

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Ciências
ULisboa

Estudo do Fluxo Iónico por Efeito Miragem de elétrodos de Carbono para aplicação em Supercondensadores

Pedro Gabriel Almeida Pereira da Silva

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Dissertação orientada por:
Doutor Guilherme Gaspar (FCUL)
Doutor Jorge Correia (FCUL)

2021

Agradecimentos

Gostaria de começar por agradecer ao meu orientador, o Doutor Guilherme Gaspar, por me ter guiado durante a investigação e realização desta dissertação. Obrigado pela sua disponibilidade na instrução deste tema, pelo fornecimento das amostras e equipamento necessário e pelas suas explicações em relação aos conceitos mais difíceis de compreender.

De seguida, quero agradecer ao meu coorientador, o Doutor Jorge Correia, pela ajuda que proporcionou na realização de técnicas relacionadas com a eletroquímica e com a utilização das instalações laboratoriais, bem como a resolução de dúvidas relativas a diferentes resultados experimentais.

Quero agradecer em especial, ao aluno de doutoramento Daniel Santos, pelo auxílio proporcionado nas diferentes atividades experimentais e técnicas realizadas no laboratório. A sua ajuda e disponibilidade foram fundamentais na realização desta dissertação e uma contribuição muito importante relativa a todo o trabalho que foi efetuado.

Quero também agradecer aos colegas, professores e doutores que me acompanharam nas reuniões semanais que realizámos. Estas reuniões serviram de ponto de ligação entre as nossas dissertações e foram uma influência positiva no meu trabalho.

Quero enviar os meus agradecimentos à Faculdade de Ciências e a todos que nela trabalham, por terem criado e funcionado como um bom local de ensino e terem possibilitado a realização do meu curso e da minha dissertação.

Finalmente, quero agradecer as contribuições da minha família e amigos que me ajudaram mentalmente e fisicamente a combater o stress e outras dificuldades que enfrentei durante a realização do meu percurso académico.

Resumo

Os supercondensadores surgem como um possível dispositivo de armazenamento de energia. O seu desenvolvimento e proliferação são de elevada importância na atual situação energética. Este trabalho, foca-se no estudo de elétrodos à base de carbono ativado para aplicações em supercondensadores. Estes elétrodos apresentam características apelativas, tais como o baixo custo de produção e elevado desempenho físico-químico.

Nesta dissertação, foi aplicada a técnica de deflexão de raio laser para estudar os fluxos de massa durante o processo de carga e descarga de elétrodos de carbono ativado, bem como as participações relativas dos íons envolvidos neste processo. Foram também realizados testes de voltametria cíclica a estes elétrodos, de modo a visualizar o processo eletroquímico de carga e descarga e as suas propriedades eletroquímicas.

Outros elétrodos foram modificados através de tratamentos com laser ou plasma, e os seus efeitos na molhabilidade e topografia medidos através de técnicas como a goniometria de ângulos de contacto e microscopia eletrónica de varrimento.

De acordo com os resultados obtidos por deflexão de raio laser, verificou-se que, para uma solução de Na_2SO_4 ($1.00 \cdot \text{mol dm}^{-3}$), o fluxo iónico é constituído por uma participação do catião sódio entre 71.5 - 78.0%. Com os testes de voltametria cíclica, foi possível obter uma capacitância diferencial para o processo de carga e descarga, de 10.47 e $8.01 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$, respetivamente.

Quanto às medidas de goniometria, verificou-se que os elétrodos eram constituídos por superfícies hidrofóbicas, que se mantiveram relativamente inalteradas para o tratamento com laser. No entanto, estes apresentaram uma elevada hidrofiliabilidade, após tratamento com plasma de oxigénio.

Finalmente, verificou-se, através da microscopia eletrónica de varrimento, a existência de uma diferença de porosidade entre distintas formulações, bem como o efeito do aumento da potência média do pulso laser, na criação e alargamento de canais nos elétrodos.

Palavras-Chave: Supercondensadores, Carbono Ativado, Deflexão de Raio Laser, Molhabilidade, Capacitância.

Abstract

Supercapacitors appear as a possible device of energy storage while their development is of high importance in the current energy situation. This work focuses on the study of electrodes based on activated carbon for applications in supercapacitors. These electrodes have appealing characteristics such as low production cost and high physical-chemical performance.

In this dissertation, the probe beam deflection technique was applied to study the ionic flux during the charge and discharge process of activated carbon electrodes, as well as the relative participation of the ions involved in this process. Cyclic voltammetry tests were also performed on these electrodes, in order, to visualize the electrochemical charge and discharge processes and their electrochemical properties.

Other electrodes were modified through laser or plasma treatments, while their effects on wettability and topography were measured, using techniques such as contact angle goniometry and scanning electron microscopy.

According to the results obtained by probe beam deflection, it was possible to determine for a Na_2SO_4 solution ($1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), that the ionic flux to this electrode is constituted by a participation of the sodium cation of 71.5 – 78.0%. With the cyclic voltammetry tests, it was possible to calculate a differential capacitance for the charge and discharge processes, of $10.47 \text{ e } 8.01 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectively.

Regarding the goniometry measurements, it was found that the electrodes were constituted by hydrophobic surfaces, which remained relatively unchanged after laser treatment. However, they showed high hydrophilicity after treatment with plasma oxygen.

Finally, it was verified, through scanning electron microscopy, that there were differences in initial porosity between distinct formulations while it showed the effect of increasing the average power of the laser pulse, in the creation and enlargement of channels in the electrodes.

Keywords: Supercapacitors, Activated Carbon, Probe Beam Deflection, Wettability, Capacitance.

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	ii
Abstract	iii
Índice de Figuras	vi
Siglas e Acrónimos.....	x
Simbologia e Notações.....	x
1. Introdução.....	2
1.1. Enquadramento.....	2
1.2. Motivação.....	4
1.3. Objetivos	5
2. Conceitos Teóricos	6
2.1. Supercondensadores	6
2.2. Dupla Camada Elétrica.....	7
2.3. Processo de Carga/Descarga	8
2.4. Tipos de elétrodos e eletrólitos para Supercondensadores	8
2.5. Desafios no desempenho de elétrodos de Carbono Ativado	10
3. Métodos de caracterização	12
3.1. Deflexão de Raio Laser	12
3.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento	14
3.3. Goniometria de Ângulos de Contacto	16
3.4. Voltametria Cíclica.....	17
4. Alteração química e estrutural de elétrodos	19
4.1. Tratamento com Plasma	19
4.2. Tratamento com Laser.....	21
5. Métodos Experimentais e Materiais	23
5.1. Materiais.....	23
5.2. Deflexão de Raio Laser	24
5.3. Goniometria de Ângulos de Contacto	27
5.4. Voltametria Cíclica.....	31
5.5. Tratamento com Plasma	32
5.6. Tratamento com Laser.....	33
6. Resultados e Discussão	36
6.1. Morfologia dos elétrodos.....	36
6.2. Molhabilidade dos elétrodos	39

6.2.1. Eléttodos não modificados	39
6.2.2. Tratamento com Plasma	41
6.2.3. Degradação temporal dos eléctodos e efeito do tratamento plasma	43
6.2.4. Tratamentos com Laser	47
6.3. Caracterização eletroquímica do eléctrodo	49
6.4. Análise do Fluxo Iónico do eléctrodo	50
6.4.1. Fluxo Iónico durante a carga/descarga do eléctrodo	50
6.4.2. Convolução Temporal	53
7. Conclusão	60
8. Referências Bibliográficas	62

Índice de Figuras

Figura 1.1: Consumo de energia para diferentes regiões do mundo, para o período entre 2008 e 2018. Baseado em dados obtidos da referência ^[2]	2
Figura 1.2: Gráfico da produção elétrica em Portugal, de diferentes fontes de energia, para os anos de 2000 – 2018. Figura baseada em dados obtidos da referência ^[3]	3
Figura 1.3: Diagrama de Ragone, onde são comparados diferentes sistemas de armazenamento, em função da densidade energética para uma certa densidade de potência. Figura baseada em dados obtidos das referências ^[4/5]	4
Figura 2.1: Diferença entre um condensador convencional e um SC, constituído por dois elétrodos (a cinzento) e um circuito externo (onde ocorre passagem de corrente). No SC, pode-se observar o eletrólito (representado pela cor azul) e a membrana (representada por uma linha que separa o eletrólito). No condensador convencional, em vez de um eletrólito, existe um isolador dielétrico. Figura baseada na referência ^[8]	6
Figura 2.2: Estrutura da dupla camada elétrica de acordo com os modelos de Helmholtz (a), Gouy-Chapman (b) e Stern (c). O desenvolvimento destes modelos permitiu melhor compreender e avançar a teoria da EDL. Figura baseada na referência ^[10]	7
Figura 2.3: Representação do movimento dos iões durante o processo de carga e descarga num SC. Figura baseada na referência ^[11]	8
Figura 2.4: Classificação de diferentes tipos de eletrólitos utilizados para aplicações relacionadas com SCs. Figura adaptada da referência ^[14]	10
Figura 3.1: Representação da deflexão positiva (esquerda) e negativa (direita) do feixe de luz (assinalado a vermelho como laser) na interface eletrodo/eletrólito, bem como o fluxo iónico que ocorre durante essa deflexão. Figura baseada da referência ^[17]	12
Figura 3.2: Representação dos possíveis tipos de sinais que podem ser captados durante a realização do SEM. Dependendo do sinal, diferentes informações e profundidades podem ser obtidas da amostra ^[19]	15
Figura 3.3: Classificação da molhabilidade de uma superfície, consoante o ângulo de contacto (θ) que se forma entre esta e a gota. Nestas gotas, também se encontram representados vetores, que correspondem a energia interfacial entre três fases: sólida, líquida e gasosa. Figura baseada da referência ^[20]	16
Figura 3.4: Voltametria cíclica realizada para um eletrodo de CA, para duas velocidades de varrimento (30 e $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), um eletrólito de Na_2SO_4 (1.0 M) e uma janela de potencial de 0.9V . Nesta figura, pode-se observar a curva do varrimento anódico ($-0.445 \rightarrow 0.455 \text{ V}$) e do varrimento catódico, que representam a variação de corrente para a janela de potencial definida, durante o processo de carga e descarga.....	18
Figura 4.1: Efeito do tratamento com plasma na superfície de um eletrodo. Nesta imagem, encontram-se representadas 4 fases do processo, nomeadamente: a entrada de gás reativo na atmosfera da câmara (1); transformação em plasma do gás (2); Burnoff do eletrodo (3); e criação de funcionalizações no eletrodo (4). Figura baseada em parte na referência ^[25]	20
Figura 5.1: Eletrodos de CA, colados a cilindros de latão através de cola de prata. Em redor dos cilindros, na base dos eletrodos e na sua base exposta, encontra-se aplicada Araldite, que vai isolar estas partes, impedindo o contacto com o eletrólito. A – Eletrodo de CA; B – Resina Araldite; C – Suporte dos cilindros; D – Cilindros de latão.....	25
Figura 5.2: Célula eletroquímica utilizada no PBD, pronta para a realização de medições. A – Eletrodo de trabalho de CA; B – Eletrodo saturado de calomelanos (eletrodo de referência); C – Contra eletrodo de platina; D – Laser He-Ne + Lente de Fresnel; E – Célula eletroquímica; F – Compartimento de eletrodo de referência com capilar de Luggin; G - Bifotodíodos. O contra eletrodo não pode ser	

observado diretamente pelo ângulo da figura, uma vez que se encontra tapado pela célula eletroquímica.	26
Figura 5.3: Esquema da montagem da técnica de PDB (A – Laser He-Ne; B – Lente de Fresnel; C – Suporte da célula eletroquímica; D – Bifotodíodos; E – Multímetro; F – Potenciostato; G – Gerador de Ondas; H – Microcontrolador horizontal/vertical da célula e dos bifotodíodos; I – Amplificador Diferencial.	26
Figura 5.4: Detalhe do equipamento de goniometria utilizado para depositar as gotas no elétrodo de CA. A – Agulha; B - Motor da agulha; C – Solução de Na ₂ SO ₄ ; D – Suporte da amostra; E – Foco de luz.	28
Figura 5.5: Tratamento da imagem obtida durante a goniometria de ângulos de contacto (GAC), onde foi determinado o valor médio do ângulo de contacto. Nela podemos ver representada de cima para baixo, a agulha, a gota, e a superfície do elétrodo. Também se pode visualizar, na gota e no seu redor, uma cor branca que é causada pela incidência da luz do equipamento e uma cor cinzenta que corresponde ao metal do elétrodo. Este metal encontra-se exposto, devido ao facto do elétrodo não ser perfeitamente plano, possuindo por vezes uma forma côncava, que permite visualizar a sua base. No canto superior esquerdo, encontram-se representados os ângulos de contacto da gota medidos pelo programa.	29
Figura 5.6: Gota obtida do elétrodo S1P-2 (protocolo S1, elétrodo nº2), 9 dias após o tratamento com plasma. Nesta gota, é fácil determinar a sua base, reduzindo a incerteza da medição realizada.	30
Figura 5.7: Gota obtida do elétrodo S2-1 (protocolo S2, elétrodo nº1), no primeiro dia de medição. Nesta gota, é mais complicado determinar a sua base, aumentando a incerteza da medição realizada.	30
Figura 5.8: Medição 1 do elétrodo S1P-2, 9 dias após o tratamento com plasma, com um ângulo de contacto médio de 54.2°.	30
Figura 5.9: Medição 2 do elétrodo S1P-2, 9 dias após o tratamento com plasma, com um ângulo de contacto médio de 62.3°.	30
Figura 5.10: Deposição gravada por vídeo no elétrodo S3P-3, 0 dias após o tratamento de plasma. Esta gota, após a sua deposição, foi absorvida pela superfície do elétrodo. Nesta amostra, e ao contrário de outras, a gota nunca foi completamente absorvida. Noutras amostras, devido à má qualidade ou à sobreposição dos limites da amostra, não foi possível utilizar estes instantes para medir o ângulo de contacto.	31
Figura 5.11: Montagem da célula eletroquímica dentro da caixa de Faraday. O elétrodo de trabalho encontra-se ligado ao contacto verde (A), o elétrodo de referência ao branco (B) e o contra elétrodo ao vermelho (C).	32
Figura 5.12: Equipamento utilizado para o tratamento com plasma dos elérodos de CA. As amostras podem ser inseridas pela remoção da janela localizada no lado esquerdo.	33
Figura 5.13: Representação conceptual das crateras criadas num elétrodo de CA modificado por laser, através de uma vista de cima (esquerda) e de lado (direita) do elétrodo. As crateras encontram-se adequadamente espaçadas entre si e com profundidades que se esperam variáveis, devido às diferenças de topografia na superfície e no interior do elétrodo. Nestas imagens, as zonas a preto representam CA, enquanto as zonas a cinzento-claro representam o substrato metálico do elétrodo. As crateras (e o canal ao longo do material ativo) são representados a cinzento-escuro.	34
Figura 5.14: Equipamento utilizado para o tratamento com laser dos elérodos de CA. As amostras são posicionadas no suporte e, através de um computador ligado ao aparelho, são feitas as modificações ao elétrodo.	35
Figura 5.15: Suporte onde a amostra de CA (centrada na placa de vidro, em cima do suporte) é posicionada durante o tratamento com laser.	35
Figura 6.1: Fotomicrografia SEM de um elétrodo de CA-S1, não modificado.	36
Figura 6.2: Fotomicrografia SEM de um elétrodo de CA-S2, não modificado.	37

Figura 6.3: Fotomicrografia SEM de um elétrodo de CA-S1 modificado por laser, com uma potência de 7 W.	38
Figura 6.4: Fotomicrografia SEM de um elétrodo de CA-S1 modificado por laser, com uma potência de 9 W.	38
Figura 6.5: Fotomicrografia SEM de um elétrodo de CA-S1 modificado por laser, com uma potência de 11 W.	39
Figura 6.6: Média dos ângulos de contacto da esquerda e da direita das gotas, registados com diferentes soluções de Na ₂ SO ₄ , em eléttodos de CA-S1. Na figura, podem-se visualizar cruces, linhas, caixas e barras de intervalo, que representam respetivamente a média, mediana, primeiro/ terceiro quartil e os extremos das medições. Os quartis correspondem a valores que dividem as medições em quatro partes iguais, pelo que cada quartil corresponde a 25% das medições.	40
Figura 6.7: Média dos ângulos de contacto da esquerda e da direita das gotas registados em eléttodos de CA (S1, S2 e S3) com Na ₂ SO ₄ 1.00M. Os valores médios obtidos foram respetivamente 123.5 °, 114.2° e 124.5°.	41
Figura 6.8: Gota depositada num eléttodo de CA-S3, 2 dias após o tratamento com plasma, numa atmosfera de oxigénio. Esta gota, que teve um ângulo medido de cerca 5°, foi uma das poucas onde foi possível obter a sua visualização.	42
Figura 6.9: Média dos ângulos de contacto da esquerda e da direita das gotas registados em eléttodos de CA (S1P, S2P e S3P), após o tratamento com plasma, numa atmosfera de oxigénio. Os valores médios obtidos foram, respetivamente, 59.1°, 49.1° e 43.8°.	43
Figura 6.10: Média dos ângulos de contacto da esquerda e da direita, para diferentes períodos após a primeira medição (Dia 0), para eléttodos de CA do tipo S1. Os valores médios obtidos foram 123.5°. 119.6°, 121.0° e 115.0°, respetivamente.	44
Figura 6.11: Média dos ângulos de contacto da esquerda e da direita, para diferentes períodos após a primeira medição (Dia 0), para eléttodos de CA do tipo S2. Os valores médios obtidos foram 114.2°, 115.3°, 115.6° e 115.2°, respetivamente.	44
Figura 6.12: Média dos ângulos de contacto da esquerda e da direita, para diferentes períodos após a primeira medição (Dia 0), para eléttodos de CA do tipo S3. Os valores médios obtidos foram 124.5°, 112.1°, 115.2° e 110.2°, respetivamente.	45
Figura 6.13: Média dos ângulos de contacto da esquerda e da direita, para diferentes períodos após a primeira medição (Dia 0), para eléttodos de CA do tipo S1, sujeitos a um tratamento com plasma. Os valores médios obtidos foram 59.1°, 47.7°, 61.9°, 40.0° e 40.6°, respetivamente.	45
Figura 6.14: Média dos ângulos de contacto da esquerda e da direita, para diferentes períodos após a primeira medição (Dia 0), para eléttodos de CA do tipo S2, sujeitos a um tratamento com plasma. Os valores médios obtidos foram 49.1°, 32.2°, 32.5°, 32.3° e 32.0°, respetivamente.	46
Figura 6.15: Média dos ângulos de contacto da esquerda e da direita, para diferentes períodos após a primeira medição (Dia 0), para eléttodos de CA do tipo S3, sujeitos a um tratamento com plasma. Os valores médios obtidos foram 43.8°, 28.2°, 32.1°, 28.8° e 31.2°, respetivamente.	46
Figura 6.16: Média dos ângulos da esquerda e da direita das gotas depositadas em eléttodos do tipo S1, que foram sujeitos a um tratamento com laser para três diferentes valores de potência. Os valores médios obtidos foram, respetivamente, 123.5°. 119.5°, 117.3° e 115.9°.	47
Figura 6.17: Média dos ângulos de contacto da esquerda e da direita das gotas depositadas em eléttodos do tipo S2, que foram sujeitos a um tratamento com laser para três diferentes valores de potência. Para os valores de 9 e 11 W, foram utilizados, respetivamente, volumes de gota de 0.5/1 e 2 µL. Os valores médios obtidos foram, respetivamente, 114.2°. 126.2°, 131.3° e 136.8°.	48
Figura 6.18: Voltamograma do eléttodo de CA utilizado no PBD, a $v = 30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, em Na ₂ SO ₄ 1.00 M, numa janela de potencial de 0.9V. Os valores de densidade de corrente, representados neste gráfico, correspondem à área geométrica do eléttodo (11 mm de diâmetro), em vez da área real (que	

corresponderia à área específica do eletrodo – que também inclui a superfície dos poros em contacto com o eletrólito).	49
Figura 6.19: Representação da deflexão (verde) e densidade de corrente (vermelho) em função do potencial para ensaios potenciodinâmicos a velocidades de varrimento: 15, 30, 50, 80, 100, e 150 mV · s ⁻¹	51
Figura 6.20: Representação da deflexão (verde) e densidade de corrente (vermelho) em função do tempo para os ensaios potenciodinâmicos: 15, 30, 50, 80, 100, e 150 mV · s ⁻¹	52
Figura 6.21: Densidade de corrente e deflexão normalizada do 1º ciclo em função do tempo, para a velocidade de varrimento de 15 mV · s ⁻¹	54
Figura 6.22: Densidade de corrente e deflexão normalizada do 2º ciclo em função do tempo, para a velocidade de varrimento de 15 mV · s ⁻¹	54
Figura 6.23: Índice de refração da solução de Na ₂ SO ₄ , para diferentes concentrações.....	55
Figura 6.24: Representação da função transferência utilizada para traduzir a difusão linear semi-infinita do par iónico resultante da dissociação do Na ₂ SO ₄	56
Figura 6.25: Representação das funções transferência que foram utilizadas para traduzir a difusão iónica independente (linear e semi-infinita) do catião Na ⁺ e do anião SO ₄ ²⁻	56
Figura 6.26: Defletograma original (vermelho) e corrente convoluída (verde) do 1º ciclo, considerando difusão do par iónico.	57
Figura 6.27: Defletograma original (vermelho) e corrente convoluída (verde) do 2º ciclo, considerando difusão do par iónico.	58
Figura 6.28: Defletograma original (vermelho) e corrente convoluída (verde) do 1º ciclo, considerando difusão independente dos iões.	58
Figura 6.29: Defletograma original (vermelho) e corrente convoluída (verde) do 2º ciclo, considerando difusão independente dos iões.	59

Siglas e Acrónimos

BSE	Elétrões Retrodifundidos (<i>Backscattered Electrons</i>)
CA	Carbono Ativado
CV	Voltametria Cíclica (<i>Cyclic Voltammetry</i>)
EDL	Dupla Camada Elétrica (<i>Electrical Double Layer</i>)
EWCC	<i>Electric wire-in-cylinder capacitor</i>
EDCC	<i>Electric double-cylinder capacitor</i>
GAC	Goniometria de Ângulos de Contacto
IHP	Plano Interno de Helmholtz (<i>Inner Helmholtz Plane</i>)
LD	<i>Laser Drilling</i>
OHP	Plano Externo de Helmholtz (<i>Outer Helmholtz Plane</i>)
PANI	Polianilina
PBD	Deflexão de Raio Laser (<i>Probe Beam Deflection</i>)
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno) (<i>Polyvinylidene Fluoride</i>)
SC	Supercondensador
SCs	Supercondensadores
SE	Elétrões Secundários (<i>Secondary Electrons</i>)
SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
UV	Ultravioleta

Simbologia e Notações

A	Área da superfície (cm^2)
A_f	Fator de amplificação
b	Raio do poro (cm)
C	Capacitância (F)
c	Concentração ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)
c^o	Concentração da espécie O na solução ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$);
c_o	Tamanho do ião (cm)
D	Coefficiente de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
d	Distância do ião ao eléctrodo (cm)
E	Potencial Elétrico (V)

e	Espessura (cm)
ϵ_p	Constante dielétrica do eletrólito.
ϵ_o	Permissividade do vácuo ($8,8541878176 \times 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$)
F	Constante de Faraday ($96485.332 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)
F_i	Função de Transferência
I	Corrente (A)
j	Densidade de corrente ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
k_i	Coefficiente de participação da espécie i no fluxo iónico
L	Comprimento (cm)
n	Índice de refração
Q	Carga (C)
R	Constante dos gases perfeitos ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
R^2	Coefficiente de Determinação
r	Razão entre a área específica da superfície e a área geométrica
T	Temperatura (K)
t	Tempo (s)
V	Potencial (V)
v	Velocidade de varrimento de potencial ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$)
x	Distância entre o feixe laser e a superfície do eléctrodo (cm)
$x(\tau)$	Função sobre a qual se vai realizar o processo de convolução temporal
$y(t)$	Função convoluída
z	Número de eletrões envolvidos numa reação
γ	Tensão interfacial ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)
ΔV	Diferença de Potencial (V)
$\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_i$	Varição do índice de refração da espécie i , com a concentração do eletrólito ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3$)
$\left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)$	Varição da concentração da espécie i entre o feixe e a superfície do eléctrodo ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$)
θ	Deflexão do feixe laser (rad)
	Ângulo de contacto ($^\circ$)

1. Introdução

1.1. Enquadramento

O aumento da população, a expansão dos mercados globais e a cada vez maior utilização de equipamentos elétricos são responsáveis pelo aumento significativo da quantidade de energia usada ao longo dos anos. No entanto, avanços na área da eficiência energética e a aplicação de políticas, relacionadas com a sustentabilidade, têm ajudado a contrariar este aumento nos países desenvolvidos, o que permitiu estabilizar o seu consumo elétrico ^[1].

No entanto, o consumo de energia tem aumentado nos países em desenvolvimento, onde provavelmente os efeitos e quantidade de dispositivos de maior eficiência são menos significativos, pelo que continua a haver um acréscimo das necessidades energéticas. Na Figura 1.1, pode-se verificar a variação do consumo de energia, em diferentes regiões do mundo, para o período entre 2008 e 2018.

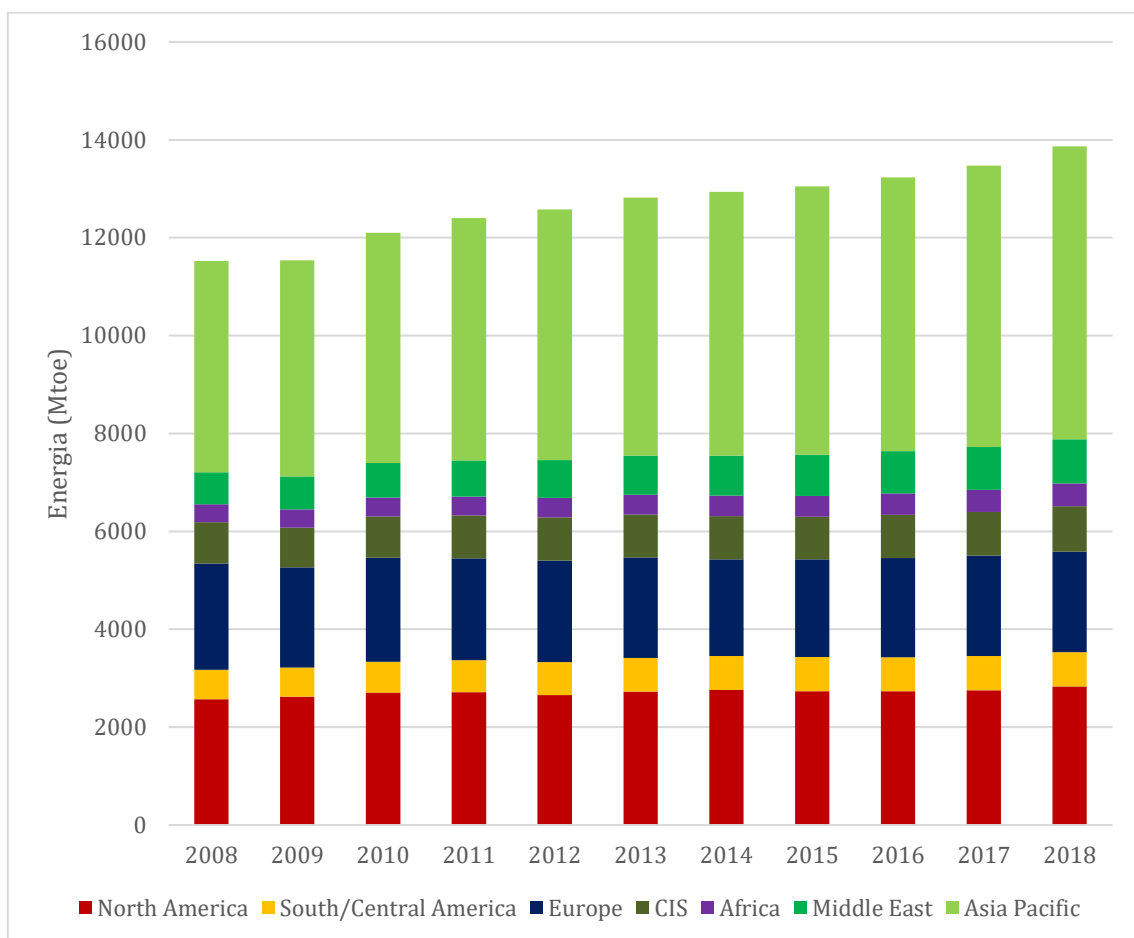


Figura 1.1: Consumo de energia para diferentes regiões do mundo, para o período entre 2008 e 2018. Baseado em dados obtidos da referência ^[2].

Contudo, as fontes utilizadas, para responder a esta necessidade de energia, são aquelas que apresentam um menor custo económico visível. Estas fontes, geralmente muito poluentes, aparentam ter um menor custo económico que as renováveis, pois não são contabilizados os impactos ambientais e sociais que acompanham a sua utilização a longo prazo. Para além disso, nos países em desenvolvimento, as pessoas costumam ter outras preocupações, que consideram mais importantes do que o estado do ambiente e as consequências que as gerações futuras irão enfrentar.

Adicionalmente, as energias renováveis são acompanhadas pela necessidade de armazenamento, algo que implica custos adicionais e prejudica a sua utilização. No entanto, o uso de energia renovável é, definitivamente, mais económico do que os combustíveis fósseis e têm, recentemente, surgido como preferência, como se pode verificar através da Figura 1.2.

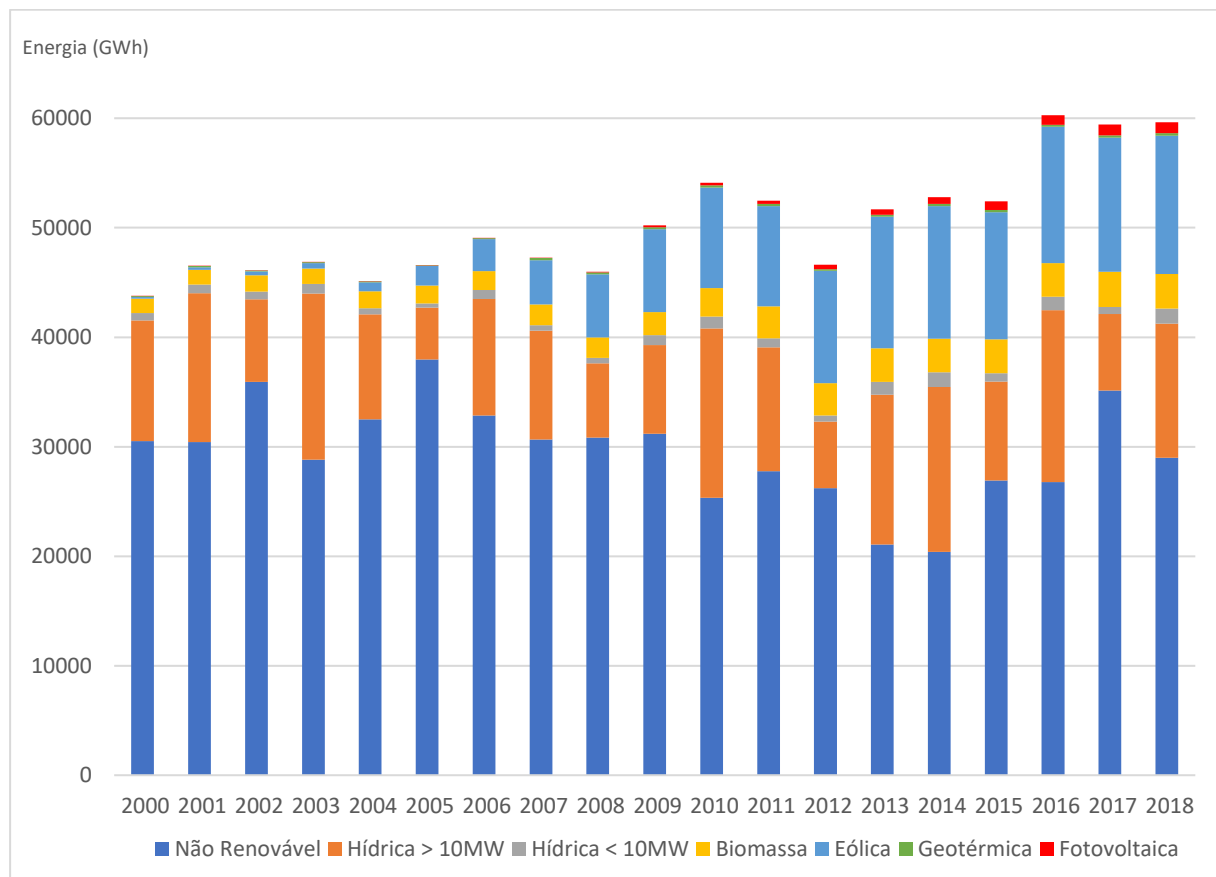


Figura 1.2: Gráfico da produção elétrica em Portugal, de diferentes fontes de energia, para os anos de 2000 – 2018. Figura baseada em dados obtidos da referência ^[3].

Atualmente, ainda existe uma grande diferença entre a energia produzida por cada uma das fontes, pelo que é necessário um maior investimento e desenvolvimento na produção e armazenamento de energia renovável, de modo a ser possível eliminar o uso excessivo de combustíveis fósseis no setor da energia.

A Figura 1.3, corresponde a um diagrama de Ragone onde são representados vários dos possíveis dispositivos de armazenamento de energia. Estes encontram-se localizados em diferentes pontos do gráfico, de acordo com a sua densidade de energia e correspondente densidade de potência. No entanto, apesar da importância destas duas características que são representadas, convém mencionar que existem outras que podem limitar a viabilidade de alguns destes dispositivos e levar à preferência de um pelo outro.

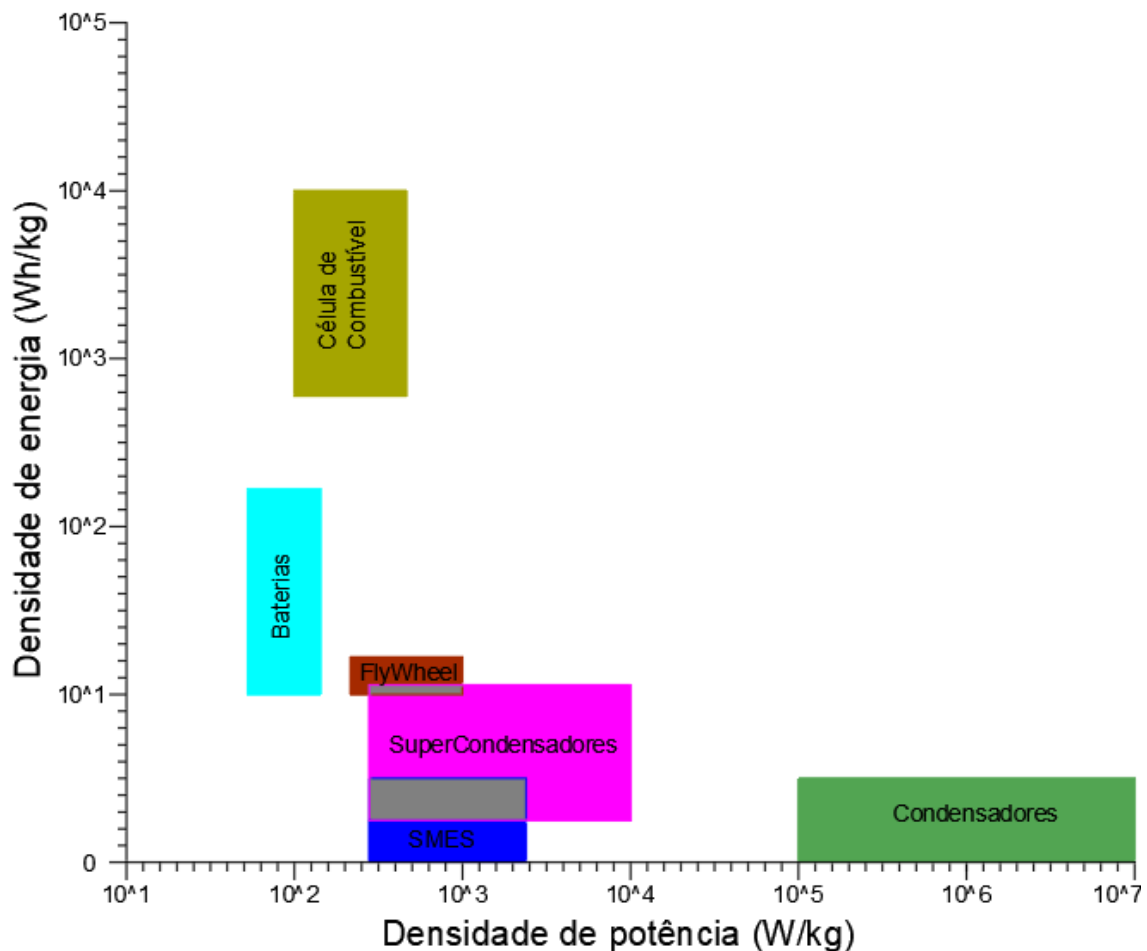


Figura 1.3: Diagrama de Ragone, onde são comparados diferentes sistemas de armazenamento, em função da densidade energética para uma certa densidade de potência. Figura baseada em dados obtidos das referências [4/5].

Os supercondensadores (SCs), os dispositivos de armazenamento em foco neste trabalho, surgem nesta situação energética como uma das possíveis soluções, para responder à necessidade de armazenamento. Eles são caracterizados pela sua elevada densidade de potência (quando comparado a outros sistemas de armazenamento, para além dos condensadores), garantindo uma resposta rápida à rede elétrica, para lidar com eventuais diferenças entre o consumo e a produção de energia. Eles também armazenam uma quantidade razoável de energia, garantindo assim alguma da autonomia necessária para as nossas necessidades. Estas duas características fornecem flexibilidade a eventuais sistemas de armazenamento, podendo ser complementados com outros equipamentos como as baterias e os condensadores, de forma a responder a diferentes situações.

1.2. Motivação

Como foi referido, existe necessidade de aumentar a produção elétrica global que, em simultâneo com a existência de outros problemas como a atual crise climática, a depleção das reservas de combustíveis fósseis e a crescente preocupação com a emissão de diversos poluentes (CO₂, NO_x, SO_x, ...), levou ao investimento e desenvolvimento em fontes de energia renováveis.

No entanto, muitas das atuais fontes de energia renovável são caracterizadas pela falta de periodicidade na sua produção e a falta de garantia da potência que é fornecida. Um dos maiores obstáculos à expansão da produção renovável é a necessidade de armazenamento dessa energia, já que esta deve ser fornecida de acordo com as necessidades e assim contribuir para o funcionamento estável da rede elétrica.

Este trabalho foca-se no estudo das propriedades intrínsecas de um dos elementos que compõe um supercondensador (SC), nomeadamente o eléctrodo que, neste caso, será constituído por carbono ativado (CA). Estes eléctrodos, bastante utilizados comercialmente, são constituídos por partículas micrométricas com porosidade complexa que podem dificultar ou impedir a difusão dos iões do eletrólito para o interior do eléctrodo, diminuindo o desempenho do SC, em parâmetros como o tempo de carga/descarga e a sua capacitância específica ^[6].

Para resolver esta dificuldade pode-se recorrer à utilização de outros materiais, um caminho estudado por muitos investigadores, ou procurar criar, através da aplicação de *laser drilling* (LD), canais de iões no eléctrodo, uma das abordagens também discutidas neste trabalho. Estes canais vão facilitar o fluxo dos iões, possibilitando o seu acesso a poros que se encontravam inacessíveis ^[7]. Adicionalmente, a utilização de LD vai aumentar a área ativa real existente que, juntamente com a criação de canais, vai permitir o acesso e conseqüente fluxo de iões para poros e aumentar a capacitância do SC.

Apesar do LD ser uma técnica bastante utilizada em substratos metálicos, verificou-se que esta, só recentemente foi introduzida no campo de pesquisa dos SCs. O estudo do fluxo iónico, com a técnica denominada de efeito miragem, também é um assunto pouco estudado no contexto dos SCs, sendo a sua aplicação em eléctrodos de CA um dos propósitos desta dissertação.

1.3. Objetivos

O principal objetivo desta dissertação é investigar métodos de análise e melhoria das características eletroquímicas de SCs, nomeadamente para aqueles constituídos por eléctrodos de CA.

Assim o foco principal do trabalho situa-se na análise dos fluxos iónicos junto dos eléctrodos, mais especificamente na utilização de uma técnica designada por deflexão de raio laser, também conhecida como efeito miragem, para determinar os fluxos de massa que ocorrem na camada de difusão e que vão determinar a população iónica na interface eléctrodo/eletrólito.

A alteração das propriedades físico-químicas destes eléctrodos de CA é, também, um dos objetivos desta dissertação, onde se recorrerá às técnicas de LD e plasma, com o intuito de aumentar a molhabilidade e a extensão do fluxo iónico existente na interface eléctrodo/eletrólito.

A hipótese em estudo é que o aumento da extensão do fluxo iónico vai permitir uma maior capacitância, através do acréscimo do número de iões acumulados na dupla camada, causado pelo aumento de área interfacial e pela alteração morfológica da superfície que vai facilitar a mobilidade iónica.

De forma a complementar o estudo, irá recorrer-se a técnicas como a voltametria cíclica, a microscopia eletrónica de varrimento e a goniometria de ângulos de contacto, para estudar, respetivamente, a capacitância, a topografia e a molhabilidade dos eléctrodos.

2. Conceitos Teóricos

2.1. Supercondensadores

Os supercondensadores (SCs), tal como os condensadores convencionais, são dispositivos que armazenam energia recorrendo ao efeito de polarizabilidade elétrica da interface. Quando comparados com condensadores convencionais, os SCs apresentam maiores valores de capacitância e energia, enquanto operam a menores limites de voltagem. Quando comparados às baterias, eles mostram maiores valores de potência e um ciclo de vida superior.

A capacitância consiste numa medida da capacidade de um dispositivo armazenar carga. Para os SCs, a capacitância (C) surge como a carga (Q) existente sobre uma certa diferença de potencial (ΔV), presente na interface eletrodo/eletrólito e que pode ser representada pela seguinte equação:

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad \text{Equação 2.1}$$

Os SCs são constituídos por dois eletrodos separados por uma membrana permeável ou semipermeável (designada por separador) e por um eletrólito. Os iões do eletrólito vão ser responsáveis pela capacitância que é gerada por este dispositivo eletroquímico, através da formação de duas camadas de polaridade oposta e próxima dos eletrodos. Na Figura 2.1, pode-se visualizar a diferença entre um condensador convencional e um supercondensador (SC).

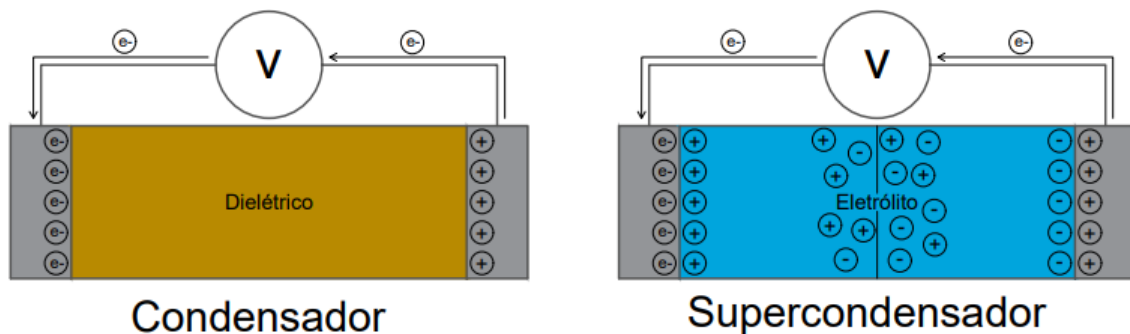


Figura 2.1: Diferença entre um condensador convencional e um SC, constituído por dois eletrodos (a cinzento) e um circuito externo (onde ocorre passagem de corrente). No SC, pode-se observar o eletrólito (representado pela cor azul) e a membrana (representada por uma linha que separa o eletrólito). No condensador convencional, em vez de um eletrólito, existe um isolador dielétrico. Figura baseada na referência ^[8].

A capacitância total, que é obtida de um SC, depende de cada um dos eletrodos (que formam um pequeno circuito em série entre si) e pode ser calculada pela equação 2.2:

$$C_t = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2} \quad \text{Equação 2.2}$$

Os SCs podem armazenar energia através do carregamento da Dupla Camada Elétrica (*Electrical Double Layer*, EDL), da transferência de carga usando reações redox reversíveis, ou um conjunto de ambos. Dependendo do método utilizado, eles podem ser divididos em três diferentes tipos: Condensadores de Dupla camada; Pseudo Condensadores; e Condensadores Híbridos ^[8]. Neste trabalho, o foco principal será sobre SCs operados pelo princípio da EDL, apesar de ser possível que alguma da capacitância gerada seja proveniente de reações redox reversíveis (pseudo capacitância).

2.2. Dupla Camada Elétrica

Em geral, o fenômeno denominado de EDL acontece quando uma superfície entra em contacto com um fluido, causando a redistribuição das partículas da solução e a sua acumulação (ou depleção) na zona da interface^[8]. No caso deste trabalho, esta corresponde à interface que é criada entre o eletrodo de carbono e o eletrólito que vai ser utilizado.

A interface da EDL é formada através da introdução de carga na fase eletronicamente condutora do SC. Esta introdução de carga faz com que o SC fique polarizado, causando a redistribuição das partículas do eletrólito. Devido a este processo, a eletroneutralidade local do eletrólito na interface vai desaparecer, ocorrendo separação de carga na interface da EDL. Como resultado destes processos, forma-se uma diferença potencial na interface^[9]. Estes conceitos são descritos através dos modelos de Helmholtz, Gouy-Chapman e Stern, que se encontram esquematicamente representados na Figura 2.2.

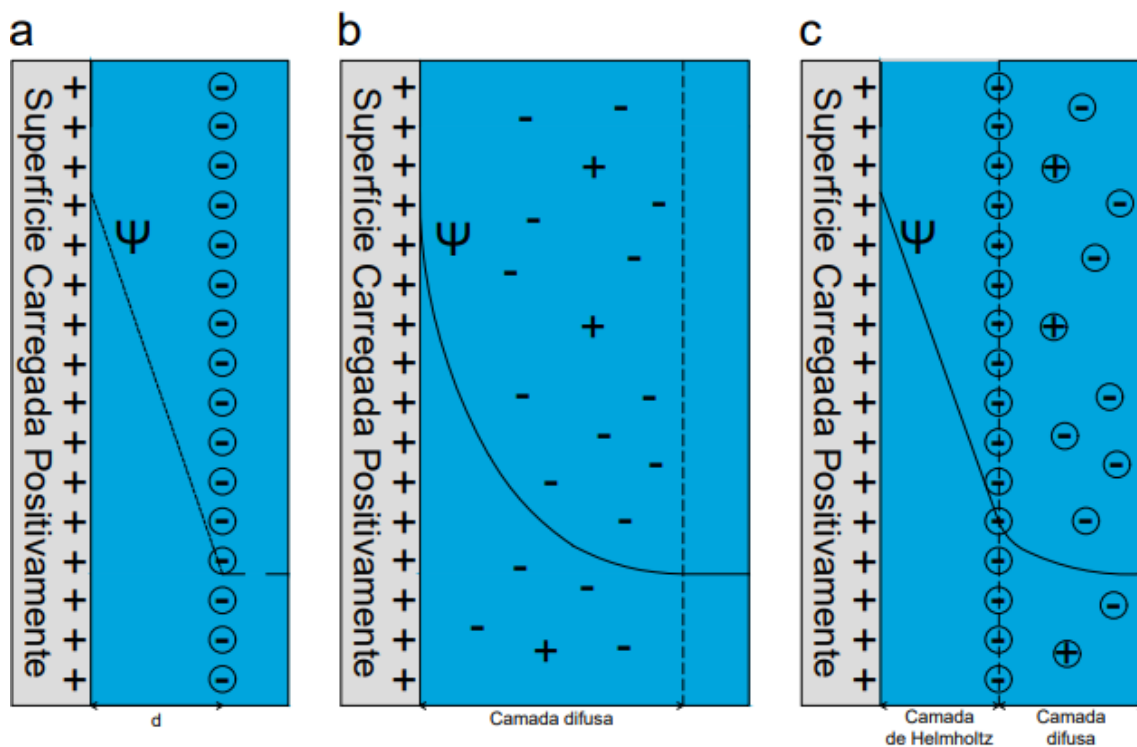


Figura 2.2: Estrutura da dupla camada elétrica de acordo com os modelos de Helmholtz (a), Gouy-Chapman (b) e Stern (c). O desenvolvimento destes modelos permitiu melhor compreender e avançar a teoria da EDL. Figura baseada na referência^[10].

O modelo do Helmholtz considera que na interface ocorre uma formação ordenada de cargas na solução, com polaridade contrária à superfície. O modelo de Gouy-Chapman baseia-se na existência de uma camada difusa de carga que varia de acordo com a distância e com o potencial. O modelo de Stern combina os modelos anteriores, que foram desenvolvidos independentemente e considera que a interface é formada por uma camada de íons ordenados perto do eletrodo, seguida de uma camada difusa^[10].

Para além destes modelos, é importante mencionar as contribuições de Grahame, que dividiu a camada de Helmholtz numa região interna (IHP – Inner Helmholtz Plane) e externa (OHP - Outer Helmholtz Plane). Assim, este modelo admite a possibilidade de um íon perder, parcialmente, a sua camada de solvatação e se aproxime mais da superfície do eletrodo (IHP), o que traduz o fenómeno conhecido como adsorção específica^[10].

Para o tipo de eléctrodo de carbono em estudo neste trabalho, a capacitância depende de várias condições (tais como a sua molhabilidade e porosidade) e pode ser definida pela seguinte equação [8]:

$$C = A \frac{\epsilon_r \epsilon_o}{e} \quad \text{Equação 2.3}$$

Onde:

A - é a área real da superfície que se encontra em contacto com os iões do eletrólito (cm^2);

ϵ_r - é a constante dielétrica do eletrólito;

ϵ_o - é a permissividade do vácuo ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-1}$);

e - é a espessura da EDL (cm).

2.3. Processo de Carga/Descarga

Os SCs, tais como as baterias, estão sujeitos a um processo de carga/descarga. Como já foi referido anteriormente, quando o SC se encontra carregado, os iões da solução formam duas camadas paralelas à superfície do eléctrodo. À medida que ocorre a descarga do SC, estes iões começam a afastar-se do eléctrodo e voltam a estar livres na solução. Quando se carregar o SC, os iões deslocam-se no sentido oposto, passando do estado livre na solução para o estado polarizado. Este processo encontra-se representado na Figura 2.3.

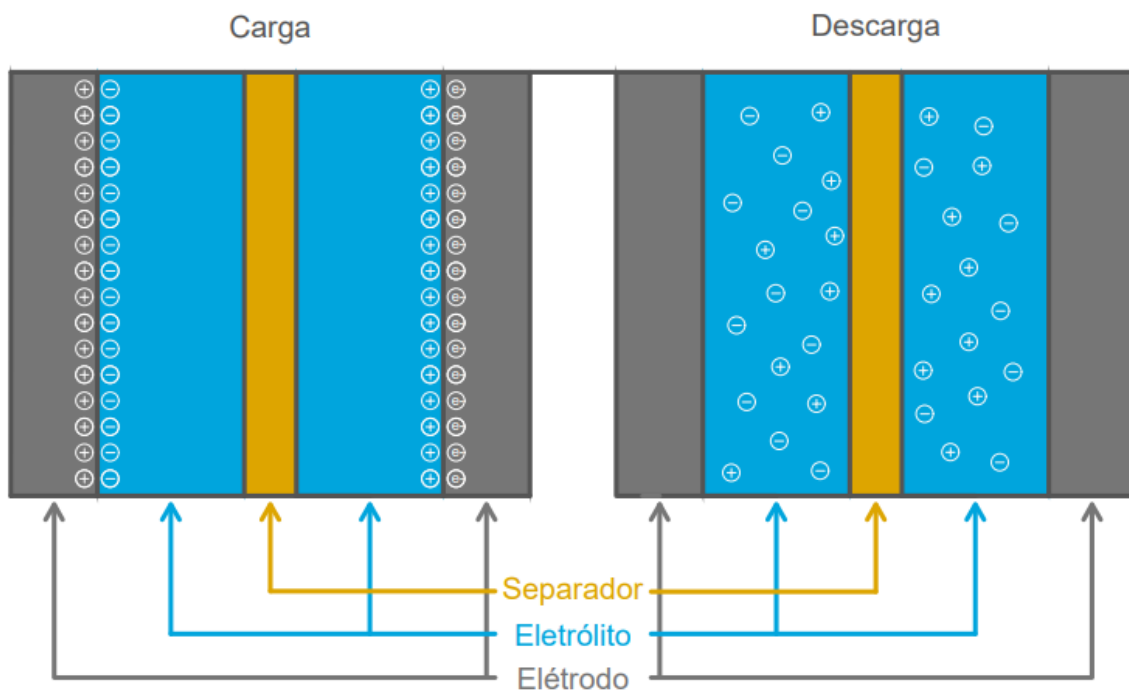


Figura 2.3: Representação do movimento dos iões durante o processo de carga e descarga num SC. Figura baseada na referência [11].

2.4. Tipos de eléctrodos e eletrólitos para Supercondensadores

Num SC, o processo de fabrico dos eléctrodos e a escolha do eletrólito, são parâmetros de elevada importância, para garantir um bom funcionamento deste sistema de armazenamento de energia. Dependendo do material escolhido e do eletrólito utilizado, é possível obter SCs mais adequados para o seu propósito específico, devido às suas diferentes características.

O elétrodo consiste no componente do SC, responsável por estabelecer contacto com uma parte não metálica de um circuito elétrico. Para um material ser considerado um bom elétrodo, este deve apresentar várias características como elevada condutividade elétrica, resistência à corrosão e uma elevada área superficial por unidade de massa e volume. Preferencialmente, o elétrodo deve possuir um baixo custo e baixo impacto ambiental e, dependendo dos parâmetros de operação do SC, poderá ser necessário a existência de outras qualidades vantajosas como boa estabilidade química a altas temperaturas ^[5]. Quanto aos materiais de elétrodos aplicados a SCs, estes dividem-se em três tipos: de carbono; de polímeros condutores; e de óxidos metálicos ^[12].

Os elétrodos constituídos por polímeros condutores apresentam elevados valores de condutividade, quando comparados a outros tipos de materiais. O processo de carga e descarga é realizado através da ocorrência de reações redox, fazendo parte da classe de Pseudo condensadores. Durante o processo de carga, ocorre transferência de iões do eletrólito para o filme polimérico, enquanto que, durante o seu processo de descarga, ocorre libertação de iões para a solução. Ao contrário dos elétrodos de carbono, os polímeros condutores carregam em todo o volume do polímero e não apenas na superfície que se encontra em contacto com o eletrólito. Apesar de existirem vários tipos de polímeros utilizados como *binders*, a sua aplicação como material de elétrodo em SCs é dominada pela PANI (Polianalina), dado o seu bom desempenho redox em meio aquoso ^[5].

Elétrodos à base de óxidos metálicos, tal como no caso dos polímeros condutores, baseiam-se na pseudo capacitância. Devido a características como elevada capacitância e alta condutividade, eles destacam-se como uma boa alternativa para o fabrico de SCs, com elevados valores de potência e energia específica. Dos vários tipos de óxidos metálicos, o RuO₂ e o MnO₂ são os mais destacados, na literatura, pelos elevados valores de capacitância específica que apresentam ^[5].

Os elétrodos à base de carbono são os mais utilizados em aplicações para SCs, devido ao seu baixo custo e à sua facilidade de obtenção ^[13/5]. Eles podem ser fabricados de diferentes formas e as suas propriedades podem variar de acordo com o tipo de carbono utilizado. O mecanismo de carga e descarga deste elétrodo também depende do tipo específico de carbono, podendo haver carga gerada pela EDL ou pela pseudo capacitância. Os principais tipos de carbono utilizados para SCs são o grafeno, os nanotubos e o carbono ativado (CA) ^[13].

O grafeno é uma estrutura poliaromática de duas dimensões e corresponde a uma monocamada de grafite. Este material é constituído por átomos de carbono, onde os quatro últimos eletrões vão ocupar orbitais híbridas sp², dando origem à sua estrutura hexagonal, semelhante a um favo de mel. Este material apresenta muitas características vantajosas, para além das que foram mencionadas previamente, tais como elevada flexibilidade e elevada estabilidade mecânica. A sua maior desvantagem é o facto de formar irreversivelmente aglomerados, dando origem a grafite, o que leva a perdas de capacitância e eficiência faradaica do SC ^[13].

Nanotubos de carbono são alótropos de carbono com uma nanoestrutura cilíndrica constituídas por camadas de grafeno. Eles podem ser separados em diferentes nanoestruturas: *single walled* ou *multi walled*. Este material possui muitas das características vantajosas do grafeno. No entanto, testes realizados e apresentados na literatura mostraram baixos valores de capacitância, devido à sua hidrofobicidade, o que dificulta a penetração e difusão dos iões ^[13].

O CA é um dos materiais mais utilizados no fabrico de elétrodos para SCs, podendo ser obtido a partir de diferentes fontes ricas em carbono. A sua elevada área superficial, em conjunto com o seu baixo custo, faz com que este seja um material muito atrativo para a utilização e investigação em SCs. No entanto, este também é acompanhado por vários desafios durante o processo de fabrico e utilização, que

limitam a sua viabilidade como material de elétrodo em SCs ^[13]. Estas limitações são referidas no próximo capítulo desta dissertação.

Existe também uma grande variedade de eletrólitos possíveis de serem utilizados. Estes eletrólitos apresentam diferentes características relevantes, tais como a janela de potencial de estabilidade eletroquímica, o tamanho dos íões, o custo, etc ^[14]. Todas estas características, em conjunto com o material do elétrodo escolhido, vão determinar os eletrólitos que podem ser utilizados.

Na Figura 2.4, encontram-se representados diferentes tipos de eletrólitos possíveis de serem aplicados em SCs.

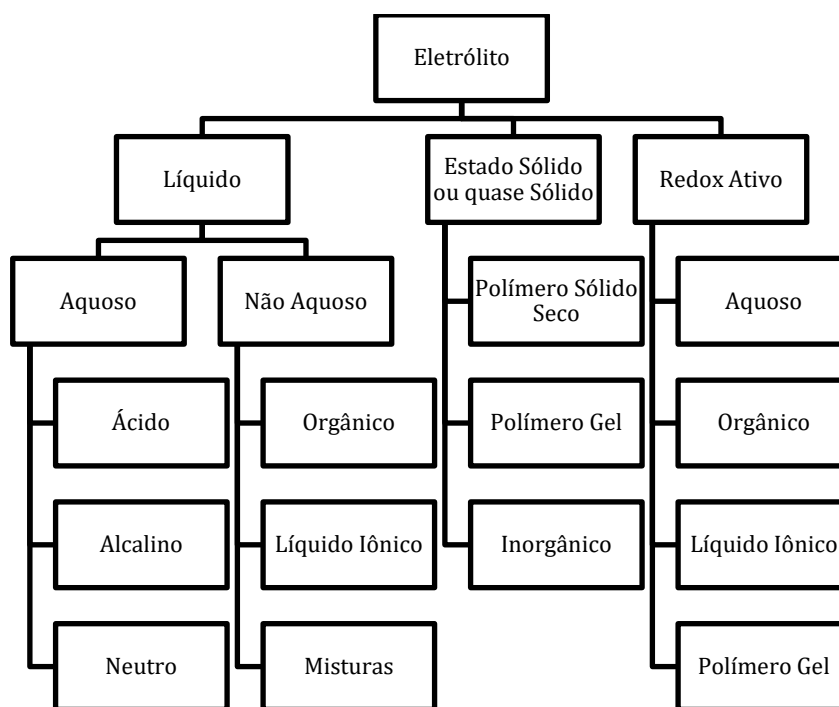


Figura 2.4: Classificação de diferentes tipos de eletrólitos utilizados para aplicações relacionadas com SCs. Figura adaptada da referência ^[14].

2.5. Desafios no desempenho de elétrodos de Carbono Ativado

Uma das preocupações existentes com a utilização de elétrodos de CA é a existência de partículas micrométricas com porosidade complexa, que vão dificultar a difusão dos íões no seu interior. Assim, a elevada área superficial do CA pode tornar-se problemática, quando esta resulta de microporos dificilmente acessíveis por parte dos íões ^[7].

Existem, portanto, dois tipos de poros nos elétrodos de carbono: os microporos (<1 nm) e os mesoporos (2-50 nm). Para haver um armazenamento eletroquímico eficiente, é desejável que haja um balanço entre a quantidade de mesoporos e microporos. Apesar de ambos poderem contribuir para o aumento da capacitância, a existência de mesoporos influencia, positivamente, a potência específica do SC, enquanto os microporos aumentam, significativamente, a capacitância específica numa superfície mesoporosa ^[12]. O valor da capacitância obtido, devido aos poros, pode ser calculado através de dois modelos.

Para os microporos é utilizado o modelo do EWCC (*Electric wire-in-cylinder capacitor*), enquanto que, para os mesoporos usa-se o modelo do EDCC (*Electric double-cylinder capacitor*). Estes modelos encontram-se representados respetivamente nas seguintes equações ^[8]:

$$C = A \frac{\epsilon_r \epsilon_o}{b \ln\left(\frac{b}{c_o}\right)} \quad \text{Equação 2.4}$$

$$C = A \frac{\epsilon_r \epsilon_o}{b \ln\left(\frac{b}{b-d}\right)} \quad \text{Equação 2.5}$$

Onde:

c_o - é o tamanho efetivo do ião do eletrólito (cm);

b - é o raio do poro específico (cm);

d - é a distância entre o ião e o elétrodo de carbono (cm).

No caso dos microporos, e quando o seu diâmetro é inferior ao tamanho dos iões do eletrólito, estes não contribuem para aumentar a capacitância da EDL. No entanto, isto pode não ter especial impacto no contexto desta dissertação, uma vez que os iões do eletrólito apresentam dimensões que são, provavelmente, ordens de grandeza inferior aos poros deste elétrodo.

Com o objetivo de melhorar a migração dos iões no interior dos poros, a técnica de *laser drilling* (LD) poderá ser utilizada para induzir a formação de crateras, de forma controlada, sobre a superfície dos eléttodos^[7]. No entanto, possíveis impactos desta técnica na molhabilidade dos eléttodos, em conjunto com a hidrofobicidade inerente do CA, podem dificultar a permeabilidade e difusão de iões e afetar o funcionamento e eficiência do SC.

Numa tentativa de aumentar a molhabilidade da superfície dos eléttodos, pode aplicar-se uma técnica denominada de tratamento com plasma. Esta consegue aumentar a hidrofiliçidade da superfície, através do alargamento dos poros e a criação de ligações químicas entre o oxigénio e o carbono. No entanto, verificou-se, na literatura, que a sua utilização poderá causar problemas na estabilidade do elétrodo, através da remoção do *binder* que o sustenta ou na criação de rachas e deformações^[15/16].

Apesar destes desafios, os eléttodos de CA são considerados muito atrativos pelos investigadores desta área, pois caso seja possível aproveitar uma maior percentagem da sua área superficial específica, estes poderão aumentar a sua capacitância específica, o que vai levar a uma maior utilização comercial e possível redução do seu custo.

3. Métodos de caracterização

3.1. Deflexão de Raio Laser

A deflexão de raio laser (PBD - *Probe Beam Deflection*) ou efeito miragem é uma técnica *in-situ* utilizada para estudar os fluxos iônicos próximos da interface eletrodo/eletrólito. Nesta técnica, um feixe de luz colimado, alinhado próximo e paralelamente à superfície do eletrodo, sofrerá deflexão de acordo com os gradientes de concentração da região adjacente (camada de difusão) ^[17]. Na Figura 3.1, pode-se verificar o conceito, juntamente com os dois tipos de deflexão que podem ocorrer.

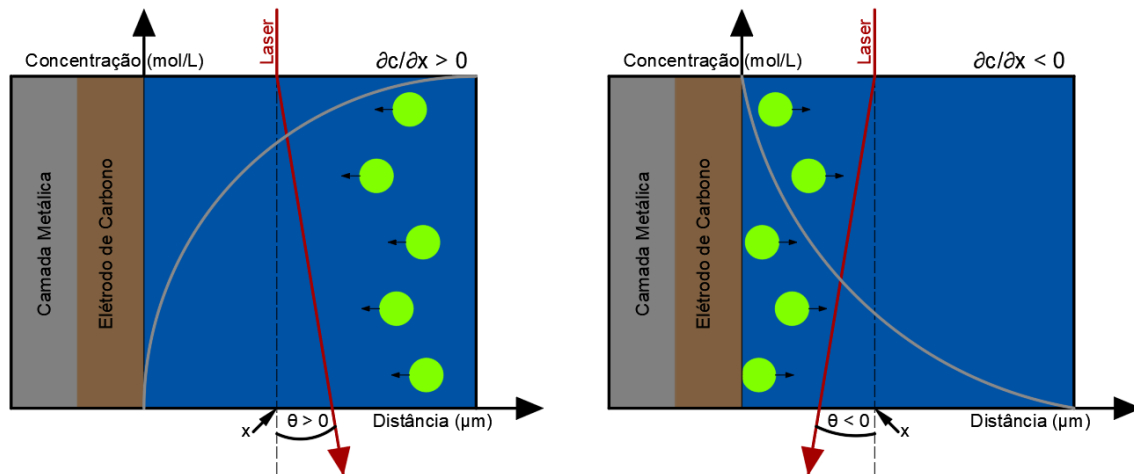


Figura 3.1: Representação da deflexão positiva (esquerda) e negativa (direita) do feixe de luz (assinalado a vermelho como laser) na interface eletrodo/eletrólito, bem como o fluxo iônico que ocorre durante essa deflexão. Figura baseada da referência ^[17].

Durante a passagem do laser pela região adjacente ao eletrodo, este vai atravessar uma região com um índice de refração diferente da solução (fruto da variação da concentração das espécies na vizinhança do eletrodo), e assim sofrerá uma deflexão, em relação ao percurso óptico inicial. Este desvio do feixe pode ser positivo ou negativo, resultando num ângulo de deflexão (θ).

Dependendo da depleção ou acumulação de espécies na camada de difusão, o feixe vai sofrer uma deflexão positiva ou negativa. Quando ocorre deflexão positiva, o gradiente de concentração da solução é positivo (afastamento do feixe em relação ao eletrodo) e o fluxo iônico ocorre no sentido eletrólito-eletrodo. Quando ocorre deflexão negativa, o gradiente de concentração é negativo (aproximação do feixe em relação ao eletrodo) e o fluxo iônico percorre o sentido oposto.

A deflexão do feixe e o ângulo obtido é traduzido pela seguinte equação ^[17]:

$$\theta(x, t) = \frac{L}{n} \cdot \sum_i \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_i \cdot \frac{\partial c_i(x, t)}{\partial x} \quad (\text{Equação 3.1})$$

Onde:

$\theta(x, t)$ - é a deflexão do feixe registrada num certo instante t e à distância x do eletrodo (rad);

L - é o percurso óptico do laser ao longo do eletrodo, que corresponde ao diâmetro dos eletrodos circulares (cm);

n - é o índice de refração do eletrólito;

$\left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_i$ - é a variação do índice de refração da espécie i com a concentração do eletrólito ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3$);

$\left(\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial x}\right)$ - é a variação da concentração da espécie *i* entre o feixe do laser e a superfície do eletrodo (mol · cm⁻²).

Com esta técnica, é possível obter informação do fluxo de massa decorrente de um dado evento químico. Quando estes são complementados com dados eletroquímicos, pode-se realizar a caracterização do fluxo iônico na interface.

No entanto, os dados experimentais obtidos por esta técnica (extensão da deflexão do feixe laser, θ) encontram-se desfasados temporal e posicionalmente, face aos fenómenos eletroquímicos que os originam. Isto acontece porque o sinal ótico é medido a uma certa distância (mínima de 93 μ m) do local onde ocorre a transferência de carga (eletrodo) pelo que, a espécie envolvida na transferência de carga, só mais tarde irá afetar o percurso ótico do feixe laser. O período de tempo que medeia estes eventos depende, claramente, do coeficiente de difusão das espécies envolvidas.

Para resolver este problema, utiliza-se uma ferramenta matemática denominada de convolução temporal, definida pela seguinte equação ^[17]:

$$y(t) = \int_0^t x(\tau) \cdot F_t(t - \tau) d\tau = x(t) \cdot F(t) \quad (\text{Equação 3.2})$$

Onde:

$y(t)$ - é a função final, resultante da convolução temporal;

$x(\tau)$ - é a função sobre a qual vai-se realizar a convolução temporal;

$F_t(t)$ - é a função de transferência, que vai impor as condições de fronteira na interface.

Neste trabalho, vai ser utilizado um eletrodo com dimensões macroscópicas (> 50 μ m), com uma superfície extremamente porosa e irregular, pelo que o fluxo local poderá não ocorrer linear e perpendicularmente à superfície do eletrodo. Devido a isto, a função de transferência que será utilizada, considerando difusão linear semi-infinita, poderá vir a ser afetada por algum erro. Esta encontra-se representada da seguinte maneira ^[17]:

$$F_t(x, t) = \frac{x}{\sqrt{\pi D t^3}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (\text{Equação 3.3})$$

Onde:

$F_t(x, t)$ - é a função de transferência, responsável pela natureza e condições de fronteira;

x - é a distância entre o feixe laser e a superfície do eletrodo (cm);

D - é o coeficiente de difusão da espécie iónica (cm² · s⁻¹);

t - é o instante de tempo (s).

Com esta função de transferência, pode-se relacionar a medição ótica com a medição eletroquímica, de acordo com a distância do feixe laser ao eletrodo, o tempo e o coeficiente de difusão das espécies.

Recorrendo à equação 3.4 e tendo em conta a relação entre o gradiente de concentração e o ângulo da deflexão, juntamente com a corrente medida no eletrodo, obtém-se a seguinte equação ^[17]:

$$\theta(x, t) = \frac{k_i \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)}{nD} \cdot \frac{L}{zF} \cdot F_t(x, t) \cdot j(t) \quad (\text{Equação 3.4})$$

Onde:

k_i - é o coeficiente de participação da espécie no fluxo iônico;

$j(t)$ - é a densidade da corrente no instante t ($A \cdot cm^{-2}$);

z - é o número de elétrons envolvidos na reação;

F - é a constante de Faraday ($96485.332 C \cdot mol^{-1}$).

Para se poder realizar a convolução temporal, é necessário determinar alguns parâmetros, para além daqueles que serão obtidos através do PBD, nomeadamente o coeficiente de difusão do sal, o índice de refração do eletrólito e a variação do índice de refração com a concentração da solução.

O coeficiente de difusão do sal é calculado através dos valores tabelados do catião e do anião do eletrólito para 25°C, recorrendo à utilização da seguinte equação 3.5^[18]:

$$D_{sal} = \frac{(z^+ + z^-) \cdot (D^+ + D^-)}{z^+ \cdot D^+ + z^- \cdot D^-} \quad (\text{Equação 3.5})$$

Onde:

D_{sal} - é o coeficiente de difusão do sal ($cm^2 \cdot s^{-1}$);

z^+ - é a carga do catião;

z^- - é a carga do anião;

D^+ - é o coeficiente de difusão do catião ($cm^2 \cdot s^{-1}$);

D^- - é o coeficiente de difusão do anião ($cm^2 \cdot s^{-1}$).

Utilizando parte da equação 3.4, pode-se calcular o fator de amplificação utilizado para realizar o ajuste da curva de deflexão com a curva convoluída^[17]:

$$A_f = \frac{\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)}{nD} \cdot \frac{L}{zF} \quad (\text{Equação 3.6})$$

Onde:

A_f - é o fator de amplificação.

Quanto à medida do índice de refração e da sua variação com a concentração, esta é feita através da utilização de um refratómetro. Este dispositivo vai determinar o índice de refração para uma certa concentração do eletrólito e, através dele, pode-se obter vários valores de índice de refração para diferentes concentrações do eletrólito usado, o que vai permitir determinar a razão $\partial n/\partial c$ através de uma regressão linear.

3.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM - *Scanning Electron Microscopy*) é uma técnica utilizada para obter informação sobre a morfologia e microestrutura de materiais diversos. Nesta técnica, a fonte de luz utilizada nos microscópios convencionais é substituída por um feixe de elevada energia composto por elétrons, que vai realizar um varrimento da superfície da amostra. Estes elétrons vão interagir com os átomos da superfície, produzindo diferentes sinais que, após convertidos, podem ser utilizados para obter várias informações relativas à amostra^[19].

Quando os elétrons interagem com as espécies da superfície, vão existir dois tipos de interações: as colisões elásticas e as colisões inelásticas. Estes tipos de interações vão resultar em sinais que vão dar informações sobre as propriedades da amostra em diferentes zonas ^[19].

Normalmente, um SEM pode ser constituído por vários tipos de recetores, o que permite uma análise de diferentes zonas da amostra. No entanto, este equipamento costuma ser especializado para o estudo específico de uma certa profundidade. Na Figura 3.2, pode-se visualizar uma representação dos tipos de sinais que podem ser obtidos, bem como a sua profundidade e a zona que vão afetar.

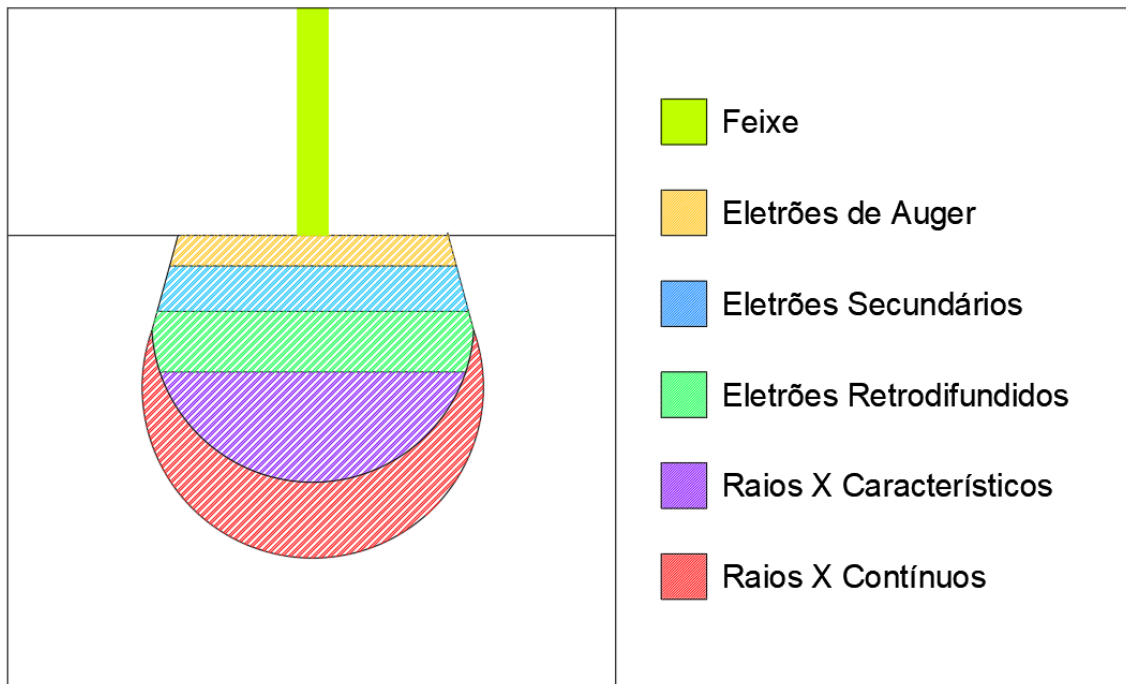


Figura 3.2: Representação dos possíveis tipos de sinais que podem ser captados durante a realização do SEM. Dependendo do sinal, diferentes informações e profundidades podem ser obtidas da amostra ^[19].

Destes sinais, os mais comuns de serem analisados pelo SEM são os elétrons retrodifundidos (BSE) e os elétrons secundários (SE).

Os BSE correspondem a elétrons incidentes que foram dispersos para um ângulo superior a 90 graus. Estes elétrons são captados por um recetor específico, providenciando informação que é sensível à natureza química e topografia dos elétrodos, utilizada para formar uma imagem da amostra ^[19].

Os SE resultam da ionização da superfície da amostra, resultando na emissão de elétrons de valência. Estes elétrons emitidos vão possuir baixos valores de energia (3-5 eV), limitando as zonas da amostra de onde podem escapar (poucos nanómetros de profundidade). Devido a isto, este tipo de elétrons apenas fornece informação topográfica da superfície, sendo normalmente utilizados para providenciar contraste na textura e rugosidade da amostra ^[19].

Para além destas duas interações, também pode ocorrer a emissão de raios x ou elétrons de Auger, após a colisão de um elétron do feixe com um elétron interno da amostra que é ejetado. Esta lacuna eletrónica vai ser ocupada por um elétron exterior com maior energia, regressando o átomo ao seu estado fundamental, através de libertação de energia na forma de fotões X ou elétrons de Auger ^[19].

As medidas de SEM foram realizadas por um operador especializado na técnica, e por isso não foi incluído um procedimento específico como noutras técnicas, tais como o PBD. Relativamente ao equipamento, foi utilizado o modelo *Hitachi S2400*. As imagens foram obtidas com ampliação de 1000x,

e utilizando uma tensão de aceleração de 20 kV. Para amostras com baixa condutividade elétrica, pode ser necessário a utilização de procedimentos complementares, tais como a deposição de um filme condutor sobre a superfície (*coating*) ou a limpeza/secagem da amostra. Para o caso dos eletrodos de CA, não foi necessário a utilização destas técnicas.

3.3. Goniometria de Ângulos de Contacto

A goniometria de ângulos de contacto (GAC) é uma técnica utilizada para determinar a molhabilidade de uma superfície sólida em contacto com o ar e um líquido. A molhabilidade é a capacidade de o líquido manter contacto com a superfície, e resulta de um balanço entre as forças de aderência e coesão. Por sua vez, é caracterizada pelo ângulo de contacto que se forma entre o líquido e a superfície, ou seja, quanto menor o ângulo obtido, maior a molhabilidade do líquido. Dependendo do ângulo, uma superfície pode ser definida como hidrofóbica (a superfície repele a gota) ou hidrofílica (a gota espalha-se). O intervalo de ângulo que define a molhabilidade de uma superfície é variável, pelo que, os que se encontram representados na Figura 3.3, constituem apenas um exemplo específico.

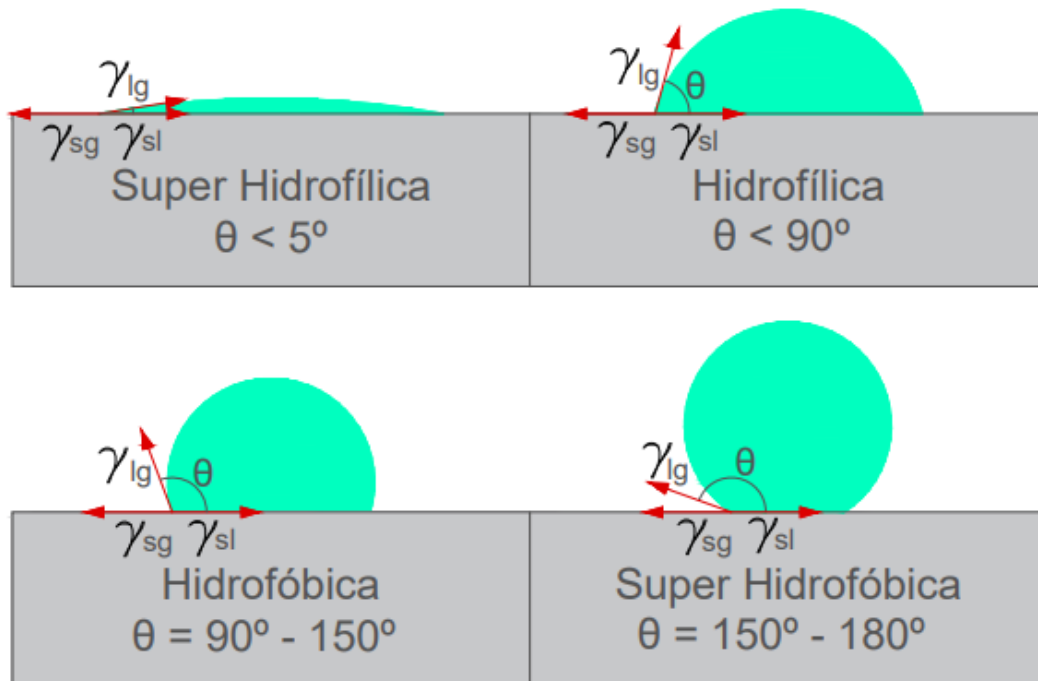


Figura 3.3: Classificação da molhabilidade de uma superfície, consoante o ângulo de contacto (θ) que se forma entre esta e a gota. Nestas gotas, também se encontram representados vetores, que correspondem a energia interfacial entre três fases: sólida, líquida e gasosa. Figura baseada da referência ^[20].

O ângulo de contacto é determinado pelo equilíbrio mecânico das três tensões interfaciais (energia interfacial) em presença, traduzido pela equação de Young ^[21]:

$$\gamma_{lv} \cos(\theta) = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (\text{Equação 3.7})$$

Onde:

θ - é o ângulo de contacto entre a superfície e a tangente da gota (rad);

γ_{lv} - é a tensão interfacial da fase líquida – gasosa ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$);

γ_{sl} - é a tensão interfacial da fase sólida – líquida ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$);

γ_{sg} - é a tensão interfacial da fase sólida – gasosa ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$).

A maioria das superfícies são de natureza não ideal, devido às características químicas e físicas do material que, juntamente com irregularidades criadas durante o processo de fabrico, vão dar origem à medição de ângulos variáveis, situados entre o intervalo do ângulo de contacto de avanço e de recuo ^[21].

Estes dois ângulos correspondem ao valor máximo e mínimo de uma gota, sem ocorrer variação do raio da base, em contacto com a superfície. Eles podem ser medidos através de diferentes métodos, e a sua diferença é definida como histerese do ângulo de contacto ^[21].

Como foi mencionado anteriormente, a rugosidade e a química da superfície são dois parâmetros que afetam significativamente os ângulos de contacto de uma gota. Estes valores podem ser difíceis de medir e quantificar, devido à sua natureza heterogênea. No entanto, existem diferenças entre a rugosidade proveniente de irregularidades e as causadas pela geometria da superfície. Esta última, é constante e os seus efeitos podem ser calculados através da seguinte equação ^[22]:

$$\gamma_{lv} \cos(\theta) = r (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) \quad (\text{Equação 3.8})$$

Onde:

r – corresponde à razão entre a área específica da superfície e a área geométrica.

A equação 3.8 também pode ser usada para determinar os efeitos causados por rugosidades provenientes de irregularidades. Para tal, seria necessário determinar o valor r , através de modelos de adsorção de gases.

3.4. Voltametria Cíclica

A Voltametria Cíclica (CV – *Cyclic Voltammetry*) é uma técnica utilizada para obter informação relativa dos diferentes processos eletroquímicos que ocorrem na superfície do eléctrodo ou na solução eletrolítica, tais como os potenciais a que ocorrem, a influência de eventuais reações químicas e efeitos de adsorção ^[23]. A partir desta técnica obtém-se como produto final um voltamograma, correspondendo este à representação da corrente em função do potencial aplicado (ou potencial de trabalho do eléctrodo), onde vai ser possível visualizar os potenciais fenómenos que ocorrem durante o processo de carga/descarga de um supercondensador (SC).

Para obtenção de um voltamograma, será necessário definir a velocidade de varrimento (v), responsável pela taxa de variação do potencial aplicado ^[24]. Esta velocidade de varrimento, em conjunto com os limites de potencial eléctrico definidos (potencial catódico e anódico), vai determinar também a escala de tempo do ensaio. Ao contrário da técnica de varrimento linear unidirecional, quando o limite de potencial eléctrico catódico é atingido, vai ocorrer uma inversão do sentido de varrimento de potencial, até ser atingido o limite de potencial anódico ^[23].

Para cada potencial aplicado, vai ser medida a corrente que resulta dos processos eletroquímicos que ocorrem no eléctrodo. Os potenciais aplicados são relativos a um eléctrodo de referência e encontram-se compreendidos entre uma janela de potenciais definidos pela região de estabilidade da solução eletrolítica ^[17]. Neste trabalho, vão ser escolhidos potenciais que não atinjam os valores de oxidação ou redução do meio eletrolítico no eléctrodo, visto que se pretende estudar a carga gerada pela EDL do SC (ao contrário da carga gerada por reações de redução/oxidação).

A densidade da corrente obtida (rácio entre corrente e a área superficial do eléctrodo) é dada pela equação de Randles-Sevcik, que demonstra a sua dependência na velocidade de varrimento. Esta equação só é válida para reações faradaicas reversíveis ^[24]. No entanto, o conceito subjacente desta equação pode ser extrapolado para processos capacitivos, mostrando que a densidade da corrente é função do coeficiente de difusão e da velocidade de varrimento.

$$j = 0.4463 \cdot z \cdot F \cdot c^o \cdot \left(\frac{zFvD_o}{RT}\right)^{1/2} \quad (\text{Equação 3.9})$$

Onde:

j - é a densidade de corrente ($A \cdot cm^{-2}$);

c^o - é a concentração da espécie O na solução ($mol \cdot cm^{-3}$);

v - é a velocidade de varrimento ($V \cdot s^{-1}$)

D_o - é o coeficiente de difusão espécie O ($cm^2 \cdot s^{-1}$).

A curva I/V que se encontra representada na Figura 3.4 ilustra um voltamograma cíclico que se pode obter com um sistema capacitivo. O aumento da velocidade de varrimento vai afetar os valores corrente máxima que é atingida, bem como a capacitância do elétrodo. Para velocidades de varrimento mais lentas, o voltamograma cíclico deixa de ser estruturado (ausência de picos definidos de corrente) ^[23].

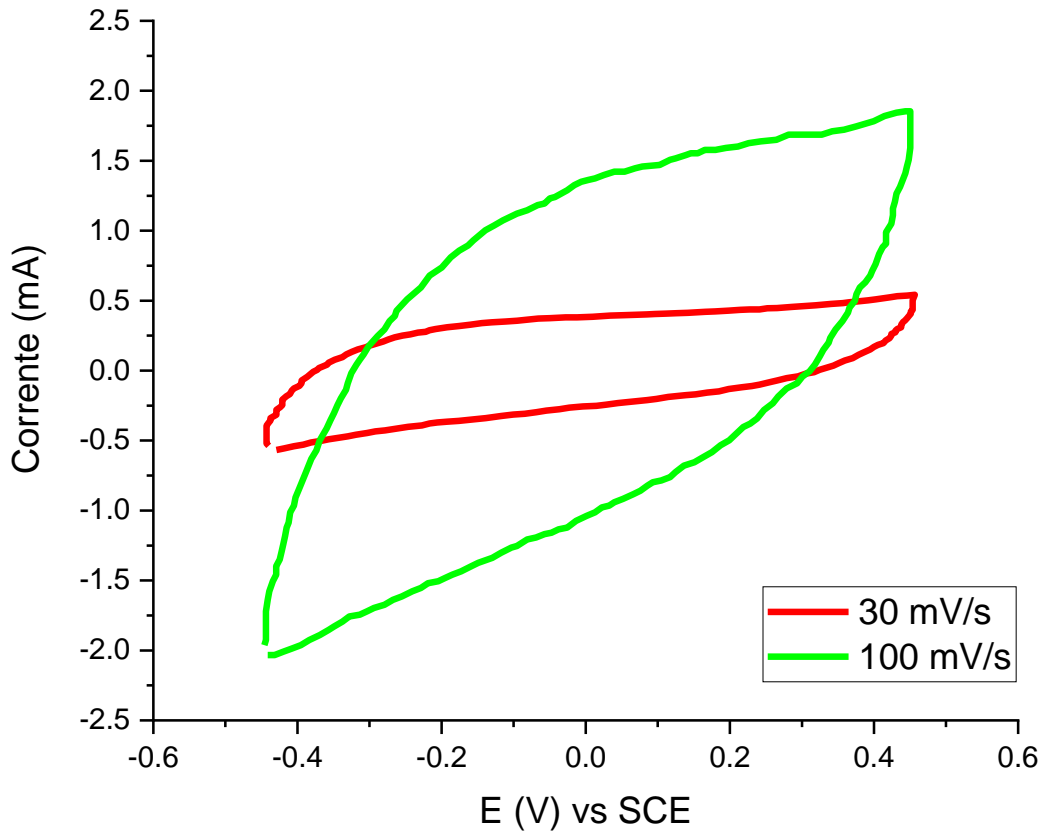


Figura 3.4: Voltametria cíclica realizada para um elétrodo de CA, para duas velocidades de varrimento (30 e 100 $mV \cdot s^{-1}$), um eletrólito de Na_2SO_4 (1.0 M) e uma janela de potencial de 0.9V. Nesta figura, pode-se observar a curva do varrimento anódico (-0.445 \rightarrow 0.455 V) e do varrimento catódico, que representam a variação de corrente para a janela de potencial definida, durante o processo de carga e descarga.

A carga elétrica ($Q = j \times t$), em cada um dos varrimentos de potencial (carga ou descarga do SC), corresponde à área envolvida pela linha de corrente entre dois valores de potenciais definidos (E_1 e E_2 , numa representação j vs t), é dada por:

$$Q = \int_{E_1}^{E_2} j(t) \partial t = \int_{E_1}^{E_2} j(E) v \partial E \quad (\text{Equação 3.10})$$

4. Alteração química e estrutural de eléctrodos

4.1. Tratamento com Plasma

O tratamento com plasma, usando oxigénio como gás, é um método frequentemente utilizado para limpar e modificar a superfície de diferentes tipos de materiais ^[15]. A utilização desta técnica demonstra ser preferencial aos métodos convencionais de limpeza química ou mecânica, tendo em conta os melhores resultados que são obtidos, em conjunto com a sua simplicidade de instalação e baixo custo ^[25].

O plasma é descrito como o quarto estado de matéria, formado através do processo de ionização das partículas de um gás. Este processo de ionização pode ocorrer através de diferentes formas, tais como: colisões de partículas rápidas com átomos; fotoionização causada por radiação eletromagnética; ou pela ocorrência de quebras elétricas em campos elétricos fortes ^[26]. O plasma diferencia-se dos outros estados de matéria, através da sua propriedade de poder conduzir eletricidade.

Neste método de tratamento com plasma, vai ocorrer separação dos eletrões e dos catiões do gás (oxigénio ou argon), através da fotoionização das partículas com radiação ultravioleta (UV). No contexto desta dissertação, este plasma irá interagir com o material ativo do eléctrodo, criando uma região de transição denominada de *plasma sheath* ^[27].

Esta *plasma sheath* está diretamente relacionada com a forma e inclinação da superfície dos eléctrodos, afetando o fluxo de iões que incide sobre eles ^[27]. Devido a isto, durante os ensaios, vai-se procurar evitar as regiões onde o *sputtering* (ejeção das partículas constituintes da superfície, através do bombardeamento com partículas de plasma) é mais intenso (cantos e limites), recorrendo-se a medições próximas do centro do eléctrodo.

Na Figura 4.1, pode-se visualizar um exemplo da aplicação desta técnica a um eléctrodo de carbono. Nela verificamos que o oxigénio é introduzido na atmosfera, sendo transformado em plasma, através de radiação UV. O plasma vai interagir com a superfície do eléctrodo e com qualquer poro que esteja exposto à superfície, causando alguma perda de massa (*burnoff*). Finalmente, ocorre formação de ligações químicas, criando grupos funcionais por reação entre o carbono da superfície e os radicais/iões na atmosfera da câmara do equipamento.

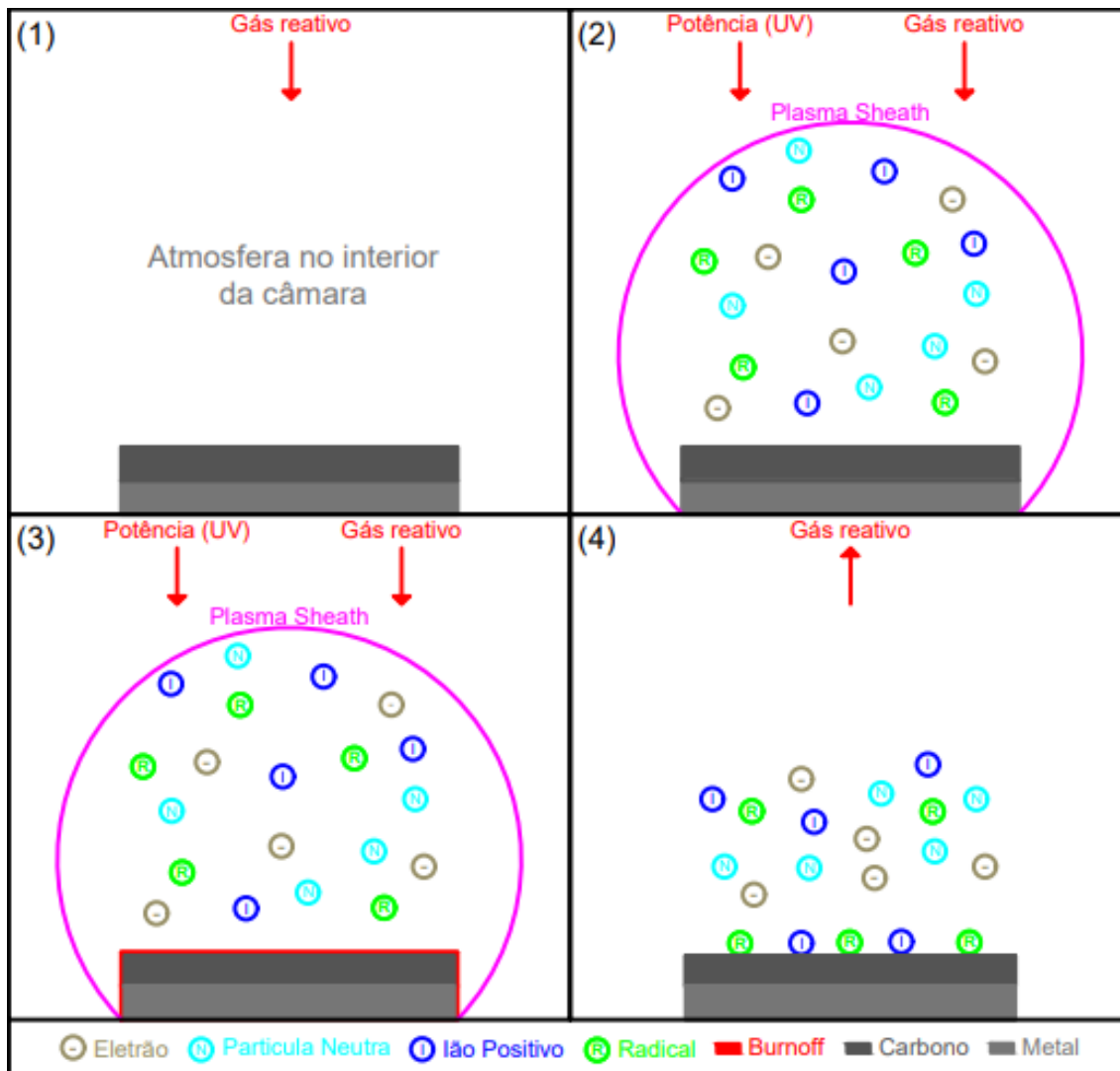


Figura 4.1: Efeito do tratamento com plasma na superfície de um eletrodo. Nesta imagem, encontram-se representadas 4 fases do processo, nomeadamente: a entrada de gás reativo na atmosfera da câmara (1); transformação em plasma do gás (2); Burnoff do eletrodo (3); e criação de funcionalizações no eletrodo (4). Figura baseada em parte na referência [25].

Os efeitos sentidos na superfície dos eletrodos variam de acordo com a utilização de diferentes parâmetros, tais como: o tempo de tratamento, a potência utilizada e a concentração de oxigénio na atmosfera aplicada [15]. Existe também uma relação positiva entre o incremento destes parâmetros e o aumento da resposta eletroquímica, o fluxo de iões e a capacitância dos supercondensadores (SCs) [15/16].

A aplicação deste método de tratamento não afeta apenas a superfície do eletrodo, mas também o seu interior. Isto acontece devido à existência de poros profundos, com entradas na superfície que atingem a parte interna do eletrodo. A erosão desta parte do eletrodo e destes poros pode causar problemas com a estabilidade física dos filmes.

Outra modificação que ocorre na superfície dos eletrodos é a criação e aumento da quantidade de grupos funcionais de carbono e oxigénio. Estes grupos funcionais vão modificar a superfície química do eletrodo, causando diferentes efeitos. No entanto, estas funcionalizações parecem beneficiar o aumento da atividade eletroquímica do eletrodo e a sua hidrofiliçidade [15/28]. Em alternativa, pode-se recorrer à utilização de outros gases no tratamento com plasma, nomeadamente o árgon, que evita a criação de grupos funcionais à base de oxigénio na superfície do eletrodo, durante o processo de tratamento.

Quanto à permanência dos efeitos do tratamento de plasma e da estabilidade dos elétrodos, verificou-se, na literatura, que estes não sofrem nenhuma alteração aparente, quando aplicada a sua conservação em estado seco, durante um período de 45 dias ^[15]. Neste trabalho, foi confirmada a permanência destes efeitos, para um período de 23 dias após o tratamento com plasma, através das alterações no ângulo de contacto dos diferentes tipos de elétrodos.

4.2. Tratamento com Laser

Como já foi referido anteriormente, a aplicação de tratamento com laser tem como objetivo facilitar o acesso dos iões aos poros inacessíveis no interior dos elétrodos de CA e, deste modo, permitir atingir maiores valores de capacitância. Este método consiste na utilização de um laser pulsado a operar na região de comprimento de onda do infravermelho (1064 nm), que vai modificar, morfológicamente e quimicamente, o eléctrodo, através da remoção de material ativo da amostra e da criação de canais na sua superfície ^[29].

Na literatura, verificou-se que, a aplicação deste método sobre grafite, utilizada como ânodo de bateria, melhorou as suas propriedades eletroquímicas, em comparação com um filme equivalente não modificado, isto devido ao aumento da difusão iónica e da área superficial específica ^[30]. Apesar das diferenças entre o mecanismo de carga das baterias e dos SCs, é expectável que os aumentos destas propriedades também contribuam para melhorar o desempenho do eléctrodo do supercondensador (SC).

Durante o processo de *laser drilling* (LD), ocorre transferência de energia do pulso do laser para a superfície do material. Esta energia vai causar alterações morfológicas e químicas no eléctrodo. A profundidade e quantidade de canais criados relaciona-se com os parâmetros de operação do laser, tais como a frequência do pulso, a potência média e parâmetros de varrimento do feixe pela superfície do material.

Dependendo das condições de processamento do laser e do material irradiado pelo laser, podem ocorrer processos fototérmicos, onde a energia do laser é convertida em calor, causando diferentes efeitos de acordo com as características do material. Alternativamente ou simultaneamente, quando a temperatura do material se mantém relativamente inalterada, podem ocorrer processos fotoquímicos, sendo a energia do laser usada na quebra e formação de ligações nos átomos do material ^[29].

Apesar das respostas à incidência do laser variarem de acordo com as características intrínsecas do material bem como com os parâmetros de operação do laser, os fenómenos de interação do feixe com a superfície podem resultar em processos ativados termicamente, derretimento da superfície e ablação da amostra ^[29].

Os processos ativados termicamente ocorrem quando o material irradiado pelo laser atinge temperaturas abaixo do ponto de fusão, sendo a energia entregue a necessária para causar diversas reações químicas e físicas, i.e., reorganização da estrutura cristalina, sinterização de poros, stresses térmicos, respostas mecânicas, etc ^[29].

Quanto ao processo de derretimento da superfície, este ocorre quando a temperatura do material irradiado atinge valores acima do seu ponto de fusão, o que leva à formação de material fundido na superfície. Este material fundido pode ser homogeneizado e solidificado a diferentes velocidades, o que permite a manipulação e modificação da sua estrutura e topografia ^[29].

No caso da ablação, o fenómeno predominante nos elétrodos modificados desta dissertação, ocorre vaporização do material ativo da superfície, através de um laser pulsado com elevada energia. Esta energia, normalmente, afeta a área onde o laser incide, mas dependendo da duração do pulso ou o

número de vezes que incide, a área afetada pode alastrar-se horizontalmente e verticalmente no material. A temperatura residual após a ablação pode levar à ocorrência de processos ativados termicamente ou derretimento da superfície, o que faz com que no material ocorra uma combinação destes três fenômenos [29].

5. Métodos Experimentais e Materiais

5.1. Materiais

Neste trabalho, foram utilizados elétrodos de carbono, mais especificamente de carbono ativado (CA). Este tipo de material foi escolhido devido à sua facilidade de obtenção, baixo custo, elevada porosidade e grande área superficial (cerca de $3033 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ na literatura, para medidas de Brunauer–Emmett–Teller de adsorção de gases)^[7].

Os elétrodos de CA utilizados em supercondensadores (SCs) são normalmente fabricados através da formação de uma pasta, constituída por uma mistura de material ativo, *binder* e um agente com condutividade elétrica superior, que é posteriormente depositada num substrato metálico^[31]. Assim, e para além do CA, as pastas que compõem os elétrodos utilizados neste trabalho são constituídos por outros materiais, o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF - $[\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2]_n$) e o carbono preto.

O CA é uma forma processada de carbono produzida através de duas fases (carbonização e ativação). Dependendo da origem deste material, ele pode ser sujeito a um processo de ativação químico ou físico, para aumentar a sua porosidade^[32]. Devido à relevância do material nesta dissertação, as suas características já foram mencionadas no capítulo dos conceitos teóricos.

O PVDF é um dos polímeros mais utilizados como *binder*, devido à sua excelente estabilidade eletroquímica e térmica e à sua boa adesão entre coletores de corrente e filmes de elétrodos^[33]. Este *binder* é utilizado para prevenir a perda de material ativo e de agente condutor, durante o funcionamento do eletrodo. Ele vai melhorar as propriedades mecânicas do eletrodo, assegurando a sua estabilidade, prevenindo alterações de massa ou diminuições do tamanho dos poros e da área específica, durante a realização dos ciclos de descarga e carga de um supercondensador (SC)^[31].

O carbono preto é um material normalmente usado como suporte condutor de elétrodos baseados em carbono, servindo para melhorar a condutividade do eletrodo e, deste modo, permitir aumentar os valores de capacitância obtidos^[34]. Este material apresenta uma porosidade reduzida em relação ao carbono ativado, pelo que a sua utilização vai diminuir a área superficial específica do eletrodo.

Durante a formulação das pastas que constituem os elétrodos, foram utilizadas diferentes percentagens destes três materiais. Para além disso, foram depositadas diferentes camadas ($\approx 70 \text{ }\mu\text{m}$ cada), para criar elétrodos mais espessos. Os protocolos de preparação dos elétrodos modificados, utilizados nos ensaios experimentais deste trabalho, encontram-se diferenciados pela sigla S1, S2 e S3, descritos seguidamente:

Elétrodo S1 – 70% Carbono Ativado; 20% PVDF; 10% Carbono Preto; 2 camadas (140 μm).

Elétrodo S2 – 80% Carbono Ativado; 10% PVDF; 10% Carbono Preto; 2 camadas (140 μm).

Elétrodo S3 – 80% Carbono Ativado; 10% PVDF; 10% Carbono Preto; 1 camadas (70 μm).

Os elétrodos foram produzidos através da preparação destas misturas com carbonato de propileno, que foram depositadas em camadas sobre um substrato de aço inox flexível com uma espessura de 50 μm . Com a exceção da voltametria cíclica e a técnica da deflexão de raio laser (PBD), foram assim utilizados elétrodos produzidos através do espalhamento das pastas recorrendo a um k-bar (princípio de operação similar à técnica *doctor-blade*). Estes elétrodos foram depois recortados, tendo uma dimensão de aproximadamente 1 cm^2 .

Como a técnica do efeito miragem necessitava de um maior rigor na topografia da superfície do eletrodo, bem como um substrato metálico perfeitamente plano, foi necessário utilizar um método e substrato

alternativo para elétrodos tratados por PBD. Para tal, recorreu-se ao fabrico de elétrodos através da técnica de *screen printing* e da utilização da mistura do protocolo S1, sobre um substrato de aço inox de espessura de 1 mm. Assim, obtiveram-se elétrodos circulares com um diâmetro de 11 mm e uma espessura da camada ativa também de 140 μm (2 camadas).

A produção de elétrodos, através da técnica de *screen printing*, apresenta algumas semelhanças com o processo anterior, no entanto, este utiliza uma impressora dedicada. A pasta utilizada na produção dos elétrodos é carregada na impressora, que depois será espalhada sobre um *mesh screen*, através de um componente chamado de *squeegee*, para a obtenção de elétrodos com um tamanho bem definido. Os elétrodos utilizados na técnica da PBD foram produzidos com 2 camadas, procedendo-se à deposição *wet-on-wet* das camadas sucessivas do elétrodo. De seguida, estes elétrodos foram sujeitos a um processo de secagem, durante 12 horas, num forno à temperatura de 110°C.

Nesta dissertação, foi usada uma solução aquosa de $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (concentração de $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), por ser boa condutora, apresentar baixo custo, ser de fácil utilização e electroquimicamente inerte no intervalo de estabilidade eletroquímico da água. Esta solução é considerada como um eletrólito líquido, aquoso, e neutro^[14], e em conjunto com outras da mesma designação, como o KCl e o Li_2SO_4 , são bastante utilizadas para aplicações em SCs.

5.2. Deflexão de Raio Laser

Para serem realizadas as medições da deflexão de raio laser (PBD), é necessário que os elétrodos sejam preparados para a sua utilização na célula eletroquímica. Para isto, procedeu-se à colagem de cilindros de latão (altura de 15 cm, diâmetro de 7 mm), com cola de prata, à base dos elétrodos de CA e isolaram-se os lados dos cilindros e dos elétrodos com Araldite, obtendo-se o conjunto cilindro-elétrodo, que se encontra representado na Figura 5.1. De seguida, procedeu-se à aplicação de verniz nos lados do cilindro, para garantir que as áreas onde existe menos Araldite se encontrem adequadamente isoladas.

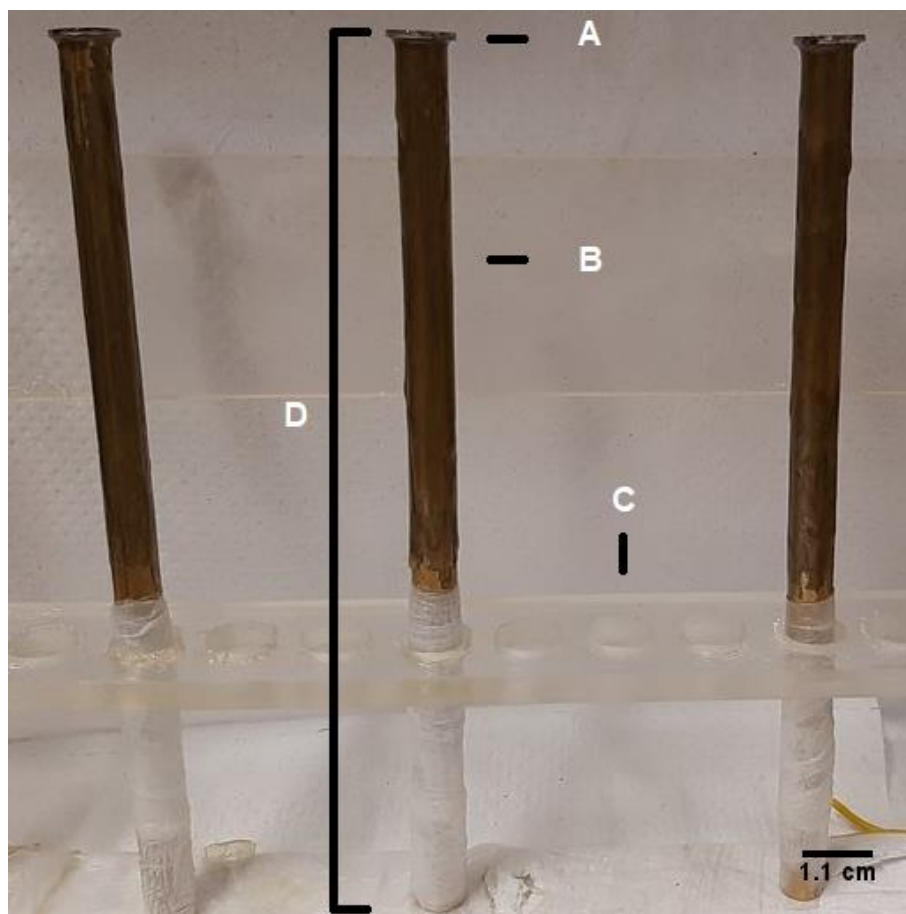


Figura 5.1: Elérodos de CA, colados a cilindros de latão através de cola de prata. Em redor dos cilindros, na base dos eléctrodos e na sua base exposta, encontra-se aplicada Araldite, que vai isolar estas partes, impedindo o contacto com o eletrólito. A – Eléetrodo de CA; B – Resina Araldite; C – Suporte dos cilindros; D – Cilindros de latão.

Devido a problemas de molhabilidade dos eléctrodos de CA foi necessário submetê-los a uma voltametria cíclica (CV) de 60 ciclos, com uma velocidade de varrimento de $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ e para uma janela de potencial de 0.9 V (-0.445/0.455 V vs SCE). Este procedimento foi adotado para obter a molhabilidade adequada do eléctrodo no eletrólito, bem como, para estabilizar as curvas de voltametria obtidas, garantindo deste modo que existe consistência entre os voltamogramas medidos durante o PBD.

Para evitar a presença de impurezas e oxigénio em solução, recorreu-se à filtragem e ao desarejamento das soluções utilizadas, de modo a garantir fiabilidade e aumentar a reprodutibilidade das medidas. A existência de partículas suspensas ou oxigénio dissolvido na solução podem levar ao aparecimento de ruído no sinal ótico devido à interferência com o feixe laser, e de indesejáveis processos faradaicos catódicos (redução de oxigénio molecular).

Na filtragem foi utilizado um filtro de três camadas que é responsável por remover a maioria das partículas suspensas na solução. Quanto ao desarejamento da solução, este foi efetuado através do fluxo constante de azoto durante 10 minutos. Depois deste processo, é realizada a montagem da célula eletroquímica, que se encontra representada na Figura 5.2.

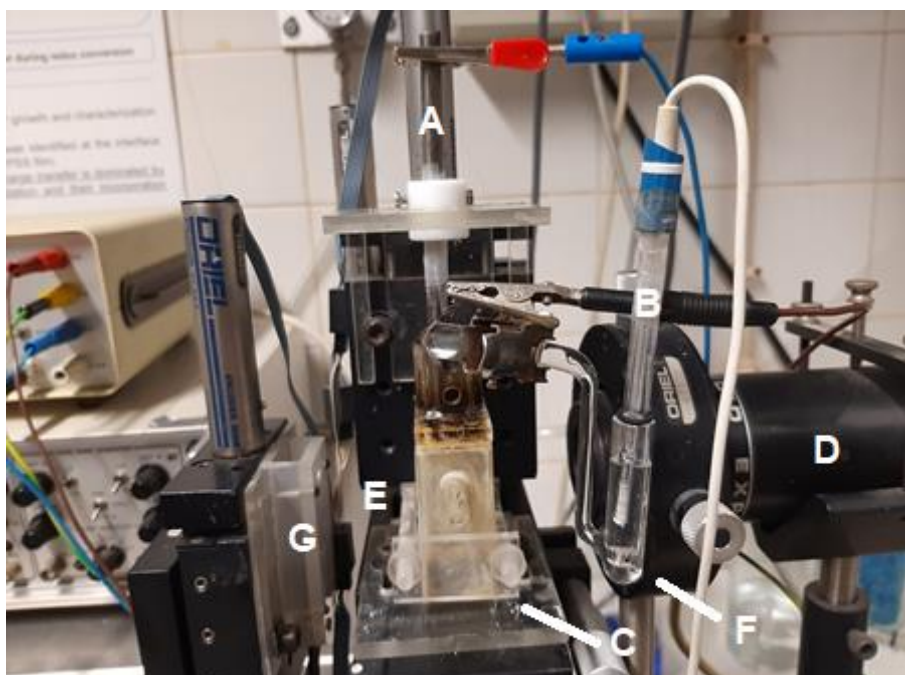


Figura 5.2: Célula eletroquímica utilizada no PBD, pronta para a realização de medições. A – Eléttrodo de trabalho de CA; B – Eléttrodo saturado de calomelanos (eléttrodo de referéncia); C – Contra eléttrodo de platina; D – Laser He-Ne + Lente de Fresnel; E – Célula eletroquímica; F – Compartimento de eléttrodo de referéncia com capilar de Luggin; G - Bifotodiodos. O contra eléttrodo não pode ser observado diretamente pelo ângulo da figura, uma vez que se encontra tapado pela célula eletroquímica.

Com a montagem da célula eletroquímica terminada, procede-se ao alinhamento ótico do sistema, realizado com o auxílio da leitura dos sinais combinados da corrente dos bifotodíodos sensíveis de posição (dois fotodíodos separados por 50 μm entre si). Estes sensores óticos desenvolvem um valor de corrente proporcional à área iluminada e um amplificador diferencial fornece os valores da soma e da diferença da corrente gerada por ambos. A montagem global encontra-se representada na Figura 5.3.

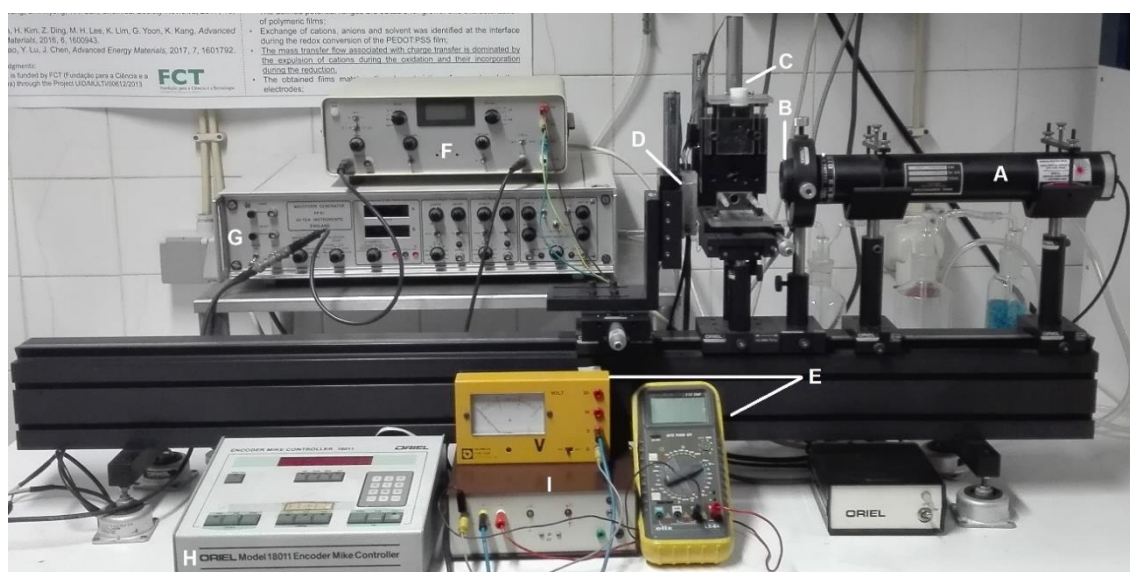


Figura 5.3: Esquema da montagem da técnica de PDB (A – Laser He-Ne; B – Lente de Fresnel; C – Suporte da célula eletroquímica; D – Bifotodiodos; E – Multímetro; F – Potenciostato; G – Gerador de Ondas; H – Microcontrolador horizontal/vertical da célula e dos bifotodíodos; I – Amplificador Diferencial.

Para a realização do processo de alinhamento, é importante que se obtenha o maior valor possível na soma e o valor mais próximo de zero na diferença das correntes dos bifotodíodos. Este alinhamento encontra-se completo, quando o percurso do laser passar pelo centro do elétrodo de CA, e paralelo a ele, a uma distância de $100 + 93 \mu\text{m}$ (originalmente de $50 + 93 \mu\text{m}$, no entanto, devido à ocorrência de saturação no amplificador diferencial, causada pela elevada deflexão, este valor teve de ser aumentado). O valor de $93 \mu\text{m}$ corresponde ao valor de máxima aproximação do feixe ao elétrodo na configuração utilizada.

Pode-se então definir no gerador de ondas as condições iniciais da experiência - os limites de potencial (-0.445/0.455 V vs SCE), a velocidade de varrimento e a polaridade inicial da medição (-0.445 V vs SCE). Depois das condições estarem definidas, procede-se então à medição simultânea do sinal eletroquímico e de deflexão do feixe laser, monitorizados num registador analógico XYY.

Normalmente, o alargamento da janela de potencial é desejável em SCs. No entanto, para a solução de Na_2SO_4 que está a ser utilizada, não é recomendado aumentar os limites de potenciais definidos, de modo a minimizar ou impedir a ocorrência de reações faradaicas, tais como a eletrólise da água ou processos redox envolvendo o metal suporte do elétrodo.

5.3. Goniometria de Ângulos de Contacto

Durante a execução dos ensaios, usou-se sempre o mesmo volume de solução ($0.5 \mu\text{L}$). Foi também estabelecida uma distância mínima entre as gotas, de modo a não influenciar os resultados obtidos, através de medições feitas em superfícies não secas.

No caso de elérodos tratados por plasma, procurou-se também garantir que não eram feitas medições em regiões próximas dos limites do elétrodo, uma vez que, os efeitos do plasma nestas zonas são significativamente diferentes, face aos resultantes na região central da amostra. O mesmo aconteceu para os elérodos tratados por laser, onde a área dos elérodos é superior à área que foi modificada, levando à não modificação da superfície perto dos limites dos elérodos.

Usando o equipamento representado na Figura 5.4, foi depositada uma gota de solução de Na_2SO_4 (solução que se encontra dentro do recipiente C) na superfície do elétrodo de CA, situada no centro do suporte (D). A deposição da gota é realizada através da utilização de um computador que vai controlar o motor (B) da agulha (A) e, através da utilização de uma câmara a apontar para o foco de luz (E), é retirada a imagem da deposição da gota. Em média, foram depositadas cerca de 5 gotas para as regiões hidrofóbicas e 3 gotas para as regiões hidrofílicas (gotas em regiões hidrofílicas ocupam maior área do que gotas em regiões hidrofóbicas).

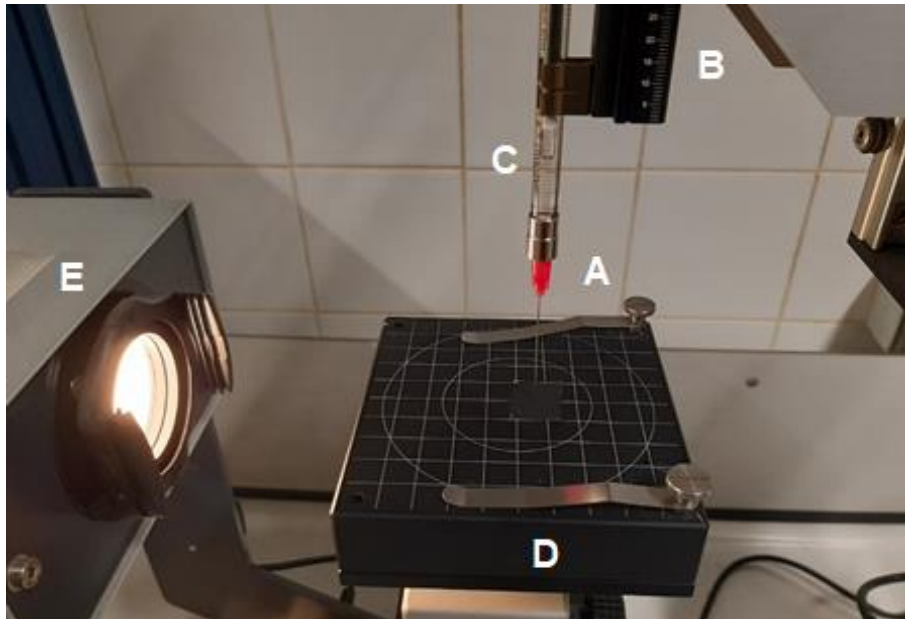


Figura 5.4: Detalhe do equipamento de goniometria utilizado para depositar as gotas no eletrodo de CA. A – Agulha; B – Motor da agulha; C – Solução de Na_2SO_4 ; D – Suporte da amostra; E – Foco de luz.

As imagens obtidas foram posteriormente convertidas de ficheiros *.bmp* para *.png* e analisados através do programa *ImageJ* (versão 1.8.0 112) que, em conjunto com o módulo *drop_analysis.jar*, permitiu determinar o ângulo de contacto da gota.

Neste programa, são marcados pontos que vão definir o contorno da gota que não se encontra em contacto com a superfície do eletrodo (com a exceção de 2 pontos que definem a linha basal da gota). A quantidade de pontos utilizados depende do ângulo de contacto da gota, mas normalmente são usados cerca de 9-11 pontos. Cada um destes pontos pode ser movido separadamente, permitindo melhor representar a gota e corrigir erros de contorno efetuados pelo programa. Destes possíveis 11 pontos, os mais importantes são os dois do plano basal, pelo que vão ter o maior impacto no ângulo de contacto calculado. Após marcados estes pontos, obtém-se dois valores que correspondem ao ângulo de contacto do lado esquerdo e direito da gota. Na Figura 5.5, pode visualizar-se parte do procedimento conducente à obtenção do ângulo de contacto de uma gota numa superfície.

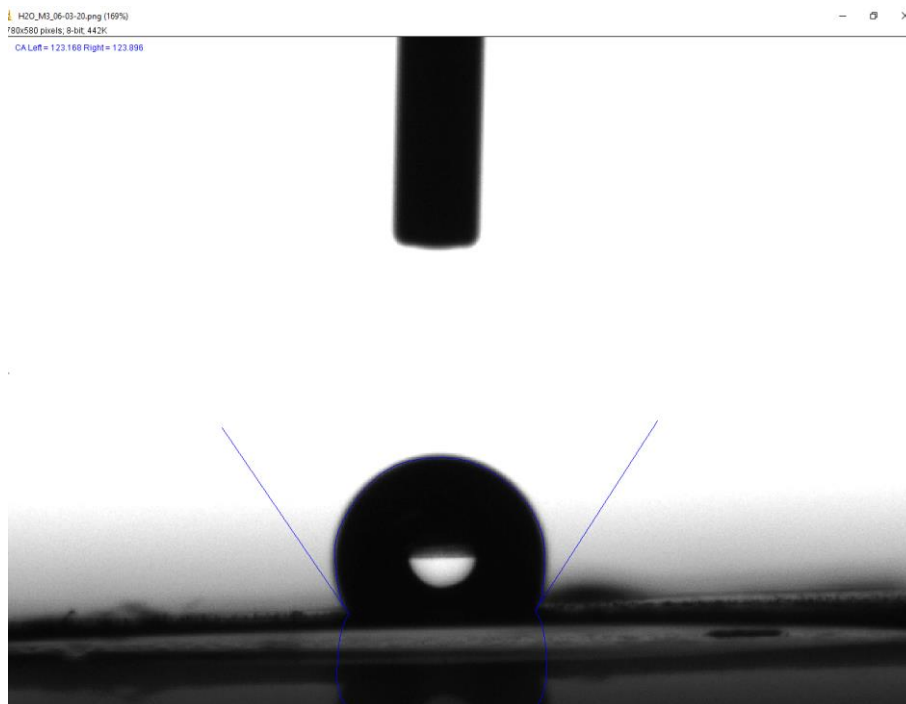


Figura 5.5: Tratamento da imagem obtida durante a goniometria de ângulos de contacto (GAC), onde foi determinado o valor médio do ângulo de contacto. Nela podemos ver representada de cima para baixo, a agulha, a gota, e a superfície do eléctrodo. Também se pode visualizar, na gota e no seu redor, uma cor branca que é causada pela incidência da luz do equipamento e uma cor cinzenta que corresponde ao metal do eléctrodo. Este metal encontra-se exposto, devido ao facto do eléctrodo não ser perfeitamente plano, possuindo por vezes uma forma côncava, que permite visualizar a sua base. No canto superior esquerdo, encontram-se representados os ângulos de contacto da gota medidos pelo programa.

Após realizadas as medições dos ângulos de contacto dos eléctrodos, e caso se pretenda voltar a medi-los, estes são sujeitos a lavagem com água Milli-Q, de modo a procurar remover os resíduos de sulfato de sódio que se encontram na superfície e nos poros dos eléctrodos. De seguida, usando o azoto de linha, procede-se à remoção da água remanescente no eléctrodo.

Um problema que acompanhou a medição dos ângulos de contacto dos eléctrodos de CA, relaciona-se com a incerteza dos resultados obtidos. A incerteza destas medidas não se encontra apenas relacionada com o tipo de eléctrodo a ser medido, mas também com dificuldades relacionadas com a identificação dos limites das gotas. Isto ocorre, pois, em algumas imagens, a visualização da base da gota (onde se encontram os dois pontos mais importantes para medir o ângulo de contacto) não é suficientemente clara. Na Figura 5.6 e 5.7, encontram-se representadas duas gotas em zonas diferentes, onde se verifica que numa delas são mais claros os pontos que constituem a base da mesma.



Figura 5.6: Gota obtida do elétrodo SIP-2 (protocolo S1, elétrodo n°2), 9 dias após o tratamento com plasma. Nesta gota, é fácil determinar a sua base, reduzindo a incerteza da medição realizada.

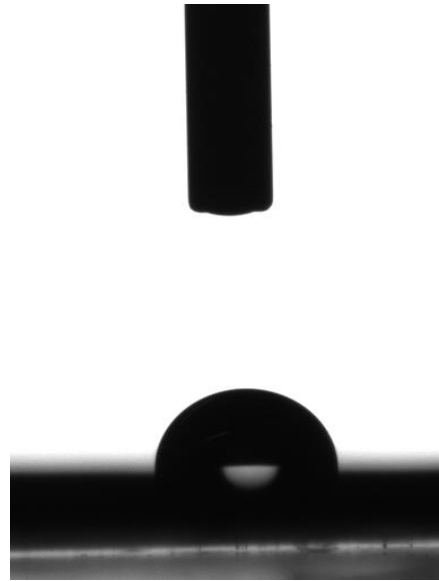


Figura 5.7: Gota obtida do elétrodo S2-1 (protocolo S2, elétrodo n°1), no primeiro dia de medição. Nesta gota, é mais complicado determinar a sua base, aumentando a incerteza da medição realizada.

Para procurar facilitar a visualização da base da gota, recorreu-se à utilização de diversos filtros de imagens, através da alteração do contraste das cores. Para tal, utilizou-se um programa de filtros do website *photomania*, tendo-se recorrendo maioritariamente ao filtro *Sketch – Negative Smoke*. Através deste filtro, foi possível, na maioria das vezes, determinar com maior precisão a base das gotas e, desta forma, reduzir a incerteza da medição.

Apesar da utilização deste filtro, algumas gotas vão ter sempre uma elevada incerteza relativa ao ângulo de contacto, devido à variabilidade da rugosidade e porosidade da superfície do elétrodo. Obviamente que, elétrodos diferentes podem apresentar superfícies completamente distintas e, mesmo no próprio elétrodo, podem-se encontrar áreas onde vão ser obtidos ângulos díspares. Um exemplo deste fenómeno é ilustrado nas Figuras 5.8 e 5.9, que representam duas gotas, no mesmo elétrodo e para o mesmo dia, com dois ângulos de contacto e contorno significativamente diferentes.

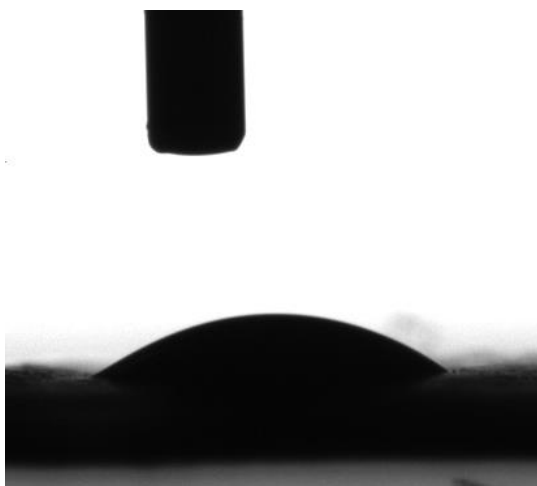


Figura 5.8: Medição 1 do elétrodo SIP-2, 9 dias após o tratamento com plasma, com um ângulo de contacto médio de 54.2°.

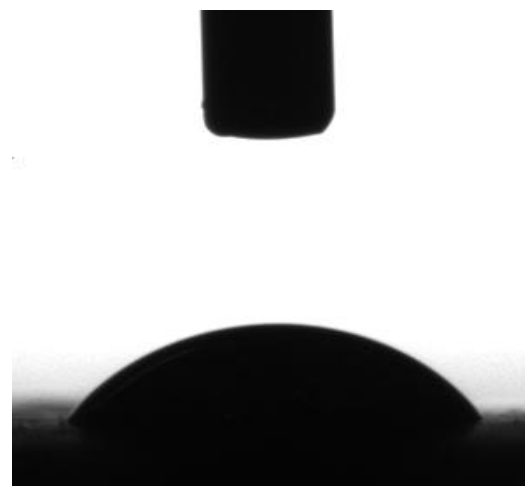


Figura 5.9: Medição 2 do elétrodo SIP-2, 9 dias após o tratamento com plasma, com um ângulo de contacto médio de 62.3°.

Outra ocorrência, durante a goniometria, foi a sobreposição dos limites da amostra na imagem relativamente à gota. Devido ao método de fabrico destas amostras e posterior recorte em substratos de

menores dimensões ($\approx 15 \cdot 15 \text{ mm}^2$) a partir do substrato onde os elétrodos foram fabricados, muitas vezes acontece que os limites da amostra inclinam após a sua preparação. Estes limites podem assim reduzir a visibilidade na zona da base da gota e, desta forma, afetar os resultados da medição.

Durante a realização das medições de goniometria dos elétrodos tratados com plasma e com laser, também foram encontrados problemas específicos que podem contribuir para os valores de incerteza nos resultados. Nomeadamente, verificou-se que alguns elétrodos tratados com plasma apresentaram uma elevada hidrofiliçidade, após a deposição da gota e que esta foi rapidamente absorvida pelos poros da superfície, não sendo então possível obter uma representação fotográfica. Para resolver este problema, procedeu-se à gravação da deposição, de modo a obter-se a sequência de vídeo deste processo (que posteriormente pode ser analisado). Na Figura 5.10, pode-se visualizar uma representação de 4 instantes da deposição de uma destas gotas.

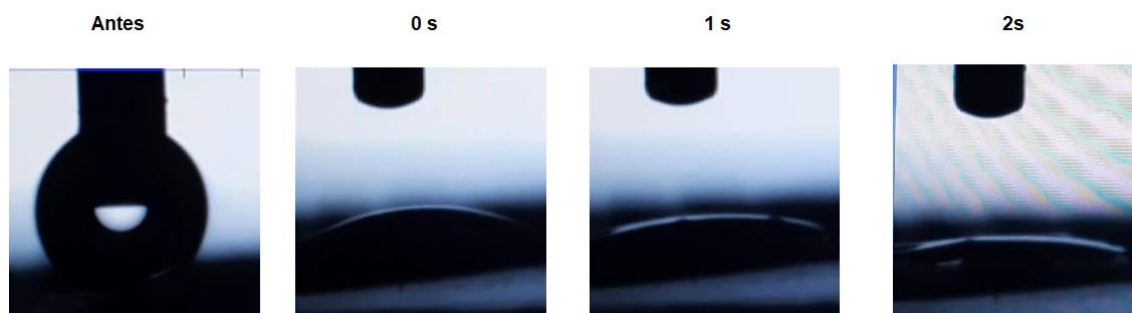


Figura 5.10: Deposição gravada por vídeo no elétrodo S3P-3, 0 dias após o tratamento de plasma. Esta gota, após a sua deposição, foi absorvida pela superfície do elétrodo. Nesta amostra, e ao contrário de outras, a gota nunca foi completamente absorvida. Noutras amostras, devido à má qualidade ou à sobreposição dos limites da amostra, não foi possível utilizar estes instantes para medir o ângulo de contacto.

No entanto, apesar de se conseguir obter a imagem da deposição da gota através do vídeo, esta é muitas vezes de má qualidade ou mesmo impossível de analisar, pelo que alguns dados dos elétrodos tiveram de ser descartados. Nalgumas destas gotas, devido à impossibilidade de usar o programa de medição, optou-se por não representar estas medições. Este problema ocorreu, maioritariamente, em alguns dos elétrodos S2 e S3 que foram tratados por plasma.

Relativamente ao tratamento com laser, verificou-se que, para os elétrodos preparados com o protocolo S2 ocorria perda de aderência e destruição da superfície, com o aumento da potência de tratamento. De facto, quando se tentava depositar uma gota na superfície, verificava-se que esta, muitas vezes, ficava suspensa na agulha do equipamento. Para resolver este problema e obter dados neste tipo de elétrodo, decidiu-se aumentar o volume da gota depositada, durante as medições de goniometria (7 W – 0.5 μL ; 9 W – 0.5/1 μL ; 11 W – 2 μL).

5.4. Voltametria Cíclica

Os testes de Voltametria Cíclica (CV) foram realizados recorrendo a um potenciostato *CH604D Electrochemical Analyzer*. Foi utilizada uma célula eletroquímica composta por três elétrodos, sendo os ensaios efetuados dentro de uma caixa de Faraday. Estes elétrodos são o elétrodo de trabalho (CA - A), o elétrodo de referência (elétrodo saturado de calomelanos - B) e o contra elétrodo (platina - C). Na Figura 5.11, encontra-se representada a montagem da célula eletroquímica e dos respetivos elétrodos.



Figura 5.11: Montagem da célula eletroquímica dentro da caixa de Faraday. O eletrodo de trabalho encontra-se ligado ao contacto verde (A), o eletrodo de referência ao branco (B) e o contra eletrodo ao vermelho (C).

Antes de cada ensaio, procedeu-se ao desarejamento da solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, utilizando fluxo de azoto durante 10 minutos, de modo a remover o oxigénio presente em solução.

As condições iniciais de CV são iguais às que foram referidas no capítulo 5.2, nomeadamente o intervalo de potencial ($-0.445/0.455 \text{ V vs SCE}$), a velocidade de varrimento ($30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) e o sentido inicial de varrimento (negativo para positivo). Seguindo o protocolo de ensaio destes eletrodos modificados, o voltamograma cíclico, que traduz o comportamento eletroquímico do material em estudo, é precedido por 60 ciclos de varrimento de potencial, para a estabilização do filme de CA.

5.5. Tratamento com Plasma

No tratamento dos eletrodos com plasma é importante ter em conta a pressão utilizada, pois esta encontra-se relacionada com a quantidade de radicais e espécies a incidir na amostra. Pressões demasiado altas podem danificar o eletrodo utilizado, sendo o valor dependente da estabilidade térmica do material. No caso dos eletrodos de CA, como não foi feito nenhum estudo específico relativamente à sua estabilidade, decidiu-se utilizar a pressão recomendada de 0.4 mbar.

Tendo em conta que os eletrodos eram muito hidrofóbicos, decidiu-se utilizar uma potência na câmara de plasma de 50 W e um tempo de tratamento de 30 segundos. Após a remoção do gás remanescente na câmara de plasma, os eletrodos foram retirados e a sua molhabilidade medida por GAC.

O tempo decorrido entre o final do tratamento com plasma e a medição do ângulo de contacto nunca foi superior a 1 hora, de modo a manter consistência entre os resultados obtidos para as primeiras medições. Na Figura 5.12, pode-se visualizar o equipamento utilizado para realizar o tratamento com plasma aos eletrodos de CA.



Figura 5.12: Equipamento utilizado para o tratamento com plasma dos elétrodo de CA. As amostras podem ser inseridas pela remoção da janela localizada no lado esquerdo.

5.6. Tratamento com Laser

A modificação dos elétrodo de CA foi realizada através da utilização de um laser pulsado operado na região do infravermelho (1064 nm) controlado por computador. Este laser é redirecionado por uma cabeça galvanométrica e focado através de uma lente F-teta, de modo a garantir que o laser incide perpendicularmente na superfície do elétrodo.

O processo de modificação do elétrodo começa pela criação de um desenho no programa *Scanmaster*. Neste desenho, composto por uma área de 1 cm², encontram-se marcadas as linhas onde vão ser criadas as crateras do elétrodo. A distância entre estas linhas, a velocidade e a potência do laser vão definir a distância entre as crateras.

Após se proceder ao desenvolvimento do desenho, e garantido que o elétrodo se encontra corretamente posicionado, procedeu-se à escolha dos parâmetros a serem aplicados na modificação do elétrodo. Isto foi feito, através da sua introdução na consola do programa. Estes parâmetros, foram a frequência (35 kHz), a potência média do laser (7, 9, e 11 W) e a velocidade do movimento do laser entre crateras (2.8 m/s). A velocidade foi definida de forma a obter-se uma distância entre pulsos de 80 µm, assim assegurando que não existe sobreposição das crateras induzidas pelo laser. Desta forma, e para obter uma matriz em que a distância entre crateras é regular e igual em todas as direções, a distância entre linhas consecutivas foi, também, definida como 80 µm.

Após finalizada a modificação do elétrodo, verificou-se os resultados com um microscópio ótico, para garantir que não ocorreu sobreposição entre crateras induzidas pelo laser.

Na Figura 5.13, encontra-se representado conceptualmente uma vista de topo e de perfil, da criação de crateras com laser num elétrodo. Nela, pode-se verificar uma matriz de pontos de incidência do feixe laser para a superfície do elétrodo, onde não ocorre sobreposição dos canais e estes nunca atingem a camada metálica do elétrodo.

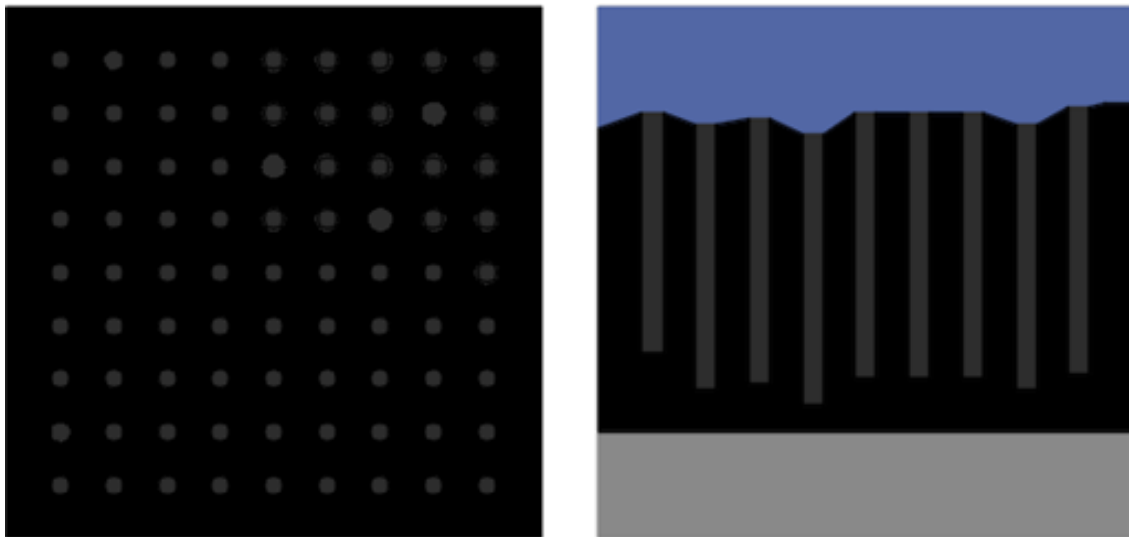


Figura 5.13: Representação conceptual das crateras criadas num elétrodo de CA modificado por laser, através de uma vista de cima (esquerda) e de lado (direita) do elétrodo. As crateras encontram-se adequadamente espaçadas entre si e com profundidades que se esperam variáveis, devido às diferenças de topografia na superfície e no interior do elétrodo. Nestas imagens, as zonas a preto representam CA, enquanto as zonas a cinzento-claro representam o substrato metálico do elétrodo. As crateras (e o canal ao longo do material ativo) são representados a cinzento-escuro.

Existe a possibilidade que as crateras criadas não apresentem exatamente a mesma profundidade entre si, apesar da energia providenciada por cada pulso de laser ser igual. Isto pode ocorrer porque, em certas crateras e para este específico material, existem diferenças de espessura locais, o que levam a maiores ou menores quantidades de material ativo por perfurar. Estas diferenças de material ativo devem-se à irregularidade da estrutura interna (a possível existência de microporos) e da rugosidade da superfície do elétrodo de CA.

Nas Figuras 5.14 e 5.15, pode-se visualizar o equipamento utilizado para o tratamento com laser dos elétrodos de CA.

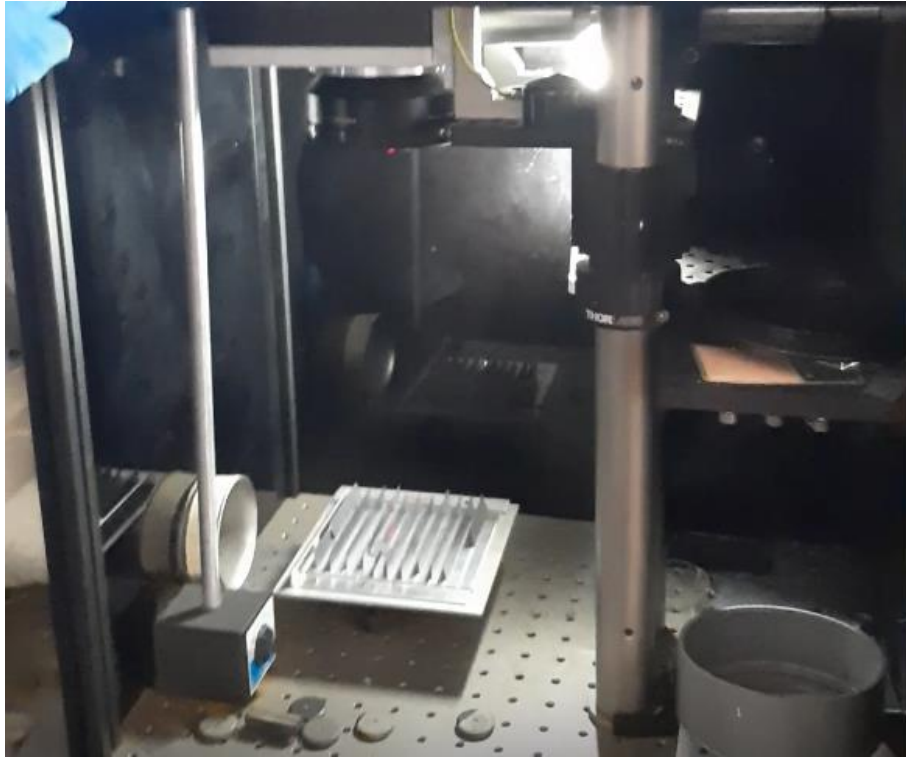


Figura 5.14: Equipamento utilizado para o tratamento com laser dos eléttodos de CA. As amostras são posicionadas no suporte e, através de um computador ligado ao aparelho, são feitas as modificações ao eléttodo.



Figura 5.15: Suporte onde a amostra de CA (centrada na placa de vidro, em cima do suporte) é posicionada durante o tratamento com laser.

6. Resultados e Discussão

6.1. Morfologia dos elétrodos

Através da utilização da microscopia eletrônica de varrimento (SEM), foi possível obter imagens que representam a superfície dos elétrodos de carbono ativado (CA) utilizados. Nelas, podemos visualizar as diferenças entre os tipos de elétrodos medidos por goniometria de ângulos de contacto (GAC), bem como os efeitos do tratamento com laser na sua topografia.

Nas Figuras 6.1 e 6.2, pode-se observar a superfície dos elétrodos preparados, seguindo os protocolos S1 e S2, antes de serem modificados. Comparando estas duas figuras entre si, pode-se verificar que existem diferenças significativas na sua superfície. Nomeadamente, observa-se que, no elétrodo S1, a superfície é constituída por uma quantidade mais bem organizada de partículas, algo que sugere uma porosidade reduzida relativamente ao elétrodo obtido através do protocolo S2.

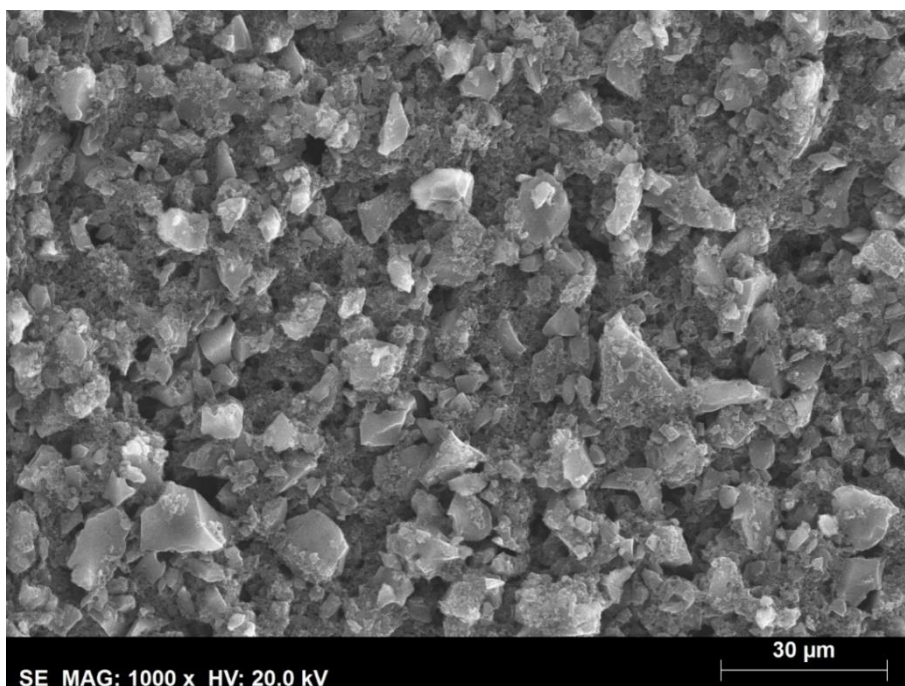


Figura 6.1: Fotomicrografia SEM de um elétrodo de CA-S1, não modificado.

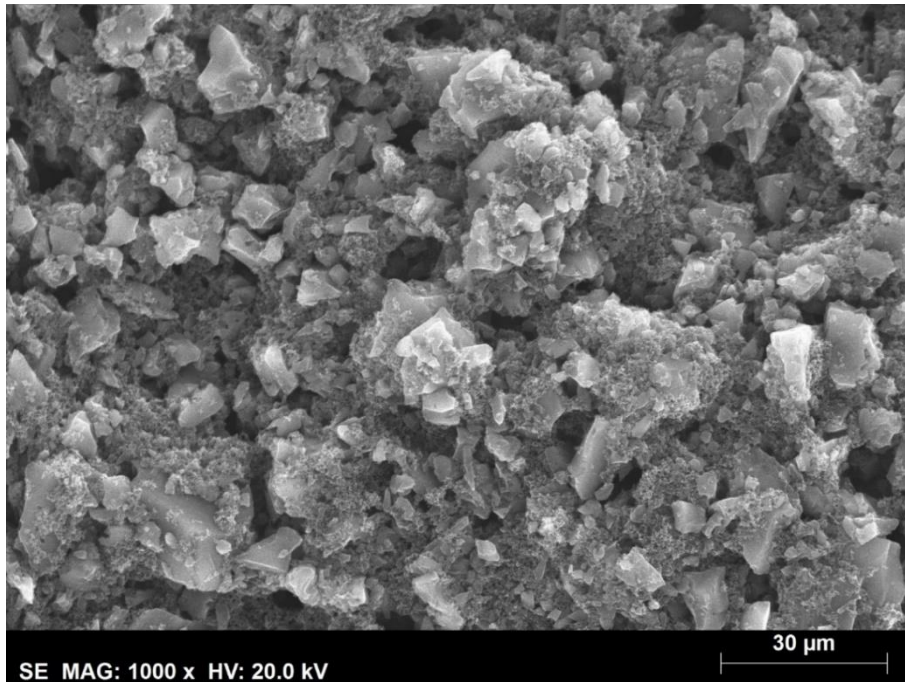


Figura 6.2: Fotomicrografia SEM de um eletrodo de CA-S2, não modificado.

De facto, o eletrodo obtido através do protocolo S2 é constituído por uma menor percentagem de *binder* em relação ao S1. A presença de *binder* na amostra, vai agregar as partículas do CA, fazendo com que o eletrodo seja mais compacto e mecanicamente estável. Comparando estas duas receitas, facilmente se verifica, através da organização das partículas, que a superfície do protocolo S2 é a mais rugosa.

Nas Figuras 6.3, 6.4 e 6.5, encontram-se representadas três imagens obtidas pela técnica SEM, que demonstram o efeito do aumento da potência do laser, no diâmetro e na quantidade de crateras da superfície. Este aumento conduz a um acréscimo da profundidade e diâmetro das crateras formadas e, caso seja demasiado alto, poderá causar a coalescência destas ou a perfuração total da camada de carbono.

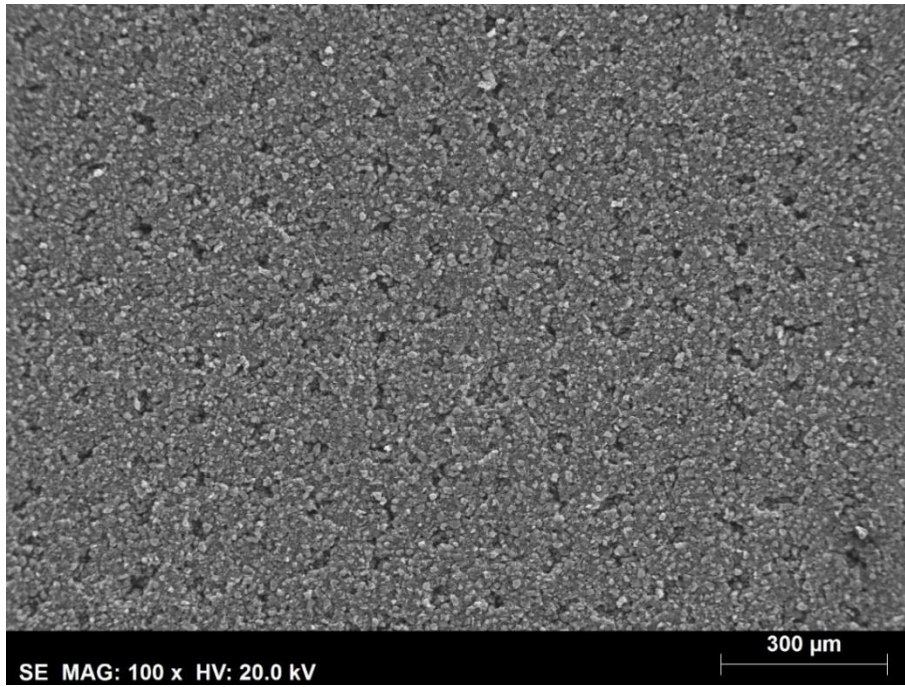


Figura 6.3: Fotomicrografia SEM de um elétrodo de CA-SI modificado por laser, com uma potência de 7 W.



Figura 6.4: Fotomicrografia SEM de um elétrodo de CA-SI modificado por laser, com uma potência de 9 W.

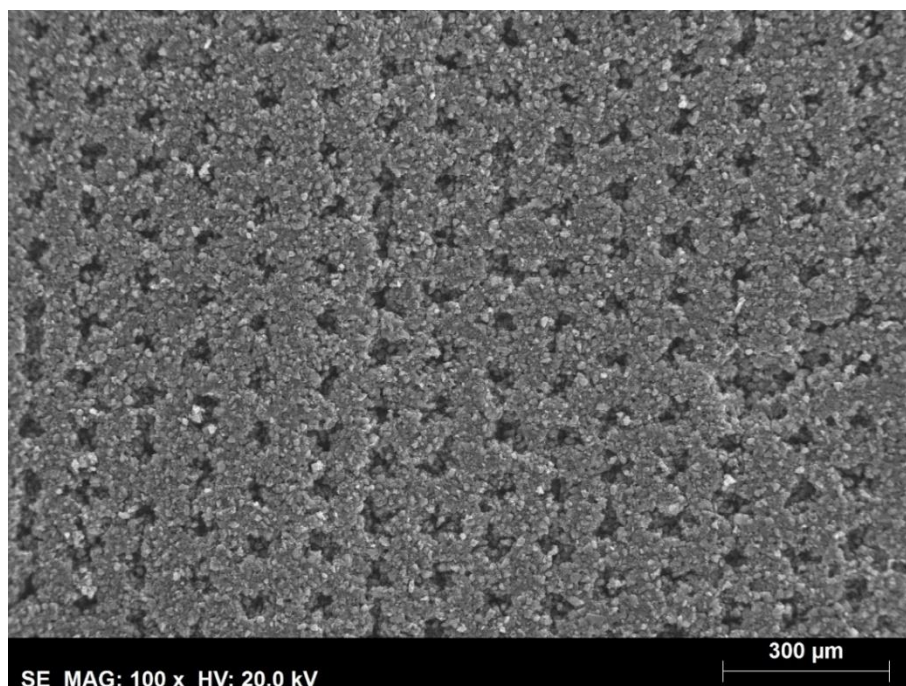


Figura 6.5: Fotomicrografia SEM de um eletrodo de CA-SI modificado por laser, com uma potência de 11 W.

Comparando as três superfícies, pode-se observar que, à medida que é aumentada a potência do feixe do laser, mais visíveis ficam os poros que estão a ser criados, uma vez que o laser vai causar o seu alargamento vertical e horizontal, de acordo com a energia libertada por cada pulso.

Com a Figura 6.5, confirma-se que as crateras estão a começar a ficar demasiado largas e aproximar-se da distância mínima necessária para evitar a sobreposição entre si. Caso se pretendesse utilizar uma potência maior, provavelmente seria necessário diminuir a quantidade possível de poros cavados pelo laser na superfície do eletrodo (através da modificação da velocidade do laser) e, deste modo, garantir que se mantém o espaçamento mínimo se necessário.

6.2. Molhabilidade dos eletrodos

6.2.1. Eletrodos não modificados

Como foi mencionado no capítulo dos Métodos Experimentais, recorreu-se à GAC para verificar a molhabilidade dos eletrodos de CA. Com esta técnica foram determinados, para diferentes concentrações de Na_2SO_4 , os ângulos de contacto que se formam entre a superfície do eletrodo de CA e a linha tangente à superfície da gota com 0.5 uL de volume. Estas medições têm como objetivo averiguar se a variação da concentração da solução de Na_2SO_4 , resulta em alterações na molhabilidade da superfície do eletrodo.

Na Figura 6.6, encontram-se representados os ângulos de contacto registados para diferentes concentrações de Na_2SO_4 , num eletrodo de CA. Através da análise desta figura, pode-se inferir que a hidrofobicidade da superfície do eletrodo não se encontra relacionada com a concentração do eletrólito.

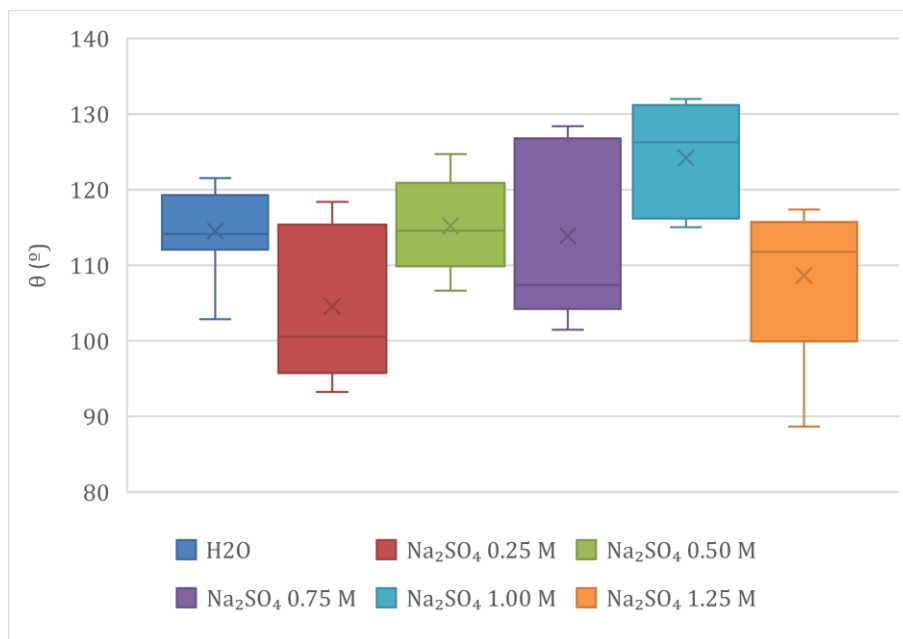


Figura 6.6: Média dos ângulos de contacto da esquerda e da direita das gotas, registados com diferentes soluções de Na_2SO_4 , em elétrodos de CA-S1. Na figura, podem-se visualizar cruzeiros, linhas, caixas e barras de intervalo, que representam respetivamente a média, mediana, primeiro/terceiro quartil e os extremos das medições. Os quartis correspondem a valores que dividem as medições em quatro partes iguais, pelo que cada quartil corresponde a 25% das medições.

A elevada dispersão dos ângulos de contacto observados (para a mesma ou diferentes concentrações), deverá ser atribuída à porosidade e rugosidade variável da superfície dos elétrodos. Esta diferença de resultados deve-se, primariamente, à utilização de elétrodos semelhantes para cada uma das concentrações testadas, algo que não garante necessariamente que não existam pequenas diferenças entre eles. Esta variabilidade pode também existir em diferentes partes da superfície do mesmo elétrodo, podendo ser esta uma das razões, para os elevados valores de incerteza verificados, para além de possíveis erros de medição.

Tal como foi descrito no capítulo 5.1, existem três diferentes tipos de elétrodos de CA sujeitos a medições de molhabilidade (protocolos de preparação S1, S2 e S3). Estes elétrodos são constituídos por diferentes espessuras ou percentagens de material ativo.

Procurou-se determinar se, a utilização dos diferentes protocolos de preparação dos elétrodos, iria alterar significativamente os ângulos de contactos medidos por estes elétrodos. De facto, como mostra a Figura 6.7, verificou-se que apesar dos elétrodos terem mantido o seu carácter hidrofóbico, estes também mostraram a existência de pequenas diferenças nos resultados, causadas pela variação dos parâmetros específicos de cada preparação.

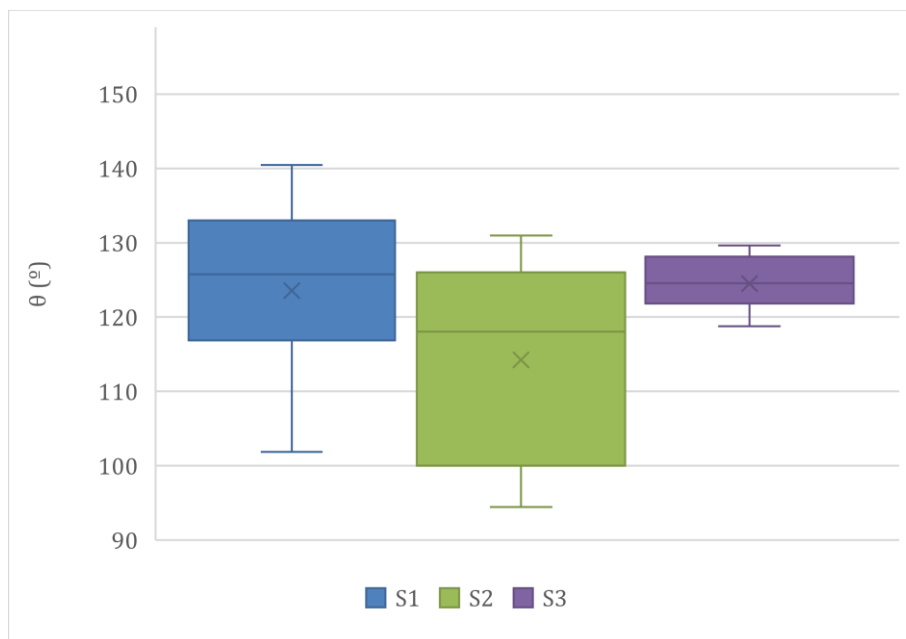


Figura 6.7: Média dos ângulos de contacto da esquerda e da direita das gotas registados em eléctrodos de CA (S1, S2 e S3) com Na_2SO_4 1.00M. Os valores médios obtidos foram respetivamente 123.5°, 114.2° e 124.5°.

Pode-se verificar que os eléctrodos S2 são ligeiramente mais hidrofílicos que os eléctrodos S1 e S3. Isto acontece, uma vez que estes eléctrodos, ao contrário dos S3, possuem uma espessura superior, algo que vai ajudar na absorção da gota depositada. Quanto aos S1, apesar destes possuírem uma espessura semelhante aos S2, eles também são constituídos por uma maior percentagem de *binder* na sua estrutura, o que aumentou a hidrofobicidade do eléctrodo para valores semelhantes aos dos S3. A menor dispersão de valores registada com este último eléctrodo deverá estar associada a uma maior regularidade da sua superfície, resultando na modificação do substrato com apenas uma camada.

6.2.2. Tratamento com Plasma

Para aumentar a molhabilidade dos eléctrodos de CA, decidiu-se recorrer a tratamentos com plasma, realizados para certos valores de potência e tempo. Os efeitos deste tratamento com plasma foram então avaliados, através da medição dos ângulos de contacto dos eléctrodos modificados.

Tal como foi descrito no procedimento experimental do tratamento com plasma, os eléctrodos de CA foram tratados a uma potência de 50 W, num intervalo de tempo de 30 segundos e uma pressão de 0.4 mbar, numa atmosfera constituída por oxigénio. Com estes parâmetros, foi possível transformar a superfície hidrofóbica do eléctrodo de CA, numa superfície hidrofílica.

A Figura 6.8 ilustra o intenso efeito deste tratamento na molhabilidade de um eléctrodo de CA (quando comparado aos eléctrodos não modificados), o que implicou dificuldades na sua medição (já referidas no capítulo 5.3). Neste eléctrodo, verificou-se um aumento muito significativo da hidroflicidade da superfície, o que levou à rápida absorção da gota.

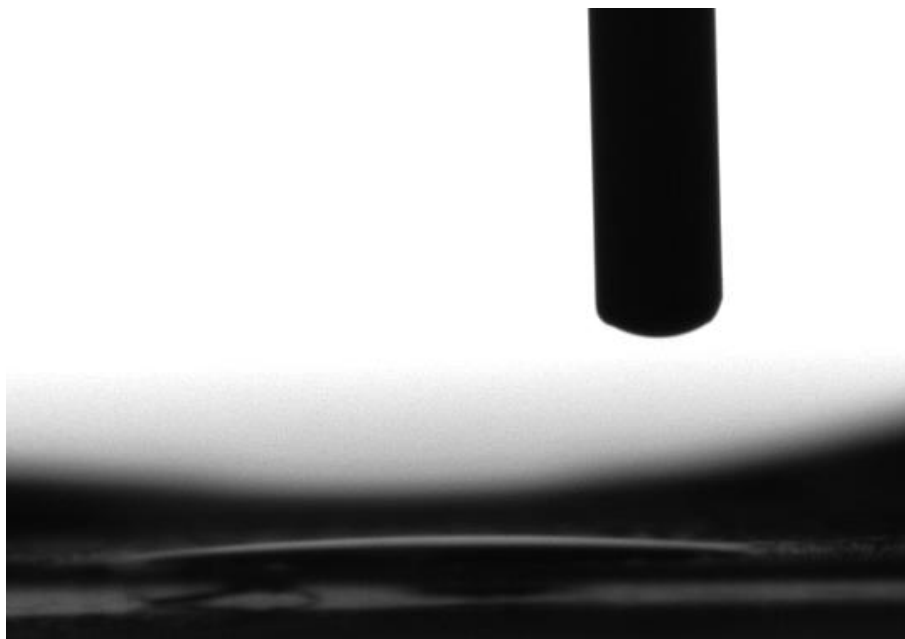


Figura 6.8: Gota depositada num eléctrodo de CA-S3, 2 dias após o tratamento com plasma, numa atmosfera de oxigénio. Esta gota, que teve um ângulo medido de cerca 5°, foi uma das poucas onde foi possível obter a sua visualização.

O tratamento com plasma foi efetuado para os mesmos eléctrodos mencionados no capítulo anterior. Na Figura 6.9, pode-se observar que os eléctrodos S1 demonstraram uma menor diminuição de hidrofobicidade, algo que pode ser explicado pela maior quantidade de *binder* na sua estrutura e agregação das partículas de carbono. Quanto à diferença de molhabilidade dos eléctrodos S3, relativamente aos eléctrodos S2, é possível que a menor espessura leve a uma penetração mais eficiente do plasma no interior do eléctrodo, levando à criação de mais deformações e defeitos, algo que poderá levar ao aumento da hidrofilicidade medida nestes eléctrodos. O aumento global da hidrofilicidade dos eléctrodos causada pelo tratamento com plasma de oxigénio, para além do seu efeito físico já descrito, é devida à criação de grupos funcionais contendo oxigénio à superfície dos eléctrodos modificados.

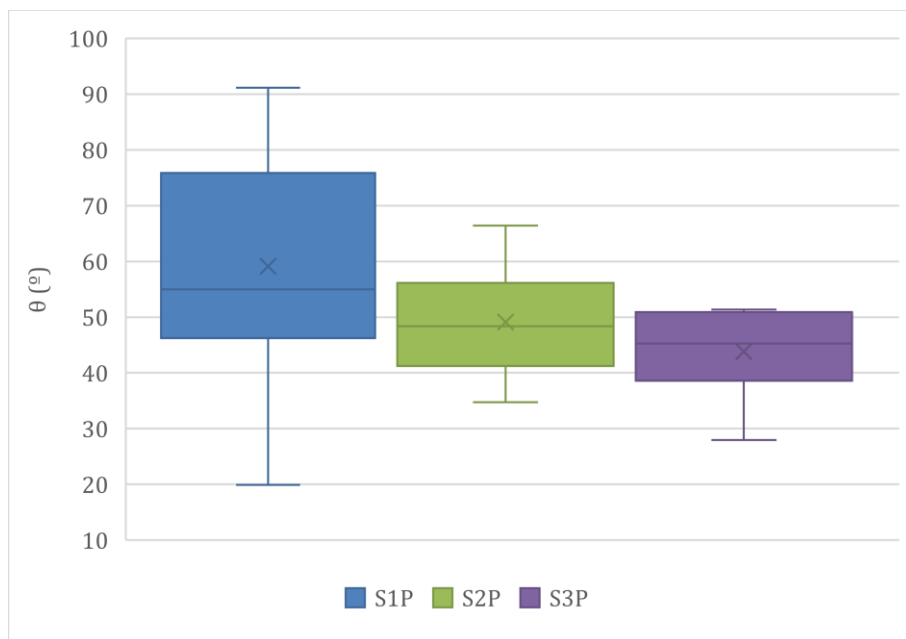


Figura 6.9: Média dos ângulos de contacto da esquerda e da direita das gotas registados em eléctrodos de CA (S1P, S2P e S3P), após o tratamento com plasma, numa atmosfera de oxigénio. Os valores médios obtidos foram, respetivamente, 59.1°, 49.1° e 43.8°.

Na realidade, os ângulos de contacto dos eléctrodos S2 e S3, representados na Figura 6.9, são superiores aos valores reais. Isto acontece, pois, durante a medição dos ângulos de contacto, foi impossível medir corretamente alguns destes dados (gota absorvida muito rapidamente ou demasiado pequena para determinar corretamente a base da gota).

Relativamente aos elevados valores de incerteza, estes podem ser explicados pelas mesmas razões enunciadas no capítulo anterior, que são a porosidade e rugosidade variável dos eléctrodos, bem como possíveis erros de medição. Provavelmente, a porosidade variável dos eléctrodos é o fator que mais variações causa nas medições da sua molhabilidade, visto que durante o tratamento com plasma, também ocorre *burnoff* do material ativo e consequente alargamento dos poros.

6.2.3. Degradação temporal dos eléctrodos e efeito do tratamento plasma

Para os eléctrodos de CA, cujo ângulo de contacto foi medido nos capítulos 6.2.1 e 6.2.2, procurou-se também determinar a sua evolução temporal, de modo a verificar a duração dos efeitos originais do tratamento com plasma e a estabilidade do eléctrodo. Para tal, mediram-se os ângulos de contacto dos eléctrodos para diferentes períodos (0, 2, 9, 16 e 23 dias) e averiguou-se a possível ocorrência de alguma variação significativa destes valores.

Nas Figuras 6.10, 6.11 e 6.12, encontram-se representados os ângulos de contacto, para os três protocolos de preparação dos eléctrodos e para diferentes períodos, onde a condição inicial é representada pelo dia 0. Analisando estes gráficos, pode-se verificar que, para os eléctrodos não modificados por plasma, não ocorre nenhuma degradação significativa no ângulo de contacto obtido, independentemente do tipo de protocolo de preparação da pasta que compõem o eléctrodo. Pode-se verificar também que, para os eléctrodos do tipo S1 e S3, houve um aumento ligeiro da molhabilidade do eléctrodo ao longo do tempo. Esta variação de valores dos ângulos de contacto pode, no entanto, ser proveniente do procedimento de limpeza e armazenamento dos eléctrodos e os seus efeitos nas medições seguintes.

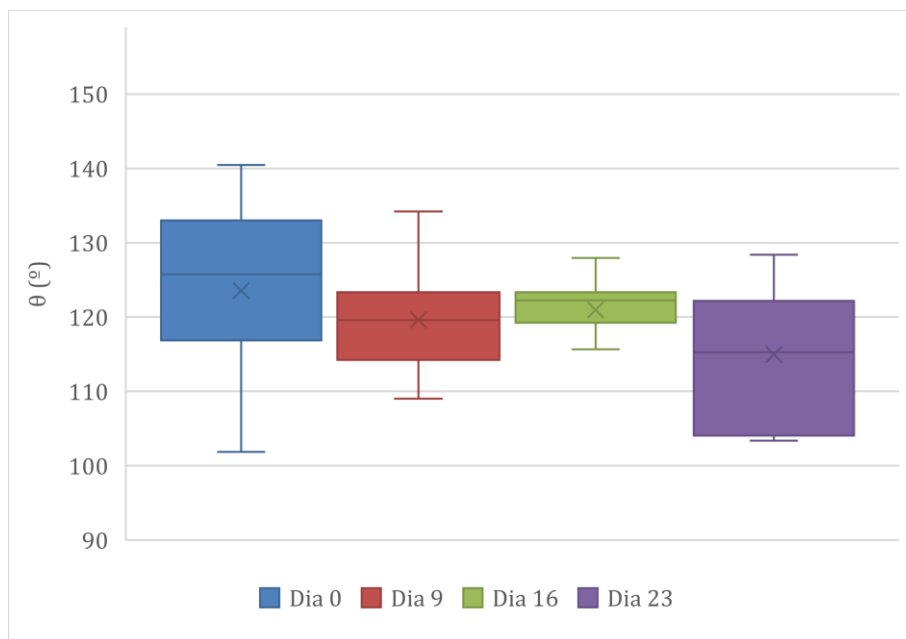


Figura 6.10: Média dos ângulos de contacto da esquerda e da direita, para diferentes períodos após a primeira medição (Dia 0), para elétrodos de CA do tipo S1. Os valores médios obtidos foram 123.5°, 119.6°, 121.0° e 115.0°, respetivamente.

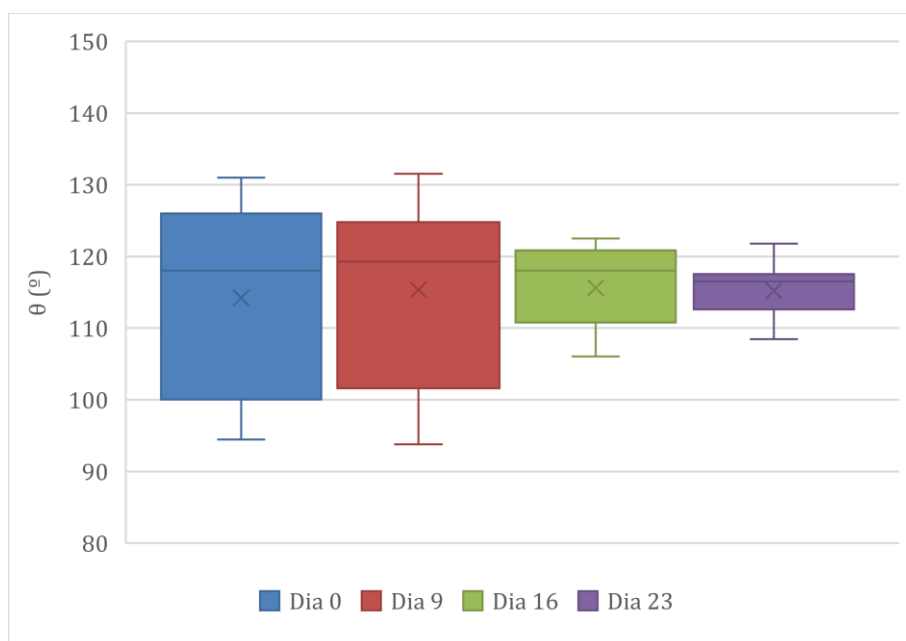


Figura 6.11: Média dos ângulos de contacto da esquerda e da direita, para diferentes períodos após a primeira medição (Dia 0), para elétrodos de CA do tipo S2. Os valores médios obtidos foram 114.2°, 115.3°, 115.6° e 115.2°, respetivamente.

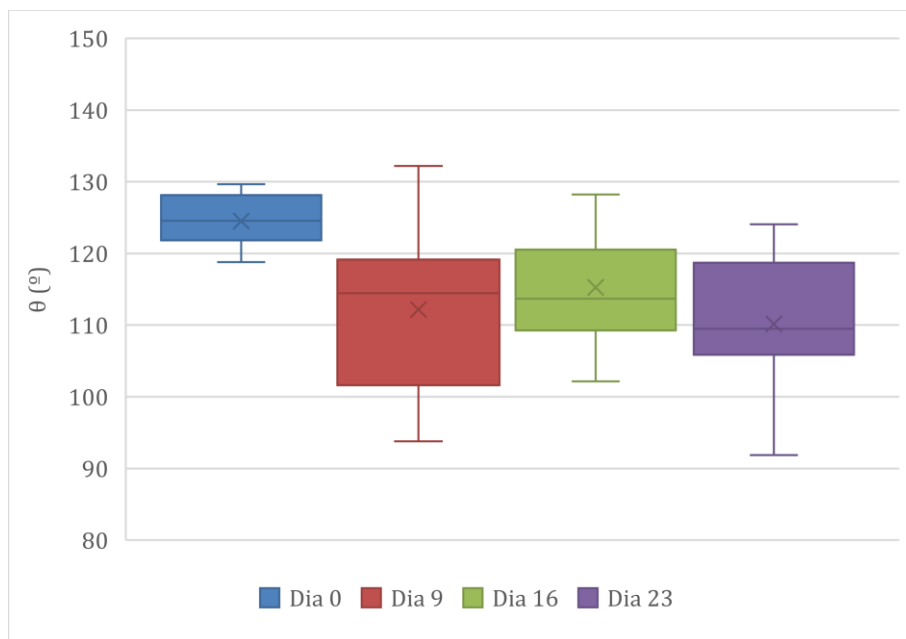


Figura 6.12: Média dos ângulos de contacto da esquerda e da direita, para diferentes períodos após a primeira medição (Dia 0), para elétrodos de CA do tipo S3. Os valores médios obtidos foram 124.5°, 112.1°, 115.2° e 110.2°, respetivamente.

Nas Figuras 6.13, 6.14 e 6.15, encontram-se representados os ângulos de contacto de elétrodos de CA tratados por plasma. Nestes elétrodos houve a inclusão de um dia adicional para as medições efetuadas (dia 2).

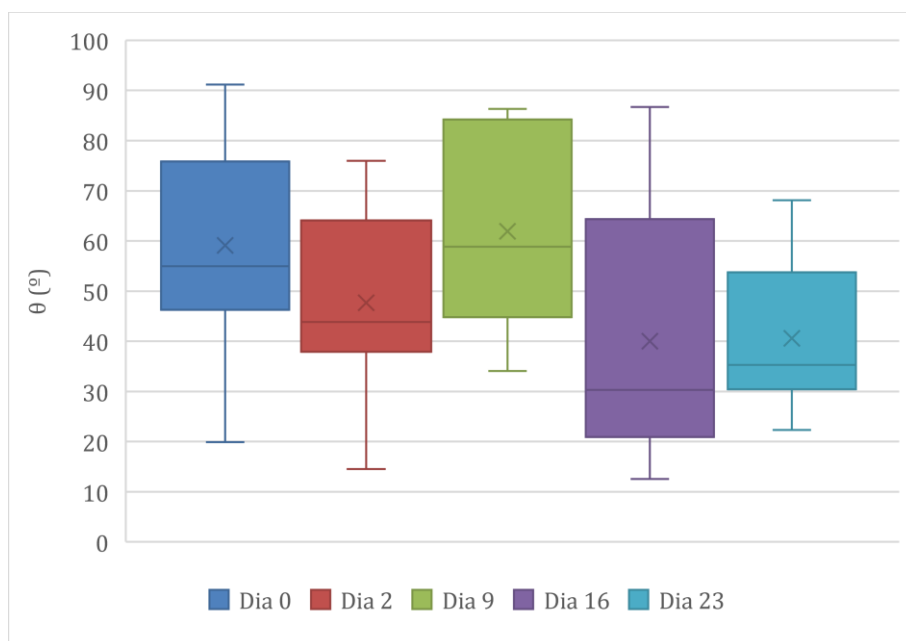


Figura 6.13: Média dos ângulos de contacto da esquerda e da direita, para diferentes períodos após a primeira medição (Dia 0), para elétrodos de CA do tipo S1, sujeitos a um tratamento com plasma. Os valores médios obtidos foram 59.1°, 47.7°, 61.9°, 40.0° e 40.6°, respetivamente.

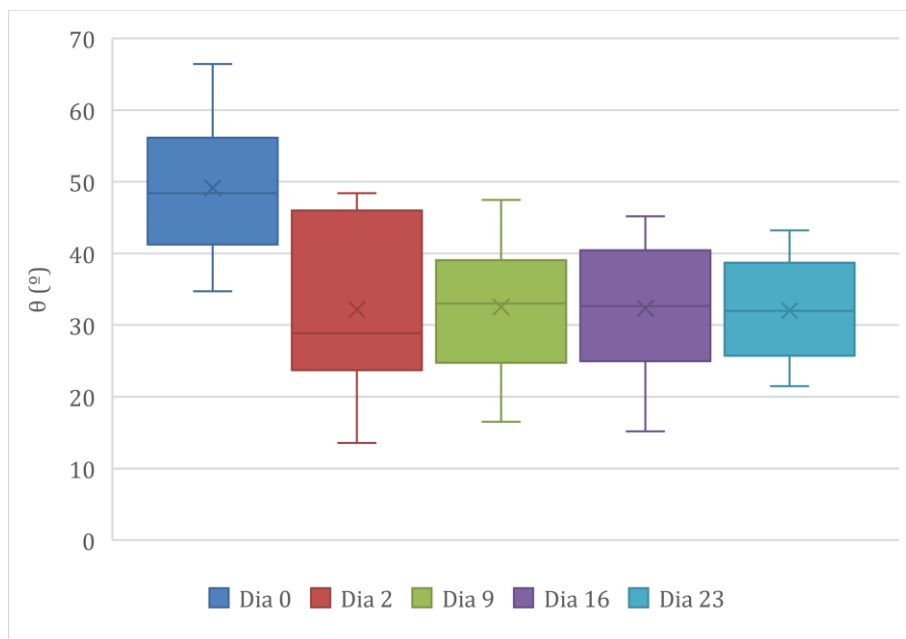


Figura 6.14: Média dos ângulos de contacto da esquerda e da direita, para diferentes períodos após a primeira medição (Dia 0), para elétrodos de CA do tipo S2, sujeitos a um tratamento com plasma. Os valores médios obtidos foram 49.1°, 32.2°, 32.5°, 32.3° e 32.0°, respetivamente.

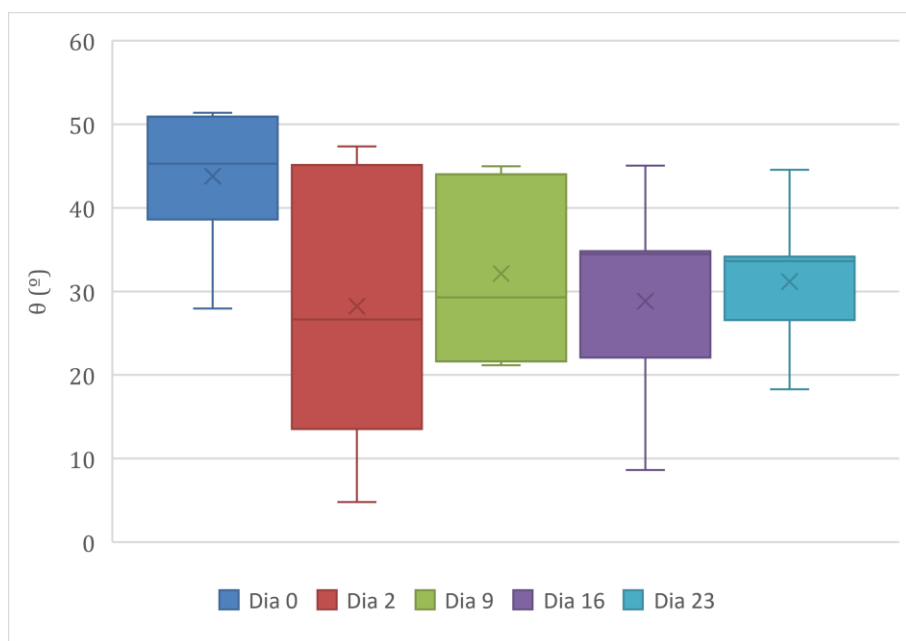


Figura 6.15: Média dos ângulos de contacto da esquerda e da direita, para diferentes períodos após a primeira medição (Dia 0), para elétrodos de CA do tipo S3, sujeitos a um tratamento com plasma. Os valores médios obtidos foram 43.8°, 28.2°, 32.1°, 28.8° e 31.2°, respetivamente.

Quanto aos elétrodos tratados com plasma, verificou-se que ocorreu um aumento significativo da hidrofiliabilidade, do dia 0 para o dia 2. Pensa-se que isto seja causado pela alteração de grupos funcionais entre o oxigénio e o carbono com a exposição ao ar ambiente. Verificou-se também que, para elétrodos guardados em estado seco durante 23 dias, não ocorreu diminuição de molhabilidade dos elétrodos tratados com plasma, e que a existência de pequenas variações são possivelmente causadas devido ao procedimento de limpeza e armazenamento dos elétrodos entre medições.

Durante a realização destas medições, observou-se uma acumulação de sais de Na_2SO_4 nos poros dos elétrodos tratados com plasma. À medida que medições sucessivas eram efetuadas, mais vestígios de Na_2SO_4 eram encontrados nos poros dos elétrodos. Estes sais permanecem no elétrodo, mesmo após a sua lavagem, sendo esta normalmente realizada depois da medição do ângulo de contacto. Este é um fator que pode ter afetado os resultados obtidos para estes elétrodos.

6.2.4. Tratamentos com Laser

Com o objetivo de melhorar o fluxo iónico dos elétrodos e a conseqüente capacitância, recorreu-se à utilização de tratamentos com laser. Tal como foi descrito no procedimento experimental do capítulo 5.6, foram aplicados os valores de potência média de 7, 9 e 11 W. De seguida, estes elétrodos foram submetidos a medições de GAC, para determinar se havia alguma alteração significativa da sua molhabilidade.

Na Figura 6.16, estão apresentados os ângulos de contacto medidos para as três potências aplicadas ao elétrodo preparado com o protocolo S1. Verifica-se que os ângulos de contacto obtidos são bastante semelhantes ao valor padrão dos elétrodos não modificados, mostrando que não ocorreu um aumento da sua hidrofobicidade.

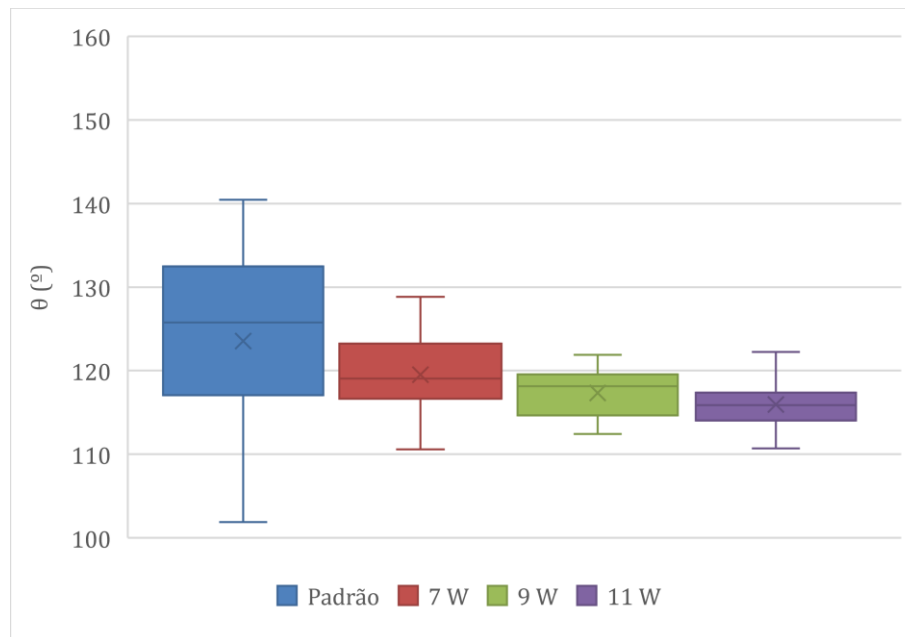


Figura 6.16: Média dos ângulos da esquerda e da direita das gotas depositadas em elétrodos do tipo S1, que foram sujeitos a um tratamento com laser para três diferentes valores de potência. Os valores médios obtidos foram, respetivamente, 123.5°, 119.5°, 117.3° e 115.9°.

Continuando a análise desta figura, é possível verificar que, à medida que se aumenta a potência do laser, menores são os valores de incerteza obtidos. Pensa-se que isto seja causado pelo facto de o laser levar a um alargamento da cratera, algo que vai de certa forma modificar a superfície do elétrodo, tornando-a mais visível e, deste modo, mais fácil de medir.

Na Figura 6.17, encontra-se representado os ângulos de contacto medidos para os elétrodos modificados seguindo o protocolo S2 e tratados por laser. Nestes elétrodos, ao contrário dos do tipo S1, verifica-se que ocorreu um aumento dos ângulos de contacto medidos pela GAC, de acordo com a potência utilizada.

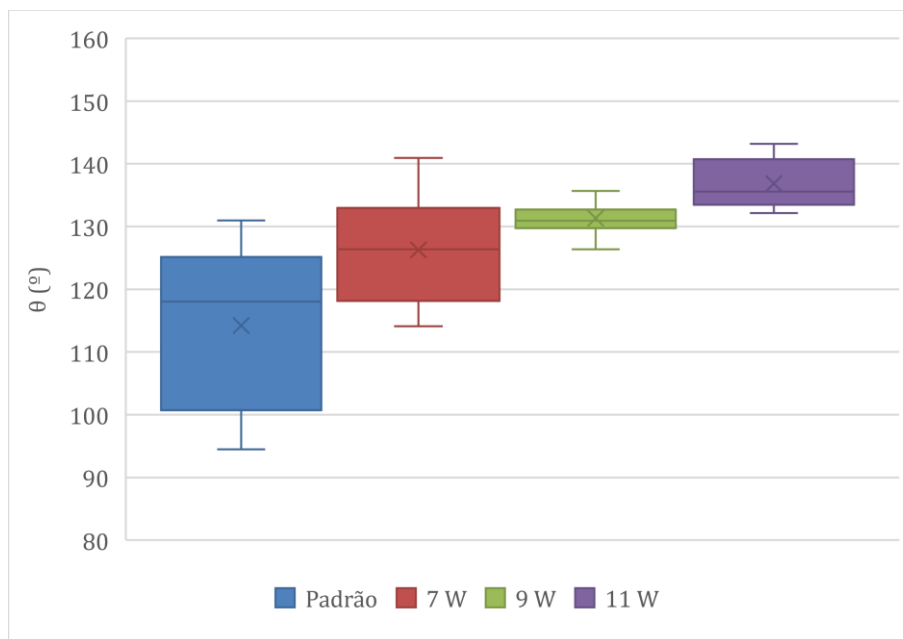


Figura 6.17: Média dos ângulos de contacto da esquerda e da direita das gotas depositadas em elétrodos do tipo S2, que foram sujeitos a um tratamento com laser para três diferentes valores de potência. Para os valores de 9 e 11 W, foram utilizados, respetivamente, volumes de gota de 0.5/1 e 2 μL . Os valores médios obtidos foram, respetivamente, 114.2°, 126.2°, 131.3° e 136.8°.

O volume da gota, que sempre foi de 0.5 μL , teve de ser aumentado para 1 μL para um dos dois elétrodos sujeitos a 9 W e para 2 μL para os dois elétrodos sujeitos a 11 W. A razão para esta mudança, deve-se ao facto de ter havido uma dificuldade acrescida na deposição/adesão da gota à superfície do elétrodo após o tratamento com laser, possivelmente devido à existência de material resultante deste tratamento na superfície da amostra. Durante as medições, verificou-se que, quanto maior a potência do laser, mais difícil passava a ser a deposição da gota, sendo necessário um maior volume para assegurar a deposição da gota e obter resultados.

A razão pela variação de ângulos de contacto pode estar relacionada com a alteração topográfica da amostra S2, durante o tratamento com laser, devido à ablação mais agressiva que se realizou sobre ela. Esta ablação vai resultar numa maior quantidade de material ativo na superfície da amostra, que não se encontra ligado de forma robusta ao substrato.

Adicionalmente, também existe a possibilidade que o tratamento com laser tenha dado origem a uma maior quantidade de buracos preenchidos por ar (*air gaps*) no substrato, localizados entre a amostra e a gota, que poderão modificar o ângulo de contacto medido.

Como foi mencionado anteriormente, o volume da gota utilizado foi alterado por necessidade durante a medição para cada potência e poderá ser uma das razões para as diferenças visualizadas. Para elétrodos homogéneos, pequenas variações de volume poderão não ser responsáveis pela alteração do ângulo de contacto. No entanto, como o elétrodo de CA não é homogéneo, não se pode descartar a possibilidade de as diferenças de ângulo de contacto verificadas serem atribuídas, em parte, às variações de volume.

Contudo, este maior volume da gota não nos permite relacionar inequivocamente os resultados entre si, no que respeita à molhabilidade dos elétrodos das amostras S1 e S2. No entanto, comparando os gráficos da Figura 6.16 e 6.17, verificamos que os elétrodos preparados pelo protocolo S1 são muito mais estáveis, após tratamento com laser, uma vez que durante o processo de deposição da gota não houve perda notável de aderência.

Relativamente aos elétrodos S3, decidiu-se não realizar tratamentos com laser, uma vez que a única diferença face ao tipo S2, é a sua menor espessura, algo que iria dificultar ainda mais a obtenção de resultados através da GAC, pois poder-se-ia estar a realizar medições sobre zonas expostas do elétrodo suporte.

6.3. Caracterização eletroquímica do elétrodo

O elétrodo não modificado por tratamentos com plasma ou laser, utilizado nos ensaios de deflexão de raio laser (PBD), foi inicialmente sujeito a 60 ciclos de varrimento de potencial no intervalo $-0.445 \leftrightarrow 0.455$ V vs. SCE.

Na Figura 6.18, encontra-se representado o voltamograma cíclico do elétrodo utilizado no PBD. Observa-se uma resposta muito pouco estruturada, dominada pela componente capacitiva do sistema.

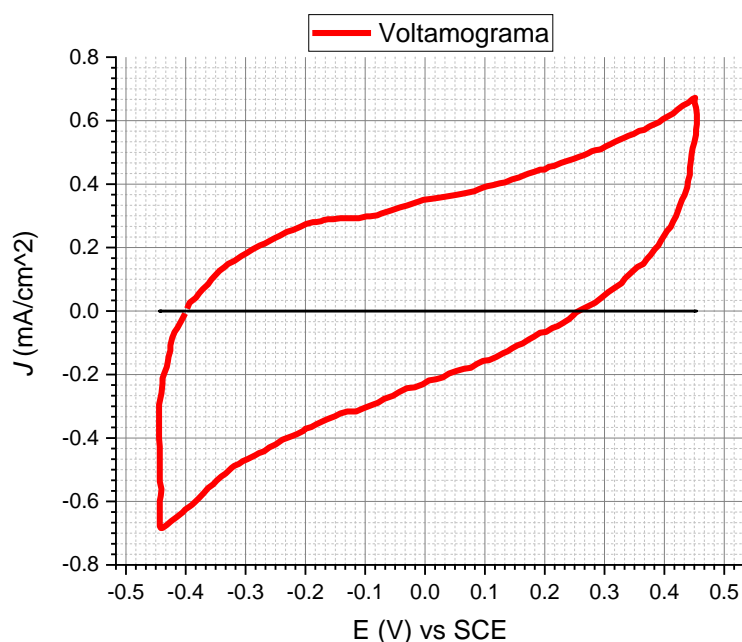


Figura 6.18: Voltamograma do elétrodo de CA utilizado no PBD, a $v = 30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, em Na_2SO_4 1.00 M, numa janela de potencial de 0.9V. Os valores de densidade de corrente, representados neste gráfico, correspondem à área geométrica do elétrodo (11 mm de diâmetro), em vez da área real (que corresponderia à área específica do elétrodo – que também inclui a superfície dos poros em contacto com o eletrólito).

Neste voltamograma, pode-se observar a existência de uma corrente capacitiva ao longo do intervalo de potencial utilizado, onde as cargas estão a ser continuamente acumuladas na superfície do elétrodo. À medida que o valor de potencial se aproxima dos limites impostos, verifica-se o início de processos faradaicos, denotando-se os limites de polarizabilidade do elétrodo.

Pode-se ainda observar que a carga do varrimento anódico deste voltamograma parece ser superior à carga do varrimento catódico. Para confirmar esta diferença, calculou-se o valor de capacitância diferencial do elétrodo, através da integração da corrente medida pelo voltamograma para cada instante de tempo, obtendo-se assim a carga correspondente ao varrimento anódico e ao varrimento catódico. Os valores de capacitância do processo de carga e descarga obtidos foram, respetivamente, cerca de 10.47 e 8.01 $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$. Com estes valores, determinou-se que a curva do varrimento anódico consiste em 56.7% do voltamograma, enquanto a curva do varrimento catódico corresponde a 43.3%. Tendo isto em consideração, pode-se inferir que o processo de carga e descarga não é reversível, devido à não simetria da capacitância diferencial dos varrimentos.

A falta de simetria entre os varrimentos indica a existência de carácter pseudocapacitivo na interface. A diferença de carga obtida é provavelmente causada pela resposta do aço na solução eletrolítica (redução de óxido de cromo/oxidação de ferro), devido ao contacto da solução eletrolítica com partes do metal da base do eléctrodo, que não ficaram completamente isoladas. A própria configuração do material ativo, também pode possibilitar este tipo de contacto, dependendo da dimensão e arquitetura dos poros do eléctrodo de CA.

Também existe a possibilidade que, durante o varrimento da VC, estejam a ocorrer reações com os grupos funcionais existentes na superfície do eléctrodo de CA. No entanto, é expectável que os impactos destas reações sejam negligenciáveis nos resultados do voltamograma.

6.4. Análise do Fluxo Iónico do eléctrodo

6.4.1. Fluxo Iónico durante a carga/descarga do eléctrodo

De modo a analisar o fluxo iónico e as contribuições relativas dos iões que compõem o eletrólito, durante o processo de carga/descarga, recorreu-se à utilização da técnica do PBD. Para tal, usou-se o mesmo intervalo de potencial aplicado nos testes de CV bem como o mesmo eletrólito. Com o intuito de recolher alguma informação sobre a cinética do processo de carga e descarga da interface, foram realizados ensaios a 6 diferentes velocidades de varrimento (15, 30, 50, 80, 100 e 150 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$). Na Figura 6.19, encontram-se representados os voltamogramas (vermelho) e os respetivos defletogramas (verde), obtidos durante as medições do PBD, para cada uma das velocidades de varrimento de potencial.

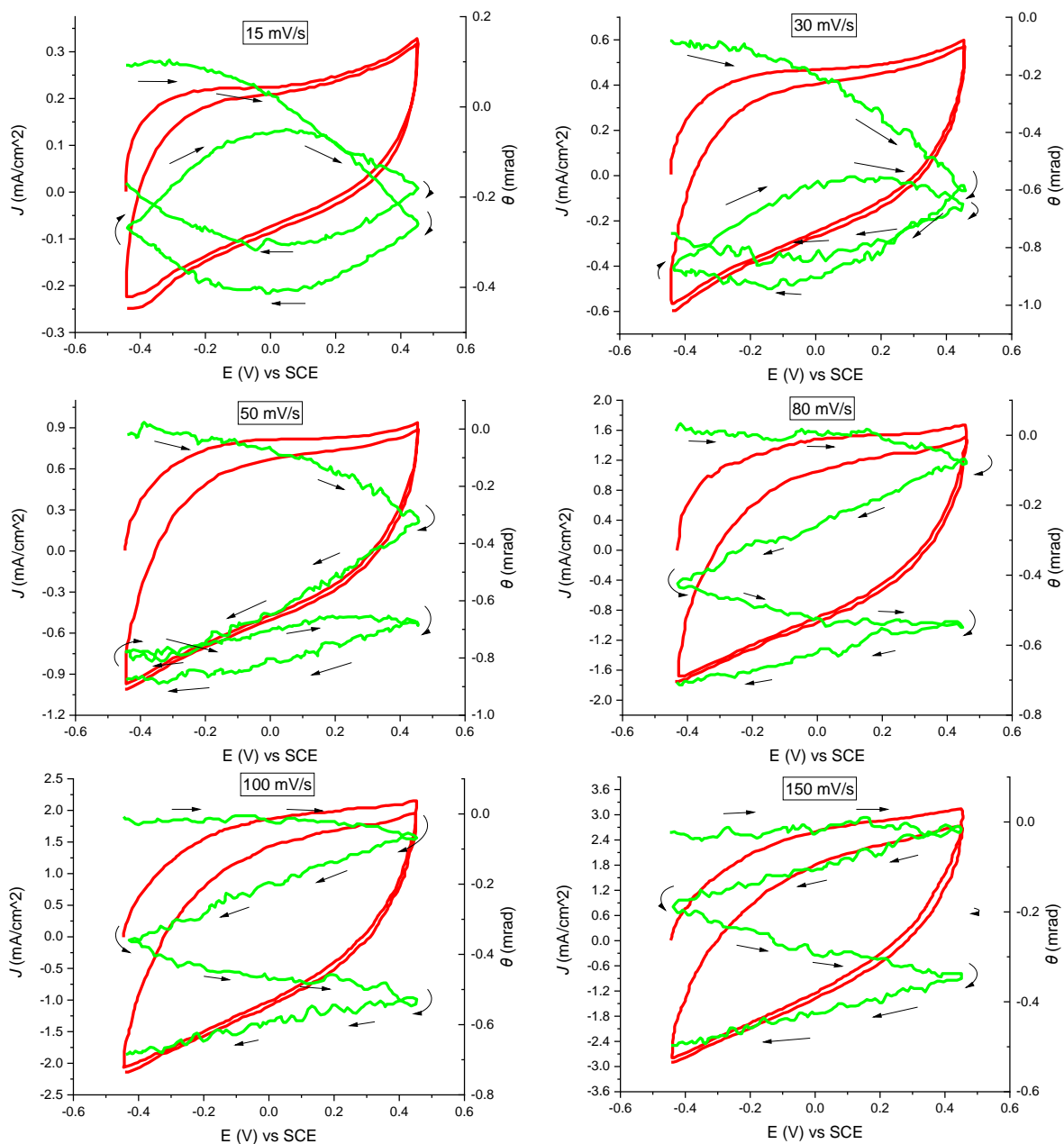


Figura 6.19: Representação da deflexão (verde) e densidade de corrente (vermelho) em função do potencial para ensaios potenciodinâmicos a velocidades de varrimento: 15, 30, 50, 80, 100, e 150 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Uma vez que os eventos eletroquímicos e a sua identificação ótica não são processos simultâneos, pois as detecções são locais e espacialmente afastadas, a representação dos sinais de corrente e deflexão exibidos em função do tempo (ao invés do potencial) pode ser útil na interpretação dos resultados. Na Figura 6.20, encontram-se os sinais elétricos obtidos durante as medidas do PBD, para cada uma das velocidades de varrimento de potencial, em função do tempo.

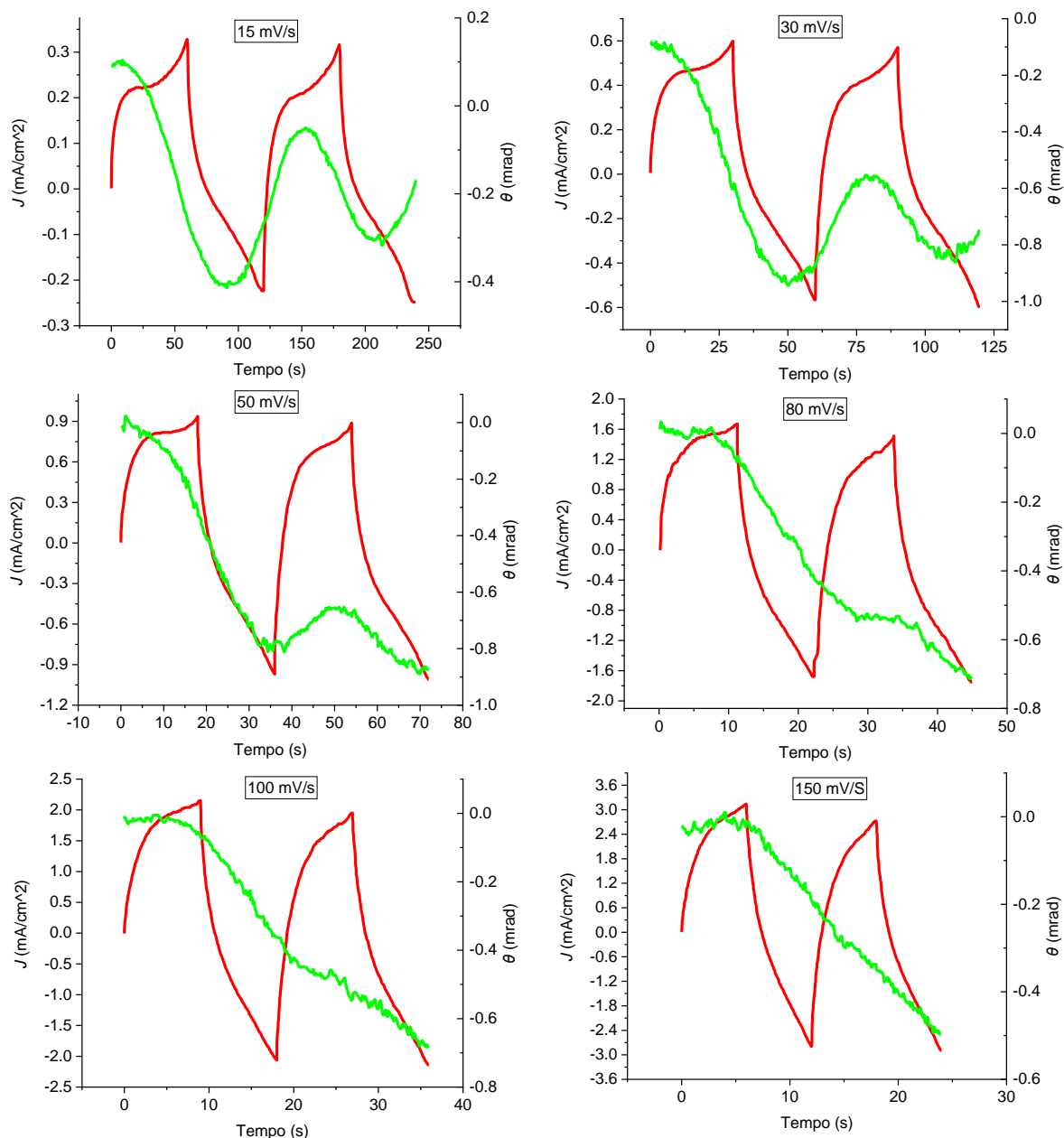


Figura 6.20: Representação da deflexão (verde) e densidade de corrente (vermelho) em função do tempo para os ensaios potenciodinâmicos: 15, 30, 50, 80, 100, e 150 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Numa primeira análise das figuras 6.19 e 6.20, verifica-se que os defletogramas são caracterizados pela existência de deflexões negativas (declive negativo) no processo de varrimento anódico de potencial, o que significa que o fluxo iónico é dominado pela expulsão de espécies iónicas da interface. Estando o eléctrodo a aumentar a sua carga positiva (ou reduzir a sua carga negativa), as únicas espécies que poderão afastar-se do eléctrodo, para manter a eletroneutralidade da EDL, serão os catiões. Mais notório a baixas velocidades de varrimento de potencial, registam-se no varrimento inverso deflexões positivas do laser (declive positivo), retratando maioritariamente a aproximação de espécies iónicas, sendo esse fluxo dominado pela contribuição do ião sódio, uma vez que o eléctrodo está a tomar uma carga negativa (ou menos positiva).

Durante os 2 ciclos de varrimento de potencial do eléctrodo e para maiores velocidades, pode-se observar que as deflexões positivas se encontram cada vez mais atrasadas em relação ao valor onde era esperado que ocorresse a inversão do fluxo iónico (0.455 V). Isto acontece, já que a informação providenciada pelo PBD se encontra, como já foi referido, atrasada temporalmente relativamente à informação obtida

dos voltamogramas. De notar que no ensaio efetuado a $150 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (Figura 6.19), a deflexão negativa do laser só tem início após todo o primeiro varrimento de potencial no sentido positivo. Isso significa que, só após o lapso de tempo correspondente a esse varrimento de potencial (6 s), os primeiros catiões expulsos da interface no início do processo atingiram a região analisada pelo laser, contribuindo assim para a sua deflexão.

Avaliando as velocidades de varrimento superiores a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, observa-se que os defletogramas não chegam a apresentar deflexões positivas durante os dois ciclos realizados. Isto acontece, uma vez que o elétrodo descarrega mais facilmente do que carrega, diminuindo as deflexões positivas que ocorrem. Pode, no entanto, admitir-se que, quando o processo de carga/descarga da interface é muito rápido e requer prontamente uma elevada disponibilidade de contra-íões, os aniões possam também ser chamados a participar na compensação de carga. Neste caso, o sinal correspondente ao fluxo de catiões seria atenuado pelo movimento de aniões em sentido oposto. Este efeito é muito mais visível para as velocidades de varrimento mais elevadas, pois estas decorrem para um menor intervalo de tempo, o que faz com que as velocidades mais lentas apresentem informação mais representativa do fluxo iónico. Isto é tanto mais verdade, pois um supercondensador (SC) é um dispositivo que não se espera que exiba uma carga/descarga tão rápida como um simples condensador.

Analisando os voltamogramas do 1º e 2º ciclo, pode-se verificar que eles são ligeiramente diferentes para o primeiro segmento. Esta diferença de densidade de correntes é causada pelo tempo de equilíbrio de 2 minutos, parâmetro que foi usado para garantir que a interface está em equilíbrio e nas condições de máxima carga (descarga) a esse potencial, no começo da medição. Este protocolo também permitiu ao elétrodo atingir valores de corrente superiores durante o primeiro varrimento anódico efetuado, face ao que se observa no segundo ciclo voltamétrico.

De modo a ultrapassar o atraso temporal da informação do defletograma, que corresponde ao tempo necessário para a difusão das espécies entre o elétrodo e o feixe laser, e também tentar identificar a contribuição relativa de catião/anião para o fluxo iónico global, foi necessário fazer a convolução temporal dos resultados. Esta convolução é um processo demorado, pelo que se escolheu aplicar este tratamento de dados aos valores da velocidade de varrimento de $15 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, por ser a condição que deverá estar mais próxima das condições reais de utilização de um SC (carga e descarga relativamente lentas – dezenas de segundos a horas).

6.4.2. Convolução Temporal

Para se realizar o processo de convolução temporal, foi necessário calcular um conjunto de parâmetros da equação 3.4 e tratar os dados obtidos durante as medições do PBD. Para começar, foi preciso normalizar os valores do ângulo de deflexão obtidos para uma velocidade de varrimento de potencial de $15 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, facilitando assim o processo de alinhamento dos dados. Na figura 6.21 e 6.22, encontram-se representados os resultados normalizados para o começo do 1º ciclo.

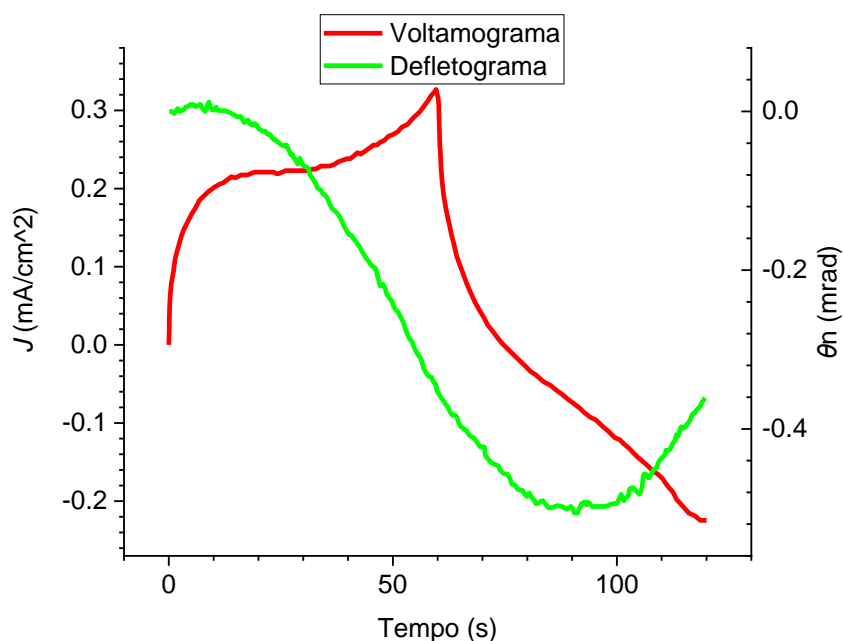


Figura 6.21: Densidade de corrente e deflexão normalizada do 1º ciclo em função do tempo, para a velocidade de varrimento de $15 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

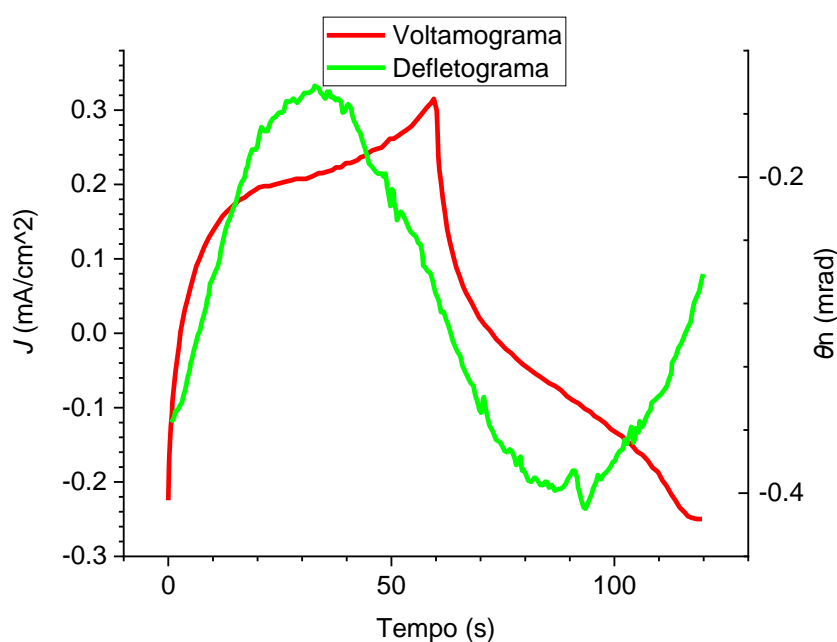


Figura 6.22: Densidade de corrente e deflexão normalizada do 2º ciclo em função do tempo, para a velocidade de varrimento de $15 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

De seguida, foi necessário determinar o índice de refração da solução de Na_2SO_4 para a concentração de 1.00 M, bem como o gradiente de índice de refração com a concentração, a razão $\partial n/\partial c$. Para tal, foram preparadas 5 soluções com diferentes concentrações de Na_2SO_4 , e para cada uma delas foi medido o índice de refração, através de um refratômetro de Abbe. Na Figura 6.23, está representada a variação do índice de refração com a concentração, cujo declive corresponde à razão $\partial n/\partial c$.

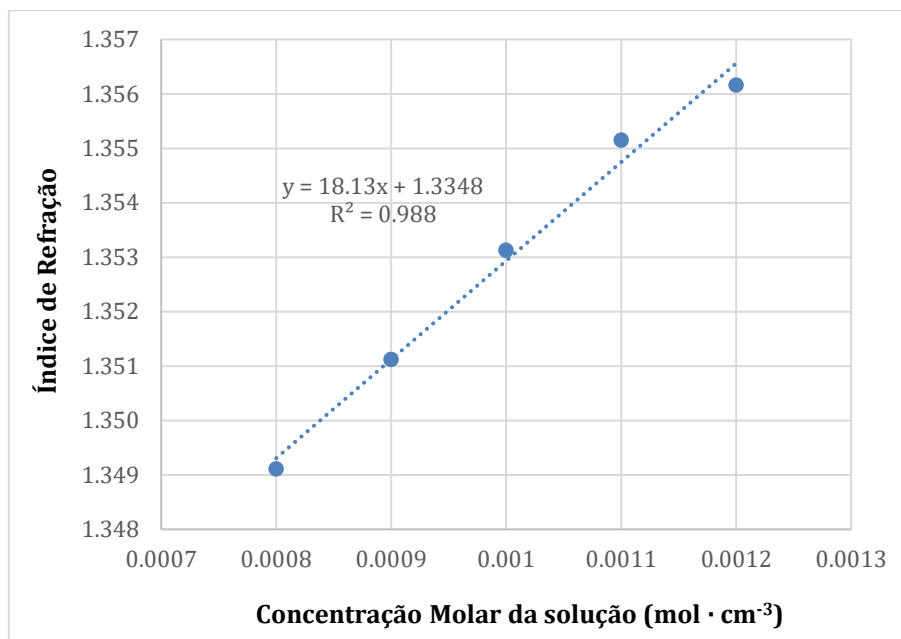


Figura 6.23: Índice de refração da solução de Na_2SO_4 , para diferentes concentrações.

Através do cálculo da curva de tendência, obteve-se a equação $y = 18.13 \cdot x + 1.3348$. Desta equação, retirou-se o declive $\partial n/\partial c$ de $18.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ e o índice de refração de 1.353, para a concentração de 1.00 M de Na_2SO_4 , com um coeficiente de determinação (R^2) de 0.988.

Recorrendo aos coeficientes de difusão tabelados para 25°C [18], de $1.330 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para o catião Na^+ , e $1.065 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para o anião SO_4^{2-} , foi possível utilizar a equação 3.5, e assim determinar o coeficiente de difusão do par iônico Na_2SO_4 em água. O valor do coeficiente de difusão calculado para este sal foi de $1.228 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Com os coeficientes de difusão do sal, do catião e do anião, foi possível obter, em conjunto com a distância do eletrodo ao laser ($100 + 93 \text{ }\mu\text{m}$), as três funções transferência utilizadas durante a convolução temporal, estando estas representadas nas Figuras 6.24 e 6.25. De realçar que o máximo de intensidade das funções de transferência é atingido a $t \approx 6 \text{ s}$, precisamente o tempo identificado nos ensaios voltamétricos a partir do qual o evento eletroquímico se traduz numa deflexão do feixe.

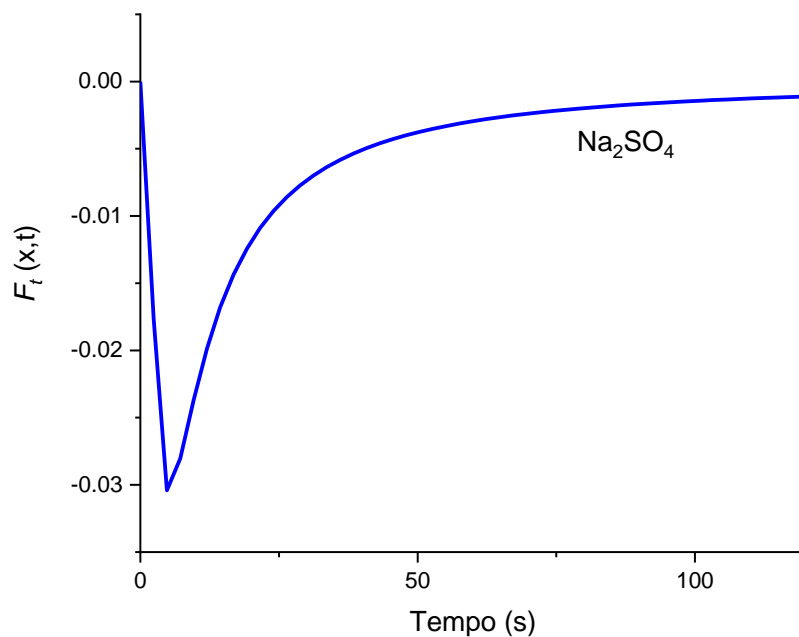


Figura 6.24: Representação da função transferência utilizada para traduzir a difusão linear semi-infinita do par iônico resultante da dissociação do Na_2SO_4 .

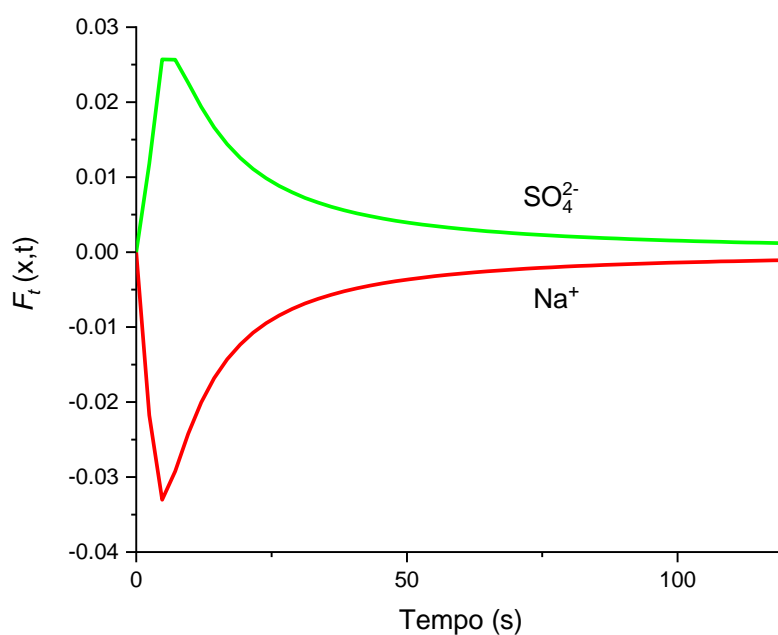


Figura 6.25: Representação das funções transferência que foram utilizadas para traduzir a difusão iônica independente (linear e semi-infinita) do catião Na^+ e do anião SO_4^{2-} .

Tendo em conta que, durante o varrimento anódico do potencial, ocorria afastamento dos íons face ao eléctrodo, considerou-se que a função transferência é negativa para o par iônico e para o catião Na^+ , e positiva para o anião SO_4^{2-} . Este aspeto não vicia nem afeta em nada o cálculo e serve apenas para empregar fatores de amplificação positivos e facilitar esse processo.

A função de transferência utilizada depende do método de convolução temporal, relativo ao movimento dos íons, que se pretende seguir. Podemos considerar a difusão conjunta do par iônico, onde o catião se encontra sempre acompanhado pelo respetivo anião e a eletroneutralidade é preservada em toda a

solução à exceção da interface numa região de dimensões muito reduzida (bastante afastadas do feixe laser). Alternativamente, pode-se considerar a difusão independente dos iões, onde a eletroneutralidade é quebrada na camada de difusão e é balanceada na solução, através da migração de uma carga oposta para o contra elétrodo. No caso do método do par iónico, recorreu-se à função transferência calculada a partir do coeficiente de difusão do Na_2SO_4 , enquanto que para o outro método são utilizadas as funções transferência, calculadas a partir dos coeficientes dos respetivos iões. Estas perspetivas distintas são alvo de acesa discussão entre os especialistas do movimento iónico em solução e há fortes argumentos que suportam e desconsideram ambas as abordagens. Neste trabalho ambas foram empregues para aquilatar da maior ou menor adequação prática de alguma delas.

Finalmente, para se obter o coeficiente de participação (número de transporte) de cada uma das espécies iónicas (k_i), calculou-se o último parâmetro necessário - o fator de amplificação máximo. Este dado é calculado através da equação 3.6, e para além dos coeficientes de difusão, usaram-se também os seguintes parâmetros: $L = 1.1 \text{ cm}$; $\partial n/\partial c = 18.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; $n = 1.353 F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $z (\text{Na}^+) = 1$; $z (\text{SO}_4^{2-}) = 2$. Há que ter em atenção que este eletrólito é do tipo 1:2 pelo que o valor de $\partial n/\partial c$ deverá ser considerado face à efetiva concentração de cada ião na solução (concentração de Na^+ dupla da de SO_4^{2-}). Assim, para a difusão independente dos iões sódio e sulfato, $\partial n/\partial c$ adquire os valores de 9,07 e $18.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, respetivamente. Também no modelo de difusão do par iónico, há que compatibilizar todos os termos das equações envolvidas, nomeadamente o $\partial n/\partial c$ e o número de eletrões envolvidos na direta relação $1e^-:0.5 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4$. Assim, ao tomar-se $z=1$ (correspondente à carga do sódio no Na_2SO_4), isso corresponde a $\partial n/\partial c = 9.07 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ e, tomando-se $z=2$ (correspondente à carga do ião sulfato no Na_2SO_4), resulta em $\partial n/\partial c = 18.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Os fatores de amplificação assim calculados foram: 6.22 para o Na_2SO_4 , 5.74 para o Na^+ e 7.17 para o SO_4^{2-} .

Nas Figuras 6.26, 6.27, 6.28 e 6.29, encontram-se, representados os resultados da convolução temporal do 1º e 2º ciclo dos defletogramas originais, para os dois métodos possíveis (difusão do par iónico ou iões independentes).

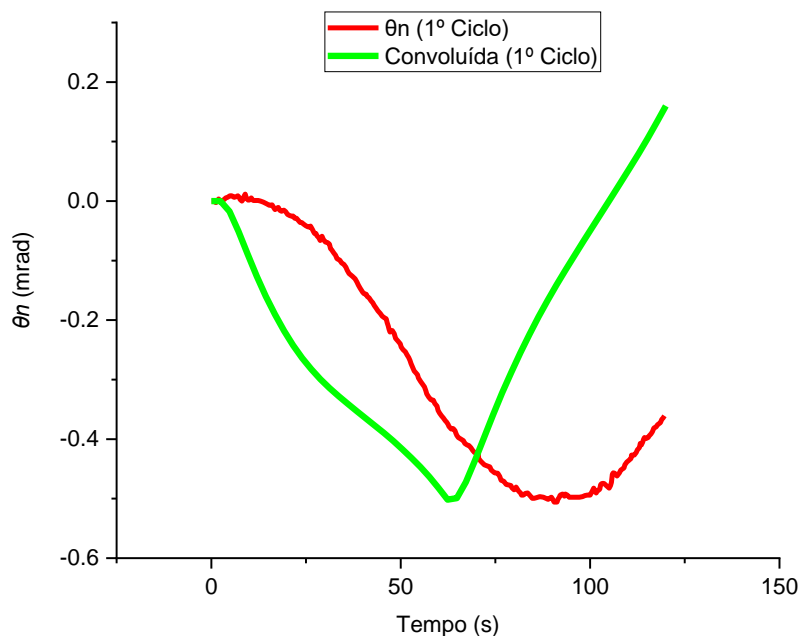


Figura 6.26: Defletograma original (vermelho) e corrente convoluída (verde) do 1º ciclo, considerando difusão do par iónico.

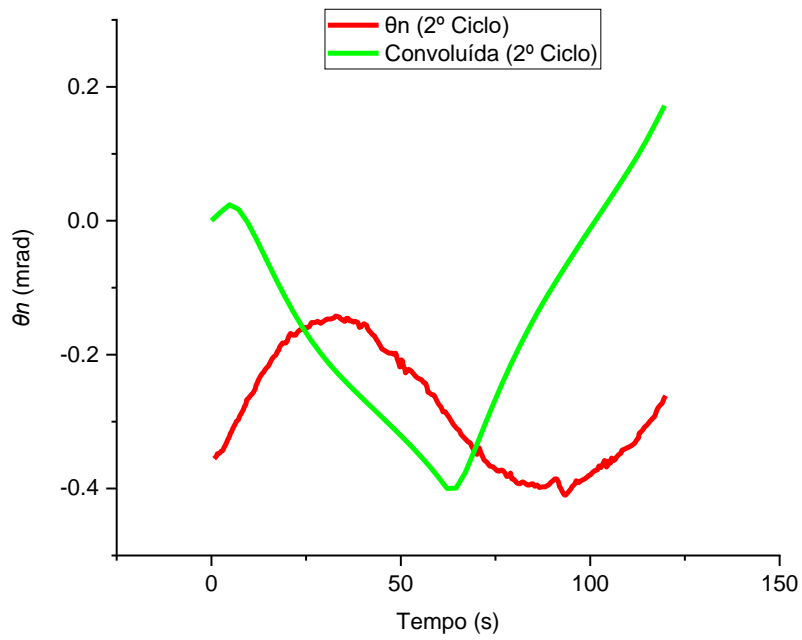


Figura 6.27: Defletograma original (vermelho) e corrente convoluída (verde) do 2º ciclo, considerando difusão do par iónico.

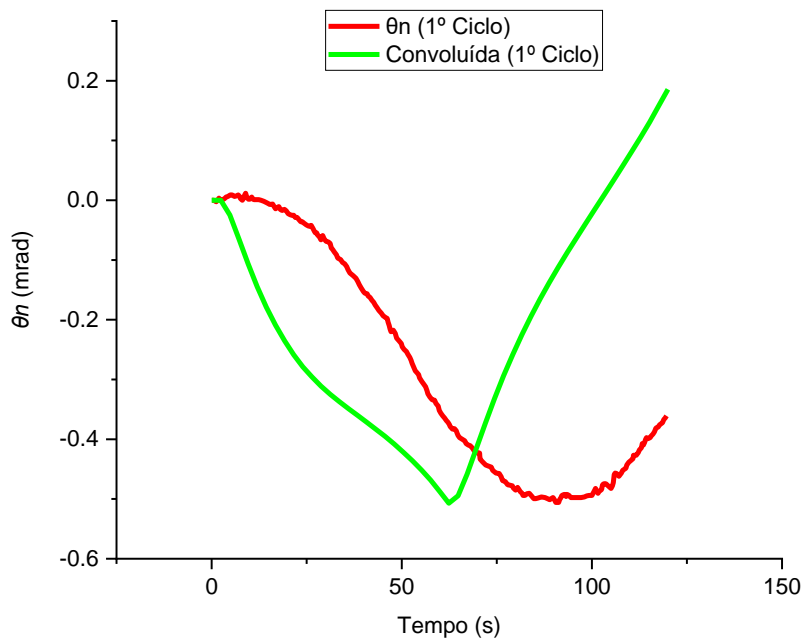


Figura 6.28: Defletograma original (vermelho) e corrente convoluída (verde) do 1º ciclo, considerando difusão independente dos iões.

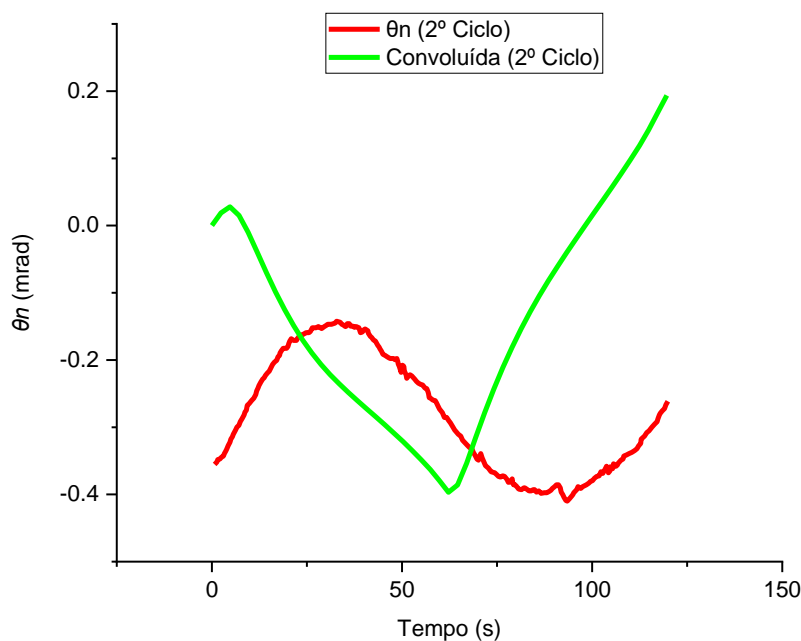


Figura 6.29: Defletograma original (vermelho) e corrente convoluída (verde) do 2º ciclo, considerando difusão independente dos iões.

Os valores de amplificação obtidos para o método de difusão do par iónico foram 4.66 e 4.45 (máximo de 6.22) para o 1º e 2º ciclo, o que corresponde a uma participação de 74.9% e 71.5% deste catião no fluxo iónico. Para o método de difusão independente, obteve-se um fator de amplificação de 4.48 e 4.25 (máximo de 5.74), o que corresponde a 78.0% e 74.0% de participação de sódio no fluxo iónico.

Na realidade, verifica-se que o ajuste das curvas de deflexão e da corrente convoluída não é o melhor, mas a amplitude das curvas é a mesma, sendo que é este o aspeto que determina o fator de amplificação a ser empregue e, conseqüentemente, o número de transporte associado a cada ião (k_i). O facto de o ajuste não ser perfeito poderá estar associado a uma geometria do ensaio não otimizada, nomeadamente no que concerne à arquitetura de construção do eléctrodo (efeito de aresta possível – difusão não linear), assim como a uma distância eléctrodo-feixe não constante, ao longo do percurso ótico do feixe na região electródica.

Durante a realização dos cálculos de convolução, foram utilizados coeficientes de difusão superiores aos valores reais, uma vez que, no dia da medição, a temperatura era inferior a 25°C. Este erro, em conjunto com a distância de geometria não otimizada, pode alterar ligeiramente a participação iónica obtida através da convolução temporal.

Estes cálculos permitiram assim concluir que num processo de carga/descarga relativamente lento deste eléctrodo de CA em meio de Na_2SO_4 , a compensação de carga é exercida maioritariamente pelo ião sódio. Ambos os modelos utilizados, o de difusão conjunta do par iónico ou o de difusão independente dos iões, corroboram esta interpretação.

7. Conclusão

A necessidade de diversificar e melhorar as tecnologias de armazenamento de energia são, correntemente, objetivos de bastantes investigadores e centros de investigação, levando assim à procura de novos métodos de desenvolver supercondensadores (SCs). Este trabalho tem por foco elétrodo constituído por carbono ativado (CA), onde se procurou estudar várias das suas características com impacto direto nos seus mecanismos intrínsecos de funcionamento.

Uma das abordagens mais importantes foi a aplicação da técnica de deflexão de raio laser (PBD) a elétrodos de CA, com o objetivo de estudar o fluxo iónico que existe na interface elétrodo/eletrólito. De acordo com os defletogramas obtidos, verificou-se que o fluxo iónico que tem lugar durante o funcionamento do supercondensador (SC) é dominado pelo ião sódio. Observou-se ainda, através da convolução temporal, que este catião possui uma participação de cerca de 71.5 - 78.0% do fluxo iónico total, durante o processo de carga e descarga do SC. Com estes valores confirmou-se, para ambos os métodos de difusão utilizados, que o fluxo iónico na interface é controlado maioritariamente pelo catião sódio.

Através da técnica de voltametria cíclica, obteve-se uma capacitância diferencial para o processo de carga e descarga de, respetivamente, 10.47 e 8.01 mF · cm⁻², para o elétrodo testado por PBD. Confirmou-se também que a carga durante o varrimento anódico era ligeiramente superior à carga durante o varrimento catódico do elétrodo e que esta constituía cerca de 56.7% da carga total envolvida no processo de carga/descarga do SC. Isto significa que o processo de carga/descarga não é completamente reversível (para as velocidades de varrimento testadas), pois, para as correntes capacitivas do SC, eram esperados valores de carga mais semelhantes. Este aspeto pode indiciar algum carácter pseudocapacitivo da interface (transferência de carga).

Este trabalho teve também como objetivo a aplicação da técnica de *laser drilling* aos elétrodos de CA, numa tentativa de determinar se esta abordagem teria possibilidade de melhorar a capacitância e o fluxo iónico do SC. Para tal, foi efetuada a monitorização da molhabilidade e topografia de elétrodos de CA, por goniometria de ângulos de contacto (GAC) e por microscopia eletrónica de varrimento (SEM), respetivamente.

Relativamente à GAC, verificou-se que os elétrodos de CA apresentaram uma superfície hidrofóbica, independentemente do protocolo utilizado no seu fabrico (S1, S2 e S3). Esta hidrofobicidade manteve-se semelhante para os elétrodos S1 tratados com laser e aumentou ligeiramente para os elétrodos do tipo S2. No entanto, notou-se alguma perda de aderência na superfície dos elétrodos, à medida que se aumentava os valores de potência do laser ou se diminuía a percentagem de *binder* na composição do elétrodo. Quanto aos elétrodos tratados com plasma, estes exibiram uma superfície hidrofílica, significando que este tratamento pode ser utilizado para aumentar a molhabilidade dos mesmos. No entanto, tal como os elétrodos tratados com laser, também se observou a ocorrência de danos estruturais para os protocolos de preparação envolvendo uma menor percentagem de *binder*. Caso se pretenda aplicar este tratamento em futuros testes, é recomendado que se diminua a potência ou tempo de permanência na câmara de plasma, ou que este só seja aplicado a elétrodos com maiores quantidades de *binder*.

No estudo topográfico da superfície, realizado pela técnica do SEM, visualizou-se as diferenças aparentes entre duas amostras com composições distintas (S1 e S2) e os efeitos do tratamento do laser no diâmetro e profundidade das crateras induzidas pelo feixe. Através destes dados, foi possível observar que os elétrodos preparados, seguindo o protocolo S2, apresentavam uma superfície menos organizada e menos rugosa, e que o aumento da potência do laser leva ao aumento do diâmetro e profundidade das

respetivas crateras na superfície. Verificou-se ainda que, o aumento da potência do laser para valores superiores aos apresentados (>11 W), poderia causar a coalescência de crateras na amostra, para além de aumentar a possibilidade de atingir a base metálica de suporte do filme (a parte inferior do eletrodo).

A técnica de PBD não foi aplicada aos eletrodos modificados, devido a limitações relacionadas com a estabilidade do eletrodo e tempo para a sua realização. Em trabalhos futuros, seria interessante aplicar a técnica de PBD a eletrodos processados por laser e/ou plasma, para comparação com os resultados obtidos durante esta dissertação.

8. Referências Bibliográficas

- [1] Bertoldi, P., Diluiso, F., Castellazzi, L., Labanca, N., Serrenho, T.; (2018); *Energy Consumption and Energy Efficiency Trends in the EU-28 2000-2015*; JRC Publications Repository.
- [2] BP; (2019); *BP Statistical Review of World Energy*; 68th Edition.
- [3] Centro de Informação REN; (2020); *Estatística Mensal – SEN*; Consultado em janeiro de 2020. Disponível em:
<http://www.centrodeinformacao.ren.pt/PT/InformacaoExploracao/Paginas/EstatisticaMensal.aspx>
- [4] Akinyele, D. O., Rayudu, R. K.;(2014); *Review of energy storage technologies for sustainable power network*; Sustainable Energy Technologies and Assessments, 8, 74–91.
- [5] Afif, A., Rahman, S. M., Azad, A. T., Zaini, J., Islan, M. A., Azad, K. A.; (2019); *Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage – A review*; Journal of Energy Storage, 25, 100852.
- [6] Sun, W., Yang, F.; (2020); *Geometrical effects on ionic diffusion in carbon-carbon symmetric supercapacitors*; International Journal of Energy Research; 44(14), 12066-12080.
- [7] Hwang, J. Y., Li, M., El-Kady, M. F., Kaner, R. B.; (2017); *Next-Generation Activated Carbon Supercapacitors: “A Simple Step in Electrode Processing Leads to Remarkable Gains in Energy Density”*; Advanced Functional Materials, 27(15), 1605745.
- [8] Dubey, R., Guruviah, V.; (2019); *Review of carbon-based electrode materials for supercapacitor energy storage*; Ionics, 25(4), 1419-1445.
- [9] Bockris, J. O'M., Reddy, A. K. N., Gamboa-Aldeco, M. E.; (1998); *Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrode Processes*; Kluwer Academic Publishers.
- [10] Endo, M., Takeda, T., Kim, Y. J., Ishii, K.; (2001); *High Power Electric Double Layer Capacitor (EDLC's); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Activated Carbons*; Carbon letters, 1(3&4), 117-128.
- [11] Ike, I. S., Iyuke, S. E., Sigalas, I.; (2015); *Understanding Performance Limitation and Suppression of Leakage Current or Self-Discharge in Electrochemical Capacitors: A Review*; Phys. Chem. Chem. Phys., 18, 661-680.
- [12] Jian, X., Liu, S., Gao, Y., Tian, W., Jiang, Z., Xiao, X., Tang H., Yin, L.; (2016); *Carbon-Based Electrode Materials for Supercapacitor: Progress, Challenges and Prospective Solutions*; J. Electrical Engineering, 4, 75-87.
- [13] Chen, X., Paul, R., Dai, L.; (2017); *Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage*; National Science Review, 4, 453-489.
- [14] Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., Zhang, J.; (2015); *A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors*; Chem. Soc. Rev., 44(21), 7484-7539.
- [15] Wang, S. C., Chang, K. S., Yuan, C. J.; (2009); *Enhancement of electrochemical properties of screen-printed carbon electrodes by oxygen plasma treatment*; Electrochimica Acta, 54(21), 4937-4943.
- [16] Okajima, K., Ohta, K., Sudoh, M.; (2005); *Capacitance behavior of activated carbon fibers with oxygen-plasma treatment*; Electrochimica Acta, 50(11), 2227-2231.

- [17] Santos, D.; (2018); *Desenvolvimento de Materiais de Cátodo à base de Polímeros Condutores para Baterias de Ião Sódio*; Universidade de Lisboa; Consultado em novembro de 2019. Disponível em: <https://repositorio.ul.pt/>
- [18] Vanýsek, P.; (2012); *Ionic Conductivity and Diffusion at Infinite Dilution*; in Haynes, W. M. (ed); CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd ed, 5, 77-79; CRC Press.
- [19] Zhou, W., Apkarian, R. P., Wang, Z. L., Joy, D.; (2006); *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)*; In Zhou, W., Wang, Z. L. (eds); *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, 1-40; Springer.
- [20] Nuraje, N., Khan, W.S., Lei, Y., Ceylan, M., Asmatulu, R.; (2013); *Superhydrophobic electrospun nanofibers*; J. Mater. Chem. A., 1, 1929-1946.
- [21] Wang, J., Wu, Y., Cao, Y., Li, G., Liao, Y.; (2020); *Influence of surface roughness on contact angle hysteresis and spreading work*; Colloid and Polymer Science, 298, 1107-1112.
- [22] Wenzel, R. N.; (1949); *Surface Roughness and Contact Angle*; The Journal of Physical and Colloid Chemistry; 53(9), 1466-1467.
- [23] Pletcher, D., Peter, L., Peat, R., Robinson, J., Greef, R.; (2001); *Instrumental methods in electrochemistry*; Woodhead Publishing.
- [24] Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., Dempsey, J. L.; (2017); *A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry*; Journal of Chemical Education, 95, 197-206.
- [25] Deiries, S., Silber, A., Iwert, O., Hummel, E., Lizon, J.; (2005); *Plasma Cleaning A new method of ultra-cleaning detector cryostats*; in Beletic, J. E., Beletic, J. W., Amico, P., (eds); *Scientific Detectors for Astronomy*, 129-136; Springer.
- [26] Gibbon, P.; (2016); *Introduction to plasma Physics*; CERN Yellow Report CERN-2016-001, 51-65; Consultado em abril de 2020. Disponível em (arXiv:1705.10529): <https://arxiv.org>
- [27] Rodenburg, J., Münz, W.-D., Macak, E. B.; (2003); *Plasma-surface interaction at sharp edges and corners during ion-assisted physical vapor deposition. Part I: Edge-related effects and their influence on coating morphology and composition*; Journal of Applied Physics, 94, 2829-2836.
- [28] Zeng, A., Shrestha, M., Wang, K., Neto, V. F., Gabriel, B., Fan, Q. H.; (2017); *Plasma Treated Active Carbon for Capacitive Deionization of Saline Water*; Journal of Nanomaterials, 2017, 1934724, 1-8.
- [29] Brown, M., Arnold, C.; (2010); *Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification*; Laser Precision Microfabrication, 135, 91-120.
- [30] Han, P., Han, X., Yao, J., Liu, Z., Cao, X., Cui, G.; (2015); *Flexible graphite film with laser drilling pores as novel integrated anode free of metal current collector for sodium ion battery*; Electrochemistry Communications, 61, 84-88.
- [31] Parulekar, S., Sholapure, S. A., Holmukhe, R., Karandikar, P. B.; (2018); *Study of PVDF Based Electrode Structure in Supercapacitors*; International Journal of Engineering and Technology (UAE), 7 (4.5), 313-315.

[32] Heidarinejad, Z., Dehgani, M. H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I., Sillanpää, M.; (2020); *Methods for preparation and activation of activated carbon: a review*; Environmental Chemistry Letters, 18, 393-415.

[33] Wang, R., Feng, L., Yang, W., Zhang, Yanli., Zhang, Yinyin., Liu, B., Bai, W., Zhang, W., Chuan, Y., Zheng, Z., Guan, H.; (2017); *Effect of Different 'binder's on the Electrochemical Performance of Metal Oxide Anode for Lithium-Ion Batteries*; Nanoscale Research Letters, 12; 575, 1-11.

[34] Yang, K., Cho, K., Kim, S.; (2018); *Effect of carbon black addition on thermal stability and capacitive performances of supercapacitors*; Scientific Reports, 8, 11989, 1-7.