

Universidade Federal de São Paulo
Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas
Programa de Pós-Graduação em Química - Ciência e Tecnologia da
Sustentabilidade

GUILHERME FERREIRA LEMOS PEREIRA

Líquidos Iônicos em Interfaces
Estudo Computacional Empregando Modelos Polarizáveis

Diadema

2019

GUILHERME FERREIRA LEMOS PEREIRA

Líquidos Iônicos em Interfaces
Estudo Computacional Empregando Modelos Polarizáveis

Disertação apresentada, como exigência parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências, ao Programa de Pós-Graduação Strictu Sensu em Química - Ciência e Tecnologia da Sustentabilidade do Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas da Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema

Orientador: Prof. Dr. Leonardo José Amaral de Siqueira

Diadema

2019

Pereira, Guilherme Ferreira Lemos

Líquidos Iônicos em Interfaces: Estudo Computacional
Empregando Modelos Polarizáveis / Guilherme Ferreira Lemos
Pereira – – Diadema, 2019.

77 f.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós-
Graduação Química – Ciência e Tecnologia da
Sustentabilidade) – Universidade Federal de São Paulo -
Campus Diadema, 2019.

Orientador: Leonardo José Amaral de Siqueira

1. Dinâmica Molecular. 2. Líquido Iônico. 3. Supercapacitores.
4. Eletrólito. 5. Potencial Constante. I. Título.

CDD 541.372

Dedico esse trabalho a minha família, Ana, Eliana, Rogério e Vinícius

Agradecimentos

Agradeço à minha família por todo amor, paciência, e apoio que recebi e que permitiu que eu chegasse até este importante momento da minha vida, sempre me estimulando e não me deixando desanimar nos momentos difíceis.

Agradeço ao Prof. Dr. Leonardo José Amaral de Siqueira, pela oportunidade de desenvolver esse trabalho, pela confiança, apoio, paciência, dedicação e conhecimentos a mim transmitidos.

Agradeço também aos demais professores do Laboratório de Materiais Híbridos - LMH pelo convívio e ambiente agradável.

A todos os alunos do LMH pelo excelente convívio no laboratório e pelas valiosas discussões acerca dos diferentes temas de pesquisa e de outros temas variados, principalmente ao Abner, Ariane, Giorgio, Flávia, Alessandra, Rebeca, Marconi e Giovana.

A UNIFESP que me permitiu adquirir todo esse valioso conhecimento que adquiri ao longo desse um ano e meio.

A todos que de alguma forma, direta ou indiretamente participaram da minha jornada desde de que entrei na UNIFESP, permitindo que eu chegasse até aqui.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

“Conhecimento não é aquilo que você sabe, mas o que você faz com aquilo que você sabe.”

(Aldous Huxley)

Resumo

Líquidos iônicos contendo cátions fosfônio com cadeias alquílicas curtas apresentam baixa viscosidade além de alta estabilidade eletroquímica. Estas propriedades fazem deles ótimos candidatos para eletrólitos para capacitores de dupla camada elétrica (CDCE). Neste trabalho realizou-se simulações de dinâmica molecular (DM) do líquido iônico formado pelo cátion 2-(metoxi)-etil-trietil-fosfônio [P_{222,2O1}] e pelo ânion [bis(trifluorometanossulfonil)]imidato [NTf₂] confinado em eletrodos de grafeno planos e nanoporosos. Os eletrodos foram simulados utilizando um modelo de potencial constante, que permite que as cargas dos átomos de carbono do eletrodo possam flutuar. Apesar da função éter na cadeia mais longa de fosfônio, os íons se organizam em camadas de carga alternada perto da superfície dos eletrodos planos. A capacitância diferencial no eletrodo negativo é menor do que no eletrodo positivo, o que reflete o maior tamanho dos cátions fosfônio. Dentro dos poros de 8,2 Å, os íons se organizam em uma monocamada, enquanto que nos poros maiores (12 Å) há uma camada de átomos de nitrogênio do ânion e duas camadas de átomos de fósforo do cátions fosfônio. Em ambos os eletrodos porosos, os íons de mesma carga são adsorvidos principalmente um na frente do outro entre folhas de grafeno devido à alta carga imagem dos átomos de carbono do eletrodo geradas pelos íons. No eletrodo de poro mais estreito, a capacitância varia com a diferença de potencial aplicada, o que afeta a densidade de energia global do eletrodo. O que resulta em uma melhor performance do eletrodo com poro maior em voltagens acima de 3,4 V.

Palavras-chave: Dinâmica Molecular, Líquido Iônico, Supercapacitores, Eletrólito e Potencial Constante.

Abstract

Phosphonium-based ionic liquids with short alkyl chains present low viscosity besides their relative high electrochemical stability. These properties make them good candidates for electrolytes of electrochemical double-layer capacitors (EDLC). We performed molecular dynamics (MD) simulations of 2-(methoxy)-ethyl-triethylphosphonium [P_{222,2O1}] bis(trifluoro-methanesulfonyl)imide [NTf₂] ionic liquid confined in planar and nanoporous graphene electrode. The electrodes were simulated with a constant potential model, which allow the carbon charges to fluctuate. In spite of the ether function in the longer chain of phosphonium, the ions are organized in layers of alternated charge close to the surface of planar electrodes. The differential capacitance on the negative electrode is lower than in the positive electrode, which reflects the larger size of phosphonium cations. In nanoporous carbons, inside the pores of 8.2 Å, there is a monolayer of ions, whereas in larger pores (12 Å) there are one layer of N atom of anion and two layers of P atom of phosphonium cations. With both porous electrode the ions of the same charge are mostly adsorbed in front of each other across the graphene plane due to high image charges of carbon atoms of the electrode in between the ions. In the electrode of narrower pore, the capacitance varies with the applied voltage, which impacts the overall energy density of the electrode. This results in a better performance of the electrode with larger pore at voltages above 3.4 V.

Keywords: Molecular Dynamic, Ionic Liquid, Supercapacitors, Eletrolyte and Constant Potential.

Lista de figuras

- Figura 1 – Número total de artigos publicados entre 2009 e 2018 referentes a supercapacitores. Pesquisa realizada no portal *Web of Science* utilizando as seguintes *key words*: "*Electrochemical capacitor**" OR "*supercapacitor**" OR "*ultracapacitor**" OR "*pseudocapacitor**" OR "*double layer capacitor**". . . . 17
- Figura 2 – Gráfico apresentando a relação entre a potência e densidade de energia em dispositivos de armazenamento de energia.
tado de: ZHONG, C.; DENG, Y.; HU, W.; QIAO, J.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.*, v. 44, p. 7484–7539, 2015. 18
- Figura 3 – Porcentagem de artigos envolvendo dos diferentes eletrólitos publicados entre 2009 e 2018. Pesquisa realizada no portal *Web of Science*, foram utilizadas as mesmas *key words* da pesquisa da Figura 1, porém foram adicionadas uma das seguintes *key words* em cada caso como forma de refinamento "*aqueous electrolyte**", "*organic electrolyte**", "*ionic liquid**", "*solid electrolyte**". 21
- Figura 4 – Estrutura dos cátions e ânions mais comuns em LIs, onde R_1, R_2, R_3 e R_4 são cadeias aquílicas. 24
- Figura 5 – Algoritmo simplificado do funcionamento de uma simulação de DM. O passo destacado em vermelho está relacionado com a utilização do modelo de potencial constante. *Este passo é opcional, uma vez que as propriedades de interesse podem ser calculadas *a posteriori*, com as configurações salvas. 33
- Figura 6 – Visão bidimensional de um dado sistema ilustrando a utilização de condições periódicas de controle. O quadrado em destaque ao centro representa a caixa de simulação, sendo que os outros quadrados representam sua replicação nas direções que se quer manter a periodicidade. 37

Figura 7 – Estrutura das moléculas utilizadas nas simulações (a) cátion 2-(metoxi)-etil-trietil-fosfônio [P _{222,2O1}] e (b) ânion [bis(trifluorometanossulfonil)]imidato [NTf ₂].	42
Figura 8 – Snapshot da caixa de simulação (a) para o eletrodo planar e (b) poroso. Esferas Pretas: Eletrodo; Esferas Vermelhas: Oxigênio; Esferas Amarelas: Enxofre; Esferas Rosas: Fluor; Esferas Azul Escuro: Nitrogênio; Esferas Azul Claro: Carbono; Esferas Oliva: Fósforo.	44
Figura 9 – Coeficientes de difusão de cátions e ânions calculados com carga de 1,0 e normalização de 0,8 (símbolos inteiros) a 400 K. Os pontos vazios representam os coeficientes experimentais de difusão.	47
Figura 10 – Viscosidade calculada com carga de 1,0 e normalização de 0,8 (símbolos inteiros) a 400 K. Os pontos vazios representam a viscosidade experimental.	48
Figura 11 – Condutividade iônica calculada com carga de 1,0 e normalização de 0,8 (símbolos inteiros) a 400 K. Os pontos vazios representam a condutividade iônica experimental.	49
Figura 12 – Perfis de densidade numérica dos dois íons do LI adsorvidos na interface com eletrodos planares com $\Delta\Psi = 0, 2, \text{ e } 6 \text{ V}$ a 400 K.	51
Figura 13 – Perfis de densidade numérica dos íons perto do eletrodos positivos e negativos.	52
Figura 14 – Numero de íons adsorvidos na primeira camada próximo a superfície do eletrodo plano.	54
Figura 15 – Fator <i>effective ion accumulation</i> (EIA) em função do $\Delta\Psi$ como definido na equação 21	55
Figura 16 – Perfis de potencial de Poisson ao longo da caixa de simulação para diferentes potenciais aplicados (eletrodo plano).	56

Figura 17 – Densidade de carga superficial em função da queda de potencial na interface. Os pontos vermelho e preto representam os eletrodos negativos e positivo, respectivamente. A capacitância diferencial correspondente pode ser obtida pela inclinação das duas curvas.	57
Figura 18 – Perfis de densidade de íons e cargas dentro dos eletrodos negativos e positivos com espaço de fenda de 8,2 Å.	59
Figura 19 – Mapa de densidade de cátions e ânions no plano- xz dentro e na vizinhança do eletrodo negativo. O retângulo verde representa a posição das folhas de grafeno.	61
Figura 20 – Mapa de densidade de cátions e ânions no plano- yz dentro e na vizinhança do eletrodo negativo com espaço de fenda de 8,2 Å. O retângulo verde representa a posição das folhas de grafeno.	62
Figura 21 – Funções de distribuição radial calculadas para as correlações P-P, P-N e N-N em determinada camada (dentro) e entre diferentes camadas (entre) do eletrodo negativo com espaço de fenda de 8,2 Å sob diferentes potenciais elétricos aplicados.	63
Figura 22 – Perfis de densidade de íons e de carga dentro dos eletrodos negativo e positivo com espaço de fenda de 12 Å.	65
Figura 23 – Mapa de densidade no plano- xz de cátions e ânions dentro e na vizinhança do eletrodo negativo com espaço de fenda de 12 Å. O retângulo verde representa a posição das folhas de grafeno.	66
Figura 24 – Perfis de densidade dos átomos de fósforo (cátion), nitrogênio e flúor (ânion) dentro do eletrodo negativo com espaço de fenda de 12 Å ao longo do eixo- y	67
Figura 25 – Funções de distribuição radial calculadas para as correlações P-P, P-N e N-N em determinada camada (dentro) e entre diferentes camadas (entre) do eletrodo negativo com espaço de fenda de 12 Å sob diferentes potenciais elétricos aplicados.	68

Figura 26 – Variação da densidade de energia do dispositivo em função da tensão aplicada. As linhas preta e vermelha são responsáveis pelo poro de 8.2 e 12 Å, respectivamente. 69

Lista de tabelas

- Tabela 1 – Coeficientes de difusão (D), viscosidade (η) e condutividade iônica (σ) a 400 K experimentais e calculados. Entre parênteses está o desvio padrão. Os Coeficientes de difusão foram corrigidos pelo efeito do tamanho do sistema. 50
- Tabela 2 – Numero de íons adsorvidos na primeira camada próxima a superfície do eletrodo plano (Q_{ion} (e)), carga total da camada iônica correspondente (Q_{ele} (e)) e $\Delta Q = Q_{\text{ion}} - Q_{\text{ele}}$ (e). 54
- Tabela 3 – Valores de capacitância obtidos a partir das tendências lineares observadas para os eletrodos negativo e positivo. 58
- Tabela 4 – Carga total acumulada nos eletrodos porosos positivos com espaço de fenda de 8,2 e 12 Å, em diferentes potências elétricos aplicados. 69

Lista de abreviaturas e siglas

CDCE Capacitor de Dupla Camada Elétrica

DM Dinâmica Molecular

[P_{222,2O1}] 2-(metoxi)-etil-trietil-fosfônio

[NTf₂] [bis(trifluorometanossulfonil)]imidato

TEABF₄ Tetrafluoroborato de tetraetilamônio

LI Líquido iônico

[EMIM][BF₄] Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metil-imidazólio

[Pyr][NTf₂] [bis(trifluorometano-sulfonil)]imidato de N-butil-N-metil-pirrolidínio

CDC Carbono derivados de carbeto

[EMIM][NTf₂] [bis(trifluorometanossulfonil)]imidato de 1-etil-3-metil-imidazólio

[BMIM][PF₆] Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazólio

EIA *Effective ion accumulation*

OPLS *Optimized Potential for Liquid Simulations*

Sumário

1	Introdução	16
1.1	<i>Eletrólitos</i>	20
1.1.1	Eletrólitos Aquosos	21
1.1.2	Eletrólitos Orgânicos	22
1.1.3	Líquidos Iônicos	23
1.2	<i>Simulações Computacionais de Líquidos Iônicos para Superca-</i> <i>pacitores</i>	26
1.2.1	Eletrodo Plano	27
1.2.2	Eletrodos Porosos	27
1.2.3	Eletrodo de Grafeno Oxidado	29
1.3	<i>O método de Dinâmica Molecular</i>	30
1.3.1	Potenciais de interação	34
1.3.2	Condição periódica de contorno	36
1.3.3	O modelo de Potencial Constante	37
2	Objetivos	40
2.1	<i>Objetivos Específicos</i>	40
3	Detalhes Computacionais	42
4	Resultados e Discussão	46
4.1	<i>Propriedades Bulk</i>	46
4.2	<i>Simulações na Interface</i>	50
4.2.1	Eletrodo Planar	50
4.2.2	Eletrodo Poroso de 8,2 Å	58
4.2.3	Eletrodo Poroso de 12 Å	64

4.2.4	Desempenho dos Supercapacitores Simulados	69
5	Conclusões e Perspectivas	72
	Referências	74
	Apêndice A – Breve Curriculum	82
	Apêndice B – Campo de Força Utilizado nas Simulações	83

1 Introdução

A sociedade moderna necessita utilizar e armazenar energia em uma larga escala e emprega uma variedade de sistemas para esse fim. A energia pode estar armazenada em forma de energia potencial de diversas formas, como em sistemas hidroelétricos, onde a água fica represada atrás de barragens e essa energia é convertida com a queda d'água. Os combustíveis também armazenam energia na forma potencial, porém para a utilização da energia neles armazenada é necessário sua combustão, embora nem sempre de forma muito eficiente. Já a energia elétrica pode ser armazenada, basicamente, em apenas duas formas, indiretamente em baterias, onde a energia é armazenada por meio de reações de oxidação e redução, ou diretamente, de forma eletrostática, com cargas elétricas positivas e negativas na placas de um capacitor.¹

O aumento das emissões de gases do efeito estufa, a poluição do ar e de corpos d'água ocasionados pela queima e extração de combustíveis fósseis aliada à rápida diminuição das reservas dos mesmos estão levando à busca global pelo desenvolvimento sustentável e saudável para a nossa sociedade. Um grande desafio para isso é o armazenamento da energia obtida a partir de fontes de energia limpas e renováveis. Fontes de energia eólica e solar são, por natureza, intermitentes, ou seja, apresentam uma alta dependência do período do dia e de condições climáticas. Como o objetivo de evitar falta de abastecimento de energia, é preciso ter acoplado ao sistema elétrico outras fontes de energia que possam garantir o abastecimento. Desta forma, para um sistema elétrico composto de usinas eólicas é mandatório ter o acoplamento de outra fonte de energia, por exemplo, hidroelétrica, termoelétrica, nuclear. Estas fontes de energia possuem seus impactos ambientais. Uma forma alternativa de armazenamento de energia, aparentemente não muito poluidora, são as baterias, os supercapacitores e as células a combustível. Os supercapacitores tem

atraído interesse considerável da comunidade científica, pois este possui elevada potência e longa vida útil, com mais de 100.000 ciclos (carga-descarga), podendo alcançar até 500.000 ciclos.^{2,3} De fato, o interesse da comunidade científica por supercapacitores fica evidente pelas informações contidas na Figura 1, que ilustra o grande aumento no número de artigos publicados no período entre 2009 e 2018 referente a supercapacitores.

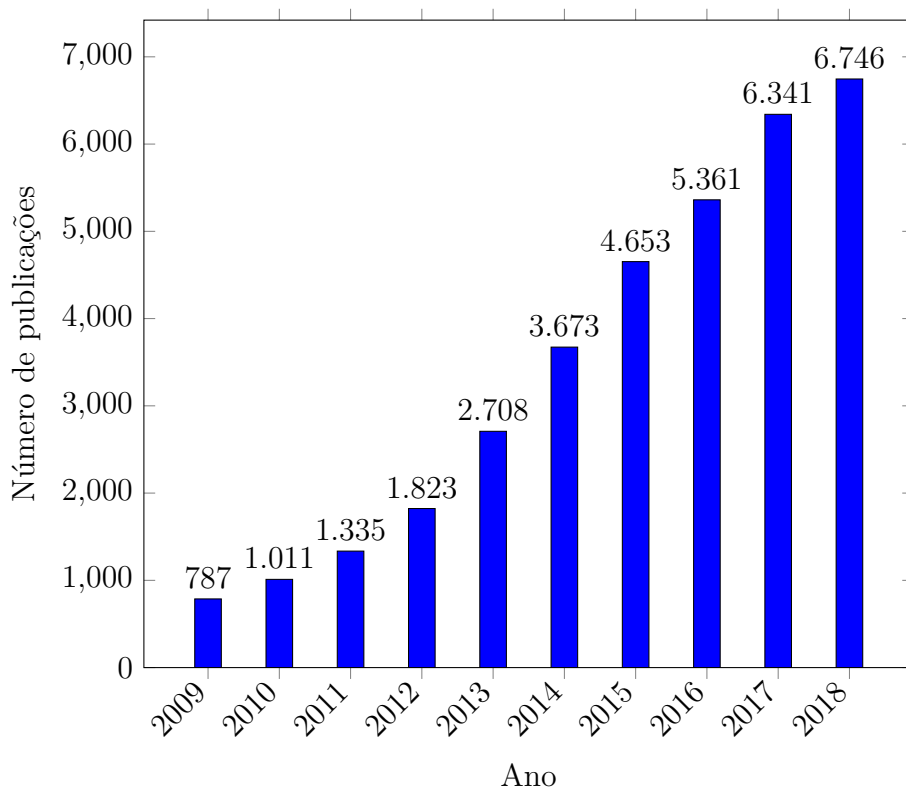


Figura 1: Número total de artigos publicados entre 2009 e 2018 referentes a supercapacitores. Pesquisa realizada no portal *Web of Science* utilizando as seguintes *key words*: "*Electrochemical capacitor**" OR "*supercapacitor**" OR "*ultracapacitor**" OR "*pseudocapacitor**" OR "*double layer capacitor**".

Supercapacitores e baterias são dispositivos de armazenamento de energia elétrica. Estes dispositivos possuem configurações similares, ou seja, são formados por dois eletrodos separados por um eletrólito. Entretanto, o mecanismo pelo qual

eles armazenam energia é distinto. Enquanto as baterias armazenam e liberam energia por meio de reações de oxirredução durante os ciclos de carga/descarga, os supercapacitores armazenam energia sem qualquer processo químico, isto é, ocorre a partir da adsorção de íons na superfície dos eletrodos. Conseqüentemente, supercapacitores têm uma potência muito maior (taxa de entrega ou acumular energia) e maior tempo de vida do que baterias. Por outro lado, eles possuem densidades de energia baixas se comparado com as baterias, como pode ser observado na Figura 2.

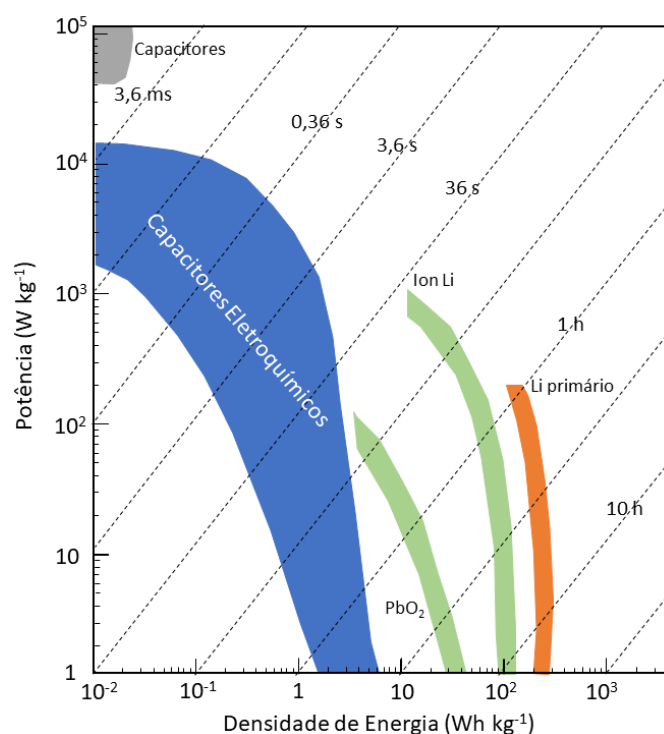


Figura 2: Gráfico apresentando a relação entre a potência e densidade de energia em dispositivos de armazenamento de energia. Adaptado de: ZHONG, C.; DENG, Y.; HU, W.; QIAO, J.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.*, v. 44, p. 7484–7539, 2015.

A elevada potência característica dos supercapacitores faz com que estes dispositivos sejam promissores em aplicações como a estabilização da corrente

elétrica em fontes renováveis intermitentes, em aparelhos eletrônicos e também em veículos híbridos ou elétricos. Nestas situações, os supercapacitores poderiam atuar em conjunto com baterias, ou seja, atuando nos circuitos de recuperação (armazenamento) de energia durante frenagens e liberação de energia quando há a necessidade de aceleração rápida.^{2,4}

Apesar de serem promissores para algumas aplicações, os supercapacitores possuem desvantagens em relação às baterias. Os capacitores de dupla camada elétrica (CDCE) tem uma densidade de até $10 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, enquanto baterias de íon-lítio alcançam valores superiores a $100 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$.²

A energia e a potência de um supercapacitor dependem da voltagem de operação do dispositivo, como pode ser observado nas Equações 1 e 2,^{2,4,5}

$$E = \frac{1}{2}CV^2 \quad (1)$$

$$P = \frac{1}{4R}V^2 \quad (2)$$

em que E e P são, respectivamente, a energia e a potência do dispositivo, C é a capacitância, V é voltagem de operação e R é resistência da célula. Nestas duas equações é possível perceber que o aumento da voltagem de operação aumenta a performance do supercapacitor, tanto em relação à densidade de energia, quanto em relação à potência. Além disso, a densidade de energia pode ser incrementada com o aumento da capacitância. Em relação à potência, a diminuição da resistência da célula que compõem o dispositivo provoca o aumento da potência. Dois fatores que permitem alcançar essa melhor performance são (i) a escolha do tipo de eletrodo utilizado, podendo-se variar a geometria e a composição do mesmo, e (ii) a escolha do eletrólito adequado, que idealmente deveria possuir: (1) ampla janela eletroquímica, (2) alta condutividade iônica, (3) alta estabilidade química e eletroquímica, (4) serem inertes em relação aos outros componentes do

supercapacitor, (5) larga faixa de temperatura de operação, (6) baixa volatilidade e inflamabilidade, (7) ambientalmente seguros e (8) baixo custo. Devido a dificuldade de se encontrar um eletrólito com todas estas características, há uma grande busca pelo desenvolvimento de novos eletrólitos/melhoria nas propriedades dos eletrólitos já existentes.²

1.1 Eletrólitos

Os eletrólitos podem ser divididos em eletrólitos sólidos/semi-sólidos e líquidos, sendo que este ainda pode ser subdividido em eletrólitos aquosos, orgânicos e líquidos iônicos. A Figura 3 mostra a porcentagem de artigos publicados entre 2009 e 2018, que envolvem esses tipos de eletrólitos. É possível perceber que há um número maior de publicações envolvendo eletrólitos aquosos e líquidos iônicos em relação aos outros dois tipos de eletrólitos, sendo os eletrólitos sólidos com as menores porcentagens ao longo dos anos. Por esta razão e por não fazer parte do escopo desta dissertação não será dada atenção aos eletrólitos sólidos.

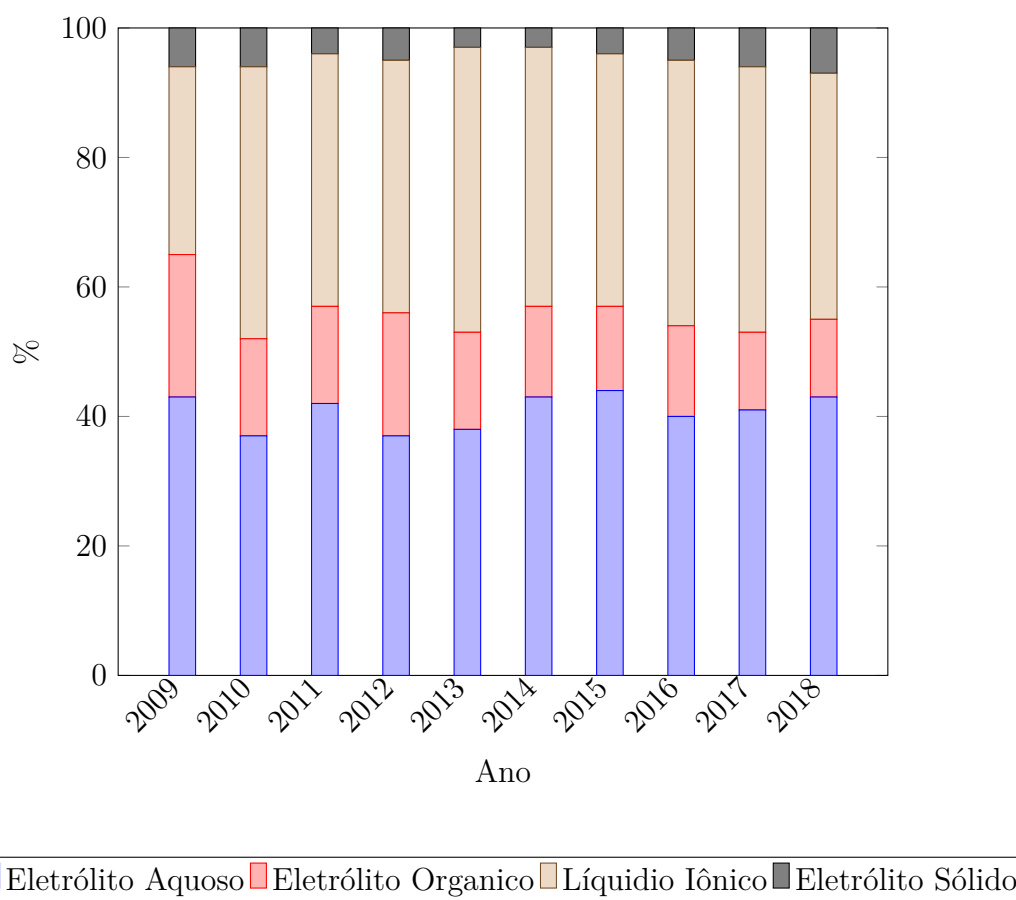


Figura 3: Porcentagem de artigos envolvendo dos diferentes eletrólitos publicados entre 2009 e 2018. Pesquisa realizada no portal *Web of Science*, foram utilizadas as mesmas *key words* da pesquisa da Figura 1, porém foram adicionadas uma das seguintes *key words* em cada caso como forma de refinamento "*aqueous electrolyte**", "*organic electrolyte**", "*ionic liquid**", "*solid electrolyte**".

1.1.1 Eletrólitos Aquosos

Apesar de serem um dos tipos de eletrólitos mais investigados, os eletrólitos aquosos são aqueles com o menor uso comercial, uma vez que possuem uma baixa janela eletroquímica.² O grande número de pesquisas envolvendo estes eletrólitos deve-se à facilidade com que podem ser manipulados. Isto é, são baratos, não exigem condições específicas para sua purificação ou preparação e possuem também

uma elevada condutividade iônica, sendo, pelo menos, uma ordem de grandeza maior que a eletrólitos orgânicos ou de líquidos iônicos.²

Os eletrólitos aquosos podem ser ácidos, alcalinos ou neutros, dependendo do soluto utilizado na preparação das soluções. As substâncias mais utilizadas são H_2SO_4 , KOH e Na_2SO_4 . A escolha dos eletrólitos geralmente considera fatores como a condutividade iônica da espécie, seu raio hidratado e a janela eletroquímica, por exemplo. A água se decompõe eletroquimicamente em potencial por volta de 1,23V, o que faz com que a voltagem de operação de eletrólitos aquosos fique limitada a este valor. Eletrólitos formados por Li_2SO_4 podem apresentar janela eletroquímica de até 2,2 V, devido possivelmente à forte associação das moléculas de água com os íons, impedindo a reação de decomposição da água. Outro aspecto limitante para a utilização de eletrólitos aquosos são os pontos de fusão e ebulição da água.^{2,6}

1.1.2 Eletrólitos Orgânicos

Alguns solventes orgânicos, por exemplo, acetonitrila, carbonato de propileno, adiponitrila, apresentam estabilidade eletroquímica maior que a água e são capazes de dissolver sais.⁵ Mesmo não sendo o principal foco das pesquisas, os eletrólitos orgânicos dominam o mercado comercial, muito por terem maior voltagem de operação, de 2,5 até 2,8 V, utilizando-se acetonitrila e carbonato de propileno.^{5,7} Como já visto anteriormente (Equações 1 e 2), essa maior voltagem de operação aumenta tanto a densidade de energia quanto a potência dos supercapacitores. Os eletrólitos orgânicos são normalmente formados por sais, como tetrafluoroborato de tetraetilamônio (TEABF_4), hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6), hexafluorofosfato de sódio (NaPF_6) e perclorato de lítio (LiClO_4).

Ao contrário dos eletrólitos aquosos, os eletrólitos orgânicos são mais complicados de se trabalhar, exigindo etapas de purificação e síntese com alta

rigorosidade, pois a presença de impurezas pode levar a perda de performance pela degradação do dispositivo, além de processos de auto-descarga. Supercapacitores com eletrólitos orgânicos, apesar de apresentarem uma maior voltagem de operação, possuem uma menor capacitância específica, menor condutividade, maiores problemas com inflamabilidade, volatilidade e toxicidade, além de serem mais caros que os eletrólitos aquosos.⁷

1.1.3 Líquidos Iônicos

Sais fundidos a temperatura ambiente (*Room-temperature Ionic Liquids* - *RTIL*), também conhecido como Líquidos Iônicos (LI) são sais com ponto de fusão abaixo 100 °C.⁸⁻¹⁰ Estes sais desenvolvem interações relativamente fracas entre seus íons e são formados normalmente a partir de cátions orgânicos volumosos e ânions orgânicos ou inorgânicos⁸⁻¹⁰. Entre os cátions formadores de líquidos iônicos mais comuns são aqueles derivados de: alquilamônio, alquilfosfônio, alquilsulfônio, dialquilimidazólio e alquilpiridínio. A possibilidade de se utilizar cadeias diferentes ligadas ao centro de carga positiva fornece um grande número de cátions. Há também um grande número de ânions que podem formar LI, sendo os mais comuns: hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, trifluorometilsulfonato, [bis(trifluorometanossufonil)]imidato, acetato, nitrato e haletos^{8,10-12}. A Figura 4 ilustra a estrutura dos principais íons formadores de líquidos iônicos.

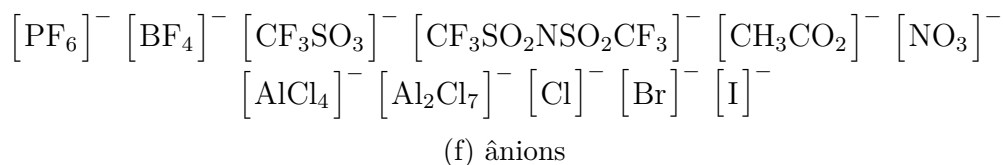
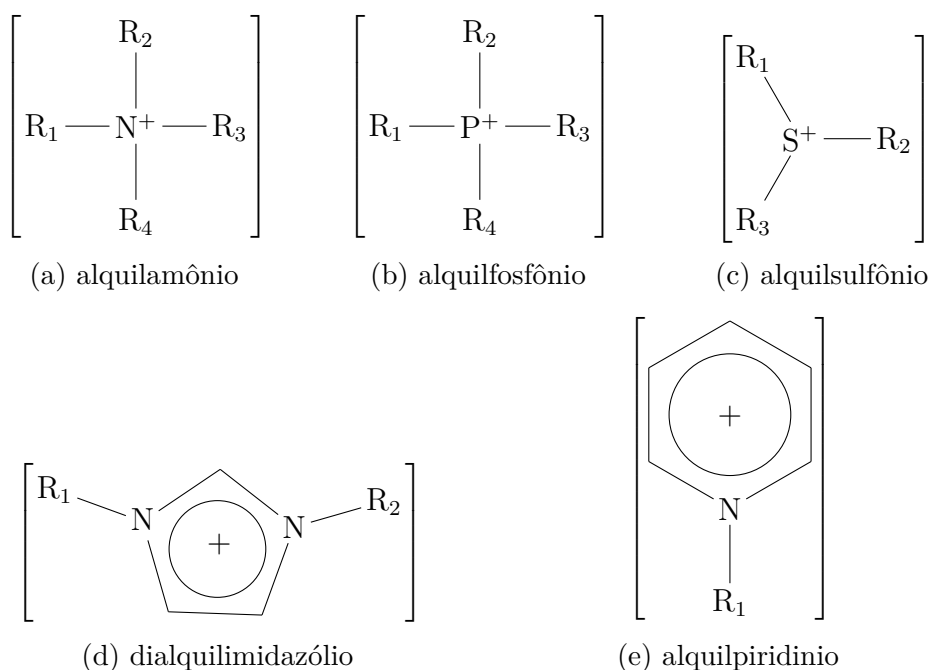


Figura 4: Estrutura dos cátions e ânions mais comuns em LIs, onde R_1, R_2, R_3 e R_4 são cadeias alquílicas.

O uso de líquidos iônicos não é recente, sendo conhecidos a mais de um século. Em 1914 já havia relato de que o nitrato de etilamônio, $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$, possui ponto de fusão abaixo $100\text{ }^\circ\text{C}$.^{10,12} Na década de 1930, uma patente já descrevia a utilização de um sal de piridina com ponto de fusão abaixo de $130\text{ }^\circ\text{C}$ com capacidade de dissolver celulose.⁸ Em 1948, o primeiro LI baseado no ânion cloroaluminato foi patenteado¹². Em 1967, foi publicado um trabalho que relatava o uso de benzoato de tetra-*n*-hexilamônio como solvente.¹² Na década de 1970, Osteryoung estudou extensivamente líquidos iônicos baseados em cloroaluminato

como ânion e tetraalquilamônio e alquilpiridínio como cátions^{1,12,13}. LI baseados em cloroaluminatos também foram muito pesquisados como solventes na década de 1980¹², porém estes LIs baseados em haletos de alumínio são higroscópicos e sensíveis a umidade, reagindo com a água liberando HX (onde X pode ser Cl⁻ ou Br⁻), necessitando muitas vezes de serem manuseados sob atmosfera inerte.^{9,11,12} Somente na década de 1990, novos LIs como o tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio [EMIM][BF₄], descrito em 1992¹⁰ e outros, baseados em cátions de alquilpiridina e ânions como [bis(trifluorometano-sufonil)]imidato e trifluoroacetato se mostraram resistentes a umidade.^{9,12}

Devido ao grande número de propriedades desejáveis, por exemplo, baixo ponto de fusão, estabilidade térmica e química, condutividade iônica relativamente alta, ampla janela eletroquímica (estabilidade eletroquímica) e viscosidades moderadas, alguns grupos de LI apresentam um grande número de aplicações, por exemplo, solventes verdes, detecção química, catalisadores, lubrificante e várias aplicações eletroquímicas.¹³⁻²¹ Entre essas aplicações eletroquímicas pode-se destacar o uso de LIs como eletrólitos para capacitores de dupla camada elétrica (CDCE), baterias de íons de lítio e células fotovoltaicas.^{13,14,16,17,19,22-26}

As propriedades dos LIs podem ser ajustadas de acordo com a aplicação pela combinação adequada de cátions e ânions. Adicionalmente, pode-se ajustar suas propriedades por mudanças nas cadeias alquílicas dos cátions. Uma propriedade que é altamente dependente dos ânions é a miscibilidade com água. LIs formados por ânions [PF₆]⁻ e [(CF₃SO₂)₂N]⁻ produzem líquidos imiscíveis em água, enquanto aqueles contendo os ânions [CH₃CO₂]⁻, [Cl]⁻, [Br]⁻, [I]⁻, [NO₃]⁻, [AlCl₄]⁻ e [Al₂Cl₇]⁻ produzem LIs miscíveis em água. Já os LIs formados pelos ânions [BF₄]⁻ e [CF₃SO₃]⁻ tem sua miscibilidade em água dependente do tamanho da cadeia dos cátions.^{11,13}

Desde o importante trabalho de McEwen *et al.*²⁷, em que os autores observaram que líquidos iônicos são eletrólitos relevantes para CDCE,²⁸⁻³⁵ o estudo de LI para este fim vem se intensificando. Isto se deve à sua ampla janela eletroquímica, permitindo uma diferença de potencial operacional de até 3,6 V do LI [bis(trifluorometano-sulfonil)]imidato de N-butil-N-metil-pirrolidínio ([Pyr][NTf₂)], que é um dos mais investigados como eletrólito para CDCE. No entanto, [Pyr][NTf₂] fornece baixa potência por causa de sua alta viscosidade e, conseqüentemente, baixa condutividade iônica a temperatura ambiente. Apesar de possuírem condutividades iônicas consideravelmente alta e viscosidades moderadas, estas propriedades ainda não são adequadas para se considerar os líquidos iônicos bons eletrólitos para CDCE, se comparados aos eletrólitos orgânicos e aquosos. Esta desvantagem, porém, pode ser superada ou diminuída com a modificação da cadeia alquílica com uma função éter, que diminui a viscosidade, aumentando a condutividade iônica.^{19,36-38}

Os LIs formados por cátions fosfônio com pequenas cadeias alquílicas produzem LI com baixa viscosidade e condutividade iônica aumentada do que os análogos de amônio.³⁹ Rennie *et al.*⁴⁰ mostraram que os LIs contendo uma função éter podem ter um melhor desempenho como eletrólito para CDCE do que seus análogos alquílicos, por apresentar maiores capacitâncias específicas, além de uma resistência de célula reduzida. Outro aspecto relevante no que diz respeito a supercapacitores é que alguns LIs tetraalquilsfosfônio possuem elevada estabilidade eletroquímica.³⁹

1.2 Simulações Computacionais de Líquidos Iônicos para Supercapacitores

Outro importante fator de escolha nos componentes de supercapacitores são os eletrodos. Algumas das principais características que um eletrodo para supercapacitores deve ter são: (1) capacidade de realizar vários ciclos de carga e

descarga, (2) resistência a reações de oxirredução, (3) grande área superficial e (4) boa adesão.² Entre os materiais mais utilizados para a preparação de eletrodos de supercapacitores CDCE, por possuírem uma alta área superficial, uma boa estabilidade eletroquímica durante os ciclos e uma alta janela eletroquímica, estão os eletrodos de carbono.^{1,41,42}

1.2.1 Eletrodo Plano

Em um estudo de simulação de dinâmica molecular de sais fundidos na interface com eletrodos metálicos planos, Lanning e Madden⁴³ mostraram que o número de contra-íon adsorvido em uma superfície é maior do que o necessário para neutralizar a carga da superfície do eletrodo. Assim, a fim de neutralizar a carga da primeira camada de íons adsorvido na superfície, surge uma segunda camada de coíons (íons com a mesma carga de uma dada superfície) perto da primeira camada de contra-íons. Esta estrutura em camadas se estende até 30 Å a partir da superfície e é chamada de *overscreening*. Na sequência deste trabalho, uma vasta quantidade de simulações de DM de Líquidos Iônicos em superfícies planas foram realizados utilizando-se LIs baseados em amônio ou imidazólio e seus resultados confirmaram o surgimento do *overscreening*.^{15,17,18,26,44-54}

1.2.2 Eletrodos Porosos

Após anos de aperfeiçoamento, eletrodos de carbono nanoporosos são os mais empregados para CDCE, sendo que a maioria dos trabalhos utiliza eletrodos com poros no formato de fenda, ou empregam nanotubos de carbono. A maior utilização desses modelos é explicada pelo reduzido custo computacional e maior simplificação nas análises, uma vez que a geometria desses eletrodos é bem definida

quando comparados com modelos de eletrodo mais realistas. A utilização de modelos mais realistas, no entanto, permite um estudo mais aprofundado no funcionamento dos supercapacitores, uma vez que esses eletrodos possuem formas e dimensões variadas, podendo ter múltiplas formas de confinamento do eletrólito dentro de um mesmo eletrodo. Palmer *et. al.*⁵⁵ desenvolveram uma estrutura realística de eletrodo baseados em estruturas de carbono derivados de carbeto de titânio (CDC), que vem sendo utilizada em simulações de DM.^{30,41,56,57}

Em relação às propriedades do eletrodo, sabe-se que as interações eletrodo-eletrólito possuem um papel importante, por exemplo, o tamanho relativo entre o íon e o poro do eletrodo de carbono geralmente leva a um aumento significativo da capacitância.^{28,29,58} Essa descoberta alterou a visão tradicional de que eletrodos mesoporosos eram necessários para permitir que os íons preenchessem os poros sem alterações na camada de solvatação dos íons. Com base no fato de que o grafeno fornece uma grande e acessível área de contato, eletrodos baseados em grafeno têm sido propostos como um material adequado para eletrodo com maiores capacitâncias.⁵⁹⁻⁶²

Kondrat e Kornyshev introduziram o termo de estado superiônico para o fato de que os íons de mesma carga pudessem estar em contato dentro de nanoporos altamente confinados.^{63,64} Merlet *et al.*³⁰ realizaram simulações de DM usando modelos realistas de eletrodos CDC e demonstraram que tais materiais porosos fornecem maiores capacitância do que eletrodos planares, porque os primeiros impedem o efeito *overscreening* e fornecem um empacotamento mais denso dos contra-íons dentro dos poros do eletrodo devido à blindagem, pelas paredes dos poros, das interações de Coulomb entre íons.

Um estudo conjunto experimental-computacional mostrou que ocorre redução da ordenação de líquidos iônicos confinados em nanoporos de carbono quando os poros acomodam apenas uma única camada de íons, provando a existência

do estado superiônico.⁶⁵ Além disso, simulações de DM anteriores de líquidos iônicos confinado em fendas mostraram que quanto mais estreito o tamanho do poro, maior a capacitância.³⁴ O limite da máxima capacitância é alcançada quando o tamanho do poro permite que apenas uma camada de íons seja adsorvida.

Recentemente, Mendez-Morales *et al.*⁶⁶ realizaram simulações de DM do modelo de *coarse-grained* para um líquido iônico baseado em imidazólio confinado entre eletrodos do tipo fenda e mostraram que íons de mesma carga tem a tendência de adsorver um na frente do outro entre um plano de grafeno quando estão sob forte confinamento (tamanho dos poros de 7 Å). Esta estruturação é devido à formação de cargas imagem altamente localizadas nos átomos de carbono do eletrodo, que estão entre os íons. Em poros mais largos (10 Å) esta correlação é completamente perdida devido a formação de uma bicamada de íons dentro dos poros. O preenchimento dos poros durante o carregamento do supercapacitor se dá em 3 etapas, com os eletrodos descarregados o poro esta preenchido com ambos os íons, então o processo de carregamento se inicia com (i) troca de coíons de dentro do poro com contra-íons da regiões *bulk* em baixos potenciais, (ii) expulsão completa de coíons de dentro dos poros e aumento nas densidade de contra-íons com o aumento de potencial e (iii) redução da capacitância em altas voltagens devido a saturação do poro.⁵⁷

1.2.3 Eletrodo de Grafeno Oxidado

Grafeno oxidado é um material que também vem sendo investigado como eletrodos para supercapacitores. No entanto, uma grande discrepância de resultados foi relatada até agora: por exemplo, CDCE obtidos com óxido de grafeno exfoliado por micro-ondas como eletrodos e [bis(trifluorometanossulfonil)]imidato de 1-etil-3-metil-imidazólio ([EMIM][NTf₂]) como eletrólito fornecem capacitância tão alta quanto 130 F/g,⁶⁷ enquanto um supercapacitor feito de óxido de grafeno cheio

de buracos com EMIM-NTf₂ como eletrólito gera uma capacitância de apenas 45 F/g.⁶⁸ Essas diferenças marcantes podem estar relacionadas ao grau de oxidação do grafeno que influencia as interações eletrodo-eletrólito, como apontado por simulações moleculares anteriores de líquidos iônicos confinados entre eletrodos de óxidos de grafeno.^{42,69} No entanto, óxidos de grafeno possuem um caráter isolante, o que dificulta sua aplicação como eletrodo, porém o emprego de óxidos de grafeno reduzidos não tem esse mesmo problema, apresentando uma grande área superficial, estabilidade química, boa condutividade elétrica e um caráter anfífilo.⁴² DeYoung *et. al.*⁷⁰ estudaram a capacitância de CDCE com eletrodos contendo apenas grupos hidroxilas e observaram a diminuição na capacitância com o aumento do grau de oxidação. Uma diminuição no número de íons dentro de poros oxidados e uma diminuição no coeficiente de difusão também foram observados com a presença de grupos -OH nos eletrodos.⁵⁷ Kerisit *et. al.* realizaram uma investigação com grupos epóxidos junto com hidroxilas em diferentes graus de oxidação, sendo constatado que tanto o grau de oxidação como o tipo de grupo reduzem a capacitância. Fileti *et. al.* realizaram estudos comparando eletrodos sem oxidação com eletrodos de diferentes graus de oxidação contendo grupos epóxidos e hidroxilas, e o LI hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazólio ([BMIM][PF₆]) e obtiveram valores de capacitância, muito próxima, até maiores, ao do eletrodo sem oxidação com graus de oxidação de até 30%.⁴²

1.3 O método de Dinâmica Molecular

O rápido avanço computacional tornou disponível computadores com um grande potencial de processamento antes exclusivos a poucos centros de pesquisa e laboratórios, como o computador "MANIAC", equipamento do Laboratório Nacional de Los Alamos nos Estados Unidos, onde se realizou a primeira simulação

computacional de líquidos. O desenvolvimento de hardware em conjunto com recursos especializados e novas arquiteturas possibilitaram a realização de simulações computacionais em um grande número de computadores, desde equipamentos mais baratos e de uso pessoal, porém poderosos, até grandes servidores compartilhados.⁷¹

Alguns problemas da Mecânica Estatística possuem solução exata, sendo que poucos tem soluções triviais. Determinados problemas, sem solução exata, podem ser tratados com análises baseadas em aproximações, o que não quer dizer que eles se tornem triviais de serem tratados. Os computadores desempenham um papel fundamental, utilizando diversos métodos, fornecem resultados para esses problemas. Um método entre os vários existentes é o de Dinâmica Molecular que fornece um link entre as propriedades microscópicas de um sistema, como por exemplo a massa dos átomos, a interação entre eles e a geometria molecular, com propriedades macroscópicas, como coeficientes de transporte e parâmetros estruturais.⁷¹

A Simulação de Dinâmica Molecular (DM) é uma técnica para calcular as propriedades de equilíbrio e transporte de um sistema clássico de várias partículas. Neste contexto, a palavra clássica significa que o movimento das partículas que fazem parte do sistema obedece às leis da mecânica clássica, tendo seu movimento descrito pela equação diferencial de movimento de Newton (Equação 3).^{71,72}

$$\mathbf{F}_i = m_i \cdot \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (3)$$

em que m_i é a massa da partícula i , \mathbf{r}_i é a posição da partícula i e \mathbf{F}_i é a força resultante nesta partícula devido às interações com as n partículas do conjunto. A força resultante também pode ser descrita como o gradiente da energia potencial,

combinando a equação de movimento de Newton com o gradiente da energia potencial temos a Equação 4.⁷¹

$$-\frac{dU}{d\mathbf{r}_i} = m_i \cdot \frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (4)$$

em que U é o potencial de interação entre as partículas. A partir de um dado potencial de interação entre as partículas em um tempo t , pode-se determinar a suas posições e velocidades após um certo intervalo de tempo Δt . Em um certo instante t , as n partículas de um sistema possuem coordenadas de posição e velocidade $(\mathbf{r}_i(t), \mathbf{v}_i(t))$, depois de um intervalo Δt é calculado um novo potencial e um novo conjunto de coordenadas é escrito $(\mathbf{r}_i(t + \Delta t), \mathbf{v}_i(t + \Delta t))$. O funcionamento da uma simulação DM na fase de produção de dados pode ser exemplificado com o algoritmo mostrado na Figura 5.

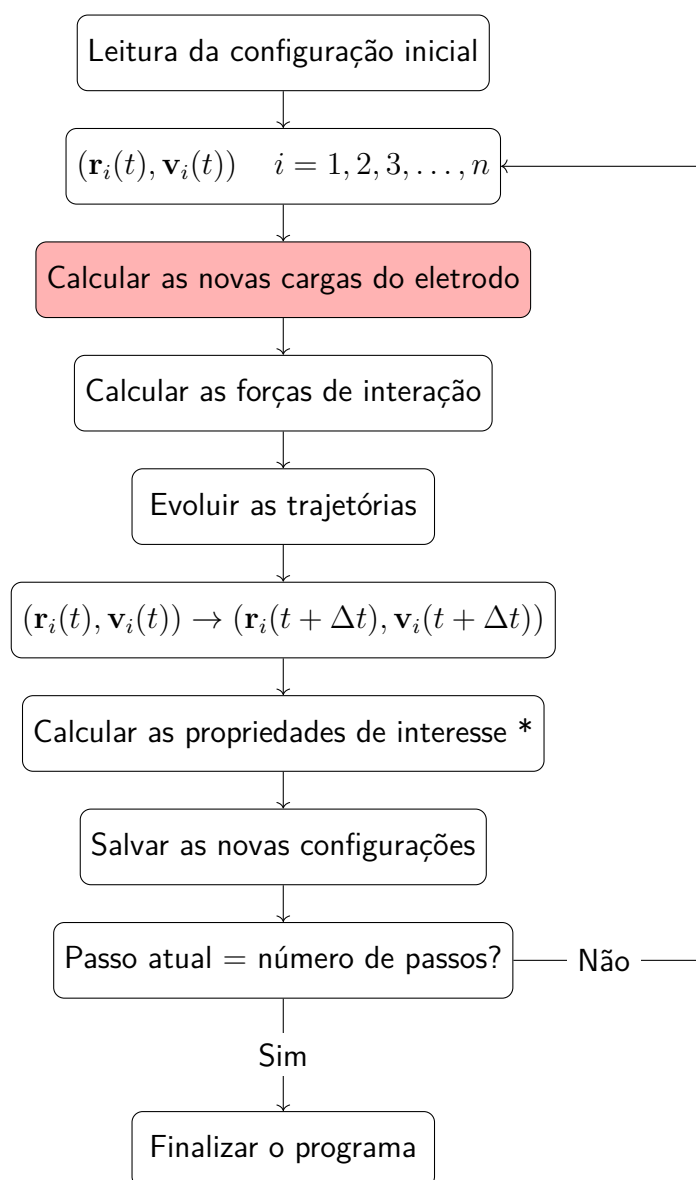


Figura 5: Algoritmo simplificado do funcionamento de uma simulação de DM. O passo destacado em vermelho está relacionado com a utilização do modelo de potencial constante. *Este passo é opcional, uma vez que as propriedades de interesse podem ser calculadas *a posteriori*, com as configurações salvas.

1.3.1 Potenciais de interação

O potencial de interação entre as partículas, U , pode ser descrito como a soma dos potenciais de interação inter e intramolecular (Equação 5), sendo que esses potenciais, por sua vez, podem também ser descritos como a soma de outros potenciais.

$$U = U_{inter} + U_{intra} \quad (5)$$

O potencial intermolecular é, normalmente, descrito como a soma de potenciais de curto alcance, descrito por modelos de Lennard-Jones (U^{LJ}) e potenciais de longo alcance para interações eletrostáticas, potencial de Coulomb (U^C). Já o potencial intramolecular, pode ser dividido entre o potencial de estiramento das ligações (U^l), dobramento de ângulos (U^a) e torção de ângulos diedros (U^d) (Equação 6).

$$U = \overbrace{U^C + U^{LJ}}^{inter} + \overbrace{U^l + U^a + U^d}^{intra} \quad (6)$$

A Equação 7 mostra o modelo de Lennard-Jones utilizados para descrever potenciais de curto alcance.

$$U_{LJ} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (7)$$

em que ε_{ij} o parâmetro que mede a profundidade da curva do poço potencial, σ_{ij} é o ponto onde a curva de potencial é zero e r_{ij} é a distância entre duas partículas. O termo $\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12}$ representa as interações repulsivas, enquanto o termo $\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6$ representa as interações atrativas.

A Equação 8 apresenta o potencial de Coulomb, utilizado para as interações eletrostáticas de longo alcance.

$$U_C = \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) \quad (8)$$

em que e é a carga do elétron, ϵ_0 é a permissividade no vácuo, q_i e q_j são as cargas dos átomos i e j , r_{ij} é a distância entre os pares.

Os potenciais de estiramento de ligação e dobramento de ângulo foram descritos com potenciais harmônicos, suas respectivas equações estão apresentadas abaixo (Equações 9 e 10)

$$U^l = \frac{1}{2} K_l (r - r_0)^2 \quad (9)$$

$$U^a = \frac{1}{2} K_a (\theta - \theta_0)^2 \quad (10)$$

em que U^l e U^a são, respectivamente, os potenciais de ligação e ângulo, K_l é a constante de força do estiramento da ligação, r é a distância entre dois átomos que definem uma ligação, r_0 é a distância de equilíbrio da ligação, K_a é a constante de força do ângulo entre as ligações, θ é o ângulo definido entre duas ligações e θ_0 é o ângulo de equilíbrio deste ângulo.

As torções dos ângulos diedros foram descritas de duas formas a primeira, representada pela Equação 11 utilizada nas simulações *Bulk* e a segunda, descrita pelo potencial *Optimized Potential for Liquid Simulations* (OPLS), representada pela Equação 12 utilizada nas simulações na interface com os eletrodos.

$$U^d = K_d [1 + \cos(n\phi - \phi_0)] \quad (11)$$

em que U_d é o potencial de torção do ângulo diedro, n é a periodicidade do ângulo, ϕ é a fase e k_n é a constante de força.

$$U^d = \frac{1}{2}K_1[1+\cos(\phi)] + \frac{1}{2}K_2[1-\cos(2\phi)] + \frac{1}{2}K_3[1+\cos(3\phi)] + \frac{1}{2}K_4[1-\cos(4\phi)] \quad (12)$$

em que U^d é o potencial de torção do ângulo diedro, k_n é a constante de força e ϕ é o ângulo diedro entre dois átomos separados por 3 ligações.

1.3.2 Condição periódica de contorno

Condições periódicas de contorno caracterizam uma valiosa ferramenta em uma simulação DM, pois elas removem os efeitos de superfície que amostras finitas de matéria possam ter para restabelecer a simetria de translação. O sistema simulado é normalmente limitado por uma caixa de simulação, que contém as moléculas de interesse ou também podem apresentar uma interface com vácuo. Como a quantidade de átomos nos sistemas simulados, cerca de 10^5 ou 10^6 átomos é significativamente menor que o número de Avogadro, as superfícies na fronteira do sistema têm uma enorme influência nos resultados.⁷¹ Quando uma partícula sai da caixa, outra partícula, idêntica com a que saiu, com a mesma velocidade deve entrar pelo lado diretamente oposto. A Figura 6 representa possíveis entradas e saídas de partículas de um dado sistema.

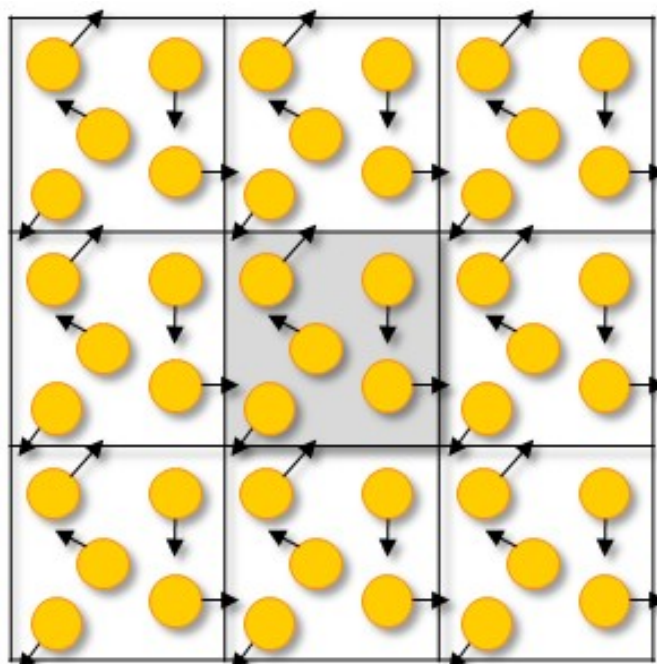


Figura 6: Visão bidimensional de um dado sistema ilustrando a utilização de condições periódicas de controle. O quadrado em destaque ao centro representa a caixa de simulação, sendo que os outros quadrados representam sua replicação nas direções que se quer manter a periodicidade.

1.3.3 O modelo de Potencial Constante

Quando se realiza simulações de CDCE pode-se adotar dois modelos para a distribuição de cargas nos eletrodos. O modelo mais simples ou modelo de carga fixa consiste em distribuir homogeneamente cargas parciais em todos os átomos do eletrodo, que não variem durante a simulação. O modelo de potencial constante considera o eletrodo como um condutor ideal e consiste em aplicar um potencial constante no eletrodo, deixando com que a carga de cada átomo do eletrodo flutue de acordo com a carga do eletrólito na vizinhança. Dentre essas duas técnicas a segunda se mostra como um modelo mais realista. O primeiro método, no entanto, ainda é útil em fases de equilibração do sistema antes de aplicar o modelo de

potencial constante, pois é um método muito mais rápido do que o modelo que permite a flutuação da carga no eletrodo.

O modelo de potencial constante que foi utilizado em nossas simulações foi proposto por Siepmann e Sprik⁷³ e adaptado por Reed e Madden.⁷⁴ No modelo original, o eletrodo consiste de átomos dispostos em um arranjo cristalino, em que cada átomo j do eletrodo possui uma distribuição gaussiana de carga $\rho_j(\mathbf{r})$ de largura fixa η dada pela Equação 13

$$\rho_j(\mathbf{r}) = q_j A \exp(-|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|^2 \eta^2) \quad (13)$$

em que A é uma constante de normalização dada por $A = \eta^3 \pi^{\frac{3}{2}}$. A carga do eletrólito é tratada como uma carga pontual e tem sua distribuição de acordo com a Equação 14

$$\rho_i(\mathbf{r}) = q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (14)$$

em que $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ é a função delta de Kronecker. A energia de Coulomb total do sistema é dada pela Equação 15 abaixo.

$$U_c = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (15)$$

em que $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade de carga total do sistema, considerando a densidade de carga do eletrodo e do eletrólito. O potencial experimentado por qualquer carga é obtido com a derivada parcial da Equação de Coulomb (Eq. 15) em relação a essa carga e é dado pela Equação 16

$$\Psi_j = \left[\frac{\partial U_c}{\partial q_j} \right]_{\{q_i\}_{i \neq j}} \quad (16)$$

Para cada passo da DM é exigido que o potencial experimentado por cada átomo j do eletrodo seja um valor constante, que deve ser definido previamente,

tornando assim o potencial dentro do eletrodo constante, que é a condição dentro de um condutor. Essa condição é alcançada minimizando-se a energia potencial total para o sistema dada pela Equação 17

$$U_e^{tot} = U_c - \sum_j \Psi_0 q_j \quad (17)$$

em que Ψ_0 é o valor de potencial que deve ser definido previamente, nos arquivos de input da simulação.

2 Objetivos

Neste trabalho tivemos como objetivos realizar simulações de dinâmica molecular de líquidos iônicos formados por cátions quaternários de fosfônio, contendo cadeias modificadas com a função éter, confinados entre superfícies planas e porosas, empregando modelos de eletrodo polarizáveis para correlacionar o efeito do tamanho dos íons com a capacitância (eletrodos planos) e o tamanho dos poros do eletrodos com a energia armazenada em função da voltagem aplicada.

2.1 *Objetivos Específicos*

- Comparar os valores das obtidos para as seguintes propriedades de transporte: coeficiente de difusão, viscosidade e condutividade iônica quando se utiliza um fator de escala de 0,8 para as cargas com aqueles obtidos com cargas integrais.
- Avaliar a organização, adsorção e dessorção de íons na interface com o eletrodo plano com o aumento da diferença de potencial aplicado entre eles, utilizando perfis de densidade e suas integrais, além de relacionar esses resultados com os valores de capacitância calculados.
- Utilizar mapas de densidade para os íons e perfis de densidade para íons e carga para comparar o efeito do tamanho das fendas em eletrodos porosos na organização e distribuição dos mesmo em regiões *bulk* e regiões dentro dos poros com a aplicação de uma diferença de potencial no sistema.
- Obter correlações entre átomos de fósforo e nitrogênio de cátions e ânions utilizando funções de distribuição radial para estudar a estrutura dos íons dentro do poro.

- Relacionar os resultados com o desempenho do sistema em relação a quantidade de energia armazenada em função da voltagem aplicada.

3 Detalhes Computacionais

A Figura 7 mostra as estruturas do cátion e ânion utilizados nas simulações. Os arquivos de entrada para as simulações foram gerados com auxílio de programas como PACKMOL⁷⁵ e programas em Fortran90, alguns escritos por mim com a supervisão do orientador e outros já utilizados pelo grupo.

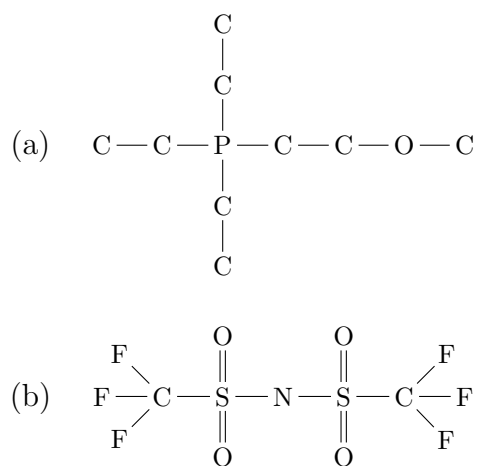


Figura 7: Estrutura das moléculas utilizadas nas simulações (a) cátion 2-(metoxi)-etil-trietil-fosfônio [P_{222,2O1}] e (b) ânion [bis(trifluorometanossulfonyl)]imidato [NTf₂].

As simulações dos sistemas bulk foram realizadas utilizando o software GROMACS⁷⁶⁻⁷⁹. Foram inseridos 200 cátions e 200 ânions em uma caixa cubica para realizar a equilibração do sistema. O tempo de equilibração foi de 6 ns a 400 K com intervalo entre passos de 3 fs. A fase de produção dos dados foi de 20 ns no ensemble NVT. Foi utilizado o *ensemble* NPT para equilibração, permitindo o ajuste do volume até que se atingisse a densidade de equilíbrio a essa temperatura. A temperatura foi mantida em 400 K utilizando-se o termostato *v-rescale* com tempo de acoplamento de 0,1 ps. O barostato Parrinello-Rahman foi usado nas equilibrações, com tempo de acoplamento de 5 ps. O algoritmo de *leapfrog* foi utilizado para integrar as equações de movimento. As interações do tipo Lennard-

Jones e de Coulomb foram consideradas até o raio de 15 angstroms. As interações de Coulomb além deste raio foram tratadas pelo método *Particle Mesh Ewald* com ordem de interpolação 6 e espaçamento da malha de 0,8 nanômetros. As simulações foram realizadas em diversas diferenças de potencial entre os dois eletrodos, $\Delta\Psi$ (0, 1, 2, 4 e 6 V).

O pacote LAMMPS foi usado para conduzir simulações de Dinâmica Molecular de 300 pares iônicos de [bis(trifluorometanossulfonil)]imidato de 2-(metoxi)-etil-trietil-fosfônio [P_{222,2O1}][NTf₂] colocada entre dois eletrodos de carbono com diferentes geometrias (planar e poroso), como mostrado na Figura 8. Os eletrodos porosos aqui investigados são composto por poros de largura de 8,2 Å e 12 Å.

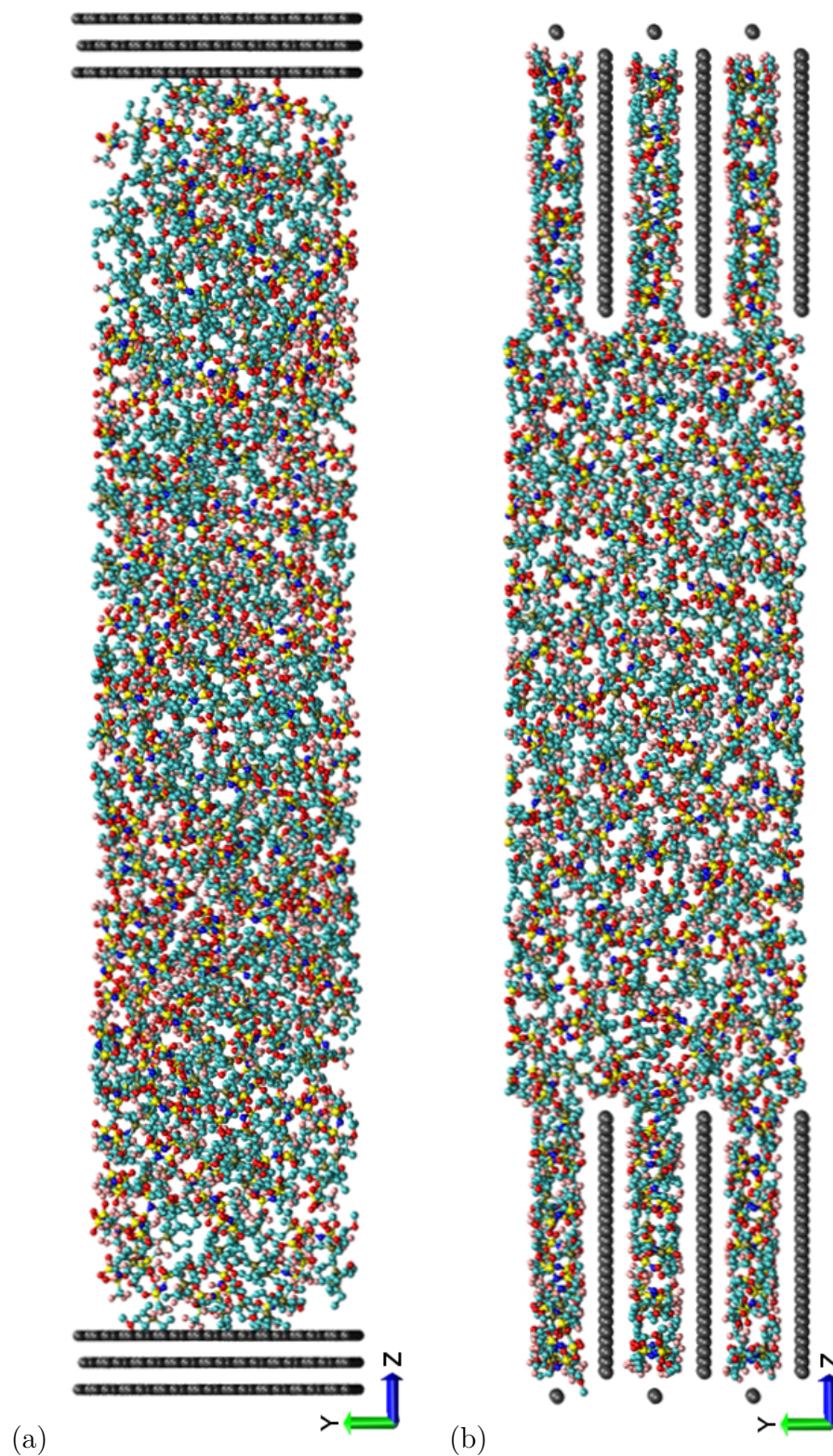


Figura 8: Snapshot da caixa de simulação (a) para o eletrodo planar e (b) poroso. Esferas Pretas: Eletrodo; Esferas Vermelhas: Oxigênio; Esferas Amarelas: Enxofre; Esferas Rosas: Fluor; Esferas Azul Escuro: Nitrogênio; Esferas Azul Claro: Carbono; Esferas Oliva: Fósforo.

As cargas dos átomos de carbono no eletrodo puderam flutuar, impondo-se um método de potencial constante implementado no código LAMMPS,^{44,73,74,80} o que garante uma descrição apropriada da polarização da superfície pelos íons ao longo das simulações. Uma região de vácuo foi adicionado na direção z e a condição de Yeh-Berkowitz para correção de placas⁸¹ foi utilizada para simular condições periódicas de contorno 2D. As simulações foram realizadas em diversas diferenças de potencial entre os dois eletrodos, $\Delta\Psi$ (0, 1, 2 e 4 V). As simulações foram conduzidas no ensemble NVT com um intervalo de tempo de 2 fs a 400 K. Os sistemas foram equilibrados por 40 ns com carga constante zero em cada eletrodo. A fim de acelerar o processo de carregamento, o tempo de equilíbrio utilizado foi de 10 ns, no qual a carga em cada átomo de carbono do eletrodo foi fixada em $0,0125e$, $0,025e$ e $0,048e$, foram realizados antes da aplicação de diferenças potenciais, $\Delta\Psi$, de 1, 2 e 4 V, respectivamente.

Considerando que simulações com potencial constante demandam tempos computacionais mais elevados, empregou-se um modelo de átomo unidos para acelerar as simulações. No modelo de átomos unidos, os grupos CH_3 e CH_2 foram tratados como corpos únicos. Um modelo de carga escalonada (fator de escala = 0,8) foi empregado a fim de prever satisfatoriamente as propriedades de transporte (coeficiente de difusão, viscosidade e condutividade).⁸²⁻⁸⁴

4 Resultados e Discussão

4.1 Propriedades Bulk

Líquidos iônicos à base de fosfônio cujos cátions contêm função éter foram previamente investigado experimentalmente e computacionalmente.^{19,39,40,85} Considerando-se que as suas propriedades estruturais já foram adequadamente descritas por meio de simulações de dinâmica molecular, suas propriedades de transporte não. Tem sido bem aceito que modelos de LIs não polarizáveis com cargas reduzidas, ou seja, cargas normalizadas por 0,8, são capazes de prever quantitativamente as propriedades de transporte de LIs.⁸²⁻⁸⁴

A Figura 9 apresenta os valores para o coeficiente de difusão experimentais e calculados para o LI [P_{222,2O1}][NTf₂], com a carga formal de 1,0 e considerando também a normalização de 0,8. O coeficiente de difusão foi calculado a partir da relação de Einstein (Equação 18), onde, em tempo suficientemente longo, as espécies em difusão apresentem um comportamento linear no deslocamento quadrático médio.

$$D_{\alpha} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (18)$$

onde t é o tempo e r é a distância entre dois íons diferentes.

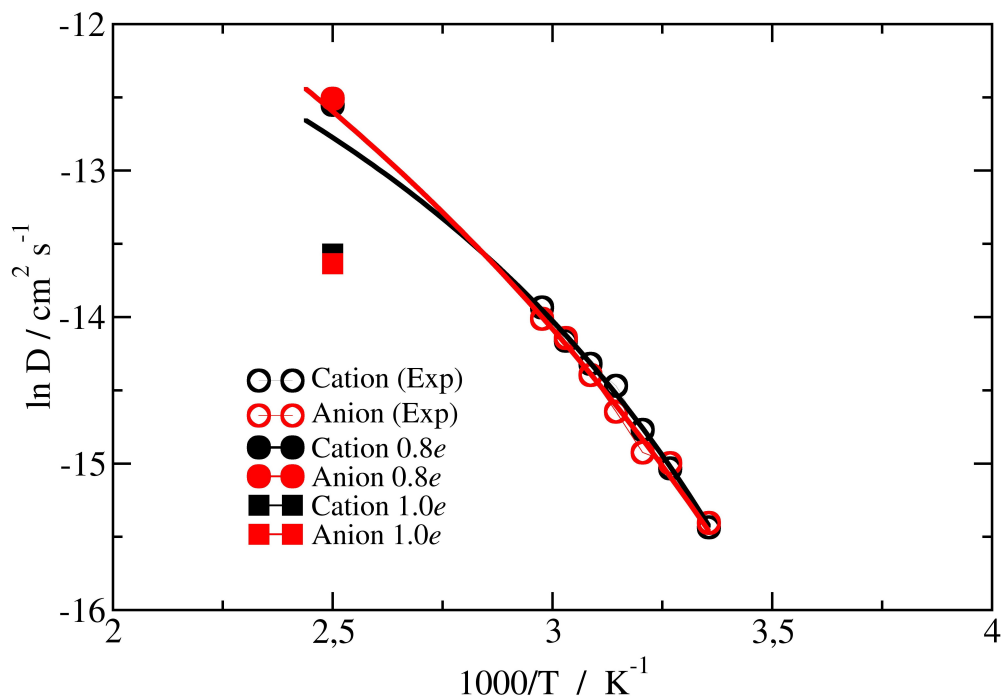


Figura 9: Coeficientes de difusão de cátions e ânions calculados com carga de 1,0 e normalização de 0,8 (símbolos inteiros) a 400 K. Os pontos vazios representam os coeficientes experimentais de difusão.

A viscosidade do LI, apresentada na Figura 10, foi calculada pela integração no tempo da função de correlação dos tensores de pressão fora das diagonais principais (Equação 19)

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle \sigma_{\alpha\beta}(0) \sigma_{\alpha\beta}(t) \rangle dt \quad (19)$$

onde V é o volume, k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura, $\sigma_{\alpha\beta}$ é o tensor de pressão fora das diagonais principais, sendo $\alpha\beta = xy, xz, yz$.

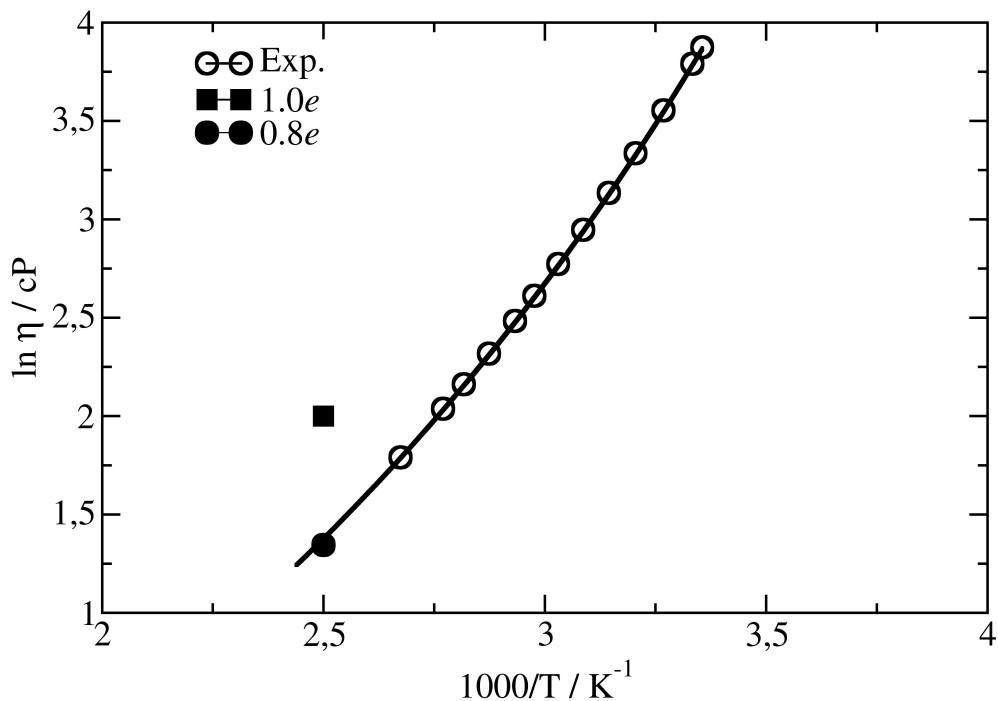


Figura 10: Viscosidade calculada com carga de 1,0 e normalização de 0,8 (símbolos inteiros) a 400 K. Os pontos vazios representam a viscosidade experimental.

A condutividade iônica (Figura 11) foi calculada a partir do regime linear da versão coletiva do deslocamento quadrático médio (Equação 20)

$$\sigma = \frac{e^2}{Vk_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \sum_{ij}^N q_i q_j [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)] \cdot [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)] \right\rangle \quad (20)$$

onde e é a carga elementar, V é o volume, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e q_i é a magnitude da carga, parcial ou formal, do átomo i .

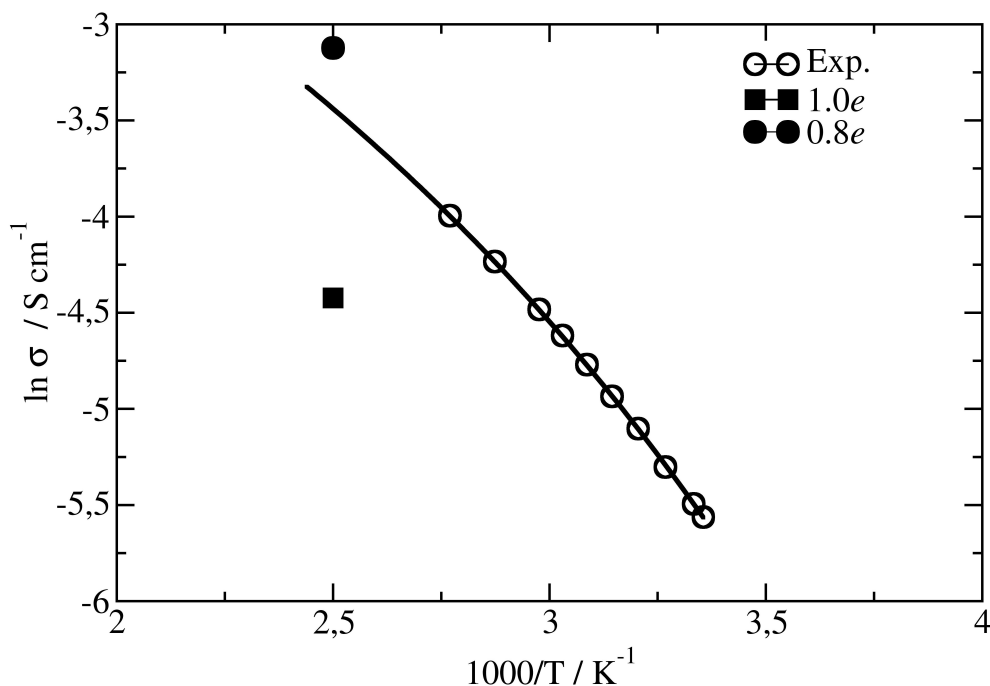


Figura 11: Condutividade iônica calculada com carga de 1,0 e normalização de 0,8 (símbolos inteiros) a 400 K. Os pontos vazios representam a condutividade iônica experimental.

A Tabela 1 apresenta uma síntese dos resultados mostrados nas Figuras 9, 10, 11 apresentando os valores de coeficientes de difusão, viscosidades e condutividades iônicas calculadas a 400 K. Os valores experimentais das propriedades de transporte foram obtidos a partir de uma extrapolação para 400 K das respectivas equações VTF obtidas por Martins *et al.*¹⁹ Embora ligeiramente superestimada, as propriedades de transporte calculadas usando o modelo de carga escalonada estão de acordo com os valores experimentais, apresentando valores muito mais próximos dos experimentais quando comparado com o modelo de carga igual a 1,0. A maior diferença está na viscosidade, que apresenta um erro de apenas 8% quando o escalonamento é utilizado, enquanto que a não utilização do mesmo leva a um erro de 95%. É importante mencionar que os coeficientes de difusão foram corrigidos pelo efeito do tamanho do sistema como proposto por Yeh e Hummer.⁸⁶

Tabela 1: Coeficientes de difusão (D), viscosidade (η) e condutividade iônica (σ) a 400 K experimentais e calculados. Entre parênteses está o desvio padrão. Os Coeficientes de difusão foram corrigidos pelo efeito do tamanho do sistema.

	D_+ ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	D_- ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	η (cP)	σ (mS cm^{-1})
Experimental ¹⁹	2,9	3,4	3,8	30,2
Simulação 1,0	1,70	1,61	7,4	11,9
Simulação 0,8	4,3 (0,3)	4,5 (0,5)	4,1	42,5
Δ 1,0	59%	53%	95%	61%
Δ 0,8	48%	32%	8%	41%

4.2 Simulações na Interface

4.2.1 Eletrodo Planar

A Figura 12 apresenta os perfis de densidade numérica (atômicos) do LI $[\text{P}_{222,201}][\text{NTf}_2]$ na interface planar dos eletrodos em função da tensão aplicada. Quando a diferença de potencial é 0 V (painel superior), os perfis de densidade de íons são simétricos perto das superfícies porque ambos os íons podem adsorver, no entanto, a camada adsorvida de cátions é mais estreita que a camada de ânions. Em $\Delta\Psi = 2 \text{ V}$ (painel do meio), os contra-íons são atraídos para a superfície, enquanto os coíons são repelidos, permitindo a formação de camadas de íons alternados perto dos eletrodos. Nota-se, no entanto, que no eletrodo positivo há uma quantidade considerável de cátion dentro da camada de ânions adsorvidos na superfície do eletrodo, o que indica uma grande assimetria nas propriedades de adsorção dos dois íons. Em $\Delta\Psi = 6 \text{ V}$, a estrutura em camadas é realçada. No entanto, vale a pena mencionar a presença de dois ombros no primeiro pico do perfil de densidade de cátions, perto das superfícies do eletrodo, em torno de 13 e 160 Å. Esses ombros são devido aos átomos de oxigênio da função éter, que são atraídos ou repelidos pelos eletrodos positivos ou negativos, respectivamente.

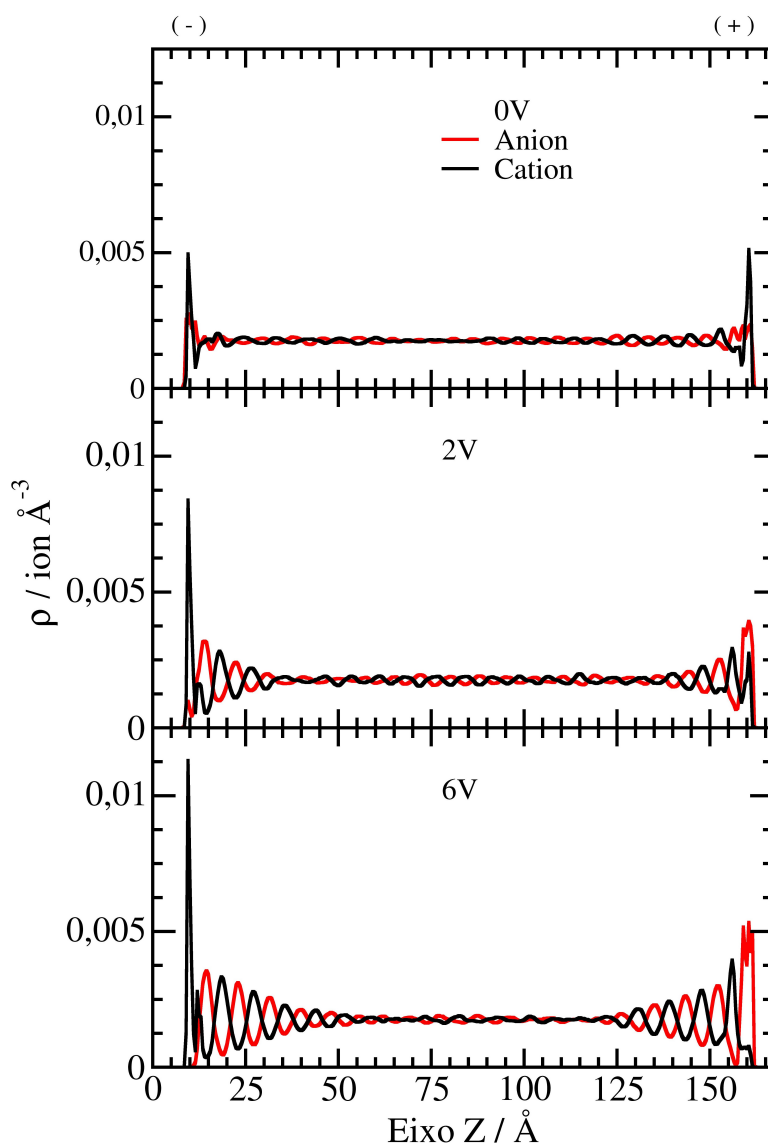


Figura 12: Perfis de densidade numérica dos dois íons do LI adsorvidos na interface com eletrodos planares com $\Delta\Psi = 0, 2, \text{ e } 6 \text{ V}$ a 400 K .

A Figura 13 mostra um zoom do perfil de densidade de íons próximo aos eletrodos em diferentes potenciais. Por causa da natureza molecular dos íons, há picos de átomo nas superfícies dos eletrodos. Nota-se que quanto maior o potencial aplicado ao eletrodo, maior a densidade de contra-íons adsorvido em cada superfície.

Por outro lado, os coíons são repelidos da superfície conforme o potencial no eletrodo aumenta, como mostrado na Figura 13. Acima de $\Delta\Psi = 4$ V, não há ânions adsorvidos no eletrodo negativo, enquanto o eletrodo oposto ainda tem uma pequena densidade de átomos do cátion (átomos de oxigênio) adsorvidos.

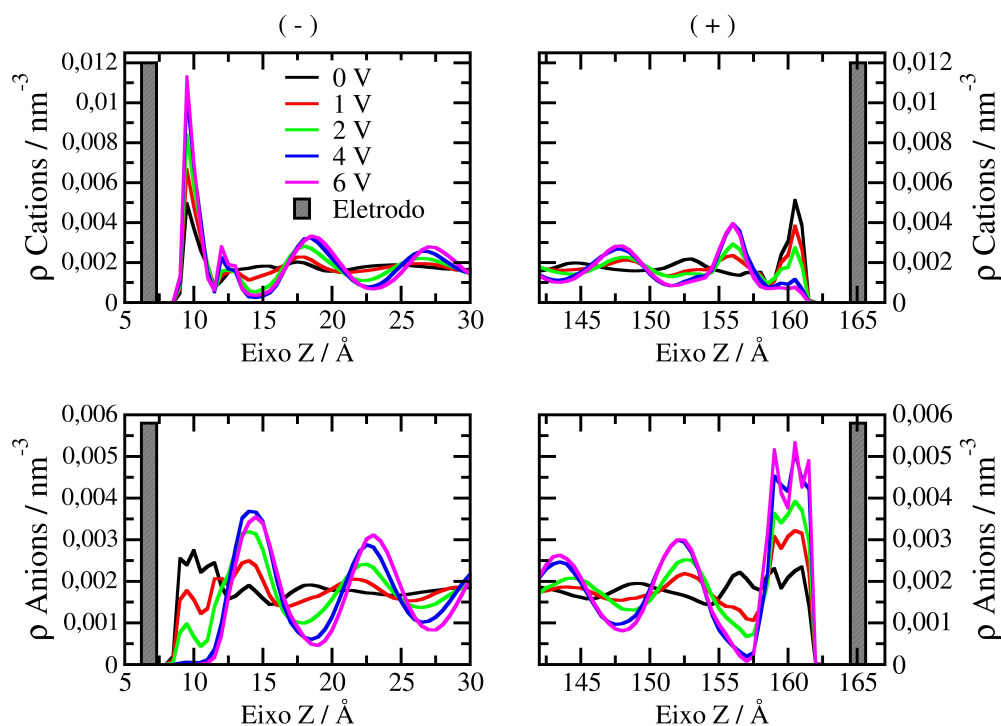


Figura 13: Perfis de densidade numérica dos íons perto do eletrodos positivos e negativos.

A integração desses perfis de densidade fornece o número de íons adsorvidos na superfície de cada eletrodo, Figura 14. Considerando $z = 11$ Å como um ponto de referência para o lado esquerdo do eletrodo para obter o número de íons adsorvidos na superfície, pois não há ânions presente nesta posição quando a diferença de potencial aplicada é de 4 V ou superior. Similarmente, para o lado direito, o ponto de referência é 158 Å.

A Tabela 2 apresenta o número de íons adsorvidos nas superfícies dos eletrodos, a carga total dos íons adsorvidos, e a carga total sobre os eletrodos,

que foi obtida pela média dos valores de carga em cada eletrodo após as cargas terem convergido. Em $\Delta\Psi = 0$ V, o número de cátions adsorvidos é um pouco maior que o número de ânions, o que proporciona uma carga excessiva de $+0.6e$ perto das superfícies dos eletrodos. Carregando os eletrodos de $\Delta\Psi = 0$ para 1 V, dois ânions adsorvidos na superfície do eletrodo negativo são substituídos por dois cátions. No eletrodo positivo, ocorre a adsorção de cinco novos ânions, mas sem substituição de cátions. Com mais um carregamento dos eletrodos, de $\Delta\Psi = 1$ para 2 V, dois cátions trocam com dois ânions no eletrodo negativo, enquanto que no eletrodo positivo, apenas um cátion deixa a superfície, e é substituído por dois ânions. Como consequência, em $\Delta\Psi = 4$ V, somente cátions estão adsorvidos na superfície do eletrodo negativo. Por outro lado, ainda há alguns cátions na superfície de eletrodo positivo. O carregamento adicional para $\Delta\Psi = 6$ V não leva a uma maior adsorção de cátions, indicando que a superfície do eletrodo negativo está saturada neste estágio. Embora o ânion NTf_2 seja bastante volumoso, o número de ânions adsorvidos na superfície do eletrodo positivo é maior do que o número de cátions adsorvidos no eletrodo negativo.

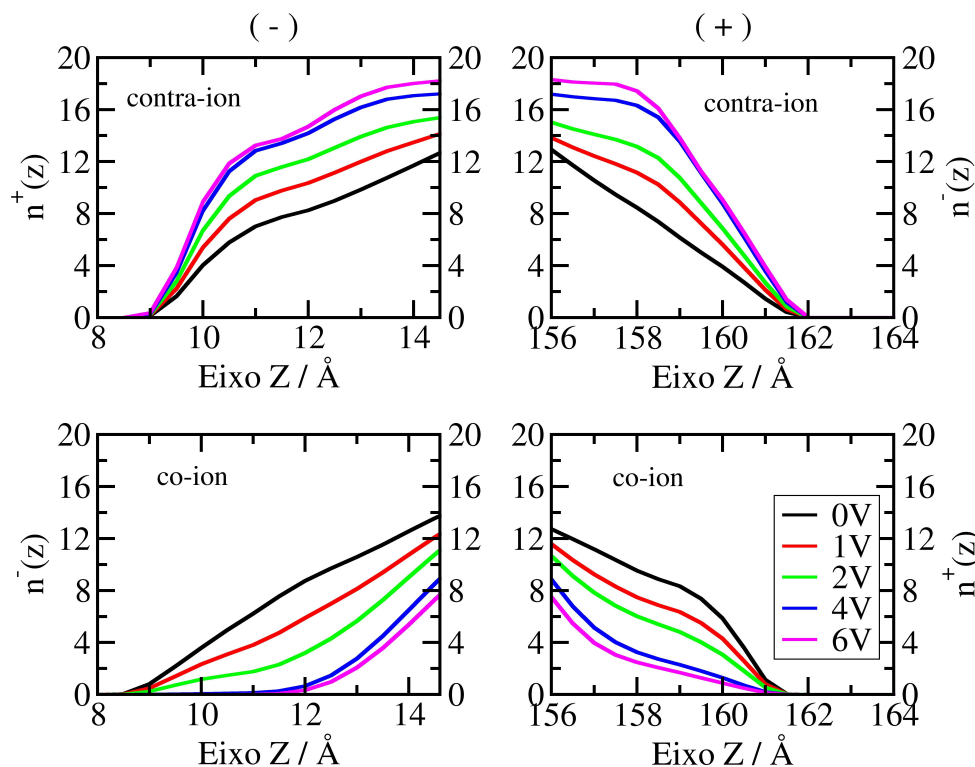


Figura 14: Numero de íons adsorvidos na primeira camada próxima a superfície do eletrodo plano.

Tabela 2: Numero de íons adsorvidos na primeira camada próxima a superfície do eletrodo plano (Q_{ion} (e)), carga total da camada iônica correspondente (Q_{ele} (e)) e $\Delta Q = Q_{\text{ion}} - Q_{\text{ele}}$ (e).

$\Delta\Phi$	Eletrodo Negativo; z até 11 Å					Eletrodo Positivo; z acima de 158 Å				
	# Cátion	# Ânion	Q_{ion} (e)	Q_{ele} (e)	ΔQ	# Cátion	# ânion	Q_{ion} (e)	Q_{ele} (e)	ΔQ
0 V	7,0	6,1	0,7	-0,04	0,66	7,3	6,1	0,8	-0,04	0,76
1 V	9,0	3,8	4,2	-1,8	2,4	7,4	11,1	-3,0	1,8	-1,2
2 V	11,0	1,7	7,4	-3,2	4,2	6,0	13,1	-5,7	3,8	-1,9
4 V	12,8	0,1	10,2	-6,1	4,1	3,3	16,3	-10,4	6,6	-3,8
6 V	13,3	0,0	10,6	-8,3	2,3	2,3	17,4	-12,1	8,7	-3,4

Para todas as voltagens aplicadas, existem cargas residuais, devido ao excesso de contra-íons adsorvidos na superfície dos eletrodos, que é responsável pelo *overscreening*. Como proposto por Feng *et al.*⁸⁷, um método interessante

para caracterizar o *overscreening* do eletrodo é determinar o fator *effective ion accumulation* (EIA),

$$EIA(z) = \frac{\int_0^z [\rho_{\text{counter-ion}}(s) - \rho_{\text{co-ion}}(s)] ds}{|\sigma|/e} \quad (21)$$

onde z é a distância da superfície do eletrodo, σ é a média absoluta das cargas no eletrodo, e é a carga do elétron e $\rho_{\text{counter-ion}}$ e $\rho_{\text{co-ion}}$ são a densidade numérica do contra-íon e do co-íon, respectivamente.

A figura 15 mostra o fator *effective ion accumulation* calculado em $\Delta\Psi = 1, 2, 4$ e 6 V para eletrodos negativo (painel esquerdo) e positivo (painel direito). A carga do eletrodo é perfeitamente blindada nas distancias em que o EIA atinge 1,0. A principal característica observada no EIA é o fato de que o *overscreening* é maior em baixas tensões. As oscilações observadas no EIA do eletrodo negativo calculados em $\Delta\Psi = 1$ V estendem-se até 40 \AA da superfície do eletrodo, enquanto desaparecem em torno de 30 \AA da superfície do eletrodo positivo.

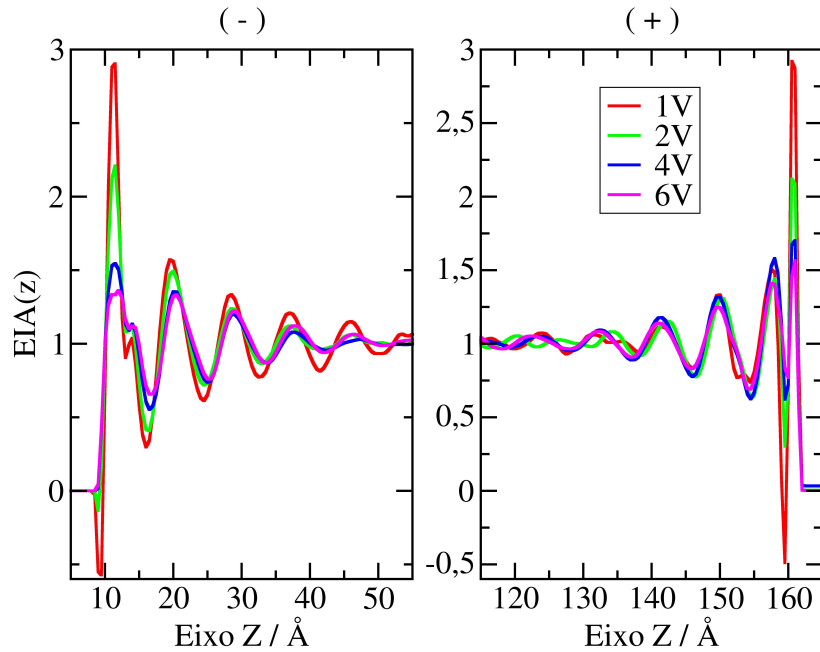


Figura 15: Fator *effective ion accumulation* (EIA) em função do $\Delta\Psi$ como definido na equação 21

A capacitância diferencial de cada interface depende da carga superficial do eletrodo e da queda de potencial na interface. A carga superficial é calculada simplesmente somando-se as cargas de cada átomo de carbono do eletrodo, e o valor obtido é dividido pela área superficial de uma camada de grafeno ($L_x = 32,2$ e $L_y = 34,4$ Å). A queda potencial é obtida a partir do perfil de potencial eletrostático, que por sua vez é calculado a partir da equação de Poisson:

$$\Psi(z) = \Psi_q(z_0) - \frac{1}{\varepsilon_0} \int_{z_0}^z dz' \int_{-\infty}^{z'} dz'' \rho_q(z'') \quad (22)$$

onde z_0 é um ponto de referência dentro do eletrodo esquerdo, fornecendo $\Psi_q(z_0) = \Psi^-$, $\rho_q(z)$ é a densidade de carga, e ε_0 é a permissividade do vácuo. A Figura 16 mostra os perfis de potencial eletrostático obtidos a partir de simulações de DM do LI [P_{222,2O1}][NTf₂] em diferentes voltagens aplicadas nos eletrodos. Para cada $\Delta\Psi$, a queda potencial do eletrodo negativo é sempre maior, em valor absoluto, do que a obtida para o eletrodo positivo.

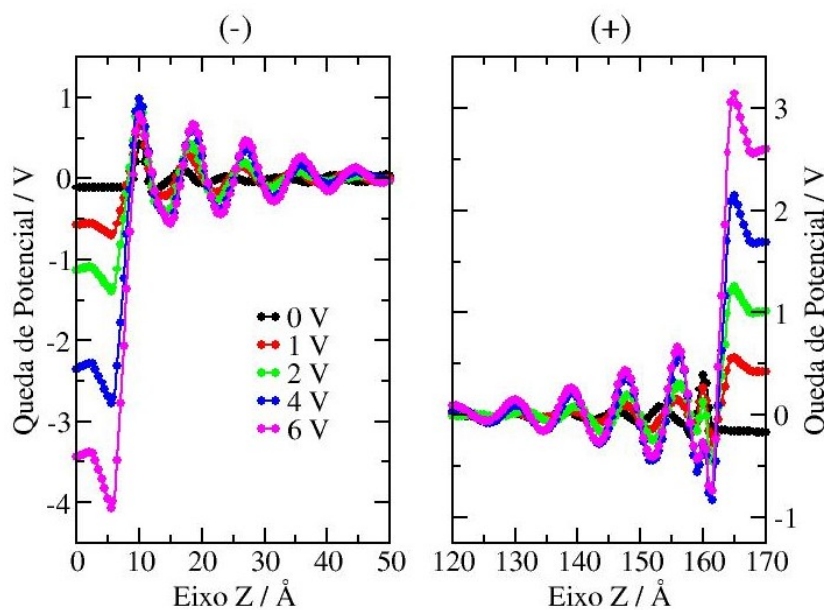


Figura 16: Perfis de potencial de Poisson ao longo da caixa de simulação para diferentes potenciais aplicados (eletrodo plano).

A capacitância diferencial para ambos os eletrodos é dada por

$$C^\pm = \frac{\partial \sigma_s}{\partial \Delta \Psi^\pm} \quad (23)$$

onde σ_s é densidade de carga superficial e $\Delta \Psi^\pm = \Psi^\pm - \Psi_{\text{bulk}}$ é a queda potencial. Aqui, Ψ_{bulk} foi arbitrariamente definido como 0 V. A Figura 17 mostra a densidade de carga superficial nos eletrodos como função da queda potencial. As capacitâncias diferenciais médias foram obtidas a partir da inclinação das retas e são apresentado na Tabela 3. Para o LI [P₂₂₂,2O1][NTf₂], a capacitância do eletrodo positivo e negativo, respectivamente, são 4,2 e 3,2 $\mu\text{F cm}^{-2}$. Observa-se que as capacitâncias encontradas na literatura⁸⁸ para o LI [BMI][PF₆] nas simulações em que um modelo potencial constante também foi empregado apresentaram valores similares. A maior capacitância observada para o eletrodo positivo no [P₂₂₂,2O1][NTf₂] pode estar relacionada com o comportamento de *overscreening* neste eletrodo, que desaparece a distâncias mais curtas do que no eletrodo negativo.

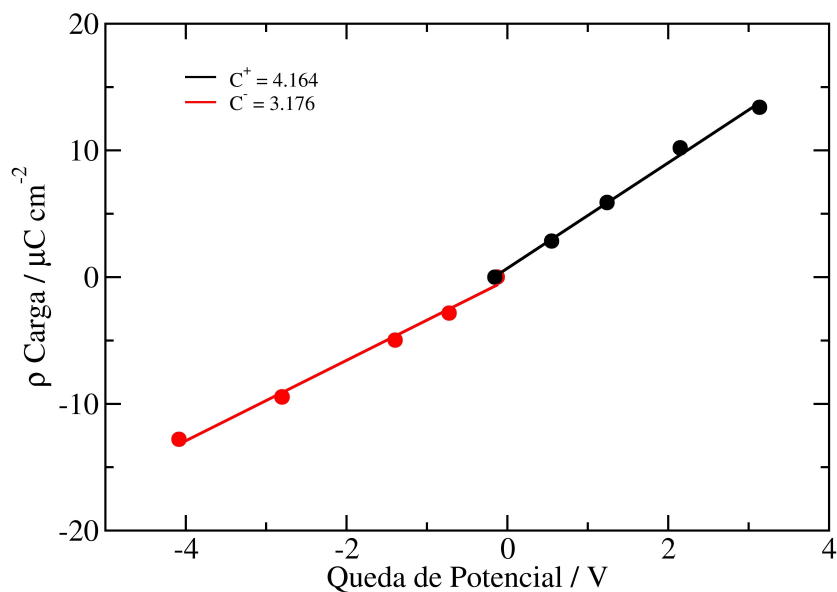


Figura 17: Densidade de carga superficial em função da queda de potencial na interface. Os pontos vermelho e preto representam os eletrodos negativos e positivo, respectivamente. A capacitância diferencial correspondente pode ser obtida pela inclinação das duas curvas.

Tabela 3: Valores de capacitância obtidos a partir das tendências lineares observadas para os eletrodos negativo e positivo.

Líquido Iônico	C⁺ ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	C⁻ (μFcm^{-2})
[P _{222,2O1}] [NTf ₂]	4.2	3.2
[BMI] [PF ₆]	3.9	4.8

4.2.2 Eletrodo Poroso de 8,2 Å

A Figura 18 mostra os perfis de densidade de carga e de íons nos eletrodos porosos com 8,2 Å a $\Delta\Psi = 0\text{ V}$ e $\Delta\Psi = 2\text{V}$. Em voltagem nula, os cátions são muito mais presentes na entrada dos poros do que os ânions, o que induz cargas negativas enormes nas bordas dos eletrodos ($z = 32$ e $z = 205$ Å), conforme representado pela linha verde da Figura 18 (painel superior). Desde a entrada do poro até a região *bulk* do líquido iônico, há uma região de alta densidade de ânions imediatamente próxima a essa camada de cátions, seguida por outra camada de cátions, dando origem a uma estrutura caracterizada pela formação de camadas de íons de cargas alternadas que se estendem até 20 Å da borda dos poros. Da mesma forma, dentro dos poros também existem camadas de íons de cargas alternadas para a parte do fundo do poro que induzem cargas opostas no eletrodo. Nota-se que ambos os cátions e ânions estão presente na parte do fundo do poro.

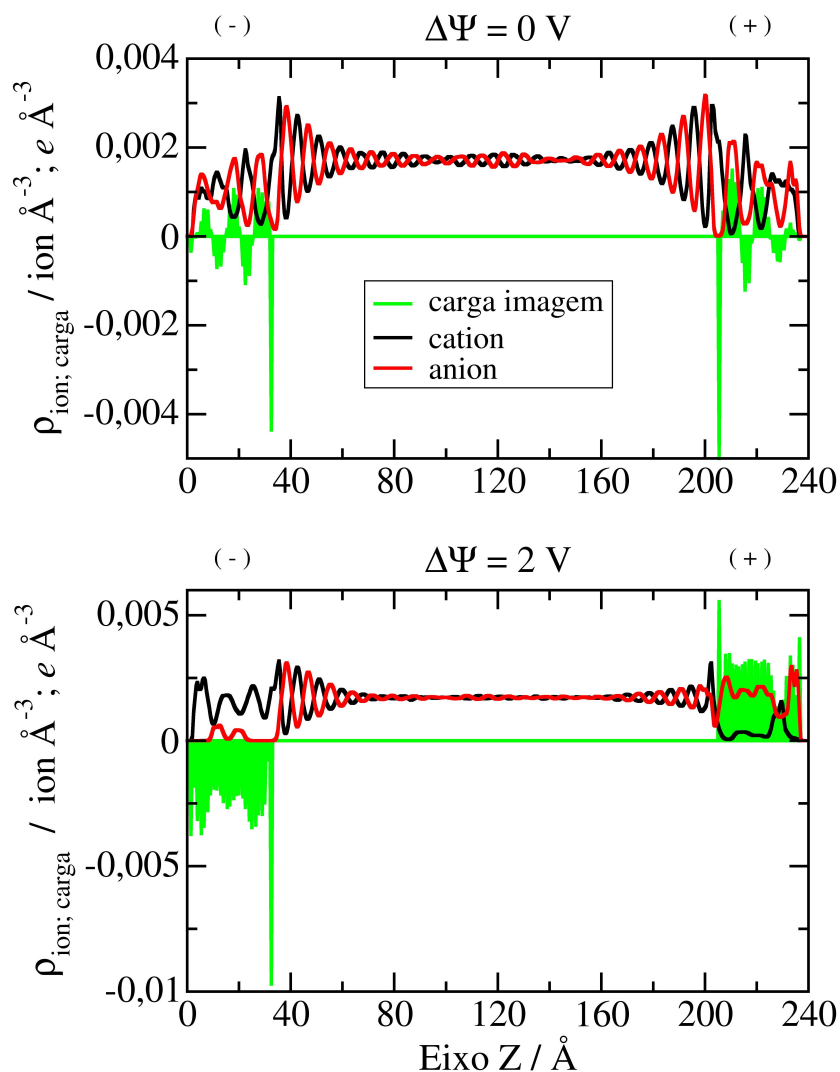


Figura 18: Perfis de densidade de íons e cargas dentro dos eletrodos negativos e positivos com espaço de fenda de $8,2 \text{ Å}$.

Em $\Delta\Psi = 2\text{V}$, o eletrodo negativo é preenchido principalmente por cátions, organizados em quatro camadas distintas ao longo do eixo- z . Nas regiões onde existem ânions, a densidade de carga no eletrodo é menos negativa. Em $z = 32 \text{ Å}$, há um ombro no perfil de densidade de cátions e uma região nítida de baixa densidade de carga negativa. Estes resultados indicam que as altas cargas negativas induzidas na superfície do poro repelem os átomos de oxigênio da cadeia éter do

cátion para dentro do poro. Comparado com $\Delta\Psi = 0\text{V}$, a densidade de cargas negativas nas bordas do eletrodo é ainda maior, mas não provoca mudanças notáveis na estrutura em camadas de íons da borda do poro em direção ao *bulk*. No eletrodo positivo, o poro também é, principalmente, preenchido com ânion em $\Delta\Psi = 2\text{V}$. A principal diferença é a presença de cátions que ainda permanecem próximos à borda do eletrodo, o que impede a formação de uma densidade acentuada de cargas positivas em $z = 205\text{Å}$. Como consequência, a organização em camadas do líquido iônico em direção ao *bulk* é menos pronunciada do que no outro lado da célula eletroquímica.

A Figura 19 mostra o mapa de densidade no plano- xz de cátions e ânions dentro e nas proximidades do eletrodo negativo. Para melhorar a visualização, apenas os íons localizados em uma das fendas foram considerados e os dados foram calculados sobre os últimos 4 ns da simulação. A formação de camadas de cargas alternadas dentro da fenda é claramente observado em $\Delta\Psi = 0\text{V}$, que se estende em direção à região *bulk* do líquido.

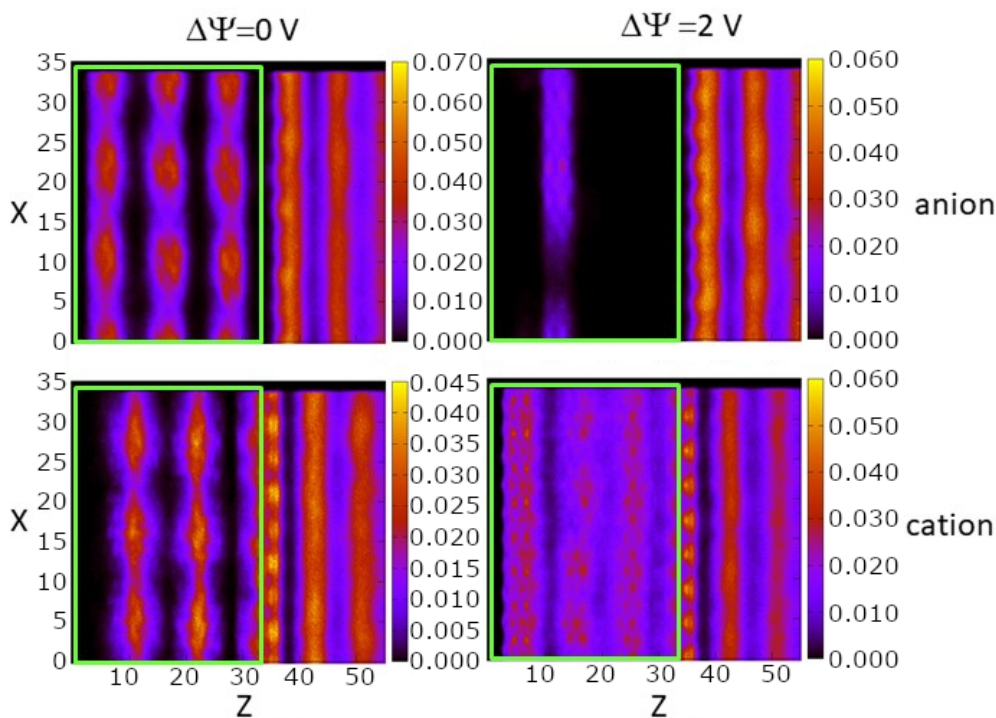


Figura 19: Mapa de densidade de cátions e ânions no plano- xz dentro e na vizinhança do eletrodo negativo. O retângulo verde representa a posição das folhas de grafeno.

Para estudar ainda mais o arranjo dos íons dentro dos poros, a Figura 20 mostra o mapa de densidade no plano- yz calculado para átomos de nitrogênio e fósforo de $[\text{NTf}_2]$ e $[\text{P}_{222,201}]$, respectivamente. Estes átomos foram escolhidos porque estão próximos do centro de massa dos respectivos íons. Como se pode observar, os átomos de fósforo estão localizados no meio de cada fenda, indicando uma formação de camada única de cátions. O contrário ocorre com os átomos de nitrogênio, onde dois picos são observados para os átomos de nitrogênio dentro de cada fenda, no entanto, um exame mais aprofundado da trajetória mostra que não há duas camadas de ânions, mas que NTf_2 pode ser adsorvido de duas maneiras diferentes dentro das fendas.

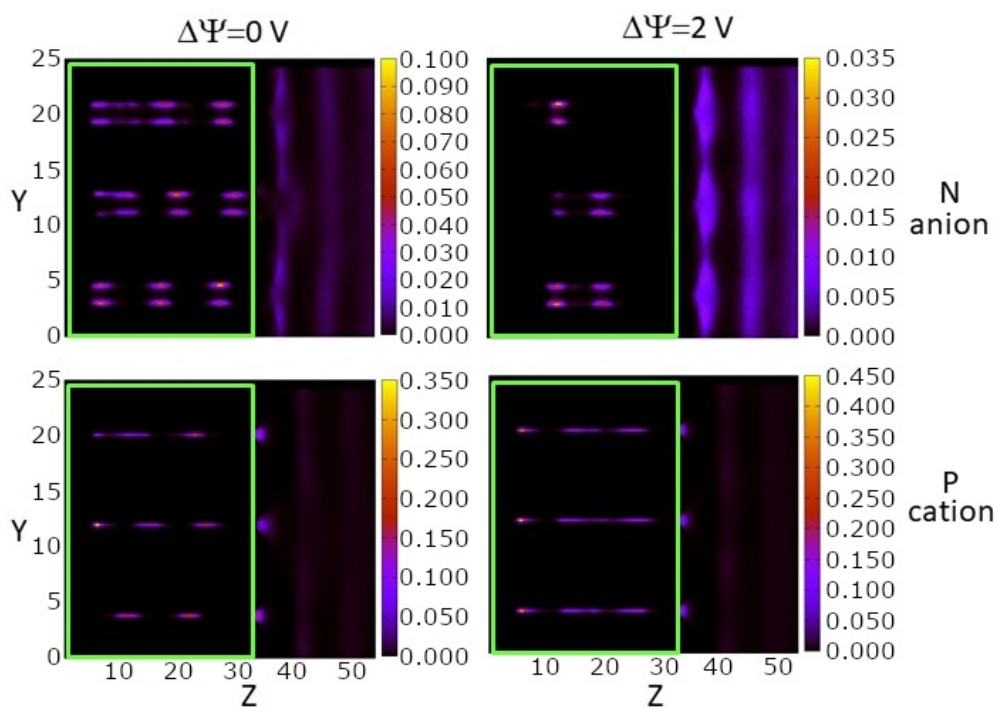


Figura 20: Mapa de densidade de cátions e ânions no plano- yz dentro e na vizinhança do eletrodo negativo com espaço de fenda de 8,2 Å. O retângulo verde representa a posição das folhas de grafeno.

Um estudo experimental e computacional recente, dedicado à investigação do ordenamento de líquidos dentro de nanoporos de carbono descreveu a quebra parcial da interação de Coulomb quando os íons são confinados como uma única camada, sendo que este efeito é intensificado na presença de um potencial aplicado⁶⁵. Neste estudo, os autores empregaram experimentos de espalhamento de Raio-X a baixo ângulo, cujo resultado resulta em fatores de estrutura, $S(k)$ (correlações no espaço recíproco) que foram usados para desvendar a estrutura dos íons sob confinamento e com uma voltagem aplicada. Em vez de usar correlações no espaço recíproco, investigou-se as correlações por meio das funções de distribuição radial, $g(r)$, dos íons confinados dentro de poros estreitos de carbono que permitem apenas uma camada de íons. A Figura 21 mostram a auto-correlação (P-P) e (N-N), bem

como suas correlações cruzadas (P-N), tanto dentro dos poros quanto entre os poros, para diferentes voltagens aplicadas.

Dentro do poro (painel esquerdo), as distâncias características para as correlações cátion-cátion estão entre 7 e 11 Å, que é uma estrutura similar à do *bulk*. A intensidade das correlações aumenta com a aplicação de voltagens maiores, de acordo com os resultados de Futamura *et al.*⁶⁵ Para a correlação cruzada (P-N) o comportamento muda, as distâncias cátion-ânion são maiores do que no bulk e a intensidade do pico não muda com a voltagem. Finalmente, as correlações entre os ânions tornam-se menos intensas e mais longas quando a voltagem aumenta devido a saída de ânions dos poros.

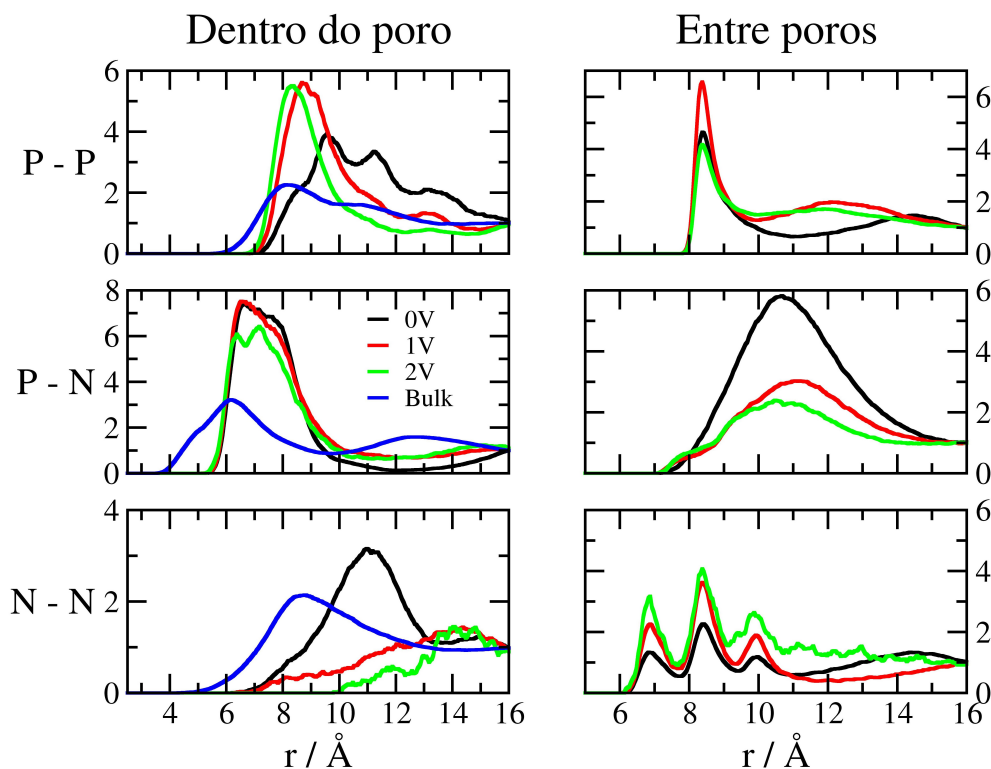


Figura 21: Funções de distribuição radial calculadas para as correlações P-P, P-N e N-N em determinada camada (dentro) e entre diferentes camadas (entre) do eletrodo negativo com espaço de fenda de 8,2 Å sob diferentes potenciais elétricos aplicados.

As correlações P–P entre os poros aparecem como um pico intenso em torno de 8,4 Å, que é próximo a distância entre as camadas de grafeno (8,2 Å) usadas nas simulações e mostra a formação de camadas de cátions de um poro para outro, um efeito que já foi observado em um estudo de simulação recente.⁶⁶ A função de distribuição radial N–N é mais complexa, pois exibe três picos bem definidos entre 7.0 e 11.0 Å. Isso se deve à divisão em duas camadas dos ânions. O primeiro pico, portanto, corresponde a ânions de frente para o outro, sendo um na parte superior de um poro, enquanto o outro está na parte inferior do poro acima. O pico principal em 8,4 Å também corresponde a ânions frente a frente, mas que agora estão ambos na parte superior ou inferior de seus respectivos poros. Finalmente, o pico em 11,0 Å corresponde aos ânions que estão, um na parte inferior de um poro e outro na parte superior do poro acima. A estrutura geral de empilhamento é devido à polarização da superfície pelos íons, os eletrodos porosos são simulados com um modelo de potencial constante, de modo que as cargas imagem surjam nos eletrodos devido às cargas dos íons próximos a eles. Portanto, por exemplo, um cátion dentro de um determinado poro induzirá um carga negativa forte na superfície do eletrodo. Como consequência, esta região de carga negativa vai atrair cátions do poro vizinho. Devido às fortes correlações de íons de mesma carga, as correlações cruzadas (P–N) entre os poros aparecem a distâncias maiores em torno de 10,5 Å, como um pico muito largo. Em $\Delta\Psi = 1$ ou 2 V, as principais características estruturais permanecem as mesmas que na voltagem nula. Comportamento muito semelhante foi encontrado para o eletrodo positivo.

4.2.3 Eletrodo Poroso de 12 Å

Nos eletrodos com maior porosidade (espaço de fenda de 12 Å), o padrão de estrutura muda drasticamente em comparação com o observado em poros

mais estreitos. Da borda de ambos os eletrodos para a região *bulk* do líquido iônico, a estrutura em camadas observada no poro mais estreito em $\Delta\Psi = 0$ V é completamente perdida, como pode ser visto na Figura 22. Dentro dos eletrodos, cátions e ânions ainda estão organizados em camadas, mas ambos os íons estão localizados nas mesmas camadas ao longo do eixo- z .

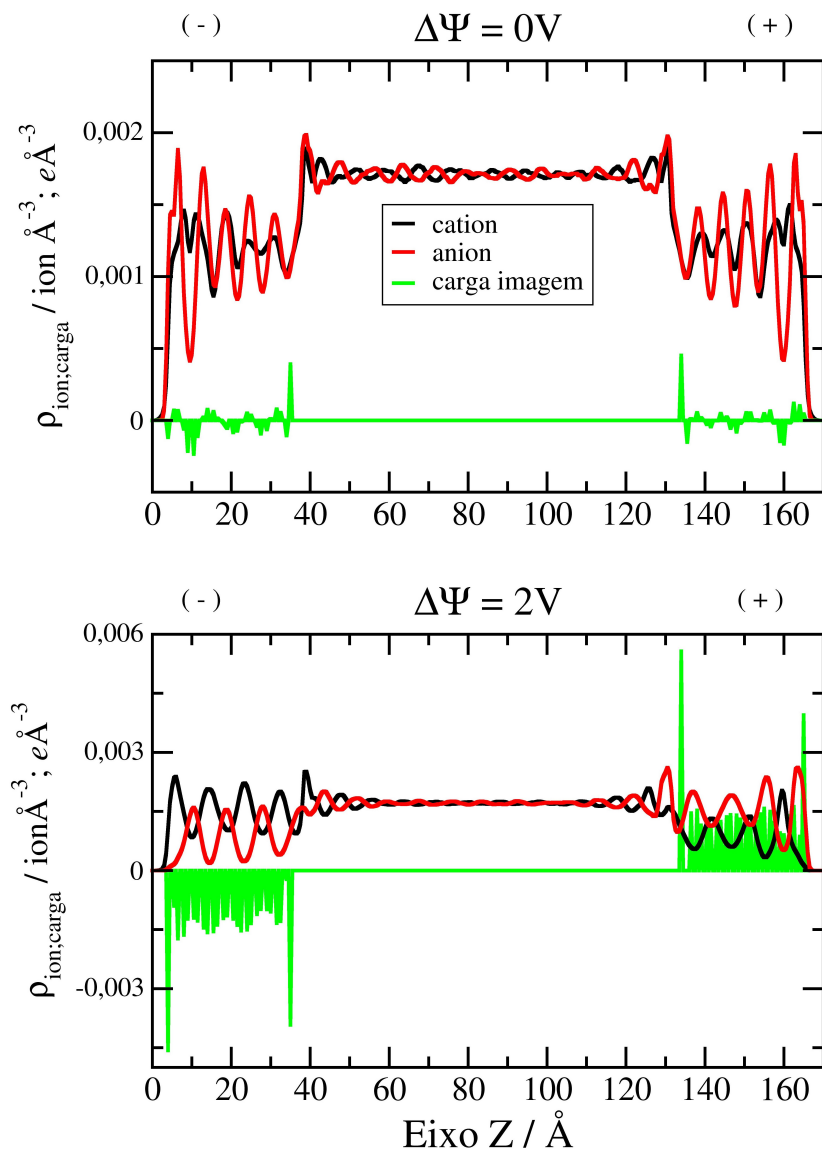


Figura 22: Perfis de densidade de íons e de carga dentro dos eletrodos negativo e positivo com espaço de fenda de 12 Å.

Em $\Delta\Psi = 2V$, os eletrodos estão principalmente preenchidos por contra-íons, mas há uma quantidade considerável de coíons (painel inferior da Figura 22). Observa-se que o número de coíons dentro dos eletrodos com espaço de fenda de $8,2 \text{ \AA}$ e com o mesmo potencial aplicado é muito menor. Neste espaço confinado, os íons estão organizados em camadas de cargas alternadas ao longo do eixo- z . Como consequência da grande quantidade de coíons dentro dos eletrodos que blindam parcialmente as cargas dos contra-íons, a carga acumulada nos eletrodos é menor se comparado com o eletrodo com menor espaço de fenda.

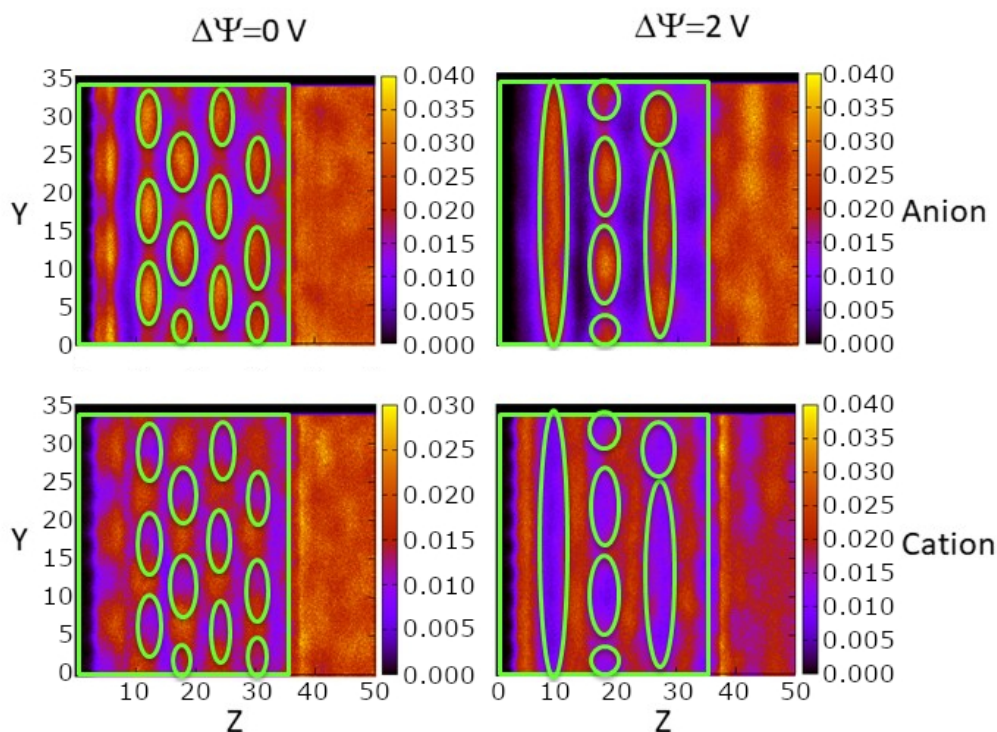


Figura 23: Mapa de densidade no plano- xz de cátions e ânions dentro e na vizinhança do eletrodo negativo com espaço de fenda de 12 \AA . O retângulo verde representa a posição das folhas de grafeno.

Uma ilustração adicional da disposição dos íons dentro do eletrodo negativo pode ser vista na Figura 23 que representa o mapa de densidade de cátions e ânions no plano- xz de uma fenda de 12 \AA com $\Delta\Psi = 0$ e $2 V$. Quando os eletrodos não

têm tensão aplicada, a disposição das elipses verdes desenhada sobre o mapa de densidade dos ânions se assemelha à estrutura típica de ordenação de carga de líquidos iônicos volumosos e sais fundidos. Após o carregamento do eletrodo, $\Delta\Psi = 2V$, alguns ânions deixam os poros e os íons se organizam em camadas de cargas alternadas, como previsto na figura 22.

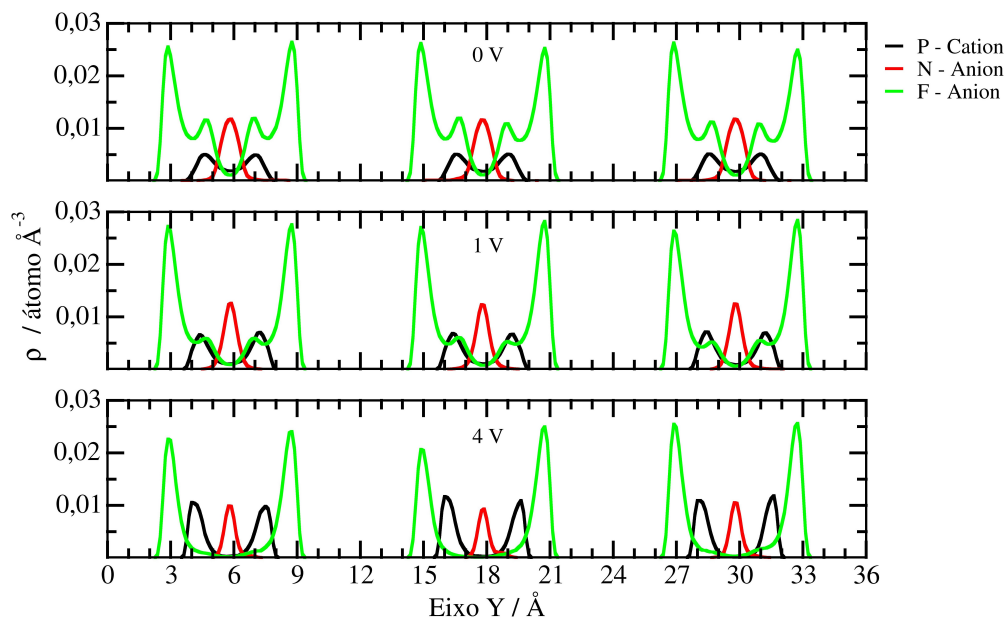


Figura 24: Perfis de densidade dos átomos de fósforo (cátion), nitrogênio e flúor (ânion) dentro do eletrodo negativo com espaço de fenda de 12 Å ao longo do eixo- y .

A Figura 24 mostra os perfis de densidade dos átomos de fósforo, nitrogênio e flúor ao longo de uma seção transversal do eletrodo. Desconsiderando a diferença de potencial, existem duas camadas de átomos de fósforo e uma camada de átomos de nitrogênio, indicando a formação de duas camadas de cátions e uma camada de ânions adsorvidas na superfície das folhas de grafeno. Nesse ambiente, os ânions NTf_2 adotam um arranjo, no qual os grupos CF_3 estão adsorvidos na superfície das folhas de grafeno, como pode ser visto a partir do perfil de densidade dos átomos de flúor.

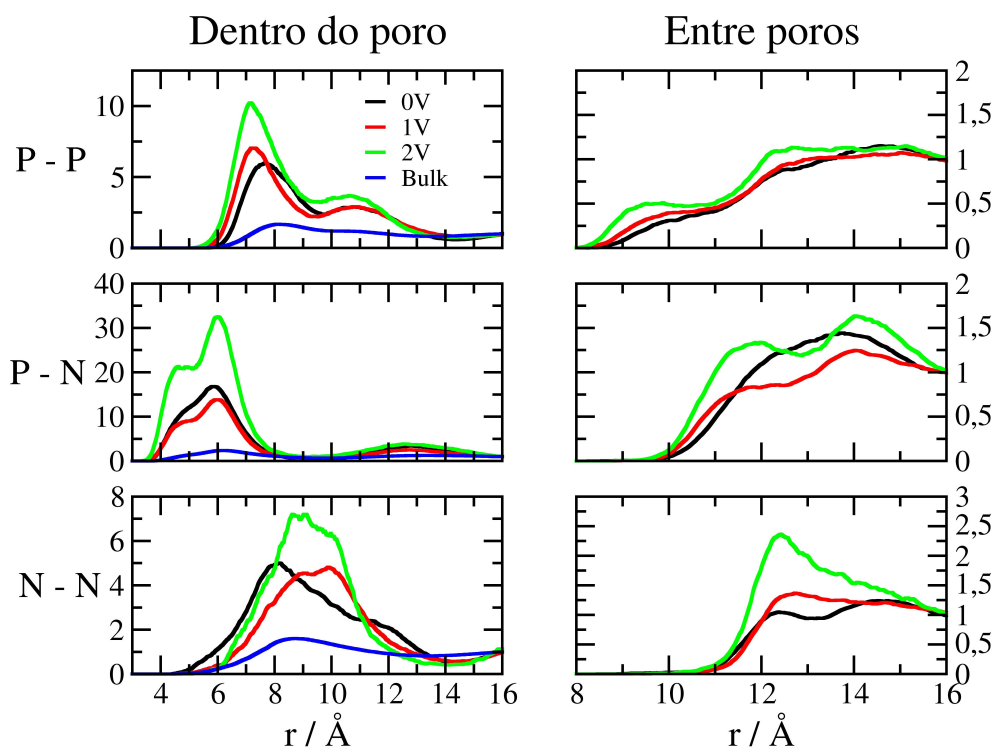


Figura 25: Funções de distribuição radial calculadas para as correlações P-P, P-N e N-N em determinada camada (dentro) e entre diferentes camadas (entre) do eletrodo negativo com espaço de fenda de 12 Å sob diferentes potenciais elétricos aplicados.

Em $\Delta\Psi = 0$ V, as funções de distribuição radial P-P, P-N e N-N calculadas apenas para os átomos localizados em um dado poro e aquelas calculadas para a região de *bulk* apresentam picos de correlação nas mesmas distâncias, como mostrado com as linhas pretas e azuis da Figura 25 (painéis 'dentro'). Estes resultados, portanto, indicam que os íons dentro das fendas com tamanho de poro de 12 Å pode adotar uma organização semelhante à encontrada no *bulk*. No entanto, assim como para o poro de menor tamanho, observamos algumas correlações cátion-cátion entre os poros, como pode ser visto com a presença das correlações em torno de 9 Å na função de distribuição radial correspondente. Isso sugere novamente a existência de camadas de cátion fosfônio adsorvido na face inferior e superior de fendas adjacentes.

4.2.4 Desempenho dos Supercapacitores Simulados

A Tabela 4 fornece a carga acumulada dentro dos eletrodos porosos positivos com espaços de fenda de 8,2 e 12 Å, em diferentes voltagens aplicadas.

Tabela 4: Carga total acumulada nos eletrodos porosos positivos com espaço de fenda de 8,2 e 12 Å, em diferentes potências elétricos aplicados.

$\Delta\Psi$	8.2 Å	12 Å
1 V	15.2	11.6
2 V	31.5	21.2
4 V	39.0	35.8

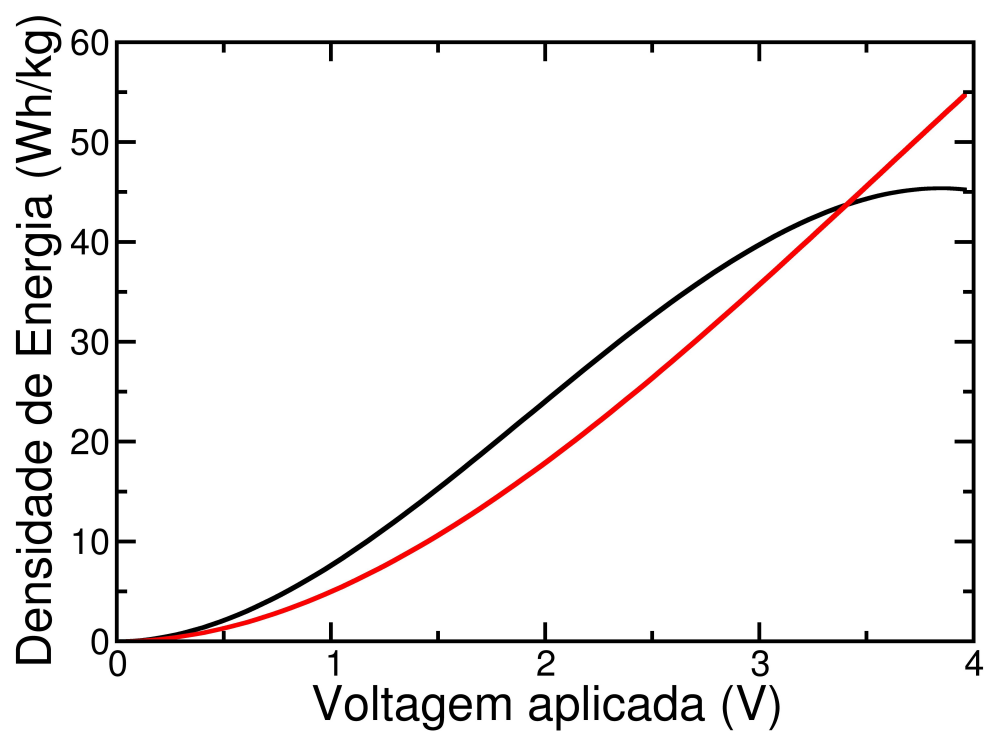


Figura 26: Variação da densidade de energia do dispositivo em função da tensão aplicada. As linhas preta e vermelha são responsáveis pelo poro de 8.2 e 12 Å, respectivamente.

Em princípio, uma carga maior deve corresponder a um melhor desempenho do dispositivo. No entanto, como pode ser visto na Equação 1, a densidade de energia é principalmente afetada pela dependência de tensão da capacitância, um efeito que já foi explorado por Kondrat e Kornyshev por sugerirem poros ionofóbicos como uma forma de melhorar o desempenho de supercapacitores.⁸⁹ Aqui, o acúmulo de carga Q^+ em relação ao potencial se desvia fortemente da linearidade, de modo que a capacitância foi encontrada ajustando-se uma função polinomial e diferenciando-se a função encontrada. A energia específica foi então estimada para qualquer voltagem aplicada dentro de 0 e 4 V usando a Equação 1 e usando quatro vezes a massa total dos eletrodos para a normalização como sugerido nos estudos experimentais.⁹⁰

Os resultados desta análise são exibidos na Figura 26. Observa-se que o eletrodo com poro menor tem melhor desempenho até os potenciais aplicados de 3,4 V, como seria intuitivamente esperado da Tabela 4. No entanto, para potenciais maiores, o eletrodo com tamanho de poro de 12 Å exibe um melhor desempenho. Este resultado está em notável concordância com o trabalho anterior de Kondrat *et al.*⁹¹, no qual eles obtiveram um padrão similar usando uma combinação de teoria de campo médio e simulações de Monte Carlo de um eletrólito usando um modelo primitivo. Este resultado deve-se aos diferentes mecanismos de carregamento nos dois eletrodos: embora os poros pequenos permitam um carregamento eficiente com baixos potenciais através do processo de troca iônica e uma eficiente blindagem de íons com cargas iguais, a saturação ocorre em algum momento após o qual eles se tornam difíceis de carregar. Em contrapartida, os poros maiores não são tão eficientes em baixa tensão, mas o carregamento continua a ocorrer em tensões maiores.

O voltamograma de varredura linear d [P_{222,2O1}][NTf₂] medido no eletrodo de carbono mostra que este LI tem uma alta janela eletroquímica, ou

seja, a janela potencial situa-se entre - 3,0 e + 2,3 V usando o par redox Ferroceno(Fc)/Ferrocênio(Fc^+) como referência.³⁹ Portanto, considerando sua alta estabilidade eletroquímica, os supercapacitores construídos com $[\text{P}_{222,2\text{O}1}][\text{NTf}_2]$ e eletrodos porosos com tamanhos de poros de 12 Å poderiam operar em potenciais entre 3,4 e 4,4 V para ter um melhor desempenho em relação à densidade de energia.

5 Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, estudou-se por meio de simulações de dinâmica molecular a estrutura e o comportamento capacitivo de um líquido iônico à base de fosfônio colocado em contato com duas diferentes estruturas de eletrodos de carbono. A organização dos íons difere significativamente com o tamanho do poro. No caso de eletrodos planares, de acordo com trabalhos anteriores, o líquido forma várias camadas antes que a estrutura bulk seja organizada. A estrutura é alterada significativamente com a polaridade do eletrodo, devido à grande assimetria entre os dois íons. Em termos de desempenho, a capacitância diferencial no eletrodo negativo é menor do que no eletrodo positivo, que é devido ao tamanho maior de cátions de fosfônio que impede um empacotamento eficiente. Nos eletrodos nanoporosos, a estrutura também difere significativamente com o tamanho do poro. Quando o poro é estreito (por exemplo, de dimensão semelhante aos íons), uma única camada de íons é formada, enquanto uma camada similar a da estrutura bulk é observada para um poro de 12 Å de largura. Após a aplicação de um potencial elétrico, o carregamento é muito eficiente em baixa tensão em poros estreitos, mas a estrutura não evolui muito além de 2 V, de modo que o número de elétrons acumulados tende a saturar. Em contrapartida, nos poros maiores, o mecanismo de carregamento é mais monotônico. Como consequência, mesmo que o número total de elétrons pode ser menor para o último, foi estimado que a densidade de energia para grandes potenciais aplicados (4 V) poderia superar o de poros menores, de acordo com o trabalho anterior de Kondrat e Kornyshev.⁹¹

Simulações deste líquido iônico com acetonitrila estão sendo realizadas, utilizando-se eletrodos porosos de 8.2 e 12 Å de largura. Os resultados preliminares obtidos e não apresentados indicam que os supercapacitores de poros maiores apresentam melhor desempenho que o eletrodo de poro mais estreito em voltagens

menores. Ao fim da análise deste resultados iniciaremos a redação de um manuscrito para publicação.

Um de nossos objetivos neste projeto ainda não foi alcançado e que consiste em propor uma explicação porque líquidos iônicos formados por cátions que contém função éter apresentam maior capacitância integral que os líquidos formados por cátions não modificados. Com os valores de capacitância encontrados em simulações que realizamos com líquidos formados por cátions contendo somente cadeias alquílicas não foi possível observar diferença dos valores obtidos com líquidos modificado com a função éter. Acreditamos que o nosso modelo de eletrodo, mesmo considerando um modelo mais realista que permite a aplicação de potencial constante, ainda é muito simples. Os eletrodos poroso de carbono podem apresentar grupos funcionais, por exemplo, OH, COOH entre outros. Desta forma, partindo de modelos de eletrodo de grafeno oxidado propostos pelo Prof. Eudes E. Fileti do Campus SJJC da UNIFESP iremos trabalhar na proposição de modelo de potencial constante para eletrodos porosos de grafeno oxidado. A partir deste trabalho esperamos poder encontrar a diferença entre as capacitâncias observadas entre líquidos iônicos contendo éter e alquil que ainda é um ponto a ser esclarecido na literatura de líquidos iônicos como eletrólitos para supercapacitores.

Referências

- 1 CONWAY, B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. [S.l.]: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. 698 p.
- 2 ZHONG, C.; DENG, Y.; HU, W.; QIAO, J.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.*, v. 44, p. 7484–7539, 2015.
- 3 BURKE, A. R&d considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 1083–1091, 2007.
- 4 WEBB, J.; HORN, M.; MACLEOD, J.; MOTTA, N.; LIU, M. Supercapacitors: A new source of power for electric cars? *Econ. Anal. Policy*, v. 61, p. 93–103, 2018.
- 5 SALANNE, M. Ionic liquids for supercapacitor applications. *Top. Curr. Chem.*, v. 375, p. 63, 2017.
- 6 FIC, K.; LOTA, G.; MELLER, M.; FRACKOWIAK, E. Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors. *Energy Environ. Sci.*, v. 5, p. 5842–5850, 2012.
- 7 XIA, L.; YU, L.; HU, D.; CHEN, G. Z. Electrolytes for electrochemical energy storage. *Materials Chemistry Frontiers*, v. 1, p. 584–618, 2017.
- 8 ARMAND, M.; ENDRES, F.; MACFARLANE, D. R.; OHNO, H.; SCROSATI, B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat. Mater.*, v. 8, p. 621–629, 2009.
- 9 MARSH, K. N.; DEEV, A.; WU, A. C. T.; TRAN, E.; KLAMT, A. Room temperature ionic liquids as replacements for conventional solvents – a review. *Korean J. Chem. Eng.*, v. 19, p. 357–362, 2002.
- 10 WELTON, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.*, v. 99, p. 2071–2084, 1999.
- 11 SEDDON, K. R.; STARK, A.; TORRES, M.-J. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure Appl. Chem.*, v. 72, p. 2275–2287, 2000.
- 12 GALIŃSKI, M.; LEWANDOWSKI, A.; STĘPNIAK, I. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochim. Acta*, v. 51, p. 5567–5580, 2006.
- 13 WEI, D.; IVASKA, A. Applications of ionic liquids in electrochemical sensors. *Anal. Chim. Acta*, v. 607, p. 126–135, 2008.

- 14 SANCHEZ-RAMIREZ, N.; MARTINS, V. L.; ANDO, R. A.; CAMILO, F. F.; URAHATA, S. M.; RIBEIRO, M. C. C.; TORRESI, R. M. Physicochemical properties of three ionic liquids containing a tetracyanoborate anion and their lithium salt mixtures. *J. Phys. Chem. B*, v. 118, p. 8772–8781, 2014.
- 15 FENG, G.; QIAO, R.; HUANG, J.; DAI, S.; SUMPTER, B. G.; MEUNIER, V. The Importance of Ion Size and Electrode Curvature on Electrical Double Layers in Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 13, p. 1152–1161, 2011.
- 16 GIFFIN, G. A. Ionic liquid-based electrolytes for “beyond lithium” battery technologies. *J. Mater. Chem. A*, v. 4, p. 13378–13389, 2016.
- 17 SHARMA, S.; KASHYAP, H. K. Structure of quaternary ammonium ionic liquids at interfaces: Effects of cation tail modification with isoelectronic groups. *J. Phys. Chem. C*, v. 119, p. 23955–23967, 2015.
- 18 MERLET, C.; ROTENBERG, B.; MADDEN, P. A.; SALANNE, M. Computer simulations of ionic liquids at electrochemical interfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 15, p. 15781–15792, 2013.
- 19 MARTINS, V. L.; SANCHEZ-RAMIREZ, N.; RIBEIRO, M. C. C.; TORRESI, R. M. Two phosphonium ionic liquids with high Li^+ transport number. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 17, p. 23041–23051, 2015.
- 20 FENG, G.; JIANG, D.-e.; CUMMINGS, P. T. Curvature effect on the capacitance of electric double layers at ionic liquid/onion-like carbon interfaces. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 8, p. 1058–1063, 2012.
- 21 NOOFELI, A.; HALL, P. J.; RENNIE, A. J. R. Ionic liquid based edlcs: Influence of carbon porosity on electrochemical performance. *Faraday Discuss.*, v. 172, p. 163–177, 2014.
- 22 KISLENKO, S. A.; SAMOYLOV, I. S.; AMIROV, R. H. Molecular dynamics simulation of the electrochemical interface between a graphite surface and the ionic liquid [bmim][pf₆]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 11, p. 5584, 2009.
- 23 BURT, R.; BREITSPRECHER, K.; DAFFOS, B.; TABERNA, P.-L.; SIMON, P.; BIRKETT, G.; ZHAO, X. S.; HOLM, C.; SALANNE, M. Capacitance of nanoporous carbon-based supercapacitors is a trade-off between the concentration and the separability of the ions. *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 7, p. 4015–4021, 2016.
- 24 RENNIE, A. J. R.; MARTINS, V. L.; TORRESI, R. M.; HALL, P. J. Ionic liquids containing sulfonium cations as electrolytes for electrochemical double layer capacitors. *J. Phys. Chem. C*, v. 119, p. 23865–23874, 2015.

- 25 VATAMANU, J.; VATAMANU, M.; BORODIN, O.; BEDROV, D. A comparative study of room temperature ionic liquids and their organic solvent mixtures near charged electrodes. *J. Phys. Condens. Matter*, v. 28, p. 464002, 2016.
- 26 VATAMANU, J.; BORODIN, O.; SMITH, G. D. Molecular simulations of the electric double layer structure, differential capacitance, and charging kinetics for n-methyl-n-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide at graphite electrodes. *J. Phys. Chem. B*, v. 115, p. 3073–3084, 2011.
- 27 MCEWEN, A. B.; NGO, H. L.; LECOMPTE, K.; GOLDMAN, J. L. Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications. *J. Electrochem. Soc.*, v. 146, p. 1687–1695, 1999.
- 28 CHMIOLA, J.; YUSHIN, G.; GOGOTSI, Y.; PORTET, C.; SIMON, P.; TABERNA, P. L. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *Science*, v. 313, p. 1760–1763, 2006.
- 29 LARGEOT, C.; PORTET, C.; CHMIOLA, J.; TABERNA, P.-L.; GOGOTSI, Y.; SIMON, P. Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 130, p. 2730–2731, 2008.
- 30 MERLET, C.; ROTENBERG, B.; MADDEN, P. A.; TABERNA, P.-L.; SIMON, P.; GOGOTSI, Y.; SALANNE, M. On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes. *Nat. Mater.*, v. 11, p. 306–310, 2012.
- 31 BREITSPRECHER, K.; SZUTTOR, K.; HOLM, C. Electrode models for ionic liquid-based capacitors. *J. Phys. Chem. C*, v. 119, p. 22445–22451, 2015.
- 32 IVANIŠTŠEV, V.; FEDOROV, M. V.; LYNDEN-BELL, R. M. Screening of ion-graphene electrode interactions by ionic liquids: The effects of liquid structure. *J. Phys. Chem. C*, v. 118, p. 5841–5847, 2014.
- 33 WU, P.; HUANG, J.; MEUNIER, V.; SUMPTER, B. G.; QIAO, R. Complex capacitance scaling in ionic liquids-filled nanopores. *ACS Nano*, v. 5, p. 9044–9051, 2011.
- 34 SHIM, Y.; KIM, H. J. Nanoporous carbon supercapacitors in an ionic liquid. *ACS Nano*, 2010.
- 35 VATAMANU, J.; BEDROV, D. Capacitive energy storage: Current and future challenges. *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 6, p. 3594–3609, 2015.
- 36 MONTEIRO, M. J.; CAMILO, F. F.; RIBEIRO, M. C. C.; TORRESI, R. M. Ether-bond-containing ionic liquids and the relevance of the ether bond position to transport properties. *J. Phys. Chem. B*, v. 114, p. 12488–12494, 2010.

- 37 SIQUEIRA, L. J. A.; RIBEIRO, M. C. C. Alkoxy chain effect on the viscosity of a quaternary ammonium ionic liquid: Molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem. B*, v. 113, 2009.
- 38 ZHOU, Z.-B.; MATSUMOTO, H.; TATSUMI, K. Low-melting, low-viscous, hydrophobic ionic liquids: Aliphatic quaternary ammonium salts with perfluoroalkyltrifluoroborates. *Chem. Eur. J.*, v. 11, p. 752–766, 2005.
- 39 TSUNASHIMA, K.; SUGIYA, M. Physical and electrochemical properties of low-viscosity phosphonium ionic liquids as potential electrolytes. *Electrochem. Commun.*, v. 9, p. 2353–2358, 2007.
- 40 RENNIE, A. J. R.; SANCHEZ-RAMIREZ, N.; TORRESI, R. M.; HALL, P. J. Ether-bond-containing ionic liquids as supercapacitor electrolytes. *J. Phys. Chem. Lett.*, n. 17, p. 2970–2974, 2013.
- 41 SALANNE, M.; ROTENBERG, B.; NAOI, K.; KANEKO, K.; TABERNA, P.-L.; GREY, C. P.; DUNN, B.; SIMON, P. Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors. *Nat. Energy*, v. 1, p. 16070, 2016.
- 42 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. *J. Phys. Chem. C*, v. 122, p. 21824–21832, 2018.
- 43 LANNING, O. J.; MADDEN, P. A. Screening at a charged surface by a molten salt. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 11069–11072, 2004.
- 44 WANG, Z.; YANG, Y.; OLMSTED, D. L.; ASTA, M.; LAIRD, B. B. Evaluation of the constant potential method in simulating electric double-layer capacitors. *J. Chem. Phys.*, v. 141, p. 184102, 2014.
- 45 HU, Z.; VATAMANU, J.; BORODIN, O.; BEDROV, D. 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. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 15, p. 14234–14247, 2013.
- 46 LI, H.; ENDRES, F.; ATKIN, R. Effect of alkyl chain length and anion species on the interfacial nanostructure of ionic liquids at the au(111)–ionic liquid interface as a function of potential. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 15, p. 14624–14633, 2013.
- 47 VATAMANU, J.; BORODIN, O.; BEDROV, D.; SMITH, G. D. Molecular dynamics simulation study of the interfacial structure and differential capacitance of alkylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide [cnmim][tfsi] ionic liquids at graphite electrodes. *J. Phys. Chem. C*, v. 116, p. 7940–7951, 2012.

- 48 LYNDEN-BELL, R. M.; FROLOV, A. I.; FEDOROV, M. V. Electrode screening by ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 14, p. 2693–2701, 2012.
- 49 MERLET, C.; PéAN, C.; ROTENBERG, B.; MADDEN, P. A.; SIMON, P.; SALANNE, M. Simulating supercapacitors: Can we model electrodes as constant charge surfaces? *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 4, p. 264–268, 2013.
- 50 VATAMANU, J.; CAO, L.; BORODIN, O.; BEDROV, D.; SMITH, G. D. On the influence of surface topography on the electric double layer structure and differential capacitance of graphite/ionic liquid interfaces. *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 2, p. 2267–2272, 2011.
- 51 VATAMANU, J.; CAO, L.; BORODIN, O.; BEDROV, D.; SMITH, G. D. On the influence of surface topography on the electric double layer structure and differential capacitance of graphite/ionic liquid interfaces. *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 2, p. 2267–2272, 2011.
- 52 VATAMANU, J.; BORODIN, O.; SMITH, G. D. Molecular insights into the potential and temperature dependences of the differential capacitance of a room-temperature ionic liquid at graphite electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 132, p. 14825–14833, 2010.
- 53 VATAMANU, J.; BORODIN, O.; SMITH, G. D. Molecular dynamics simulations of atomically flat and nanoporous electrodes with a molten salt electrolyte. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 12, p. 170–182, 2010.
- 54 FENG, G.; ZHANG, J. S.; QIAO, R. Microstructure and capacitance of the electrical double layers at the interface of ionic liquids and planar electrodes. *J. Phys. Chem. C*, v. 113, p. 4549–4559, 2009.
- 55 PALMER, J. C.; LLOBET, A.; YEON, S. H.; FISCHER, J. E.; SHI, Y.; GOGOTSI, Y.; GUBBINS, K. E. Modeling the structural evolution of carbide-derived carbons using quenched molecular dynamics. *Carbon*, v. 48, p. 1116–1123, 2010.
- 56 PéAN, C.; MERLET, C.; ROTENBERG, B.; MADDEN, P.; TABERNA, P.-L.; DAFFOS, B.; SALANNE, M.; SIMON, P. On the dynamics of charging in nanoporous carbon-based supercapacitors. *ACS Nano*, v. 8, p. 1576–1583, 2014.
- 57 LI, Z.; MENDEZ-MORALES, T.; SALANNE, M. Computer simulation studies of nanoporous carbon-based electrochemical capacitors. *Curr. Opin. Electrochem.*, v. 9, p. 81–86, 2018.

- 58 CHMIOLA, J.; LARGEOT, C.; TABERNA, P.-L.; SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Desolvation of ions in subnanometer pores and its effect on capacitance and double-layer theory. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008.
- 59 STOLLER, M. D.; PARK, S.; ZHU, Y.; AN, J.; RUOFF, R. S. Graphene-based ultracapacitors. *Nano Lett.*, v. 8, p. 3498–3502, 2008.
- 60 LIU, C.; YU, Z.; NEFF, D.; ZHAMU, A.; JANG, B. Z. Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density. *Nano Lett.*, v. 10, p. 4863–4868, 2010.
- 61 YOO, J. J.; BALAKRISHNAN, K.; HUANG, J.; MEUNIER, V.; SUMPTER, B. G.; SRIVASTAVA, A.; CONWAY, M.; REDDY, A. L. M.; YU, J.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P. M. Ultrathin planar graphene supercapacitors. *Nano Lett.*, v. 11, p. 1423–1427, 2011.
- 62 LIAN, G.; TUAN, C.-C.; LI, L.; JIAO, S.; MOON, K.-S.; WANG, Q.; CUI, D.; WONG, C.-P. Ultrafast molecular stitching of graphene films at the ethanol/water interface for high volumetric capacitance. *Nano Lett.*, v. 17, p. 1365–1370, 2017.
- 63 KONDRAT, S.; KORNY SHEV, A. A. Superionic state in double-layer capacitors with nanoporous electrodes. *J. Phys. Condens. Matter*, v. 23, p. 022201, 2011.
- 64 KONDRAT, S.; GEORGI, N.; FEDOROV, M. V.; KORNY SHEV, A. A. A superionic state in nano-porous double-layer capacitors: Insights from monte carlo simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 13, p. 11359–11366, 2011.
- 65 FUTAMURA, R.; IYAMA, T.; TAKASAKI, Y.; GOGOTSI, Y.; BIGGS, M. J.; SALANNE, M.; SÉ GALINI, J.; SIMON, P.; KANEKO, K. Partial breaking of the coulombic ordering of ionic liquids confined in carbon nanopores. *Nat. Mater.*, v. 16, p. 1225–1232, 2017.
- 66 MENDEZ-MORALES, T.; BURBANO, M.; HAEFELE, M.; ROTENBERG, B.; SALANNE, M. Ion-ion correlations across and between electrified graphene layers. *J. Chem. Phys.*, v. 148, p. 193812, 2018.
- 67 HAN, X.; FUNK, M. R.; SHEN, F.; CHEN, Y.-C.; LI, Y.; CAMPBELL, C. J.; DAI, J.; YANG, X.; KIM, J.-W.; LIAO, Y.; CONNELL, J. W.; BARONE, V.; CHEN, Z.; LIN, Y.; HU, L. Scalable holey graphene synthesis and dense electrode fabrication toward high-performance ultracapacitors. *ACS Nano*, 2014.
- 68 TSAI, W.-Y.; LIN, R.; MURALI, S.; ZHANG, L. L.; MCDONOUGH, J. K.; RUOFF, R. S.; TABERNA, P.-L.; GOGOTSI, Y.; SIMON, P. Outstanding

performance of activated graphene based supercapacitors in ionic liquid electrolyte from - 50 to 80 °C. *Nano Energy*, v. 2, p. 403–411, 2013.

69 DEYOUNG, A. D.; PARK, S.-W.; DHUMAL, N. R.; SHIM, Y.; JUNG, Y.; KIM, H. J. Graphene oxide supercapacitors: A computer simulation study. *J. Phys. Chem. C*, v. 118, p. 18472–18480, 2014.

70 DEYOUNG, A. D.; PARK, S. W.; DHUMAL, N. R.; SHIM, Y.; JUNG, Y.; KIM, H. J. Graphene oxide supercapacitors: A computer simulation study. *J. Phys. Chem. C*, v. 118, p. 18472–18480, 2014.

71 ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. [S.l.]: Oxford University Press, 1987. 385 p.

72 FRENKEL, D.; SMIT, B.; RATNER, M. A. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. [S.l.]: Academic Press, 2001. 638 p.

73 SIEPMANN, J. I.; SPRIK, M. Influence of surface topology and electrostatic potential on water/electrode systems. *J. Chem. Phys.*, 1995.

74 REED, S. K.; LANNING, O. J.; MADDEN, P. A. Electrochemical interface between an ionic liquid and a model metallic electrode. *J. Chem. Phys.*, v. 126, p. 084704, 2007.

75 MARTÍNEZ, L.; ANDRADE, R.; BIRGIN, E. G.; MARTÍNEZ, J. M. Packmol: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *J. Comput. Chem.*, v. 30, p. 2157–2164, 2009.

76 BERENDSEN, H. J. C.; SPOEL, D. van der; DRUNEN, R. van. Gromacs: A message-passing parallel molecular dynamics implementation. *Comput. Phys. Commun.*, v. 91, p. 43–56, 1995.

77 LINDAHL, E.; HESS, B.; SPOEL, D. van der. Gromacs 3.0: a package for molecular simulation and trajectory analysis. *J. Mol. Model.*, v. 7, p. 306–317, 2001.

78 SPOEL, D. V. D.; LINDAHL, E.; HESS, B.; GROENHOF, G.; MARK, A. E.; BERENDSEN, H. J. C. Gromacs: Fast, flexible, and free. *J. Comput. Chem.*, v. 26, p. 1701–1718, 2005.

79 HESS, B.; KUTZNER, C.; SPOEL, D. van der; LINDAHL, E. Gromacs 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scaleble molecular simulation. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 4, p. 435–447, 2008.

80 PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.*, 1995.

- 81 YE H, I.-C.; BERKOWITZ, M. L. Ewald summation for systems with slab geometry. *J. Chem. Phys.*, v. 111, p. 3155–3162, 1999.
- 82 CHABAN, V. V.; VOROSHYLOVA, I. V.; KALUGIN, O. N. A new force field model for the simulation of transport properties of imidazolium-based ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 13, p. 7910–7920, 2011.
- 83 VOROSHYLOVA, I. V.; CHABAN, V. V. Atomistic force field for pyridinium-based ionic liquids: Reliable transport properties. *J. Phys. Chem. B*, v. 118, p. 10716–10724, 2014.
- 84 ISHIZUKA, R.; MATUBAYASI, N. Self-consistent determination of atomic charges of ionic liquid through a combination of molecular dynamics simulation and density functional theory. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 12, n. 2, p. 804–811, 2016.
- 85 LIU, X.; ZHAO, Y.; ZHANG, X.; ZHOU, G.; ZHANG, S. Microstructures and interaction analyses of phosphonium-based ionic liquids: A simulation study. *J. Phys. Chem. B*, v. 116, 2012.
- 86 YE H, I.-C.; HUMMER, G. System-size dependence of diffusion coefficients and viscosities from molecular dynamics simulations with periodic boundary conditions. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 15873–15879, 2004.
- 87 FENG, G.; HUANG, J.; SUMPTER, B. G.; MEUNIER, V.; QIAO, R. A “counter-charge layer in generalized solvents” framework for electrical double layers in neat and hybrid ionic liquid electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 13, p. 14723–17434, 2011.
- 88 MERLET, C.; SALANNE, M.; ROTENBERG, B.; MADDEN, P. A. Influence of solvation on the structural and capacitive properties of electrical double layer capacitors. *Electrochim. Acta*, v. 101, p. 262–271, 2013.
- 89 KONDRAT, S.; KORNYSHEV, A. Pressing a spring: What does it take to maximize the energy storage in nanoporous supercapacitors? *Nanoscale Horiz.*, 2016.
- 90 GOGOTSI, Y.; SIMON, P. True performance metrics in electrochemical energy storage. *Science*, v. 334, p. 917–918, 2011.
- 91 KONDRAT, S.; PÉREZ, C. R.; PRESSER, V.; GOGOTSI, Y.; KORNYSHEV, A. A. Effect of pore size and its dispersity on the energy storage in nanoporous supercapacitors. *Energy Environ. Sci.*, v. 5, p. 6474–6479, 2012.

Apêndice A – Breve Curriculum

Nome:	Guilherme Ferreira Lemos Pereira	Ano:	12/2017
Graduação:	Química Industrial	Ano de Início:	03/2018
Mestrado		Ano Previsto de Início:	07/2019
Doutorado			

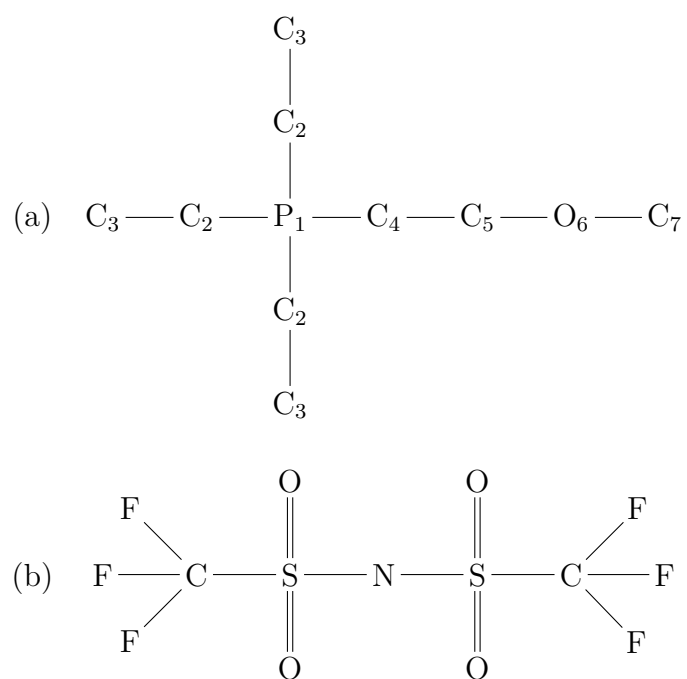
Participação em congresso:

- 1st Internal CINE Workshop: Division IV
- II CINE-CMSC Workshop: Fundamentals of Computational Materials Science and Chemistry with Hands-on
- 6th Meeting on Self Assembly Structures In Solution and at Interfaces

Artigos Publicados:

- Pereira, G. F. L.; Costa, F. N.; Souza, J. A.; Haddad, P. S.; Ferreira, F. F. Parametric Rietveld Refinement and Magnetic Characterization of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 456, p. 108-117, 2018.
- Pereira, G. F. L.; Pereira, R. G.; Salanne, M.; Siqueira, L. J. A. Molecular Dynamics Simulations of Ether-Modified Phosphonium Ionic Liquid Confined in between Planar and Porous Graphene Electrode Models. *J. apahys. Chrm. C*, v. 123, p. 10816-10825, 2019.

Apêndice B – Campo de Força Utilizado nas Simulações



Estrutura química das moléculas que formam o eletrólito (a) 2-(metoxi)-etil-trietil-fosfônio [P_{222,2O1}] e (b) [bis(trifluorometanossulfonil)]imidato.

Simulações Bulk

Ligações

Parâmetros de ligação para Simulações Bulk

Ligações	K_l (kJ mol ⁻¹ nm ⁻²)	r (nm)
P ₁ -C ₂	87864	0,1836
P ₁ -C ₄	87864	0,1836
C ₂ -C ₃	129704	0,1538
C ₄ -C ₅	129704	0,1538
C ₅ -O ₆	133888	0,1416
O ₆ -C ₇	133888	0,1416
N-S	311300	0,1570
S=O	533100	0,1442
S-C	197000	0,1818
C-F	369700	0,1323

Ângulos

Parâmetros de ângulo para Simulações Bulk

Ângulos	K_a (kJ mol⁻¹ rad⁻²)	θ (deg)
P ₁ -C ₂ -C ₃	313,80	115,92
P ₁ -C ₄ -C ₅	313,80	115,92
C ₂ -P ₁ -C ₂	209,20	109,46
C ₂ -P ₁ -C ₄	209,20	109,46
C ₄ -C ₅ -O ₆	209,20	105,42
C ₅ -O ₆ -C ₇	251,04	113,59
S-N-S	671,00	125,60
N-S=O	789,00	113,60
N-S-C	816,00	100,20
O=S=O	870,00	102,60
O=S-C	870,00	102,60
S-C-F	694,00	111,80
F-C-F	694,00	111,80

Diedros

Parâmetros de diedro para Simulações Bulk

Diedros	K_d (kJ mol ⁻¹)	ϕ_0 (deg)	n
C ₂ -P ₁ -C ₂ -C ₃	0,6900000	0	3
C ₂ -P ₁ -C ₄ -C ₅	0,6900000	0	3
C ₄ -P ₁ -C ₂ -C ₃	0,6900000	0	3
P ₁ -C ₄ -C ₅ -O ₆	0,6500000	0	3
C ₄ -C ₅ -O ₆ -C ₇	2,0200000	0	3
F-C-S-N	0,6624200	0	3
C-S-N-S	16,3798400	0	1
C-S-N-S	-5,2090300	180	2
C-S-N-S	-1,5958300	0	3
F-C-S=O	0,7226400	0	3
S-N-S=O	-0,0075275	180	3

Intermolecular

Parâmetros intermolecular para Simulações Bulk

Átomo	ϵ (kJ mol ⁻¹)	σ (nm)
P ₁	0,83680	0,37418
C _{2,4,5}	0,49404	0,39050
C _{3,7}	0,86666	0,37750
O ₆	0,71130	0,30000
C	0,20478	0,35660
S	0,80708	0,34200
N	0,63844	0,30660
O	0,37945	0,30820
F	0,22285	0,29100

Cargas

Parâmetros de carga para Simulações Bulk

Átomo	q(e)
P ₁	0,19600
C ₂	0,08720
C ₃	0,06560
C ₄	0,10880
C ₅	0,14240
O ₆	-0,30560
C ₇	0,20000
C	0,23905
S	0,38760
N	-0,34064
O	-0,28704
F	-0,09408

Simulações na Interface

Ligações

Parâmetros de ligação para Simulações na Interface

Ligações	K_l (kcal mol ⁻¹ Å ⁻²)	r_0 (Å)
P ₁ -C ₂	210,00	1,836
P ₁ -C ₄	210,00	1,836
C ₂ -C ₃	310,00	1,538
C ₄ -C ₅	310,00	1,538
C ₅ -O ₆	320,00	1,416
O ₆ -C ₇	320,00	1,416
N-S	744,02	1,570
S=O	1274,14	1,442
S-C	470,84	1,818
C-F	883,60	1,323

Ângulos

Parâmetros de ângulo para Simulações na Interface

Ângulos	K_a (kcal mol ⁻¹ rad ⁻²)	θ_0 (deg)
P ₁ -C ₂ -C ₃	75,00	115,92
P ₁ -C ₄ -C ₅	75,00	115,92
C ₂ -P ₁ -C ₂	50,00	109,46
C ₂ -P ₁ -C ₄	50,00	109,46
C ₄ -C ₅ -O ₆	50,00	105,42
C ₅ -O ₆ -C ₇	60,00	113,59
S-N-S	160,37	125,60
N-S=O	188,58	113,60
N-S-C	195,03	100,20
O=S=O	207,93	102,60
O=S-C	207,93	102,60
S-C-F	165,87	111,80
F-C-F	165,87	111,80

Diedros

Parâmetros de diedro para Simulações na Interface

Diedros	K_1 (kcal mol ⁻¹)	K_2 (Kcal mol ⁻¹)	K_3 (Kcal mol ⁻¹)	K_4 (Kcal mol ⁻¹)
C ₂ -P ₁ -C ₂ -C ₃	0,0000	0,0000	0,2708	0,0000
C ₂ -P ₁ -C ₄ -C ₅	0,0000	0,0000	0,2708	0,0000
C ₄ -P ₁ -C ₂ -C ₃	0,0000	0,0000	0,2708	0,0000
P ₁ -C ₄ -C ₅ -O ₆	-0,7763	0,2361	-0,1709	0,0000
C ₄ -C ₅ -O ₆ -C ₇	0,6500	-0,2500	0,6700	0,0000
F-C-S-N	0,0000	0,0000	0,3160	0,0000
C-S-N-S	7,8329	-2,4904	-0,7636	0,0000
F-C-S=O	0,0000	0,0000	0,3468	0,0000
S-N-S=O	0,0000	0,0000	-0,0036	0,0000

Intermolecular

Parâmetros intermolecular para Simulações na Interface

Átomo	ϵ (kcal mol ⁻¹)	σ (Å)
P ₁	0,2000	3,7418
C _{2,4,5}	0,1181	3,9050
C _{3,7}	0,2071	3,7750
O ₆	0,1700	3,0000
C	0,0489	3,5660
S	0,1929	3,4200
N	0,1526	3,0660
O	0,0907	3,0820
F	0,0533	2,9100
C _{eletrodo}	0,0699	3,5500

Cargas

Parâmetros de carga para Simulações na Interface

Átomo	q(e)
P ₁	0,19600
C ₂	0,08720
C ₃	0,06560
C ₄	0,10880
C ₅	0,14240
O ₆	-0,30560
C ₇	0,20000
C	0,23905
S	0,38760
N	-0,34064
O	-0,28704
F	-0,09408