

Planos de atividades para bolsas de Mestrado

Título

Síntese e caracterização de diamantes porosos para fabricação de dispositivos supercapacitores com eletrólito iônico operando em condições extremas de temperatura

Resumo

Será realizado um estudo sistemático para síntese de diamantes porosos crescidos sobre nanotubos de carbono de paredes múltiplas por métodos de deposição química a partir da fase vapor assistida por filamentos quentes. A técnica de crescimento de nanotubos de carbono de paredes múltiplas e verticalmente alinhados ao substrato (VAMWCNT) já é consolidada pelo grupo, mas por conta da transição entre instituições sede, precisará ser convalidada. Serão estudados métodos alternativos para semeadura destes nanotubos e posterior crescimento de diamante dopado com boro (BDD). As alternativas serão alteração da terminação da superfície dos materiais por métodos oxidativos ou redutivos, subsequente imersão em duas soluções diferentes uma contendo íons (por exemplo, Na^+ e Cl^-) e outras contendo partículas de diamantes que servem como semeadura para crescimento do diamante e proteção a corrosão do “plasma” de H_2 para os VAMWCNTs. Então serão avaliados os transientes de deposição adequados para o revestimento completo do filme e consolidação do BDD poroso com propriedades na fabricação de dispositivos supercapacitores utilizando como eletrólito aquoso e não aquoso. Após a consolidação do dispositivo serão estudados os supercapacitores sob condições extremas de temperatura ex 200-300°C.

Palavras chaves: área superficial alta, eletrodos, porosos, sp^3 , estabilidade química

Perfil do aluno

Graduando em Engenharias, Física ou Química com interesse em eletroquímica

Planos de atividades para bolsas de Mestrado

Descrição dos Objetivos

Os objetivos principais deste mestrado é treinar o estudando na síntese de diamante poroso, buscando aplicação em supercapacitores utilizando líquidos aquosos e não aquoso sob condições de elevada temperatura. Os tópicos elencam os objetivos principais:

- 1- Produzir VAMWCNT e subsequente de BDD poroso via CVD;
- 2 - Explorar a caracterização deste material por Raman, FTIR e MEV;
- 3 - Realizar aplicações destes materiais como supercapacitores aquosos e não aquoso;
- 4 – Estudo de supercapacitores sob condições extremas de temperatura ex 200-300°C.

Plano de Trabalho incluindo Metodologia e Cronograma de resultados previstos

O plano de trabalho, assim como seu cronograma é fundamentado em experiências anteriores dos pesquisadores envolvidos neste projeto. No primeiro semestre buscar-se-á a obtenção de VAMWCNT já consolidada pelo grupo e subsequentemente produzir diversas amostras para estudos de sementeira com diamantes e o posterior crescimento de filmes BDD. Estudaremos métodos oxidativos e redutivos nas paredes dos MWCNTs para ligação com as partículas sementeiras de diamantes. Tais partículas de diamantes são geralmente negativamente carregadas, por isso com a oxidação e redução dos MWCNTs deixaremos as paredes dos filmes negativa e positivamente carregadas positivamente, respectivamente. A oxidação poderá ser realizada por plasma de O_2 ou com lâmpada UV. A redução poderá ser realizada em plasma de H_2 em reator de micro-ondas que este PR está desenvolvendo. Após imersão em solução com íons (Na^+ e Cl^-) em qualquer um dos casos de terminação teremos a formação de um dipolo nas paredes dos MWCNTs, o deve levar à atração das partículas de diamante. Essa etapa deve levar seis meses, incluindo o crescimento do BDD poroso. Em paralelo aos crescimentos será realizada a caracterização dos materiais, por exemplo,

Planos de atividades para bolsas de Mestrado

enquanto o reator resfria a temperatura ambiente para poder ser aberto sem oxidar as amostras.

No semestre subsequente o tempo será majoritariamente investido na caracterização eletroquímica dos materiais em regime de três eletrodos, onde se analise as características do eletrodo individualmente frente a um eletrodo de comportamento simples e conhecido como Ag/AgCl. Será escolhido um eletrólito base como Na_2SO_4 , que segundo Demarconnay e colaboradores [1], uma maior janela de potencial pode ser obtida. Depois os resultados eletroquímicos dos eletrodos serão comparados com resultados obtidos nas células fabricadas com materiais similares.

No terceiro semestre serão estudados a montagem de dispositivos com eletrodo aquosos e no quarto semestre utilizando eletrólito não aquosos e em ambos a utilização de polímeros como polianelina (PAni) e intercalação com íons de Lítio. No caso da PAni serão realizadas misturas em diferentes concentrações e será escolhida aquela que promove a maior capacitância e a melhor estabilidade eletroquímica. Para a intercalação com íons de Lítio será necessária a oxidação da superfície do carbono para que o Li possa ligar no ânion de oxigênio. Por isso serão estudados métodos de oxidação por plasma em catodo oco. As amostras que ao final levarem aos melhores resultados eletroquímicos serão enviados para caracterização por XPS e serão extensivamente caracterizadas pelo nosso grupo por Raman, MEV e FTIR. Será desenvolvido um método de construção de dispositivo supercapacitor robusto.

¹ [1]Demarconnay, L.; Raymundo-Pinero, E.; Beguin, F., A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6 V by using a neutral aqueous solution. *Electrochemistry Communications* 2010, 12 (10), 1275-1278.

Planos de atividades para bolsas de Mestrado (MS)

Fabricação de dispositivos supercapacitores flexíveis

Resumo

Será desenvolvido um método para fabricação de supercapacitores flexíveis de cargas e descargas ultrarrápidas de grande densidade de energia. Os dispositivos serão fabricados a partir de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) alinhados combinado com polímeros como polianilina (PAni) consolidando um compósito com pseudocapacitância acentuada. Será estudo a estabilidade do compósito como eletrodo para longos ciclos período de carga e descarga. Serão estudados também métodos para viabilizar a intercalação com íons de Lítio, aprimorando ainda mais os efeitos pseudocapacitivos. Para a intercalação com íons de Lítio será necessária oxidação da superfície do compósito para que o Li^+ possa se ligar no ânion de oxigênio de um grupo funcional (ex COO^-). Por isso serão estudados métodos de oxidação por plasma em catodo oco, além de métodos oxidativos eletroquímicos e oxidação com lâmpadas de UV e chapa quente, ambos em atmosfera O_2 . As amostras serão extensivamente caracterizadas por FTIR e os melhores resultados confirmados por XPS. Será desenvolvido um método de construção de dispositivo supercapacitor flexível.

Palavras chaves: Flexível, área superficial alta, porosos, sp^2 , alinhados, estabilidade química

Perfil do aluno

Graduando em Engenharias, Química ou Física com interesse em eletroquímica

Descrição dos Objetivos

Os objetivos principais deste projeto de mestrado é a consolidação de capital humano na área de engenharias pelo estudo da confecção de supercapacitor flexível com acúmulo de energia elevada e alta potência de entrega. Os tópicos elencam os objetivos principais:

- 1- Produzir VAMWCNT via CVD;
- 2- Explorar a caracterização deste material e suas terminações por BET, FTIR Raman, MET e MEV;

Planos de atividades para bolsas de Mestrado (MS)

- 3- Realizar aplicações destes materiais como supercapacitores combinando com PANi e consolidando um compósito altamente poroso com elevada capacitância;
- 4- Desenvolver métodos para tratamento de superfície do compósito para viabilizar a intercalação com íons de Lítio;
- 5- Utilizar eletrólitos não aquosos; e
- 6- Desenvolver modelo de célula flexível.

Plano de Trabalho incluindo Metodologia e Cronograma de resultados previstos

O plano de trabalho, assim como seu cronograma é fundamentado em experiências anteriores do PR e de pesquisadores colaboradores envolvidos direta e indiretamente neste projeto. Buscar-se-á a obtenção de VAMWCNT já consolidada pelo grupo e sua subsequente remoção como substrato. A remoção será realizada facilmente após a secagem e solidificação da PANi gotejada sobre a amostra após crescimento. Subsequente será investido tempo na investigação eletroquímica dos materiais em dispositivos. Primeiro será escolhido um eletrólito base como Na_2SO_4 , que segundo Demarconnay e colaboradores [1], uma maior janela de potencial pode ser obtida. Outros eletrólitos serão estudados ao longo do primeiro semestre.

Depois serão estudados métodos para viabilizar a intercalação com íons de Lítio, que aprimorarão ainda mais os efeitos pseudocapacitivos dos eletrodos. Inicialmente vislumbra-se que para a intercalação com íons de Lítio seja necessária oxidação da superfície do compósito para que o Li^+ possa ligar no ânion de oxigênio (COO^-). Por isso serão estudados métodos de oxidação por plasma em catodo oco, além de métodos oxidativos eletroquímicos, oxidação com lâmpadas de UV e oxidação em chapa quente ambos em atmosfera O_2 . As amostras que ao final levarem aos melhores resultados eletroquímicos serão caracterizadas por FTIR e XPS. Será desenvolvido um método de construção de dispositivo supercapacitor flexível. Essas análises serão realizadas ao longo do segundo semestres.

Planos de atividades para bolsas de Mestrado (MS)

Potencialmente até esse ponto, o entendimento de como melhorar a capacitância destes materiais estará clara ao grupo considerando os métodos anteriormente mencionados. Considerando que uma das maiores limitações dos supercapacitores seja a capacidade de armazenar energia, que é proporcional a capacitância e depende do quadrado da tensão de trabalho, torna-se imprescindível trabalhar com eletrólitos não aquosos por terem maior janela de trabalho. Enquanto o eletrólito aquoso pode ser decomposto em aproximadamente 1V, dependendo da célula; o iônico pode trabalhar em até 5V no melhor cenário. Por isso, será construída uma câmara livre de umidade para confecção destes dispositivos. O grande desafio aqui nesta etapa será evitar que a umidade entre nos dispositivos e com certeza será um grande legado deste colaborador para o grupo.

Justificativa da necessidade deste colaborador e pertinência frente ao projeto principal

A utilização de dispositivos eletrônicos é uma tendência mundial crescente e que vem incentivando pesquisas no mundo todo sobre o desenvolvimento de dispositivos armazenadores e fornecedores de energia elétrica. Para ser viável, tal dispositivo deve ter baixo custo de produção, ser flexível, peso reduzido e ambientalmente amigável. Deste destas características destacam-se os supercapacitores, que preenchem a lacuna entre pilhas recarregáveis convencionais e capacitores eletrostáticos de alta densidade potência [2]. Para fabricação de supercapacitores é desejável eletrodos de carbono de textura porosa interligada formando uma microestrutura 3D, facilitando então o transporte de íons por difusão [3]. Dentro deste viés e da necessidade que o Brasil enfrenta de formação de capital humano nas áreas de Engenharia de Energia, Química e Elétrica este pleito é uma oportunidade singular de desenvolvimento de tecnologia, recurso humano e ciência básica.

Referências

-
- [1] Demarconay, L.; Raymundo-Pinero, E.; Beguin, F., A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6 V by using a neutral aqueous solution. *Electrochemistry Communications* 2010, 12 (10), 1275-1278.
- [2] Ge, D.; Yang, L.; Fan, L.; Zhang, C.; Xiao, X.; Gogotsi, Y.; Yang, S., Foldable supercapacitors from triple networks of macroporous cellulose fibers, single-walled carbon nanotubes and polyaniline nanoribbons. *Nano Energy* 2015, 11, 568-578.
- [3] Wang, D. W.; Li, F.; Liu, M.; Lu, G. Q.; Cheng, H. M., 3D Aperiodic Hierarchical Porous Graphitic Carbon Material for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage (vol 47, pg 373, 2008). *Angewandte Chemie-International Edition* 2009, 48 (9), 1525-1525.

Planos de atividades para bolsas de mestrado

Título

Fabricação de dispositivos supercapacitores com materiais a base de carbono disponíveis no mercado

Resumo

Serão adquiridos do mercado, pós de materiais a base de carbono ditos ideias para aplicação em baterias e supercapacitores, considerando inicialmente carvão ativado, grafenos, nanotubos, diamantes. Todos os materiais deverão ter elevada área superficial (maiores do que $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e serão analisados por BET, microscopia eletrônica de varredura e transmissão e espectroscopia Raman, além de extensivamente caracterizado por métodos eletroquímicos em dispositivos supercapacitor aquosos e não aquosos. Os materiais serão então contrastados com os melhores resultados que o nosso grupo estiver obtendo no momento.

Palavras chaves: área superficial alta, eletrodos, porosos, estabilidade química

Perfil do aluno

Graduado em Engenharias, Física, Química com interesse em eletroquímica

Descrição dos Objetivos

O objetivo principal deste mestrado é a consolidação de capital humano na área de engenharias com foco em eletroquímica de baterias e supercapacitores. Será motivado um estudo eletroquímico em regime de três e dois eletrodos e eletrólito invariável. Posteriormente serão estudados diferentes eletrólitos e efeitos de pseudocapacitâncias.

Plano de Trabalho incluindo Metodologia e Cronograma de resultados previstos

O plano de trabalho, assim como seu cronograma é fundamentado em experiências anteriores dos pesquisadores envolvidos neste projeto. No primeiro semestre será encorajado um estudo

Planos de atividades para bolsas de mestrado

literário enquanto o aluno fará a pesquisa das amostras a serem adquiridas e aguarda sua entrega. Será motivado a contatar pesquisadores parceiros do INPE/Petrobrás para realização de estudos com BET para confirmar a área superficial, bem como será análise por Raman em diferentes linhas de lasers em nosso grupo, imagens de FEG e TEM no LNLS e a montagem de células eletroquímicas em parceria com FEM-UNICAMP, IQ-UNICAMP e DQ-UFSCar. Os eletrodos serão estudados na célula do capacitor na qual receberá um terceiro eletrodo que poderá ser inserido ou removido para análise do eletrodo individualmente. Dentro deste viés, serão estudados e implementados modelos que viabilizem a montagem de supercapacitores flexíveis. Estes estudos levarão todo o primeiro semestre.

No semestre subsequente o tempo será majoritariamente investido na caracterização eletroquímica dos materiais em dispositivos. Será escolhido um eletrólito sólido a base de PVA. Depois serão estudadas a utilização de polímeros como polianilina (PAni) e intercalação com íons de Lítio. No caso da PAni serão realizadas misturas em diferentes concentrações com os pós e será escolhida aquela que promove a maior capacitância e a melhor estabilidade eletroquímica. Para a intercalação com íons de Lítio será necessária oxidação da superfície do carbono para que o Li^+ possa ligar no ânion de oxigênio. Por isso serão estudados métodos de oxidação por plasma em catodo oco, lâmpada de UV e em chapa térmica. As amostras serão extensivamente caracterizadas por FTIR.

Por fim, considerando que uma das maiores limitações dos supercapacitores seja a capacidade de armazenar energia, que é proporcional a capacitância e depende do quadrado da tensão de trabalho, torna-se **fundamental trabalhar com eletrólitos não aquosos** por terem maior janela de trabalho. O eletrólito aquoso pode ser decomposto em aproximadamente 1V, dependendo da célula, enquanto o iônico pode trabalhar em até 5V no melhor cenário. Por isso, será construída uma câmara livre de umidade para confecção destes dispositivos. O grande desafio aqui será evitar que a umidade entre no dispositivos e com certeza será um grande legado deste colaborador.

Planos de atividades para bolsas de mestrado

Justificativa da necessidade deste colaborador e pertinência frente ao projeto principal

A utilização de dispositivos eletrônicos é uma tendência mundial crescente e que vem incentivando pesquisas no mundo todo sobre o desenvolvimento de dispositivos armazenadores e fornecedores de energia elétrica. Para ser viável, tal dispositivo deve ter baixo custo de produção, ser flexível, peso reduzido e ambientalmente amigável. Considerando estas características, os supercapacitores se destacam preenchendo uma lacuna entre pilhas recarregáveis convencionais e capacitores eletrostáticos de alta densidade potência [1]. Para fabricação de supercapacitores é desejável eletrodos de carbono de microestrutura textura 3D porosa interligada, facilitando então o transporte de íons por difusão [2]. Para atender essa demanda, os polímeros são uma excelente alternativa e o estudo de suas interações básicas com o carbono e suas diferentes funcionalizações por si só já é digna de atenção científica e tecnológica e valeria o fomento. Por isso, com a promessa do desenvolvimento de uma tecnologia armazenadora e fornecedora de energia como fruto de um estudo acadêmico e tecnológico este pleito se sustenta.

Muitas vezes nós pesquisadores tentamos produzir o novo material perfeito para uma aplicação específica, contudo tal material pode já estar presente no mercado com um custo extremamente atrativo. Por isso, esta oportunidade de estudo se justifica e deve ser cuidadosamente conduzida. Com seus frutos, teremos um panorama sobre o que estamos tentando fazer e se isso é digno de ser feito. Dentro deste viés e da necessidade que o Brasil enfrenta de formação de capital humano nas áreas de Engenharia de Energia, Química e Elétrica este pleito é uma oportunidade singular de desenvolvimento de tecnologia, recurso humano e ciência básica.

Referência

-
- [1]Ge, D.; Yang, L.; Fan, L.; Zhang, C.; Xiao, X.; Gogotsi, Y.; Yang, S., Foldable supercapacitors from triple networks of macroporous cellulose fibers, single-walled carbon nanotubes and polyaniline nanoribbons. *Nano Energy* **2015**, 11, 568-578.
[2]Wang, D. W.; Li, F.; Liu, M.; Lu, G. Q.; Cheng, H. M., 3D Aperiodic Hierarchical Porous Graphitic Carbon Material for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage (vol 47, pg 373, 2008). *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 48 (9), 1525-1525.