito-02 [Ch][Gly]-87,5% [Bmim][PF ₆]-12,5%	0,0	0,0018	0,0000	0,0000	0,0000
	0,8	0,2712	7,0346	5,0323	2,9336
	1,6	0,5559	6,8863	4,9275	2,8723
	2,4	0,8312	7,6349	4,6360	2,8845
	3,2	1,1253	7,6320	4,5297	2,8426
	4,0	1,4040	7,8044	4,4864	2,8488
	4,8	1,7277	7,4341	4,4372	2,7787
Eletrólito-03 [Ch][Gly]-75,0% [Bmim][PF ₆]-25,0%	0,0	0,0083	0,0000	0,0000	0,0000
	0,8	0,3099	5,6841	4,5167	2,5168
	1,6	0,6278	5,8164	4,4419	2,5185
	2,4	0,9187	6,3416	4,3842	2,5922
	3,2	1,2604	6,1547	4,2823	2,5253
	4,0	1,5144	6,7534	4,3078	2,6301
	4,8	1,8227	6,9388	4,2218	2,6248
Eletrólito-04 [Ch][Gly]-50,0% [Bmim][PF ₆]-50,0%	0,0	-0,0137	0,0000	0,0000	0,0000
	0,8	0,3828	5,1326	3,7593	2,1700
	1,6	0,7426	5,1186	3,8515	2,1978
	2,4	1,0312	5,5421	4,1151	2,3616
	3,2	1,4377	5,2622	3,9302	2,2499
	4,0	1,7199	5,4828	4,1044	2,3472
	4,8	2,0119	5,8089	4,1047	2,4052

densidade de massa no centro do supercapacitor, esperamos o mesmo comportamento (valor constante de *bulk*), esse perfil é utilizado como um critério de análise para o equilíbrio termodinâmico em conjunto com a energia.

3.3.3 Eletrodo formado por Grafeno \times Grafino

Estudos computacionais utilizando a família do grafino, como eletrodos em supercapacitores, sugerem que a capacitância do grafino possui contribuições provenientes da EDL em comparação ao obtido para eletrodos de grafeno. Ao comparar, por exemplo, o desempenho capacitivo do grafino com os vários materiais de carbono utilizados como eletrodos em supercapacitores, foi observado que as propriedades de capacitância do

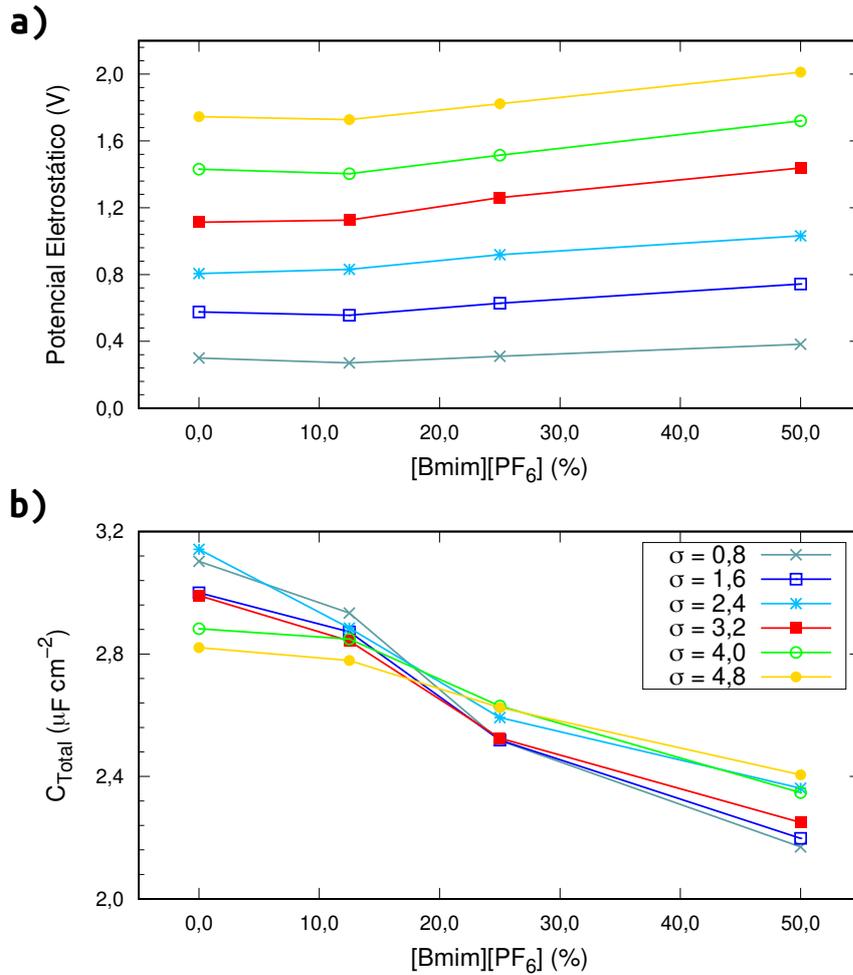


Figura 3.7: Comportamento do a) potencial elétrico (em V) e da b) capacitância total (em $\mu\text{F cm}^{-2}$) com o valor da densidade eletrônica, σ (em $\mu\text{C cm}^{-2}$), simulado em cada supercapacitor. Cada linha representa uma densidade de carga elétrica σ (em $\mu\text{C cm}^{-2}$): 0,8, cinza; 1,6, azul; 2,4, ciano; 3,2, vermelha; 4,0, verde e 4,8, amarela.

grafino são melhores que as de outros materiais tipicamente estudados, como grafeno, fibras de carbono ativado [80] e nanotubos de carbono [80]. A performance capacitiva superior do grafino pode ser atribuída à sua estrutura única, em especial a sua maior área específica, ou seja, área de contato do eletrodo com o eletrólito.

Neste trabalho, realizamos cálculos extras para um supercapacitor de grafeno (com o Eletrólito-04, 1:1 [Bmim][PF₆]:[Ch][Gly]) a fim de obtermos uma referência para comparação da capacitância da EDL obtida anteriormente com grafino. Os parâmetros das simulações para o supercapacitor de grafeno são exatamente os mesmos utilizados para o supercapacitor de grafeno e os cálculos foram realizados para o supercapacitor descarregado e duas densidades de carga para o supercapacitor carregado (4,0 e 4,8 $\mu\text{C cm}^{-2}$). Qualitativamente, os resultados para o perfil de densidade de número e de potencial eletrostático são similares ao caso do grafino, tais perfis encontram-se no Apêndice B. Mas, interessantes diferenças quantitativas são mostradas na Tabela (3.5). Vemos que a diferença de potencial ($\Delta\Delta\Phi$) ao longo do dispositivo de grafino é menor que

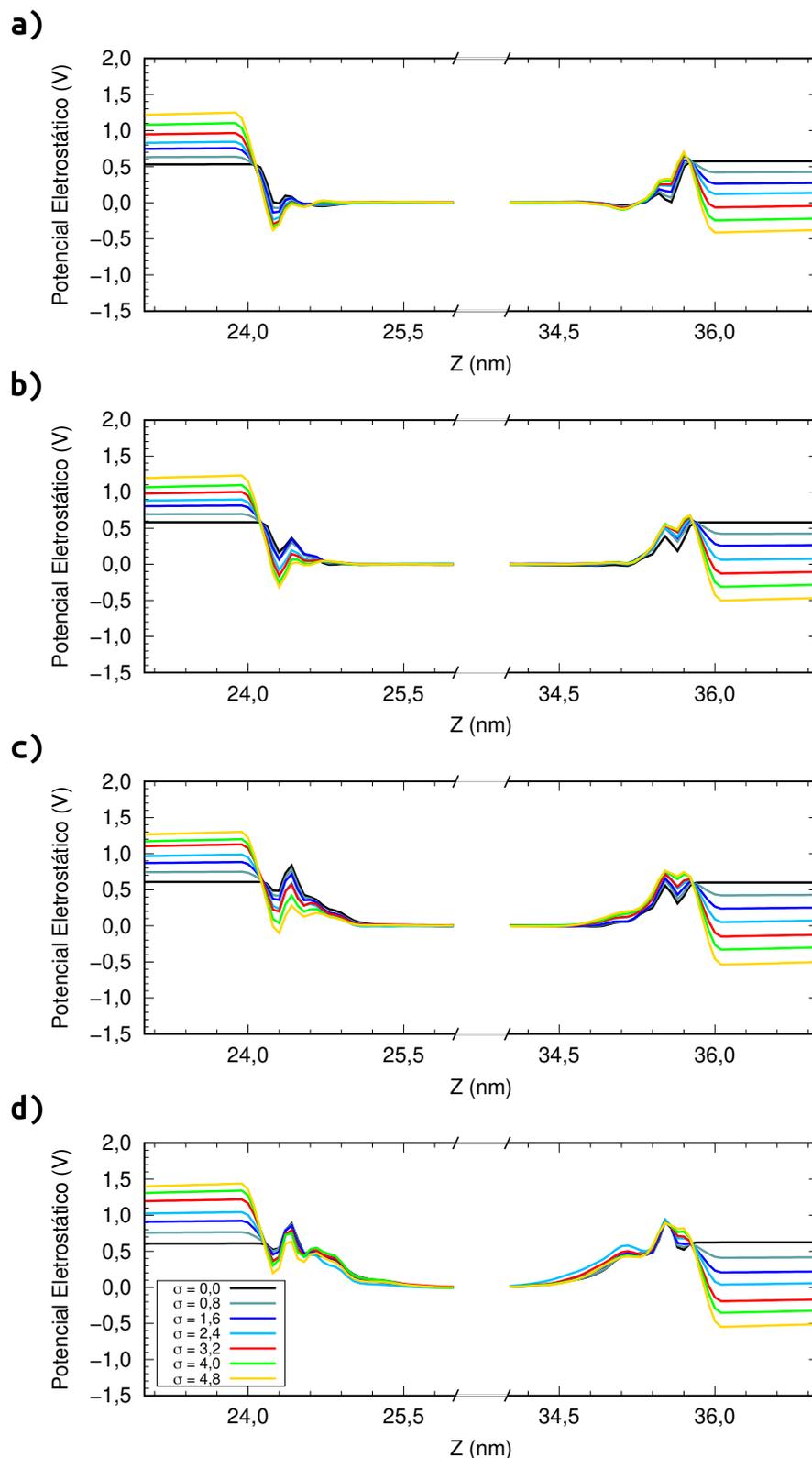


Figura 3.8: Perfil eletrostático (em V) ao longo do eixo z (nm) de cada supercapacitor: (a) Eletrólito-01; (b) Eletrólito-02; (c) Eletrólito-03; e (d) Eletrólito-04. As densidades de carga nos eletrodos são representadas pelas cores descritas no gráfico ($\sigma = 0,0; 0,8; 1,6; 2,4; 3,2; 4,0$ e $4,8 \mu\text{C cm}^{-2}$).

a diferença de potencial correspondente ao supercapacitor de grafeno ($\sim 2,0 \text{ V} \times \sim 2,4 \text{ V}$) para a mesma densidade de carga (σ). Isso leva a um maior valor para a C^{Total} do sistema com grafino ($\sim 2,4 \mu\text{F cm}^{-2} \times \sim 2,0 \mu\text{F cm}^{-2}$). Mesmo comparando valores similares de diferença de potencial (o que ocorre para diferentes valores de densidade de carga) o eletrodo de grafino mantém a melhor performance. Esse resultado corrobora as nossas descobertas que indicam o grafino como um candidato promissor para eletrodos em supercapacitores.

Tabela 3.5: Comparação entre supercapacitores de grafino e grafeno. Os resultados mostram os valores da diferença de potencial, $\Delta\Delta\Phi$ (em V); das capacitâncias (C) obtidas em cada eletrodo de grafino e a capacitância C^{Total} (em $\mu\text{F cm}^{-2}$), para os valores de densidade de carga $\sigma = 0,0; 4,0$ e $4,8 \mu\text{C cm}^{-2}$.

Eletrodo	σ	$\Delta\Delta\Phi$	C^+	C^-	C^{Total}
Grafino	0,0	-0,0137	0,0000	0,0000	0,0000
	4,0	1,7199	5,4828	4,1044	2,3472
	4,8	2,0119	5,8089	4,1047	2,4052
Grafeno	0,0	-0,0434	0,0000	0,0000	0,0000
	4,0	2,0213	4,5632	3,6404	2,0249
	4,8	2,4115	4,6119	3,6245	2,0295

3.3.4 Energia armazenada

Outra análise realizada para os sistemas estudados é quanto à energia armazenada nesses dispositivos. Considerando os sistemas já descritos anteriormente na Tabela (3.1) e todas as densidades de carga mostradas na Tabela (3.2), somos capazes de encontrar a densidade volumétrica de energia u_v armazenada por meio da Eq. (2.19). Na Tabela (3.6) temos u_v para cada um dos sistemas simulados, bem como u_v por massa do eletrólito e por massa total do dispositivo.

Nota-se pela Tabela (3.6), que, assim como esperado, uma maior densidade de carga distribuída nos eletrodos aumenta a densidade de energia armazenada no dispositivo. Além disso, vemos que, em geral, o Eletrólito-04 proporciona um maior armazenamento de energia que os demais sistemas. Agora, quando analisamos a densidade de energia volumétrica armazenada pela massa total do dispositivo observamos que os desempenhos são mais próximos, devido a troca de pares iônicos. Enquanto o íon [Ch] possui massa molar 104,17 g/mol e a [Gly] 75,067 g/mol, os íons [Bmim] e [PF₆] possuem massas molares 139,226 g/mol e 144,96 g/mol, respectivamente. Assim, a substituição de pares de [Ch][Gly] por [Bmim][PF₆] torna os supercapacitores mais pesados. A Fig. (3.9) evidencia os resultados obtidos para a densidade volumétrica de energia armazenada por massa do dispositivo (u_v/m_{Total}).

De forma semelhante também podemos fazer as mesmas análises comparando os sistemas com eletrodos de grafino e de grafeno. Isso pode ser interessante pelo fato de que

Tabela 3.6: Resultados obtidos para cada modelo de supercapacitor estudado. A Tabela mostra os valores da densidade volumétrica de energia u_v armazenada (em J cm^{-3}); da densidade volumétrica de energia armazenada por massa de eletrólito ($u_v/m_{\text{Eletrólito}}$) e por massa total do supercapacitor u_v/m_{Total} (em $10^{19} \text{ J cm}^{-3} \text{ g}^{-1}$), para cada valor de densidade de carga simulada: $\sigma = 0, 0; 0, 8; 1, 6; 2, 4; 3, 2; 4, 0$ e $4, 8 \mu\text{C cm}^{-2}$.

Eletrólito	σ	u_v	$u_v/m_{\text{Eletrólito}}$	u_v/m_{Total}
Eletrólito-01	0,0	0,0000	0,0000	0,0000
[Ch][Gly]-100%	0,8	0,1160	0,0668	0,0617
	1,6	0,4139	0,2384	0,2202
	2,4	0,8509	0,4901	0,4527
	3,2	1,5429	0,8888	0,8208
	4,0	2,4586	1,4162	1,3080
	4,8	3,5791	2,0617	1,9042
	Eletrólito-02	0,0	0,0000	0,0000
[Ch][Gly]-87.5% [Bmim][PF ₆]-12.5%	0,8	0,0899	0,0513	0,0474
	1,6	0,3698	0,2110	0,1950
	2,4	0,8304	0,4737	0,4378
	3,2	1,4998	0,8556	0,7908
	4,0	2,3399	1,3348	1,2337
	4,8	3,4561	1,9715	1,8222
	Eletrólito-03	0,0	0,0000	0,0000
[Ch][Gly]-75% [Bmim][PF ₆]-25%	0,8	0,1007	0,0567	0,0524
	1,6	0,4135	0,2326	0,2152
	2,4	0,9116	0,5128	0,4744
	3,2	1,6716	0,9403	0,8700
	4,0	2,5134	1,4138	1,3081
	4,8	3,6333	2,0437	1,8909
	Eletrólito-04	0,0	0,0000	0,0000
[Ch][Gly]-50% [Bmim][PF ₆]-50%	0,8	0,1325	0,0730	0,0677
	1,6	0,5049	0,2783	0,2579
	2,4	1,0463	0,5766	0,5343
	3,2	1,9378	1,0679	0,9896
	4,0	2,8931	1,5944	1,4774
	4,8	4,0563	2,2354	2,0714

o eletrodo de grafeno é formado por 540 átomos de carbono, já o eletrodo de grafino possui 360 átomos em sua composição para uma dimensão muito similar (diferença de área de 0,0192%), reduzindo consideravelmente a massa do dispositivo. A Tabela (3.7) mostra uma comparação da densidade de energia volumétrica armazenada nos supercapacitores com eletrodos de grafeno e de grafino.

3.4 Considerações finais

Neste Capítulo foram apresentados os resultados obtidos para supercapacitores de grafino em que foram utilizadas misturas aquosas de [Bmim][PF₆] e [Ch][Gly] como

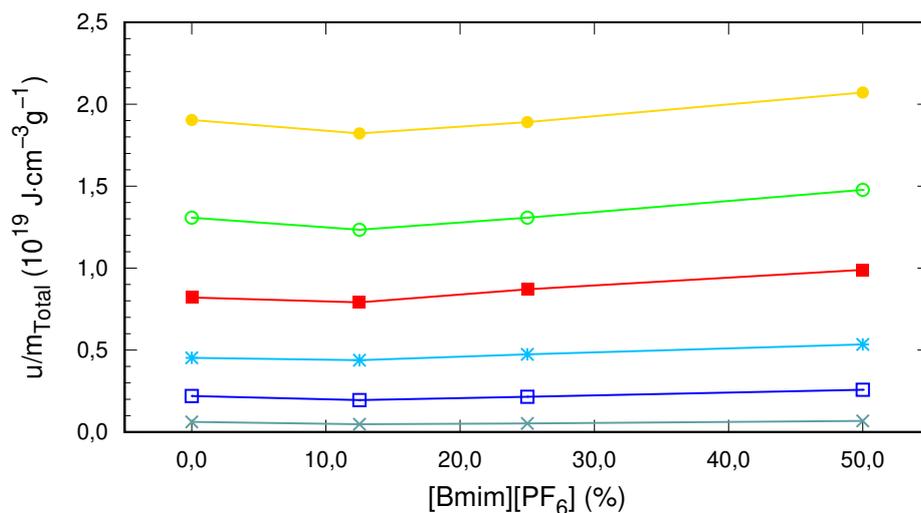


Figura 3.9: Densidade de energia volumétrica armazenada por massa do dispositivo (u_v/m_{Total}) em $10^{19} \text{ J cm}^{-3} \text{ g}^{-1}$ em função da porcentagem do par iônico $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ na composição do eletrólito, para cada uma das densidades de carga σ (em $\mu\text{C cm}^{-2}$) simuladas. Cada linha representa uma densidade de carga elétrica σ (em $\mu\text{C cm}^{-2}$): 0,8, cinza; 1,6, azul; 2,4, ciano; 3,2, vermelha; 4,0, verde e 4,8, amarela.

Tabela 3.7: Comparação entre supercapacitores de grafino e grafeno. Os resultados mostram os valores da densidade volumétrica de energia u_v armazenada (em J cm^{-3}); da densidade volumétrica de energia armazenada por massa de eletrólito ($u_v/m_{Eletrólito}$) e por massa total do supercapacitor u_v/m_{Total} (em $10^{19} \text{ J cm}^{-3} \text{ g}^{-1}$), para os valores de densidade de carga $\sigma = 0,0$; 4,0 e 4,8 $\mu\text{C cm}^{-2}$.

Eletrodo	σ	u_v	$u_v/m_{Eletrólito}$	u_v/m_{Total}
Grafino	0,0	0,0000	0,0000	0,0000
	4,0	2,8931	1,5944	1,4774
	4,8	4,0563	2,2354	2,0714
Grafeno	0,0	0,0000	0,0000	0,0000
	4,0	3,4470	1,8996	1,6980
	4,8	4,9175	2,7100	2,4224

eletrólitos. A partir das simulações foi possível observar a formação da EDL e notar que a energia de interação de van der Waals é bastante dominante nas interações entre os eletrodos e a EDL. Além disso, nota-se o acúmulo dos íons de $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ próximos aos eletrodos à medida que sua concentração é aumentada no eletrólito. Com as análises do perfil de potencial elétrico, vemos que uma mistura com maior porcentagem de $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ leva a uma maior diferença de potencial, entretanto o dispositivo apresenta menor capacitância, assim, um supercapacitor com eletrólito à base de colina e glicina pode ter um desempenho tão bom quanto aqueles que utilizam LIs convencionais. Uma comparação entre supercapacitores de grafino e grafeno nos mostra que apesar do segundo proporcionar uma maior diferença de potencial, o dispositivo de grafino apresenta maior capacitância para a mesma janela elétrica. Por último, o eletrólito com 50,0% de $[\text{Ch}][\text{Gly}]$

e 50,0% [Bmim][PF₆] apresenta uma maior densidade volumétrica de energia armazenada por massa total seguido de perto pelo eletrólito composto apenas por [Ch][Gly] e água, uma vez que este último LI possui menor massa molar, reduzindo o peso do dispositivo.

COMPARANDO SUPERCAPACITORES COM ELETRODOS DE GRAFENO/GRAFINO

4.1 Introdução

Agora com o objetivo de investigar mais detalhadamente as diferenças da implementação de eletrodos de grafeno e grafino em supercapacitores, foram então estudados sistemas compostos por líquidos iônicos puros. Com isso pode-se comparar o desempenho dos dois materiais carbônicos nas mesmas condições, tanto para os mesmos eletrólitos quanto para a mesma janela elétrica.

Embora já existam muitos estudos experimentais e computacionais na literatura sobre a família do grafino, caracterizando suas propriedades estruturais e energéticas, pouco se sabe sobre suas interações com o meio em condições termodinâmicas. É bem conhecido que as interações eletrostáticas entre o eletrodo e o eletrólito são os fatores chave para a formação da dupla camada elétrica em um supercapacitor, justamente a razão pela qual a descrição, em nível molecular, das interações na superfície dos eletrodos é altamente desejável.

Nesta etapa do trabalho, faremos um estudo das propriedades dos supercapacitores de grafeno ou grafino em quatro líquidos iônicos diferentes. Empregaremos um protocolo extenso o suficiente para estabelecer uma comparação segura entre o desempenho de eletrodos à base de grafino e seus equivalentes à base de grafeno em uma variedade significativa de ambientes químicos fornecidos por quatro eletrólitos diferentes.

4.2 Protocolos de simulação

Simulações de DM atomística foram realizadas para avaliar o comportamento elétrico, estrutural e energético de supercapacitores baseados em eletrodos de grafeno ou grafino. Quatro diferentes líquidos iônicos foram usados como eletrólitos.

tos: hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio [Bmim][PF₆]; tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio [Emim][BF₄]; colina-glicina [Ch][Gly] e 1-Butil-1-metilpirrolidínio-bis(trifluorometanossulfonil)imida [Pyr][Tfsi]. Na Tabela (4.1) apresentamos informações detalhadas sobre a composição química de cada sistema investigado.

Tabela 4.1: Composição dos eletrólitos e eletrodos estudados neste trabalho.

Eletrólitos	# pares iônicos	# átomos totais	Massa [10^{-19} g]
[Bmim][PF ₆]	501	16032	2,3651
[Ch][Gly]	658	20398	3,1062
[Emim][BF ₄]	674	16176	3,1818
[Pyr][Tfsi]	299	13455	1,4115
Eletrodos	# átomos	Área superficial [nm ²]	Massa [10^{-20} g]
Grafeno	540	14.29	1.0774
Grafino	360	14.28	0.7183

Inicialmente, oito diferentes caixas de simulação de supercapacitores foram montadas usando o Packmol [66]: quatro do tipo grafeno/eletrólito/grafeno e quatro do tipo grafino/eletrólito/grafino. Todas as caixas de simulação têm o mesmo volume entre os dois eletrodos de dimensões de $\sim 3,7$ nm, com uma distância de separação de $z = 12$ nm, resultando em um volume interno de aproximadamente 171 nm^3 . Para evitar a interação entre os eletrodos, uma região de vácuo de ~ 24 nm foi inserida de cada lado da caixa. A Fig. (4.1) mostra a estrutura molecular de cada um dos componentes dos sistemas estudados e a Fig. (4.2) mostra as estruturas iniciais de cada caixa de simulação dos supercapacitores investigados.

Cada supercapacitor foi simulado sob sete diferentes densidades de carga superficial que foram distribuídas uniformemente sobre os átomos de carbono de cada eletrodo. As densidades de carga superficial empregadas em cada eletrodo variam de $\sigma = 0,00 \mu\text{C cm}^{-2}$, para o supercapacitor descarregado, a $\pm 4,8 \mu\text{C cm}^{-2}$, para o supercapacitor totalmente carregado. Essas densidades representam uma faixa de valores consistente com a natureza eletroquímica dos eletrólitos, produzindo quedas de potencial bem abaixo do limite dielétrico e dentro dos limites da técnica computacional empregada [7,9,16,60,70,81].

As simulações foram realizadas no ensemble NVT onde os eletrodos foram mantidos fixos em sua posição e o espaço entre eles foi preenchido pelo eletrólito. Todos os sistemas foram levados ao equilíbrio termodinâmico e, a partir desse ponto, foram realizadas simulações de 50 ns com passo de tempo de 1 fs. De cada trajetória gerada, 50000 configurações foram salvas para análise estatística. Todas as simulações de DM foram realizadas considerando o método PME para o cálculo das interações eletrostáticas [76], com raio de corte de 1,2 nm e modificador descrito pelo modelo de *Potential-shift-Verlet*. Para o cálculo das interações de van der Waals, foram realizados o modelo de corte, o modificador *Potential-shift-Verlet* e também um raio de corte de 1,2 nm. Para manter a temperatura do sistema constante em 500 K, empregamos o termostato *v-rescale* [73]

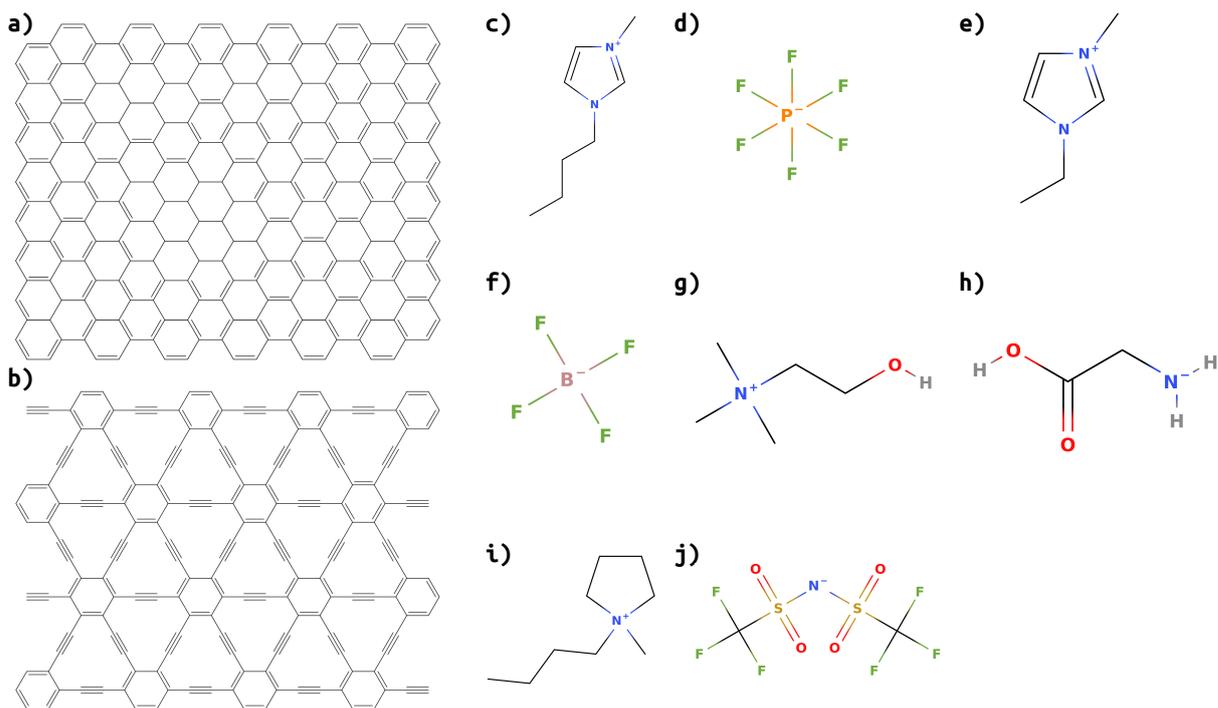


Figura 4.1: Os componentes usados para construir os sistemas estudados neste trabalho: a) grafeno; b) grafino; c) Bmim; d) PF₆; e) Emim; f) BF₄; g) Ch; h) Gly; i) Pyr; j) Tfsi.

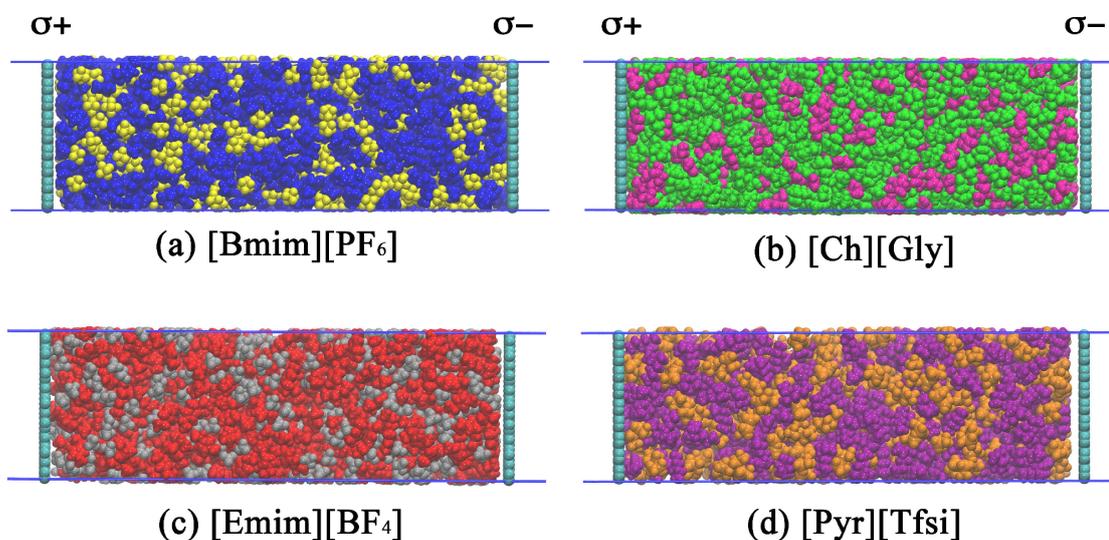


Figura 4.2: As caixas iniciais destacando os quatro líquidos usados como eletrólitos. Os eletrodos são representados no limite esquerdo ($\sigma+$) e direito ($\sigma-$) do dispositivo. Representação de cores: Bmim = Azul; PF₆ = Amarelo; Ch = Verde; Gly = Rosa; Emim = Vermelho; BF₄ = Cinza; Pyr = Roxo e Tfsi = Laranja.

aplicado a cada 0,1 ps. Este protocolo computacional já foi utilizado em trabalhos anteriores e forneceu resultados computacionais robustos consistentes com resultados experimentais anteriores. [7, 10, 16, 33, 60, 68, 70]

Os eletrodos foram modelados usando parâmetros baseados no campo de força

OPLS-AA. [49] Para os eletrólitos, os modelos de potencial foram os mesmos utilizados nas simulações anteriores, também baseados no campo de força OPLS. Ou seja, usamos os campos de força de [61, 62] para o eletrólito [Bmim][PF₆]; [82] para o eletrólito [Emim][BF₄]; [60] para o eletrólito [Ch][Gly] e [62] para o eletrólito [Pyr][Tfsi]. Análises sob a trajetória foram realizadas para obter propriedades estruturais como perfis de densidade numérica (normalizados pela densidade do *bulk*) ao longo do eixo z do sistema; propriedades energéticas como as energias de interação de Coulomb e van der Waals (vdW); e propriedades elétricas do dispositivo, como diferença de potencial, capacitância total e energia armazenada no sistema.

Para calcular as propriedades eletrostáticas dos supercapacitores, realizamos o cálculo do perfil do potencial eletrostático usando a equação de Poisson unidimensional. Através deste perfil, podemos obter a queda de potencial no eletrodo positivo (Φ^+) e no eletrodo negativo (Φ^-) e conseqüentemente a queda de potencial ao longo de todo o supercapacitor ($\Delta\Phi = \Delta\Phi^{\text{carregado}} - \Delta\Phi^{\text{descarregado}}$). As diferenças de potencial foram corrigidas pelo potencial de carga zero (PZC). Para todos os eletrólitos, determinamos os gráficos lineares entre σ e $\Delta\Phi$, cuja inclinação das retas é numericamente igual às capacitâncias negativa e positiva dos eletrodos, C^- e C^+ . Essas capacitâncias podem ser combinadas em série para fornecer a capacitância total do supercapacitor dada por $C = \frac{(C^-C^+)}{(C^-+C^+)}$. Finalmente, as densidades volumétrica e gravimétrica de energia armazenada são calculadas usando as Eqs. (2.19) e (2.20), respectivamente, onde v e m são o volume e a massa do supercapacitor. Todas as simulações e análises foram realizadas com o pacote de simulação GROMACS. [77] Os comprimentos de ligação foram mantidos de acordo com o algoritmo LINCS. [78] O programa VMD foi utilizado para visualização e figuras. [79]

4.3 Resultados e discussões

4.3.1 Análises estruturais e energéticas

O desempenho de um supercapacitor depende crucialmente da estrutura e composição da dupla camada elétrica (EDL), que pode ser avaliada pelo perfil de densidade de número. A Fig. (4.3) apresenta os resultados para a densidade de número (normalizada) para todos os eletrólitos indicados na Tabela (4.1). O perfil de densidade de número em todos os casos é típico para esses sistemas e revela um padrão oscilatório nas proximidades das superfícies dos eletrodos (~ 2 nm) e tende a um valor constante no centro da caixa. Também vemos que os EDLs em ambos os eletrodos, grafeno e grafino, não diferem significativamente (Ver Fig. (C.1) no Apêndice C). Embora tenham sido utilizadas as mesmas densidades de carga elétrica em ambos os eletrodos, para o grafino existe uma carga elétrica maior localizada em cada átomo de carbono, pois este eletrodo possui uma

densidade de átomos menor. Apesar disso, a interação elétrica local entre o grafino e os componentes do eletrólito é maior, mas não é suficiente para diferenciar significativamente a estrutura da EDL quando comparado com o observado para o dispositivo à base de grafeno, dentro da faixa de $0,0 - 4,8 \mu\text{C cm}^{-2}$ avaliada no estudo.

Por outro lado, simulações de Dinâmica Molecular de Primeiros Princípios (AIMD) recentes [83] sugerem que deve haver menos estruturação para os sistemas de grafino, com um pico menos intenso próximo ao eletrodo e com picos secundários muito menos pronunciados. Esses resultados foram atribuídos ao fato de que a menor densidade de carbono no eletrodo de grafino leva a uma menor energia de interação entre o eletrodo e o eletrólito e, conseqüentemente, a um menor grau de estruturação dos eletrólitos próximos à superfície do eletrodo. No entanto, esta estrutura pode não ter sido captada em nossas simulações clássicas, nas quais utilizamos campos de força não polarizáveis, o que explica os resultados muito semelhantes na estrutura do EDL de ambos os eletrodos.

Embora as diferenças entre os supercapacitores de grafeno e grafino não tenham sido reveladas significativamente pelos perfis de distribuição de número, é possível analisar as diferenças através de uma análise de energia. Esta análise é especialmente relevante uma vez que as dimensões das placas de grafeno e grafino utilizadas na simulação são muito semelhantes. Assim, as energias aqui reportadas refletem um valor que pode estar de alguma forma associado à densidade de energia da dupla camada elétrica. Para isso, apresentamos na Fig. (4.4) a energia de interação entre os eletrodos positivo e negativo dos supercapacitores com cada componente dos eletrólitos. Os dados são apresentados apenas para o sistema carregado com a maior densidade de carga ($\sigma = 4,8 \mu\text{C cm}^{-2}$).

Como pode ser visto nas Figs. (4.4a) e (4.4b), o valor da componente de Coulomb da energia de interação com o eletrodo positivo é sempre repulsivo para todos os cátions e sempre atrativo para todos os ânions. Como esperado, no eletrodo negativo o padrão é invertido e a energia de interação será sempre atrativa para os cátions e sempre repulsiva para os ânions. Mas em ambos os casos as interações atrativas são mais intensas, variando de -200 até -80 kJ mol^{-1} . As interações repulsivas variam de 19 até 113 kJ mol^{-1} . É interessante observar que os valores da componente de Coulomb para a energia de interação eletrodo-eletrólito foram semelhantes tanto para o grafeno quanto para o grafino, apesar da grande diferença em suas densidades superficiais de átomos de carbono.

Os valores da componente de van der Waals (vdW) da energia de interação eletrodo-eletrólito são mostrados nas Figs. (4.4c) e (4.4d). Naturalmente, vemos, para todos os casos, que a interação de vdW sempre será atrativa, independente do íon e da natureza do eletrodo, embora seja mais intensa para o eletrodo de grafeno. Esse resultado faz sentido, pois as interações fracas são coletivas e quanto maior o número de sítios de interação, maior sua energia. Esta observação também é válida para íons, para os quais a energia de interação será maior quanto maior for o íon. Outra observação importante é que a componente vdW é cerca de uma ordem de grandeza maior que a componente

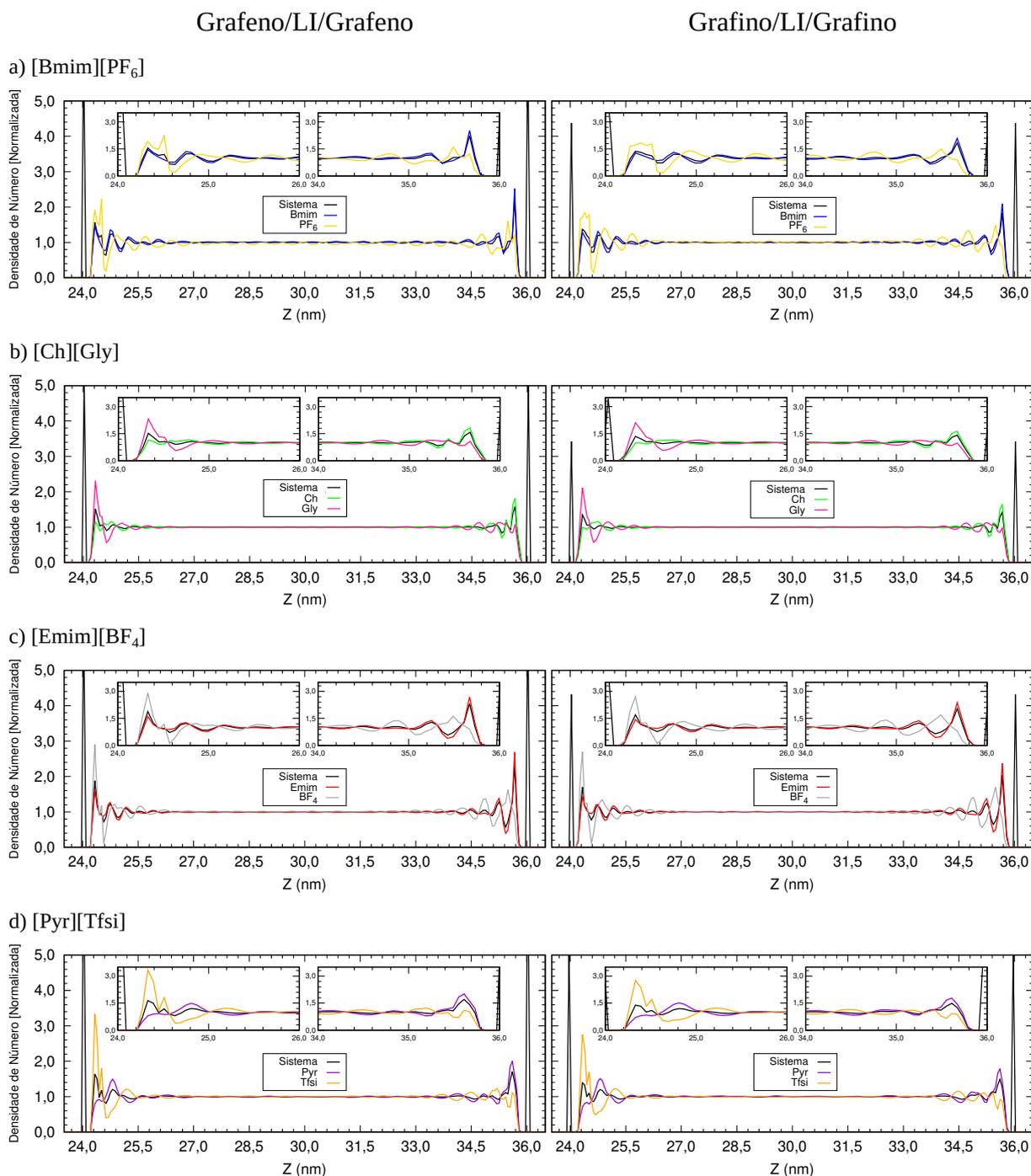


Figura 4.3: Perfil de densidade de número (normalizada) para os supercapacitores carregados com $\sigma = 4,8 \mu\text{C cm}^{-2}$. a) [Bmim][PF₆]; b) [Ch][Gly]; c) [Emim][BF₄] e d) [Pyr][Tfsi].

de Coulomb correspondente, variando de -1311 até -184 kJ mol^{-1} . Vemos então que são as interações de vdW que governam a composição da energia de interação total. Esta análise energética é consistente com os resultados encontrados usando simulações AIMD, onde as energias de interação eletrodo-eletrólito para os sistemas baseados em grafeno e grafino foram calculadas para eletrodos neutros e indicaram uma interação muito menor entre o eletrólito e o eletrodo de grafino [83].

Embora a diferença energética na interação dos eletrólitos com os diferentes

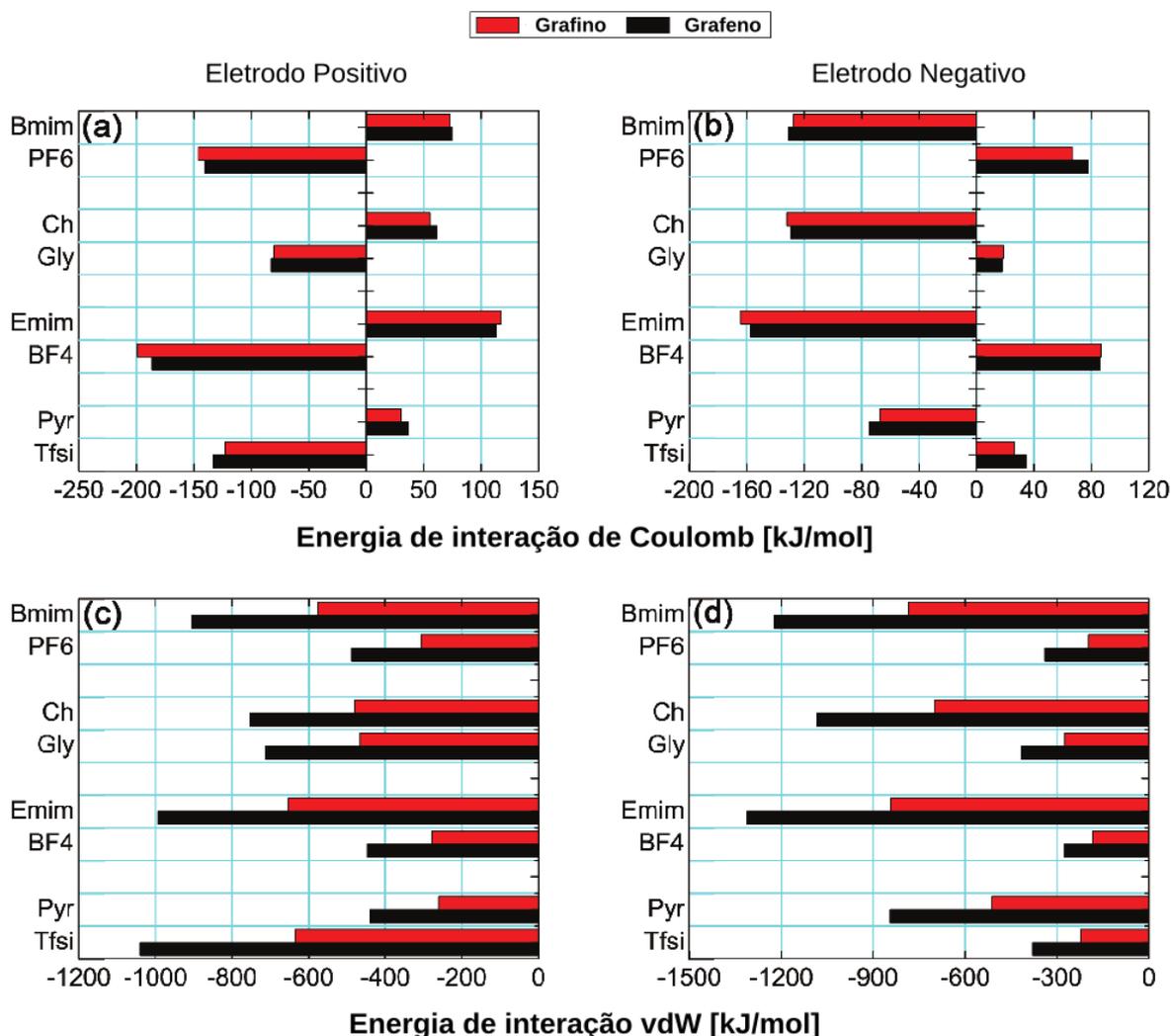


Figura 4.4: Comparação entre as energias de interação de Coulomb e vdW envolvendo cada componente do eletrólito e os eletrodos positivo e negativo de dispositivos de grafeno e grafite carregados com $\sigma = 4,8 \mu\text{C cm}^{-2}$. Os valores de cada uma dessas energias estão nas Tabelas (C.1) e (C.2) no Apêndice C.

eletrodos seja expressiva, isso não tem impacto visível no perfil de distribuição dos números das partículas ou na estruturação da EDL. No entanto, podemos conjecturar que para uma mesma densidade de carga elétrica, a maior densidade de átomos no grafeno leva a uma maior interação com o eletrólito. Isso pode implicar em maior eficiência no processo de formação da EDL, no que diz respeito ao mecanismo de carregamento do supercapacitor de grafeno.

4.3.2 Propriedades do supercapacitor

As propriedades eletrostáticas dos supercapacitores dependem fundamentalmente do seu perfil de potencial eletrostático, que é obtido a partir da integração da equação de Poisson unidimensional. Através deste perfil, podemos obter os potenciais dos eletrodos a

partir dos quais determinamos a capacitância do eletrodo permitindo obter a capacitância total do supercapacitor.

A Fig. (4.5) mostra os perfis de potencial eletrostático para todos os eletrólitos investigados e, como pode ser visto, a queda de potencial em torno de cada eletrodo aumenta sistematicamente com densidade de carga elétrica. Este é um padrão típico para o perfil eletrostático de supercapacitores mostrando uma forte oscilação na vizinhança que depende da carga do eletrodo e tende a um valor constante no centro da caixa.

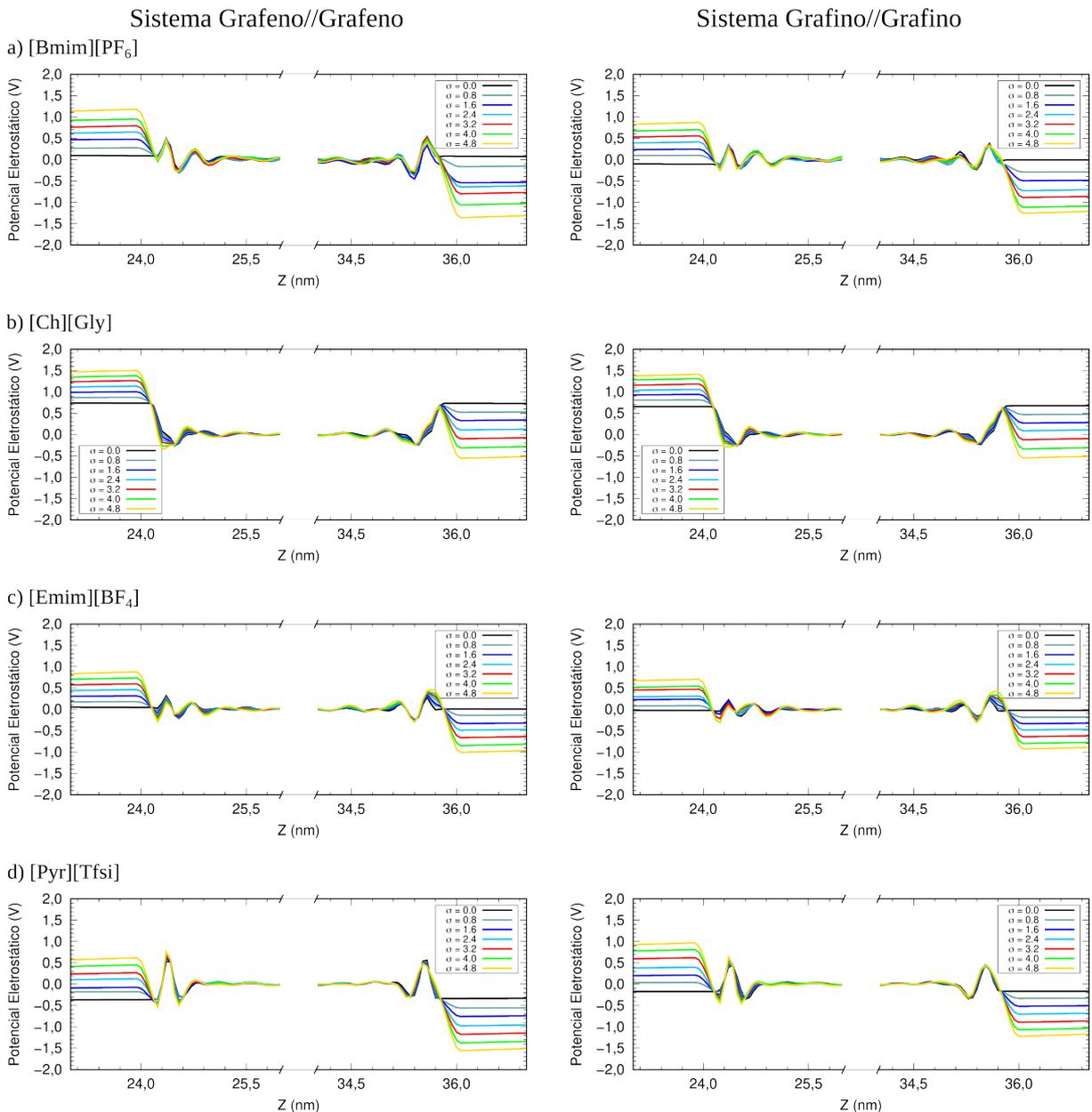


Figura 4.5: Perfil de potencial elétrico para supercapacitores carregados com σ . a) [Bmim][PF₆], b) [Ch][Gly], c) [Emim][BF₄] e d) [Pyr][Tfsi].

Os potenciais elétricos sobre os eletrodos observados para cada densidade de carga são apresentados nas Tabelas (4.2) e (4.3) e na Fig. (4.6) por meio de gráficos $\sigma \times \Delta\Phi$. A partir dos pontos interpolados por um ajuste linear é possível fazer comparações de

diferentes sistemas no mesmo potencial e a capacitância do eletrodo será dada pela inclinação da reta obtida pelo ajuste linear dessas curvas.

Tabela 4.2: Propriedades elétricas do supercapacitor composto de grafeno.

Sistemas Grafeno//Grafeno								
σ [$\mu\text{C cm}^{-2}$]	Φ^+ [Volts]	Φ^- [Volts]	$\Delta\Delta\Phi$ [Volts]	C^+ [$\mu\text{F cm}^{-2}$]	C^- [$\mu\text{F cm}^{-2}$]	C^{Total} [$\mu\text{F cm}^{-2}$]	u_v [J cm^{-3}]	u_g [J g^{-1}]
[Bmim][PF₆]								
0,0	0,0911	0,0819	0,0091	–	–	–	–	–
$\pm 0,8$	0,2793	-0,1640	0,4342	2,8680	4,8829	1,8068	0,1419	0,0943
$\pm 1,6$	0,4771	-0,5412	1,0092	3,3578	2,9601	1,5732	0,6676	0,4435
$\pm 2,4$	0,6480	-0,6403	1,2792	3,7081	3,7531	1,8652	1,2717	0,8448
$\pm 3,2$	0,7938	-0,8003	1,5850	4,0363	4,0035	2,0099	2,1038	1,3977
$\pm 4,0$	0,9523	-1,0603	2,0035	4,2055	3,7772	1,9899	3,3282	2,2111
$\pm 4,8$	1,1800	-1,3580	2,5288	4,0728	3,5391	1,8936	5,0458	3,3522
[Ch][Gly]								
0,0	0,7362	0,7309	0,0054	–	–	–	–	–
$\pm 0,8$	0,8701	0,5220	0,3427	0,9206	-1,5344	2,3012	0,1126	0,0581
$\pm 1,6$	1,0008	0,3267	0,6687	1,6007	-4,9033	2,3764	0,4428	0,2285
$\pm 2,4$	1,1328	0,1055	1,0219	2,1213	-22,7683	2,3392	1,0178	0,5253
$\pm 3,2$	1,2629	-0,1008	1,3583	2,5370	31,7893	2,3495	1,8062	0,9322
$\pm 4,0$	1,3764	-0,3149	1,6859	2,9098	12,7177	2,3680	2,8044	1,4474
$\pm 4,8$	1,5001	-0,5566	2,0514	3,2037	8,6339	2,3367	4,0972	2,1146
[Emim][BF₄]								
0,0	0,0468	0,0091	0,0377	–	–	–	–	–
$\pm 0,8$	0,1805	-0,1397	0,2825	4,4380	5,7323	2,5014	0,0832	0,0420
$\pm 1,6$	0,3170	-0,3331	0,6123	5,0544	4,8093	2,4644	0,3850	0,1943
$\pm 2,4$	0,4622	-0,4891	0,9136	5,1993	4,9129	2,5260	0,8784	0,4433
$\pm 3,2$	0,5984	-0,6639	1,2246	5,3545	4,8258	2,5382	1,5860	0,8003
$\pm 4,0$	0,7379	-0,8506	1,5508	5,4278	4,7084	2,5213	2,5264	1,2749
$\pm 4,8$	0,8779	-1,0093	1,8494	5,4745	4,7618	2,5467	3,6294	1,8316
[Pyr][Tfsi]								
0,0	-0,3624	-0,3349	-0,0275	–	–	–	–	–
$\pm 0,8$	-0,1734	-0,5586	0,4127	-4,6182	1,4338	2,0794	0,1476	0,1555
$\pm 1,6$	-0,0715	-0,7569	0,7129	-22,3903	2,1165	2,3375	0,4949	0,5215
$\pm 2,4$	0,1272	-0,9751	1,1298	18,8896	2,4643	2,1799	1,1595	1,2218
$\pm 3,2$	0,2693	-1,1739	1,4707	11,8995	2,7293	2,2201	2,0008	2,1083
$\pm 4,0$	0,4521	-1,3755	1,8551	8,8588	2,9118	2,1915	3,1422	3,3110
$\pm 4,8$	0,6188	-1,5555	2,2018	7,7669	3,0897	2,2104	4,4648	4,7047

A Fig. (4.7) mostra as capacitâncias dos eletrodos e a capacitância total para todos os supercapacitores investigados. Os resultados mostrados na Tabela (4.4) e na Fig. (4.7) foram obtidos a partir da inclinação da linha reta obtida pela regressão linear mostrada na Fig. (4.6). Vemos que para todos os supercapacitores as capacitâncias dos eletrodos positivo e negativo estão na faixa de 3,3 até 6,6 $\mu\text{F cm}^{-2}$, com o maior valor obtido para o eletrólito [Emim][BF₄] no eletrodo positivo do supercapacitor de grafeno. As diferenças entre C^+ e C^- estão relacionadas à assimetria elétrica dos dispositivos, que é a tendência de um íon interagir mais intensamente com seu contra-eletrodo do que o íon de sinal oposto. A partir da Tabela (4.4) e da Fig. (4.7), vemos que essas

Tabela 4.3: Propriedades elétricas do supercapacitor composto de grafino.

Sistemas Grafino//Grafino								
σ [$\mu\text{C cm}^{-2}$]	Φ^+ [Volts]	Φ^- [Volts]	$\Delta\Delta\Phi$ [Volts]	C^+ [$\mu\text{F cm}^{-2}$]	C^- [$\mu\text{F cm}^{-2}$]	C^{Total} [$\mu\text{F cm}^{-2}$]	u_v [J cm^{-3}]	u_g [J g^{-1}]
[Bmim][PF₆]								
0,0	-0,1043	-0,0058	-0,0985	–	–	–	–	–
$\pm 0,8$	0,1013	-0,2898	0,4896	7,9068	2,7636	2,0478	0,2045	0,1397
$\pm 1,6$	0,2449	-0,4924	0,8358	6,5410	3,2533	2,1727	0,6324	0,4321
$\pm 2,4$	0,4149	-0,7280	1,2413	5,7923	3,3008	2,1026	1,3499	0,9223
$\pm 3,2$	0,5569	-0,8882	1,5435	5,7535	3,6075	2,2172	2,2009	1,5038
$\pm 4,0$	0,7008	-1,1166	1,9159	5,7145	3,5866	2,2036	3,3704	2,3028
$\pm 4,8$	0,8731	-1,2561	2,2276	5,5044	3,8263	2,2572	4,6671	3,1887
[Ch][Gly]								
0,0	0,6544	0,6726	-0,0182	–	–	–	–	–
$\pm 0,8$	0,8106	0,4667	0,3620	0,9882	-1,7161	2,3298	0,1272	0,0671
$\pm 1,6$	0,9396	0,2662	0,6916	1,7049	-6,0171	2,3790	0,4742	0,2501
$\pm 2,4$	1,0551	0,0869	0,9865	2,2774	-27,6648	2,4817	1,0064	0,5308
$\pm 3,2$	1,1820	-0,1228	1,3230	2,7107	26,0900	2,4556	1,7909	0,9446
$\pm 4,0$	1,3089	-0,3394	1,6665	3,0597	11,8016	2,4298	2,8118	1,4830
$\pm 4,8$	1,4073	-0,5502	1,9757	3,4151	8,7347	2,4552	3,9933	2,1061
[Emim][BF₄]								
0,0	-0,0261	-0,0233	-0,0028	–	–	–	–	–
$\pm 0,8$	0,0850	-0,1843	0,2721	9,4204	4,3451	2,9736	0,0918	0,0473
$\pm 1,6$	0,2391	-0,3367	0,5786	6,6992	4,7574	2,7819	0,3881	0,2000
$\pm 2,4$	0,3103	-0,4824	0,7955	7,7432	4,9816	3,0314	0,7992	0,4120
$\pm 3,2$	0,4725	-0,6421	1,1174	6,7809	4,9899	2,8746	1,4954	0,7708
$\pm 4,0$	0,5438	-0,8010	1,3475	7,3649	5,0001	2,9782	2,2533	1,1615
$\pm 4,8$	0,7051	-0,9276	1,6354	6,8160	5,1814	2,9437	3,2805	1,6909
[Pyr][Tfsi]								
0,0	-0,1702	-0,1623	-0,0079	–	–	–	–	–
$\pm 0,8$	0,0421	-0,3319	0,3819	19,0130	2,4135	2,1416	0,1301	0,1434
$\pm 1,6$	0,2145	-0,5171	0,7394	7,4702	3,0982	2,1899	0,4989	0,5499
$\pm 2,4$	0,3998	-0,7022	1,1099	6,0110	3,4219	2,1806	1,1192	1,2336
$\pm 3,2$	0,6215	-0,8923	1,5217	5,1556	3,5906	2,1165	2,0420	2,2507
$\pm 4,0$	0,8100	-1,0678	1,8856	4,9447	3,7507	2,1329	3,1599	3,4828
$\pm 4,8$	0,9703	-1,2205	2,1987	4,9530	3,9379	2,1937	4,4187	4,8702

diferenças estão entre 1,0 até 1,7 $\mu\text{F cm}^{-2}$ para todos os sistemas estudados, exceto para [Ch][Gly] cuja assimetria é próxima de 2,5 $\mu\text{F cm}^{-2}$ independente do eletrodo utilizado (isso pode ser visto na Fig. (4.6b), onde vemos uma inclinação maior da linha associada às interações do ânion Gly com o eletrodo positivo). Aliás, o eletrólito [Ch][Gly] chama a atenção por ter desempenho comparável ao do [Emim][BF₄], que é reconhecido como um dos mais eficientes líquidos iônicos usados como eletrólitos em supercapacitores, mas [Ch][Gly] tem a vantagem de ser biocompatível, com baixíssima toxicidade. Por outro lado, vemos o sistema [Pyr][Tfsi], que é praticamente simétrico, com uma diferença entre as capacitâncias dos eletrodos de apenas 0,3 $\mu\text{F cm}^{-2}$, o que ocorre para os supercapacitores de grafino (observe que na Fig. (4.6d), ambos ajustes para os eletrodos positivo e negativo são praticamente colineares).

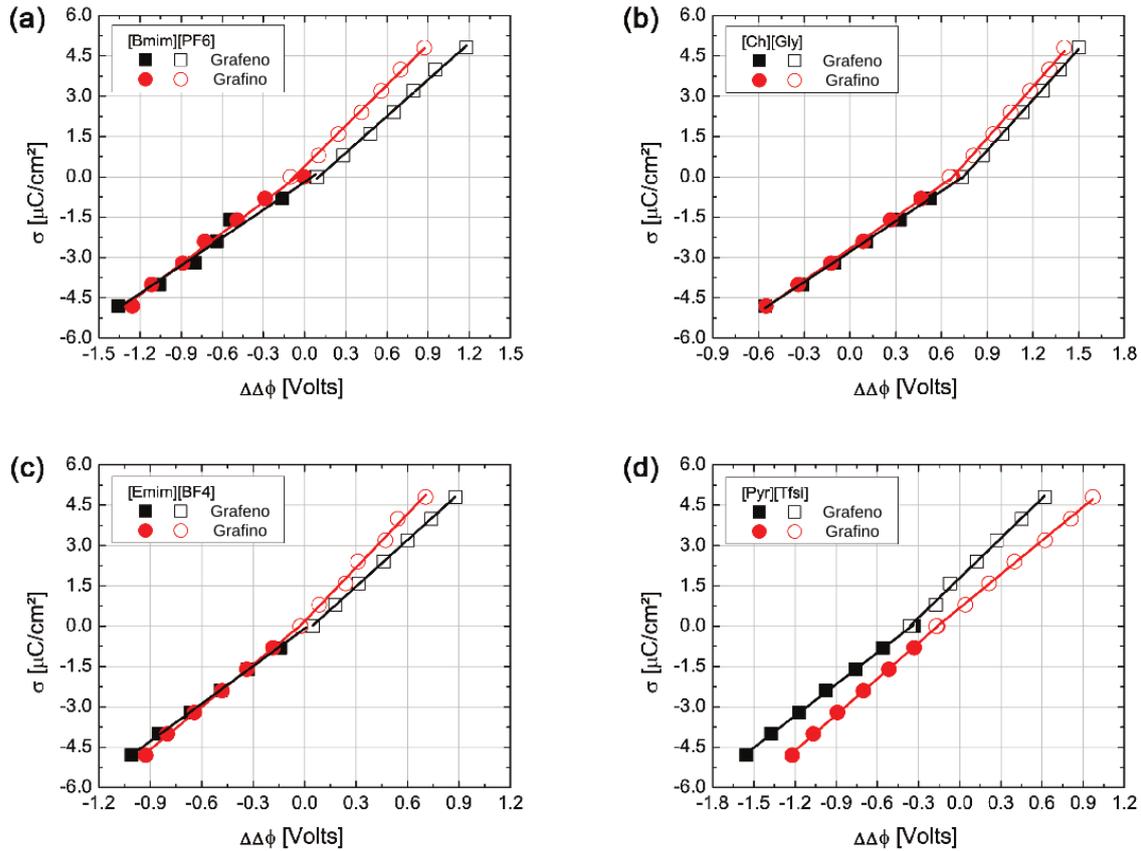


Figura 4.6: Comportamento da densidade de carga elétrica superficial do supercapacitor em função do potencial elétrico obtido nos eletrodos negativo e positivo. O grafeno é representado em preto e o grafino em vermelho. A inclinação da reta nos oferece uma estimativa da capacitância C^+ e C^- obtida nos dois eletrodos. O coeficiente de correlação de Pearson das linhas está entre 97,9% e 99,9% (ver detalhes nas Tabelas (4.2) e (4.3)). Os círculos/quadrados preenchidos correspondem aos resultados para os eletrodos negativos enquanto os círculos/quadrados vazios correspondem aos resultados obtidos para os eletrodos positivos.

Tabela 4.4: Valores obtidos para as capacitâncias estimadas por regressão linear a partir dos dados do potencial elétrico em cada eletrodo conforme Fig. (4.6). Resultados em $\mu\text{F cm}^{-2}$.

	[Bmim][PF ₆]	[Ch][Gly]	[Emim][BF ₄]	[Pyr][Tfsi]
Grafeno				
C^+	4,531 ± 0,108	6,277 ± 0,070	5,757 ± 0,022	4,924 ± 0,121
C^-	3,455 ± 0,205	3,753 ± 0,044	4,656 ± 0,053	3,918 ± 0,047
C^{Total}	1,960 ± 0,138	2,349 ± 0,043	2,574 ± 0,034	2,182 ± 0,068
Grafino				
C^+	5,030 ± 0,109	6,387 ± 0,150	6,654 ± 0,242	4,171 ± 0,064
C^-	3,385 ± 0,144	3,949 ± 0,043	5,265 ± 0,059	4,457 ± 0,054
C^{Total}	2,023 ± 0,106	2,440 ± 0,073	2,939 ± 0,127	2,155 ± 0,047

Da Fig. (4.7) e Tabela (4.4) também podemos comparar o desempenho de ambos os eletrodos, grafeno e grafino, utilizando suas capacitâncias totais. Para todos os supercapacitores, aqueles baseados em grafino apresentaram uma capacitância ligeiramente maior

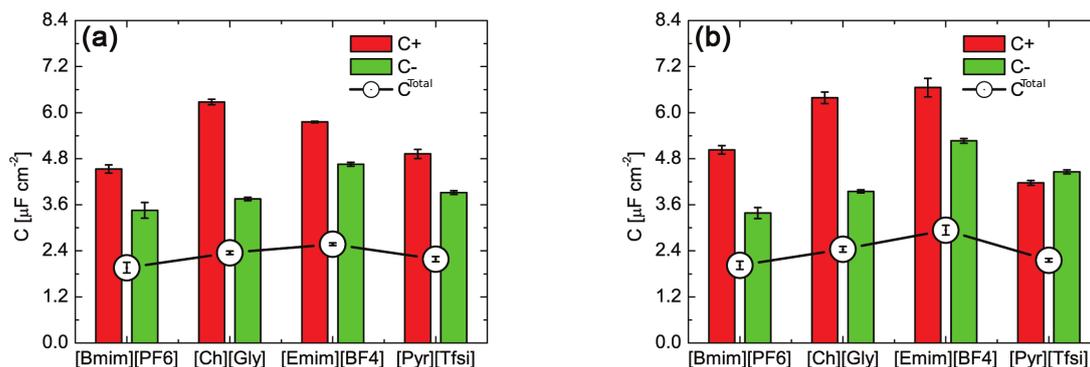


Figura 4.7: Resultados comparativos entre as capacitâncias do ânodo, cátodo e total para cada um dos sistemas a) grafeno e b) grafino com cada líquido iônico utilizado. Os valores foram obtidos a partir das inclinações das retas descritas na Fig. (4.6) e apresentados na Tabela (4.4).

que seus correspondentes baseados em grafeno, exceto para aquele baseado no eletrólito [Pyr][Tfsi]. As diferenças percentuais foram de 3%, 4%, 14% e -1% para os eletrólitos [Bmim][PF₆], [Ch][Gly], [Emim][BF₄] e [Pyr][Tfsi] respectivamente.

As diferenças na capacitância são refletidas nas densidades de energia armazenada gravimétrica e volumétrica no capacitor, que, como vimos antes, é diretamente proporcional à sua capacitância total e ao quadrado da queda de potencial elétrico no supercapacitor. A densidade de energia volumétrica é mostrada graficamente para cada supercapacitor na Fig. (4.8).

Vemos que para todos os sistemas, em potenciais elétricos mais elevados, os supercapacitores baseados em grafino são responsáveis por um maior armazenamento de energia, especialmente para aquele baseado no eletrólito [Emim][BF₄]. A exceção neste conjunto estudado é o supercapacitor baseado no eletrólito [Pyr][Tfsi], que armazenou uma densidade de energia ligeiramente menor. Aqui cabe ressaltar que, embora a janela eletroquímica dos eletrólitos investigados seja mais ampla, podendo ultrapassar 4,0 V, nos limitamos a analisar o comportamento da energia em uma janela menor que 2,0 V. Isso ocorre porque o método de carga fixa, que empregamos em nossa modelagem, não descreve com precisão os sistemas com uma diferença de potencial muito alta. Nesse caso, seria mais adequado utilizar a metodologia de potencial constante, que descreve qualquer largura de janela eletroquímica, porém com um custo computacional muito maior.

Outra observação em relação aos sistemas baseados em grafino é que esse eletrodo é cerca de 33% mais leve que os eletrodos de grafeno, para a mesma área de superfície. Este fato torna-se relevante quando consideramos a fabricação de uma célula eletrolítica real. Em nosso modelo computacional, a massa do eletrodo corresponde apenas a 2 – 4% da massa total do dispositivo, mas em uma célula real a quantidade de material do eletrodo é muito maior (possivelmente correspondendo a 50% da massa total) de modo

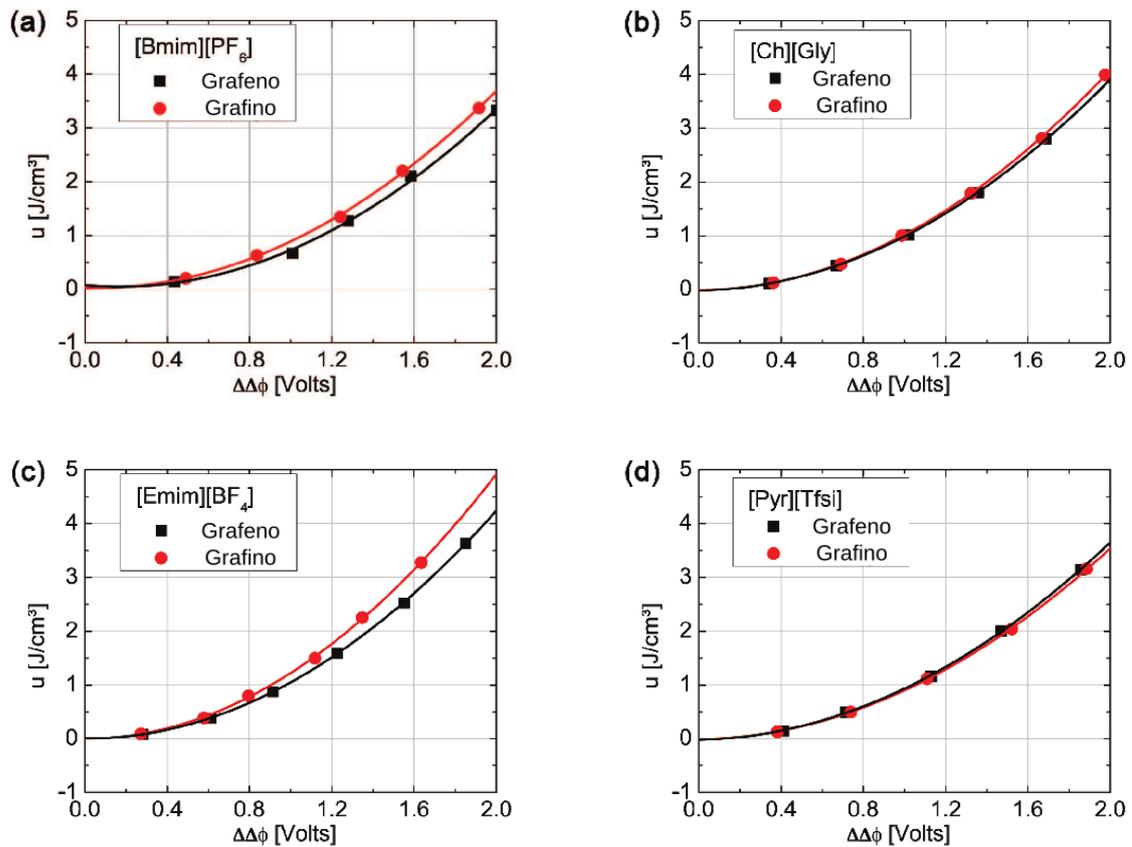


Figura 4.8: Densidade volumétrica de energia armazenada em função da tensão do supercapacitor de grafeno (linha preta) e grafino (linha vermelha) para cada supercapacitor investigado. O ajuste foi realizado usando uma função polinomial estimando o coeficiente de correlação de Pearson próximo a 99,5% em todos os casos. Estimativa realizada para valores até 2,0 V do potencial do supercapacitor. A densidade gravimétrica de energia armazenada em função da tensão no supercapacitor apresenta um comportamento semelhante e não é mostrada aqui.

que essa diferença em seu peso se torna significativa. Nesse sentido, a densidade de energia por unidade de massa torna-se um parâmetro útil a ser analisado, pois pode levar a dispositivos comerciais mais leves. Na Fig. (4.9) apresentamos uma comparação entre as densidades de energia gravimétrica e volumétrica. Embora o impacto da maior leveza do grafino não possa ser quantificado pelos nossos dados, vemos que para os modelos utilizados neste trabalho, o sistema capaz de armazenar a maior quantidade de energia por unidade de volume é aquele baseado em [Bmim][PF₆], por outro lado, aquele que armazena a maior quantidade de energia por unidade de massa é o baseado em [Pyr][Tfsi]. Assim, se assumirmos que na fabricação de um dispositivo real o número de eletrodos utilizados foi o mesmo para todos os supercapacitores, aqueles baseados nesses dois eletrólitos apresentariam a maior densidade de energia. Dessa análise, destaca-se o eletrodo [Ch][Gly], que parece ser a opção que potencializa o armazenamento de energia mantendo o melhor equilíbrio entre o volume e o peso do dispositivo.

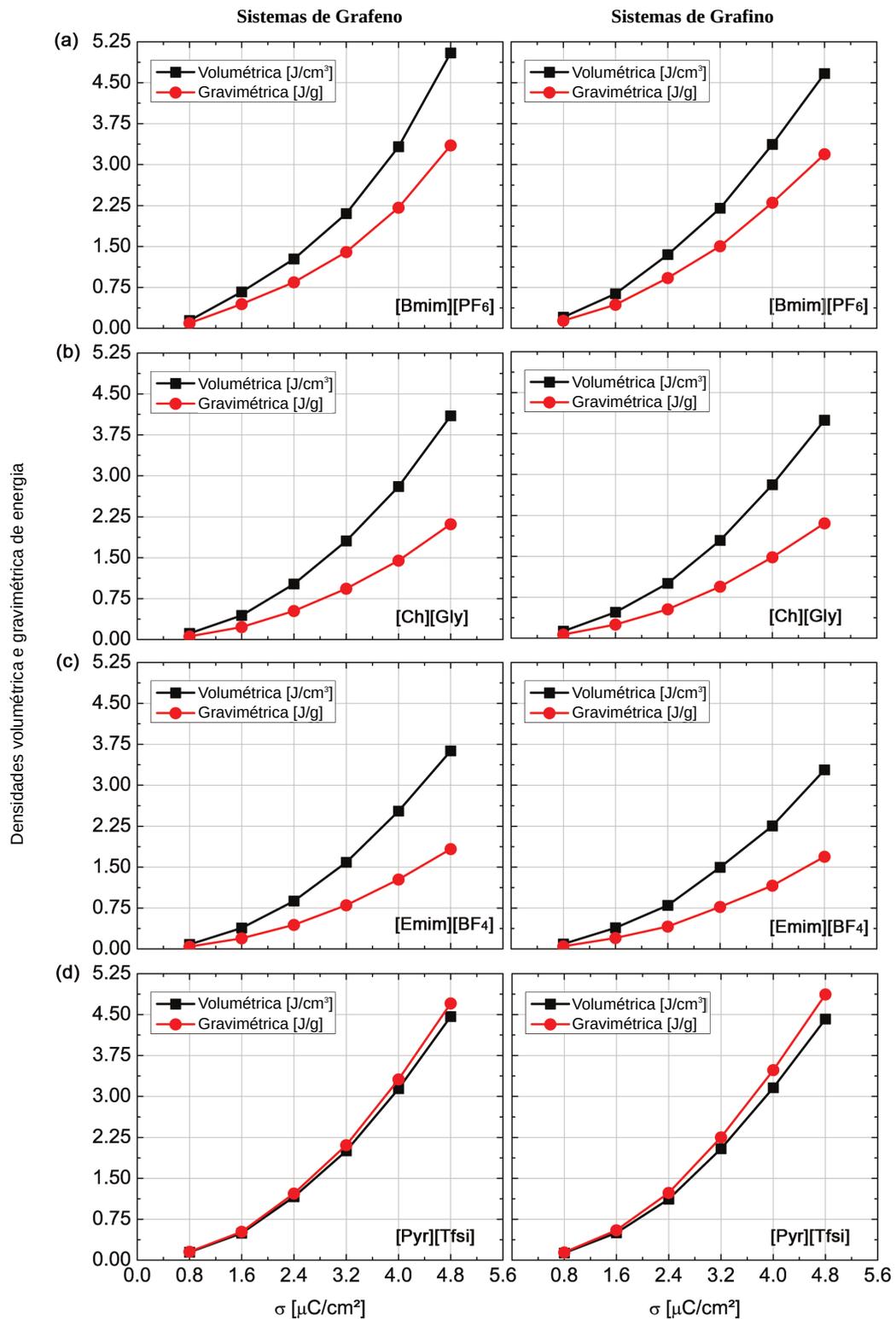


Figura 4.9: Comparação entre as densidades de energia gravimétrica e volumétrica para todos os supercapacitores.

4.3.3 Supercapacitores de eletrodos híbridos

A partir dos valores apresentados na Fig. (4.7) (compilados na Tabela (4.4)) realizamos uma análise exploratória onde cruzamos os resultados das capacitâncias dos eletrodos para obter o equivalente de um supercapacitor misto. Aqui estamos assumindo que os valores que obteríamos ao simular supercapacitores híbridos grafino(+)/grafeno(-) ou grafino(-)/grafeno(+) seriam muito semelhantes aos valores obtidos simplesmente pela combinação cruzada dos valores simulados neste trabalho para supercapacitores simétricos.

Em outras palavras, assumimos que a queda de potencial no eletrodo de um determinado supercapacitor não afetaria o eletrodo do lado oposto. Os resultados desta análise (ver Tabela (4.4)) nos mostraram que em muitos casos pode ser vantajoso empregar ambos os eletrodos, grafino e grafeno, no mesmo supercapacitor. Por exemplo, substituir o eletrodo negativo de grafeno por um de grafino, para obter o capacitor híbrido do tipo grafino(-)/grafeno(+), levaria a um aumento percentual da capacitância na faixa de 3 – 7% dependendo do eletrólito. A exceção seria para o eletrólito [Bmim][PF₆], para o qual haveria uma redução de cerca de 1%. Por outro lado, para um supercapacitor híbrido do tipo grafino(+)/grafeno(-) pode haver ganhos de até 6%, exceto para o eletrólito [Pyr][Tfsi], para o qual uma redução relativamente alta de ~ 7% é indicado. Certamente, são inferências de uma análise exploratória, mas os resultados sugerem que a busca pelo alto desempenho de capacitores elétricos de dupla camada deve contemplar a combinação e mistura de eletrodos em conjunto com a escolha adequada de eletrólitos. Esses resultados podem ser confirmados por simulações futuras e possivelmente por investigações experimentais.

4.4 Considerações finais

O foco deste Capítulo foi comparar supercapacitores de grafino e grafeno, para isso foram utilizados quatro LIs diferentes: [Bmim][PF₆], [Emim][BF₄], [Ch][Gly] e [Pyr][Tfsi]. Foi possível observar a composição da EDL a partir dos perfis de densidade de número dos dispositivos. É possível notar também que a energia de interação entre eletrodo e eletrólito tem como principal contribuição as interações de vdW, além disso, observa-se que o eletrodo de grafeno possui uma maior interação com os componentes do dispositivo quando comparado com o eletrodo de grafino. A partir do perfil do potencial elétrico de cada supercapacitor e de um ajuste linear na forma $\sigma \times \Delta\Phi$ vemos que o eletrodo positivo de grafeno do LI [Emim][BF₄] possui a maior capacitância. Ainda pela mesma análise nota-se uma assimetria entre os eletrodos positivos e negativos, principalmente para o eletrólito de [Ch][Gly]. Vemos também que, com exceção do LI [Pyr][Tfsi], todos os dispositivos de grafino apresentam maior capacitância total. Esse mesmo comportamento

é observado na densidade volumétrica de energia armazenada em função da diferença de potencial elétrico, em que os supercapacitores de grafeno apresentam melhores resultados, exceto para [Pyr][Tfsi]. O sistema que apresenta maior densidade volumétrica de energia é o baseado em [Ch][Gly], já a densidade gravimétrica de energia é o de [Pyr][Tfsi]. Por último, consideramos um dispositivo com eletrodos mistos com os resultados obtidos anteriormente, nessa análise, vemos que a combinação de eletrodos diferentes pode levar a dispositivos com melhor desempenho.

CONCLUSÕES

Em geral, um dos principais atributos de um trabalho computacional é prever propriedades de novos materiais e dispositivos. Isso é exatamente o que este trabalho apresenta. Eletrólitos mistos formados por aminoácidos e LIs, tendo um LI convencional como aditivo, em eletrodos de grafino, nunca foram considerados antes. Por essa razão, um tratamento rigoroso foi adotado tanto para o estudo de eletrólitos, com campos de força adequados e bem calibrados, tanto para o estudo de eletrodos, no qual adotamos cuidadosamente o modelo de carga fixa para produzirmos potenciais na janela de validade do modelo. A metodologia adotada é robusta, sistemática e amplamente aceita pela comunidade científica.

Assim, na primeira parte do trabalho, realizamos simulações de DM para investigar as propriedades de eletrólitos baseados em misturas aquosas do LI biodegradável [Ch][Gly] com o par iônico [Bmim][PF₆] como eletrólitos em supercapacitores de grafino. Quatro misturas aquosas diferentes foram estudadas, variando a concentração de [Bmim][PF₆] de 0,0% a 50,0%. As EDLs foram examinadas em termos da energia total de interação, assim como em termos de suas componentes de Coulomb e van der Waals. Encontramos que a energia total de interação da EDL com os eletrodos de grafino, positivo e negativo, são da mesma ordem de grandeza. Mas, quando decompomos a energia de interação, vemos que a contribuição de van der Waals é cerca de 10 vezes maior que a contribuição de Coulomb. Dessa forma, mesmo que a estrutura e a formação da EDL sejam governadas pelas complexas interações de van der Waals e eletrostáticas, sua interação com o eletrodo é drasticamente dominada pelas interações de vdW em eletrodos de grafino.

As propriedades eletrostáticas foram obtidas por meio da integração da equação de Poisson, que nos forneceu os perfis do potencial eletrostático ao longo dos supercapacitores. Nossos resultados indicam uma redução da capacitância total com o aumento da concentração de [Bmim][PF₆], o que pode estar relacionado com a diminuição da mobilidade iônica na EDL. Dessa forma, no geral, vemos que eletrólitos baseados em colina podem possuir performances tão boas quanto LIs convencionais, mas com a vantagem

de possuírem baixa toxicidade, tornando-os potencialmente inofensivos. Finalmente, um paralelo entre supercapacitores de grafeno e de grafino para essa mistura de LIs revelou uma maior capacitância para o último; um resultado que corrobora descobertas anteriores que indicavam que o grafino é um candidato promissor para sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia.

Já para a segunda parte, utilizamos simulações de dinâmica molecular atomística em uma investigação comparativa entre os desempenhos do grafeno e do grafino como eletrodos de supercapacitores. A análise empregou quatro eletrólitos diferentes de diferentes naturezas químicas. Para todos os sistemas simulados analisamos uma janela eletroquímica de cerca de 2,0 V e avaliamos sua capacitância elétrica de dupla camada. No geral, nossos resultados indicam que os supercapacitores com eletrodos de grafino têm uma capacitância total significativamente maior do que sua contraparte de grafeno, com diferenças percentuais na faixa de 3% a 14%. A exceção observada é para o supercapacitor com eletrólito [Pyr][Tfsi], para o qual foi observada uma pequena redução de cerca de 1%. Os supercapacitores que apresentaram maior ganho de desempenho com o uso de eletrodos de grafino foram os baseados em [Emim][BF₄] e [Ch][Gly]. Para este último eletrólito, que é biocompatível e não tóxico, a capacitância encontrada foi relativamente alta (comparável a [Emim][BF₄]) tanto nos dispositivos baseados em grafeno quanto nos baseados em grafino.

Também observamos, a partir de uma análise exploratória, que a combinação de eletrodos de grafeno e grafino em um mesmo dispositivo híbrido tem potencial para melhorar ainda mais o desempenho do armazenamento de energia eletroquímica. A análise revela que para uma combinação de grafino como eletrodo negativo e grafeno como eletrodo positivo, há um aumento significativo na capacitância da dupla camada, o que pode justificar futuros estudos computacionais e experimentais.

Finalmente, considerando o melhor desempenho dos sistemas baseados em grafino, bem como o fato de que este eletrodo é muito mais leve que seu análogo de grafeno, nossos resultados sugerem que a família do grafino tem potencial para levar a dispositivos mais eficientes e leves, em comparação com aqueles baseados em grafeno.

Por essas razões, acreditamos que as vantagens nas propriedades dos eletrólitos de aminoácidos combinados com eletrodos de grafino podem representar uma rota para sistemas de armazenamento de energia mais eficientes. Trabalhos futuros, experimentais e computacionais, são desejáveis para verificar tal hipótese.

APÊNDICES

CÓDIGO DE AJUSTE DO POTENCIAL ELETROSTÁTICO

Neste apêndice está descrito o código escrito na linguagem de programação Octave para o ajuste do perfil do potencial eletrostático dos sistemas simulados.

```
1 clear all;
2
3 dx = 3.0;
4
5 % Lê o arquivo de entrada com o potencial antes do ajuste
6 fname = sprintf('POTENCIAL-030.dat');
7
8 mat = load(fname);
9 x = mat(:,1)';
10 y = mat(:,2)';
11
12 % Define a região central do supercapacitor
13 meio = (x(length(x)) + x(1)) / 2;
14 idx1 = find(x>meio-dx & x<meio+dx);
15 x1 = x(idx1);
16 y1 = y(idx1);
17
18 % Define a reta que ajusta o potencial
19 m = (y1(length(y1)) - y1(1)) / (x1(length(x1)) - x1(1));
20 b = y1(1) - m*x1(1);
21 y2 = m*x + b;
22 y3 = y-y2;
23
```

```
24 % Plot do potencial antes do ajuste
25 subplot(2,1,1)
26 plot(x,y);
27 hold on;
28
29 % Plot do potencial depois do ajuste
30 subplot(2,1,2)
31 plot(x,y3);
32 hold on;
33
34 % Abre o arquivo de saída com o potencial já ajustado
35 fname2 = sprintf('POTENCIAL-030-OK.dat');
36 stream = fopen(fname2,'w');
37
38 % Escreve os dados no arquivo de saída
39 for i=1:length(x)
40     fprintf(stream, '%.10f\t%.10f\n',x(i),y3(i));
41 end
42
43 fclose(stream);
```

MATERIAL SUPORTE: SUPERCAPACITORES COM UMA MISTURA AQUOSA DE LÍQUIDOS IÔNICOS

Neste apêndice estão evidenciados os perfis de densidade de número, Fig. (B.1), e de potencial eletrostático, Fig. (B.2), para os sistemas com eletrodos de grafeno.

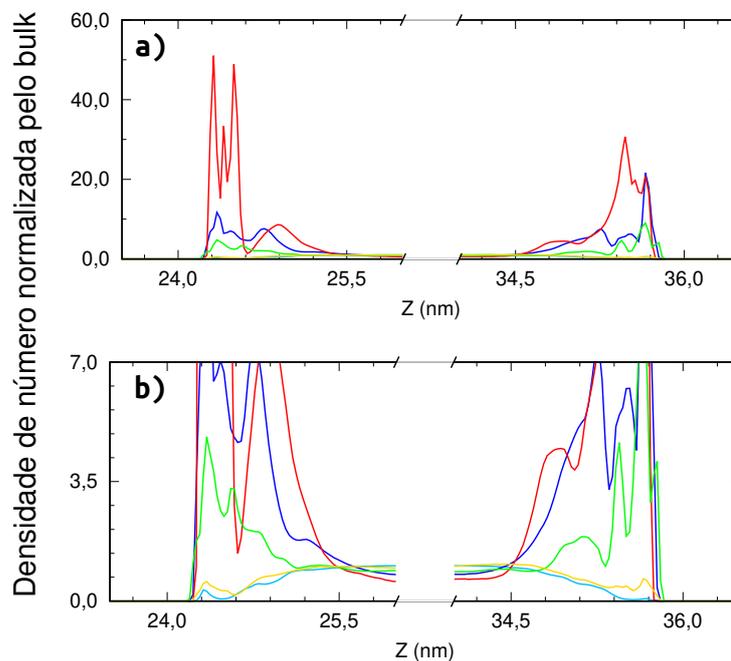


Figura B.1: Os perfis de densidade de número para os componentes do eletrólito investigado utilizando eletrodos de grafeno. Os gráficos mostram os resultados para $\sigma = 4,8 \mu\text{C cm}^{-2}$. O esquema de cores é [Bmim], linha azul; [PF₆], linha vermelha; [Ch], linha verde; [Gly], linha amarela; e moléculas de água, linha ciano.

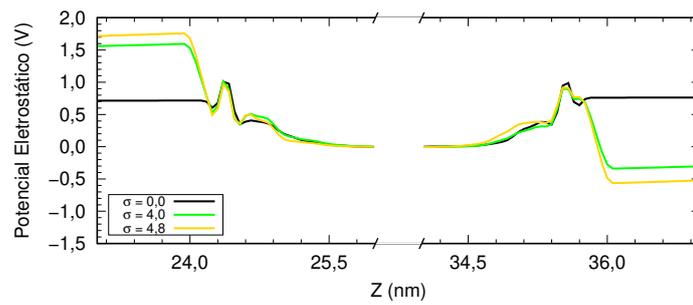


Figura B.2: Perfil eletrostático (em V) ao longo do eixo z (nm) dos supercapacitores compostos pelo Eletrólito-04 e por eletrodos de grafeno. As densidades de carga nos eletrodos são representadas pelas cores descritas no gráfico ($\sigma = 0,0$; $4,0$ e $4,8 \mu\text{C cm}^{-2}$).

MATERIAL SUPORTE: SUPERCAPACITORES COM ELETRODOS DE GRAFENO/GRAFINO

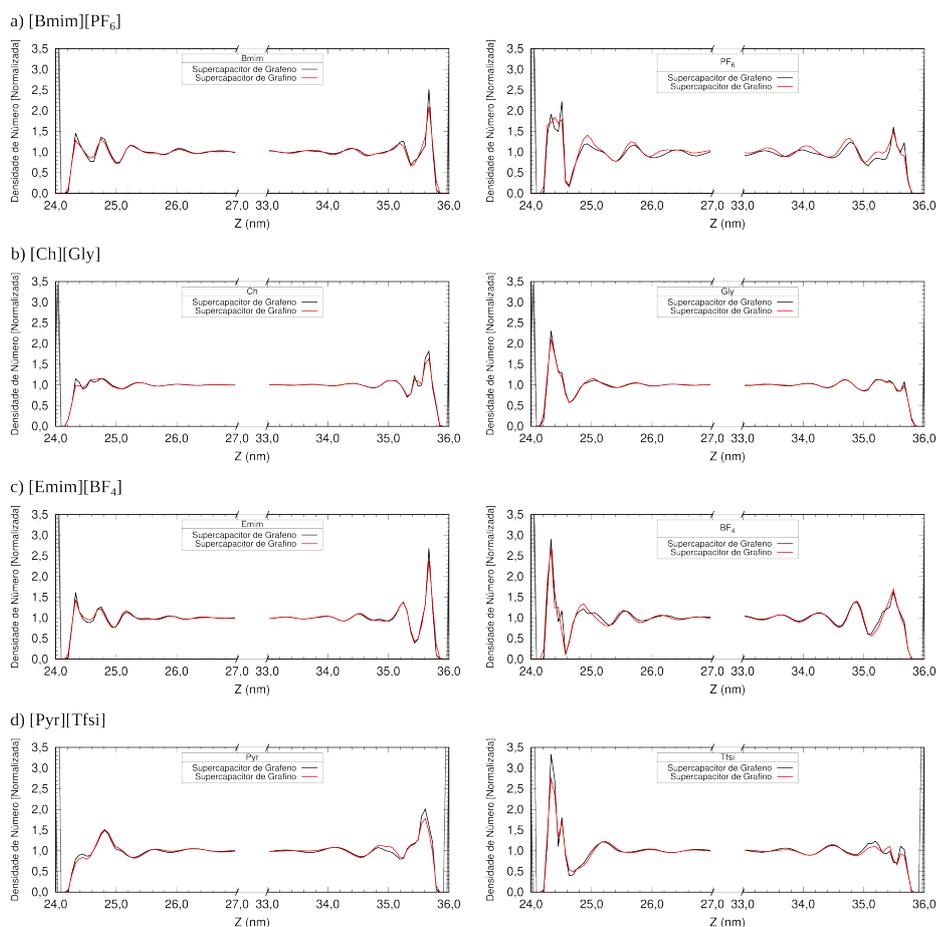


Figura C.1: Comparação do perfil de densidade de número (normalizada) para a dupla camada elétrica para supercapacitores de grafeno e grafino carregados com $\sigma = 4,8 \mu\text{C cm}^{-2}$. a) [Bmim][PF₆]; b) [Ch][Gly]; c) [Emim][BF₄] e d) [Pyr][Tfsi].

Tabela C.1: Interação de energia de Coulomb [em kJ/mol] entre eletrodos e componentes do eletrólito. Resultados para estrutura eletricamente carregada com $\sigma = 4,8 \mu\text{C cm}^{-2}$.

Eletrólito	Grafeno		Grafino	
	Eletrodo (+)	Eletrodo (-)	Eletrodo (+)	Eletrodo (-)
[Bmim][PF ₆]				
Bmim	74,5	-131,1	73	-127,4
PF ₆	-140,5	77,9	-146,1	66,6
[Ch][Gly]				
Ch	61,3	-129,5	55,9	-132
Gly	-82,5	18	-79,9	18,9
[Emim][BF ₄]				
Emim	113,3	-157,4	117,8	-164,5
BF ₄	-186,5	86,1	-199,2	87
[Pyr][Tfsi]				
Pyr	36,6	-75,1	30,5	-67,2
Tfsi	-133,2	34,4	-122,8	26,4

Tabela C.2: Interação de energia de Van der Waals (vdW) [em kJ/mol] entre eletrodos e componentes do eletrólito. Resultados para estrutura eletricamente carregada com $\sigma = 4,8 \mu\text{C cm}^{-2}$.

Eletrólito	Grafeno		Grafino	
	Eletrodo (+)	Eletrodo (-)	Eletrodo (+)	Eletrodo (-)
[Bmim][PF ₆]				
Bmim	-905,5	-1222	-575,4	-785,6
PF ₆	-488,4	-339,6	-306,6	-196,7
[Ch][Gly]				
Ch	-753,5	-1083,3	-480,3	-700,1
Gly	-713,2	-416,5	-465,6	-274,7
[Emim][BF ₄]				
Emim	-992,9	-1310,8	-652,7	-841,7
BF ₄	-447,3	-275,3	-277,8	-183,8
[Pyr][Tfsi]				
Pyr	-439,9	-844,4	-261,2	-511,6
Tfsi	-1040,7	-379,5	-634,9	-223,3

TRABALHOS DESENVOLVIDOS

Neste apêndice estão apresentados os trabalhos desenvolvidos relacionados à essa dissertação de mestrado. Primeiramente o artigo denominado *A molecular dynamics study of graphyne-based electrode and biocompatible ionic liquid for supercapacitor applications* publicado na revista *Journal of Molecular Liquids* com autoria de Henrique de Araujo Chagas, Eudes Eterno Fileti e Guilherme Colherinhas.

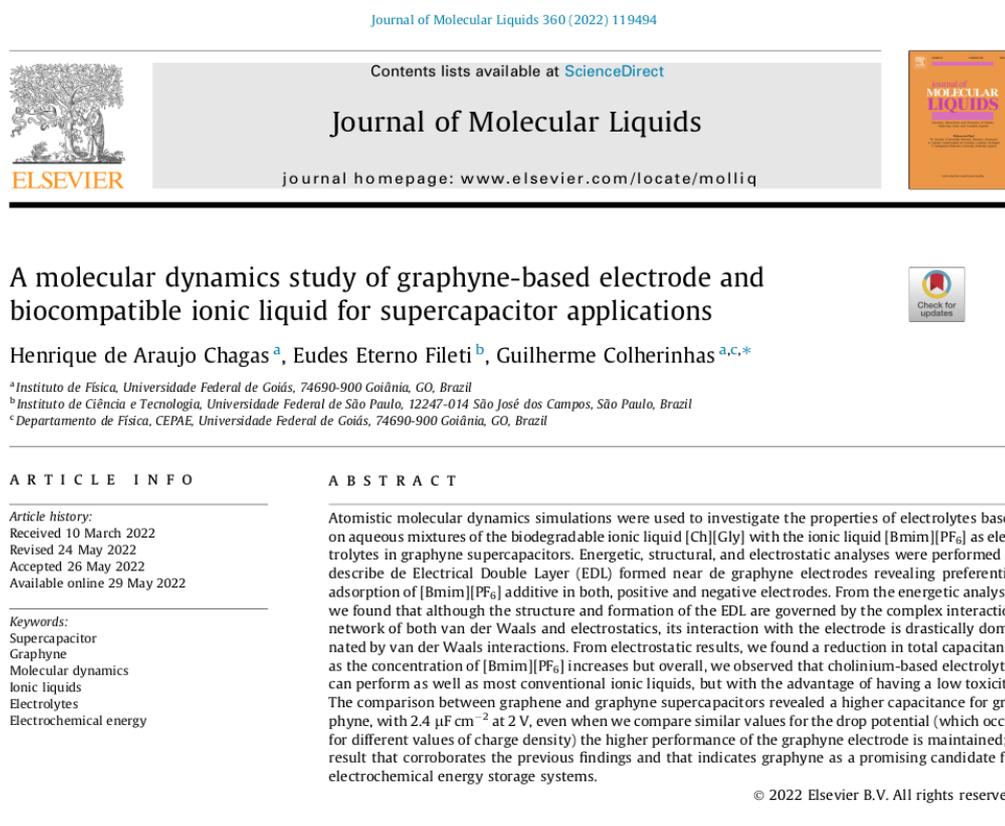


Figura D.1: Primeira página do artigo *A molecular dynamics study of graphyne-based electrode and biocompatible ionic liquid for supercapacitor applications*.

Agora, a primeira página do artigo denominado *Comparing supercapacitors with graphene/graphyne electrodes and [Bmim][PF₆], [Emim][BF₄], [Ch][Gly] and [Pyr][Tfsi] ionic liquids using molecular dynamics*. Trabalho publicado na revista *Journal of Molecular Liquids*, também com autoria de Henrique de Araujo Chagas, Eudes Eterno Fileti e Guilherme Colherinhas.

Journal of Molecular Liquids 379 (2023) 121703



ELSEVIER

Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Journal of Molecular Liquids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molliq



Comparing supercapacitors with graphene/graphyne electrodes and [Bmim][PF₆], [Emim][BF₄], [Ch][Gly] and [Pyr][Tfsi] ionic liquids using molecular dynamics

Henrique de Araujo Chagas^a, Eudes Eterno Fileti^b, Guilherme Colherinhas^{a,*}

^aInstituto de Física, Universidade Federal de Goiás, 74690-900 Goiânia, GO, Brazil
^bUniversidade Federal de São Paulo - São José dos Campos, 12231-280 São José dos Campos, SP, Brazil



ARTICLE INFO

Article history:
 Received 26 January 2023
 Revised 17 March 2023
 Accepted 20 March 2023
 Available online 23 March 2023

Keywords:
 Supercapacitor
 Ionic Liquids
 Graphene
 Graphyne
 Molecular Dynamics

ABSTRACT

Two-dimensional carbon materials, such as graphene and graphyne, have been very relevant in the context of energy storage applications. Such materials have unique physical, chemical and electronic properties. Graphyne, in particular, exhibits even more remarkable properties related to its larger specific area, greater electronic mobility, and its intrinsic band-gap. In this work, we present a series of results from an extensive set of atomistic molecular dynamics simulations that compare the efficiency of these two materials as electrodes in electric double layer capacitors. Although there is already a considerable volume of work on graphene and graphyne, an extensive comparison of their performances in energy storage applications under thermodynamic conditions has not yet been presented. Here our simulations investigate the electrostatic properties of eight different supercapacitors, four of which are graphene and the other graphyne, in different electrolytes. A detailed analysis of the energetic and electrostatic of these is reported for all systems. The performance of the supercapacitors is described in terms of their electrode capacitance, providing a set of results that indicate the superiority of the graphyne electrode over the graphene electrodes.

© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

Figura D.2: Primeira página do artigo *Comparing supercapacitors with graphene/graphyne electrodes and [Bmim][PF₆], [Emim][BF₄], [Ch][Gly] and [Pyr][Tfsi] ionic liquids using molecular dynamics*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PENG, L. et al. Two-dimensional materials for beyond-lithium-ion batteries. **Advanced Energy Materials**, Wiley, v. 6, n. 11, p. 1600025, mar 2016. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 23.
- [2] NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de física básica: Eletromagnetismo (vol. 3)**. [S.l.]: Editora Blucher, 2015. v. 3. ISBN 8521208014. Citado 10 vezes nas páginas 11, 22, 23, 30, 31, 32 e 33.
- [3] INOUE, P. N. **Efeito de mistura e concentração iônica no desempenho de eletrólitos em supercapacitores**. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de São Paulo, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 24.
- [4] ANDRADE, D. X. d. **Versatilidade estrutural de aminoácidos agregados: design de nanomateriais orgânicos via dinâmica molecular**. Tese (Doutorado) — Instituto de Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Goiás, 2022. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 29.
- [5] ABRAHAM, M. et al. **GROMACS User Manual version 5.0.4**. [S.l.], 2014. Disponível em: <<http://www.gromacs.org>>. Citado 4 vezes nas páginas 12, 34 e 40.
- [6] ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de Química-: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. [S.l.]: Bookman Editora, 2018. Citado na página 22.
- [7] SILVA, D. A. C. da et al. Combined density functional theory and molecular dynamics simulations to investigate the effects of quantum and double-layer capacitances in functionalized graphene as the electrode material of aqueous-based supercapacitors. **The Journal of Physical Chemistry C**, American Chemical Society (ACS), v. 125, n. 10, p. 5518–5524, mar 2021. Citado 6 vezes nas páginas 22, 23, 39, 53 e 54.
- [8] PAEK, E.; PAK, A. J.; HWANG, G. S. A computational study of the interfacial structure and capacitance of graphene in [BMIM][PF6] ionic liquid. **Journal of The Electrochemical Society**, The Electrochemical Society, v. 160, n. 1, p. A1–A10, nov 2012. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.
- [9] PAEK, E. et al. On the origin of the enhanced supercapacitor performance of nitrogen-doped graphene. **The Journal of Physical Chemistry C**, American Chemical Society (ACS), v. 117, n. 11, p. 5610–5616, mar 2013. Citado 4 vezes nas páginas 22, 39 e 53.

- [10] FANG, A.; SMOLYANITSKY, A. Simulation study of the capacitance and charging mechanisms of ionic liquid mixtures near carbon electrodes. **The Journal of Physical Chemistry C**, American Chemical Society (ACS), v. 123, n. 3, p. 1610–1618, jan 2019. Citado 4 vezes nas páginas 22, 39 e 54.
- [11] SHIM, Y.; KIM, H. J.; JUNG, Y. Graphene-based supercapacitors in the parallel-plate electrode configuration: Ionic liquids versus organic electrolytes. **Faraday Discuss.**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 154, p. 249–263, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 32.
- [12] ZHAN, C. et al. Computational insights into materials and interfaces for capacitive energy storage. **Advanced Science**, Wiley, v. 4, n. 7, p. 1700059, apr 2017. Citado na página 22.
- [13] XIA, L. et al. Electrolytes for electrochemical energy storage. **Materials Chemistry Frontiers**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 1, n. 4, p. 584–618, 2017. Citado na página 22.
- [14] WANG, Y.; SONG, Y.; XIA, Y. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 45, n. 21, p. 5925–5950, 2016. Citado na página 22.
- [15] BURT, R.; BIRKETT, G.; ZHAO, X. S. A review of molecular modelling of electric double layer capacitors. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 16, n. 14, p. 6519, 2014. Citado na página 22.
- [16] FILETI, E. E.; COLHERINHAS, G. Investigating the asymmetry in the EDL response of c60/graphene supercapacitors. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 21, n. 28, p. 15362–15371, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 23, 53 e 54.
- [17] LI, G. et al. Architecture of graphdiyne nanoscale films. **Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 46, n. 19, p. 3256, 2010. Citado na página 23.
- [18] CHEN, X. et al. First-principles study of stability, electronic structure and quantum capacitance of b-, n- and o-doped graphynes as supercapacitor electrodes. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 32, n. 21, p. 215501, feb 2020. Citado na página 23.
- [19] HU, Z. et al. A molecular dynamics simulation study of the electric double layer and capacitance of [BMIM][PF6] and [BMIM][BF4] room temperature ionic liquids near charged surfaces. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 15, n. 34, p. 14234, 2013. Citado na página 23.
- [20] D'ENTREMONT, A.; PILON, L. First-principles thermal modeling of electric double layer capacitors under constant-current cycling. **Journal of Power Sources**, Elsevier BV, v. 246, p. 887–898, jan 2014. Citado na página 23.
- [21] FENG, G.; JIANG, D. en; CUMMINGS, P. T. Curvature effect on the capacitance of electric double layers at ionic liquid/onion-like carbon interfaces. **Journal of Chemical Theory and Computation**, American Chemical Society (ACS), v. 8, n. 3, p. 1058–1063, feb 2012. Citado na página 23.

- [22] BOZYM, D. J. et al. Anomalous capacitance maximum of the glassy carbon–ionic liquid interface through dilution with organic solvents. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, American Chemical Society (ACS), v. 6, n. 13, p. 2644–2648, jun 2015. Citado na página 23.
- [23] LIU, C.-F. et al. Carbon materials for high-voltage supercapacitors. **Carbon**, Elsevier BV, v. 145, p. 529–548, apr 2019. Citado na página 23.
- [24] KRISHNAMOORTHY, K. et al. Graphdiyne nanostructures as a new electrode material for electrochemical supercapacitors. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier BV, v. 41, n. 3, p. 1672–1678, jan 2016. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.
- [25] MERLET, C. et al. The electric double layer has a life of its own. **The Journal of Physical Chemistry C**, American Chemical Society (ACS), v. 118, n. 32, p. 18291–18298, jun 2014. Citado na página 23.
- [26] VATAMANU, J. et al. Molecular dynamics simulation study of the interfacial structure and differential capacitance of alkylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide [c_n mim][TFSI] ionic liquids at graphite electrodes. **The Journal of Physical Chemistry C**, American Chemical Society (ACS), v. 116, n. 14, p. 7940–7951, mar 2012. Citado na página 23.
- [27] LEE, S. et al. sp – sp^2 carbon sheets as promising anode materials for na-ion batteries. **ACS Omega**, American Chemical Society (ACS), v. 3, n. 10, p. 14477–14481, oct 2018. Citado na página 23.
- [28] KANG, J.; WEI, Z.; LI, J. Graphyne and its family: Recent theoretical advances. **ACS Applied Materials & Interfaces**, American Chemical Society (ACS), v. 11, n. 3, p. 2692–2706, apr 2018. Citado na página 23.
- [29] WU, M. et al. Capacitive performance of amino acid ionic liquid electrolyte-based supercapacitors by molecular dynamics simulation. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 7, n. 46, p. 28945–28950, 2017. Citado na página 23.
- [30] MESSIAS, A.; SILVA, D. A. C. da; FILETI, E. E. Salt-in-water and water-in-salt electrolytes: the effects of the asymmetry in cation and anion valence on their properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 24, n. 1, p. 336–346, 2022. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 39.
- [31] NETO, A. J. P.; FILETI, E. E. Differential capacitance and energetics of the electrical double layer of graphene oxide supercapacitors: Impact of the oxidation degree. **The Journal of Physical Chemistry C**, American Chemical Society (ACS), v. 122, n. 38, p. 21824–21832, sep 2018. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 39.
- [32] SILVA, D. A. C. da et al. Exploring doped or vacancy-modified graphene-based electrodes for applications in asymmetric supercapacitors. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 22, n. 7, p. 3906–3913, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 39.

- [33] CHAGAS, H. de A.; FILETI, E. E.; COLHERINHAS, G. A molecular dynamics study of graphyne-based electrode and biocompatible ionic liquid for supercapacitor applications. **Journal of Molecular Liquids**, Elsevier BV, v. 360, p. 119494, aug 2022. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 54.
- [34] LIAN, C.; LIU, H.; WU, J. Ionic liquid mixture expands the potential window and capacitance of a supercapacitor in tandem. **The Journal of Physical Chemistry C**, American Chemical Society (ACS), v. 122, n. 32, p. 18304–18310, jul 2018. Citado na página 24.
- [35] CHABAN, V. V.; FILETI, E. E. Ionic clusters vs shear viscosity in aqueous amino acid ionic liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, American Chemical Society (ACS), v. 119, n. 9, p. 3824–3828, feb 2015. Citado na página 25.
- [36] CHEVROT, G.; FILETI, E. E.; CHABAN, V. V. Protein remains stable at unusually high temperatures when solvated in aqueous mixtures of amino acid based ionic liquids. **Journal of Molecular Modeling**, Springer Science and Business Media LLC, v. 22, n. 11, oct 2016. Citado na página 25.
- [37] HOU, X.-D. et al. Evaluation of toxicity and biodegradability of cholinium amino acids ionic liquids. **PLoS ONE**, Public Library of Science (PLoS), v. 8, n. 3, p. e59145, mar 2013. Citado na página 25.
- [38] PAEK, E.; PAK, A. J.; HWANG, G. S. On the influence of polarization effects in predicting the interfacial structure and capacitance of graphene-like electrodes in ionic liquids. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 142, n. 2, p. 024701, jan 2015. Citado na página 25.
- [39] FILETI, E. E.; CHABAN, V. V. The scaled-charge additive force field for amino acid based ionic liquids. **Chemical Physics Letters**, Elsevier BV, v. 616-617, p. 205–211, nov 2014. Citado na página 25.
- [40] CHABAN, V. V.; FILETI, E. E. Mixtures of amino-acid based ionic liquids and water. **Journal of Molecular Modeling**, Springer Science and Business Media LLC, v. 21, n. 9, aug 2015. Citado na página 25.
- [41] TAO, D.-J. et al. Synthesis and thermophysical properties of biocompatible cholinium-based amino acid ionic liquids. **Journal of Chemical & Engineering Data**, American Chemical Society (ACS), v. 58, n. 6, p. 1542–1548, may 2013. Citado na página 25.
- [42] LEACH, A. R. **Molecular modelling: principles and applications**. [S.l.]: Pearson education, 2001. ISBN 0582382106. Citado na página 28.
- [43] RAPAPORT, D. C. et al. The art of molecular dynamics simulation. **Computers in Physics**, AIP Publishing, v. 10, n. 5, p. 456, 1996. Citado na página 28.
- [44] MORGON, N. H.; COUTINHO, K. R. (Ed.). **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2007. Citado 9 vezes nas páginas 28, 29, 30 e 40.

- [45] VANOMMESLAEGHE, K.; MACKERELL, A. CHARMM additive and polarizable force fields for biophysics and computer-aided drug design. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects**, Elsevier BV, v. 1850, n. 5, p. 861–871, may 2015. Citado na página 30.
- [46] HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física. Vol. 3: Eletromagnetismo**. 10 edição. ed. [S.l.]: Editora LTC,, 2016. Citado 6 vezes nas páginas 30, 31, 32 e 33.
- [47] YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **Física III, Sears e Zemansky: eletromagnetismo**. 14 edição. ed. [S.l.]: Pearson Education do Brasil, 2015. Citado 7 vezes nas páginas 30, 31, 32 e 33.
- [48] SALINAS, S. **Introdução a Física Estatística**. [S.l.]: EDUSP, 1997. ISBN 9788531403866. Citado na página 30.
- [49] JORGENSEN, W. L.; MAXWELL, D. S.; TIRADO-RIVES, J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society (ACS), v. 118, n. 45, p. 11225–11236, nov 1996. Citado 3 vezes nas páginas 30, 39 e 55.
- [50] CASE, D. et al. **Amber 2022**. San Francisco, 2022. Citado na página 30.
- [51] GUNSTEREN, W. F. van; BERENDSEN, H. J. C. **Groningen Molecular Simulation (GROMOS) Library Manual**. Groningen, The Netherlands, 1987. Disponível em: <http://www.gromos.net/gromos87/GROMOS87_manual.pdf>. Citado na página 30.
- [52] GUNSTEREN, W. F. van et al. **Biomolecular Simulation: The GROMOS96 Manual and User Guide**. Zürich, Switzerland, 1996. Citado na página 30.
- [53] ZHU, X.; LOPES, P. E. M.; MACKERELL, A. D. Recent developments and applications of the CHARMM force fields. **WIREs Computational Molecular Science**, Wiley, v. 2, n. 1, p. 167–185, jun 2011. Citado na página 30.
- [54] MACKERELL, A. D. et al. All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins. **The Journal of Physical Chemistry B**, American Chemical Society (ACS), v. 102, n. 18, p. 3586–3616, apr 1998. Citado na página 30.
- [55] BEST, R. B. et al. Optimization of the additive CHARMM all-atom protein force field targeting improved sampling of the backbone ϕ , ψ and side-chain χ_1 and χ_2 dihedral angles. **Journal of Chemical Theory and Computation**, American Chemical Society (ACS), v. 8, n. 9, p. 3257–3273, aug 2012. Citado na página 30.
- [56] ALMEIDA, A. R. de; ANDRADE, D. X. de; COLHERINHAS, G. Statistical and energetic analysis of hydrogen bonds in short and long peptide nanotapes/nanofibers using molecular dynamics simulations. **Journal of Molecular Liquids**, Elsevier BV, v. 359, p. 119308, aug 2022. Citado na página 30.
- [57] ALVES, E. D. et al. Molecular dynamics study of hydrogen bond in peptide membrane at 150–300 k. **Journal of Molecular Liquids**, Elsevier BV, v. 349, p. 118165, mar 2022. Citado na página 30.

- [58] ANDRADE, D. X. de et al. Laminar peptide structure: Energetic and structural evaluation using molecular dynamics. **Journal of Molecular Liquids**, Elsevier BV, v. 341, p. 117261, nov 2021. Citado na página 30.
- [59] MENDANHA, K. et al. TD-DFT absorption spectrum of (poly)threonine in water: A study combining molecular dynamics and quantum mechanics calculations. **Chemical Physics Letters**, Elsevier BV, v. 779, p. 138876, sep 2021. Citado na página 30.
- [60] COLHERINHAS, G.; MALASPINA, T.; FILETI, E. E. Storing energy in biodegradable electrochemical supercapacitors. **ACS Omega**, American Chemical Society (ACS), v. 3, n. 10, p. 13869–13875, oct 2018. Citado 5 vezes nas páginas 30, 39, 53, 54 e 55.
- [61] CHABAN, V. V. et al. Acetonitrile boosts conductivity of imidazolium ionic liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, American Chemical Society (ACS), v. 116, n. 26, p. 7719–7727, jun 2012. Citado 3 vezes nas páginas 30, 39 e 55.
- [62] CHABAN, V. V.; VOROSHYLOVA, I. V. Systematic refinement of canongia lopes-pádua force field for pyrrolidinium-based ionic liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, American Chemical Society (ACS), v. 119, n. 20, p. 6242–6249, may 2015. Citado 4 vezes nas páginas 30, 39 e 55.
- [63] ALLINGER, N. L. **Molecular structure: understanding steric and electronic effects from molecular mechanics**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010. Citado na página 30.
- [64] FRANK, J. **Introduction to Computational Chemistry**. 3rd edition. ed. [S.l.]: WILEY, 2017. ISBN 978-1-118-82599-0. Citado na página 31.
- [65] NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de física básica: Mecânica (vol. 1)**. [S.l.]: E. Blucher, 2013. ISBN 852120745X. Citado na página 31.
- [66] MARTÍNEZ, L. et al. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley, v. 30, n. 13, p. 2157–2164, oct 2009. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 53.
- [67] JORGENSEN, W. L. et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 79, n. 2, p. 926–935, jul 1983. Citado na página 39.
- [68] ZHANG, Y.; DYATKIN, B.; CUMMINGS, P. T. Molecular investigation of oxidized graphene: Anatomy of the double-layer structure and ion dynamics. **The Journal of Physical Chemistry C**, American Chemical Society (ACS), v. 123, n. 20, p. 12583–12591, apr 2019. Citado 3 vezes nas páginas 39 e 54.
- [69] SAMPAIO, A. M.; SIQUEIRA, L. J. A. Ether-functionalized sulfonium ionic liquid and its binary mixtures with acetonitrile as electrolyte for electrochemical double layer capacitors: A molecular dynamics study. **The Journal of Physical Chemistry B**, American Chemical Society (ACS), v. 124, n. 30, p. 6679–6689, jul 2020. Citado na página 39.

- [70] DEYOUNG, A. D. et al. Graphene oxide supercapacitors: A computer simulation study. **The Journal of Physical Chemistry C**, American Chemical Society (ACS), v. 118, n. 32, p. 18472–18480, jul 2014. Citado 4 vezes nas páginas 39, 53 e 54.
- [71] CHABAN, V. V.; FILETI, E. E. Graphene exfoliation in ionic liquids: unified methodology. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 5, n. 99, p. 81229–81234, 2015. Citado na página 39.
- [72] CHABAN, V. V.; FILETI, E. E.; PREZHDO, O. V. Exfoliation of graphene in ionic liquids: Pyridinium versus pyrrolidinium. **The Journal of Physical Chemistry C**, American Chemical Society (ACS), v. 121, n. 1, p. 911–917, jan 2017. Citado na página 39.
- [73] BUSSI, G.; DONADIO, D.; PARRINELLO, M. Canonical sampling through velocity rescaling. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 126, n. 1, p. 014101, jan 2007. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 53.
- [74] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer Simulation of Liquids**. Oxford University Press, 2017. ISBN 9780198803195. Disponível em: <<https://doi.org/10.1093/oso/9780198803195.001.0001>>. Citado na página 40.
- [75] HEYES, D. M.; CLARKE, J. H. R. Computer simulation of molten-salt interphases. effect of a rigid boundary and an applied electric field. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 77, n. 7, p. 1089, 1981. Citado na página 40.
- [76] DARDEN, T.; YORK, D.; PEDERSEN, L. Particle mesh ewald: An $n \cdot \log(n)$ method for ewald sums in large systems. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 98, n. 12, p. 10089–10092, jun 1993. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 53.
- [77] ABRAHAM, M. J. et al. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. **SoftwareX**, Elsevier BV, v. 1-2, p. 19–25, sep 2015. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 55.
- [78] HESS, B. et al. LINCS: A linear constraint solver for molecular simulations. **Journal of Computational Chemistry**, Wiley, v. 18, n. 12, p. 1463–1472, sep 1997. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 55.
- [79] HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD: Visual molecular dynamics. **Journal of Molecular Graphics**, Elsevier BV, v. 14, n. 1, p. 33–38, feb 1996. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 55.
- [80] YU, Z. et al. Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions. **Energy & Environmental Science**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 8, n. 3, p. 702–730, 2015. Citado na página 46.
- [81] WANG, Z. et al. Electric potential calculation in molecular simulation of electric double layer capacitors. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 28, n. 46, p. 464006, sep 2016. Citado na página 53.
- [82] CHABAN, V. V.; PREZHDO, O. V. A new force field model of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and acetonitrile mixtures. **Physical**

Chemistry Chemical Physics, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 13, n. 43, p. 19345, 2011. Citado na página 55.

[83] MALASPINA, T. et al. Ab initio dynamics of graphene and graphyne electrodes in vacuum and in the presence of electrolytes. **The Journal of Physical Chemistry C**, American Chemical Society (ACS), mar 2023. Citado 2 vezes nas páginas 56 e 57.