

## 12º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP - 2021

### MODELAGEM COMPUTACIONAL DE CAPACITORES DE DUPLA CAMADA ELÉTRICA BASEADO EM LÍQUIDOS IÔNICOS

MARCIO AUGUSTO DOS REIS FERREIRA JUNIOR<sup>1</sup>, CLEITON DOMINGOS MACIEL<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Licenciando em Matemática no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, campus Itaquaquecetuba

<sup>2</sup> Docente no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, campus Itaquaquecetuba

**RESUMO:** Neste trabalho, técnicas de dinâmica molecular foram empregadas para investigar a formação da dupla camada elétrica em um capacitor construído a partir do confinamento de um eletrólito de líquido iônico (BMIMBF<sub>4</sub>) entre dois eletrodos de grafeno, um material bidimensional nanoestruturado constituído apenas por átomos de carbono. Uma análise estrutural do líquido em temperaturas de 300 e 400 K foi realizada, considerando o eletrodo descarregado e carregado, com densidade de carga de 7,5  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Esta análise mostrou que a organização dos íons é afetada pelo aumento da temperatura, mas permanece inalterada quando os eletrodos estão carregados. O comportamento dinâmico dos íons revelou um comportamento semelhante em todos os sistemas investigados, exceto no caso do eletrodo descarregado em 400 K, onde a difusão dos íons foi consideravelmente superior aos demais casos estudados. Por fim, a formação da dupla camada elétrica foi caracterizada a partir do perfil de densidade numérica dos íons ao longo da coordenada Z das caixas de simulação. Os resultados mostraram a adsorção de íons formando a dupla camada na superfície dos eletrodos.

**PALAVRAS-CHAVE:** supercapacitores; líquidos iônicos; dinâmica molecular; grafeno.

### COMPUTATIONAL MODELING OF ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITORS BASED ON IONIC LIQUIDS

**ABSTRACT:** In this work, molecular dynamics techniques were employed to investigate the formation of the electrical double layer in a capacitor built from the confinement of an ionic liquid electrolyte (BMIMBF<sub>4</sub>) between two graphene electrodes, a two-dimensional nanostructured material consisting only of carbon atoms. A structural analysis of the liquid at temperatures of 300 and 400 K was performed, considering the discharged and charged electrode, with a charge density of 7.5  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . This analysis showed that the organization of ions is affected by the increase in temperature, but remains unchanged when the electrodes are charged. The dynamic behavior of the ions revealed a similar behavior in all systems studied, except in the case of the electrode discharged at 400 K, where the diffusion of the ions was considerably higher than in the other investigated cases. Finally, the formation of the electric double layer was characterized from the numerical density profile of the ions along the Z coordinate of the simulation boxes. The results showed the adsorption of ions forming the double layer on the surface of the electrodes.

**KEYWORDS:** supercapacitors; ionic liquids; molecular dynamics; graphene.

## 12º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP - 2021

### INTRODUÇÃO

Supercapacitores são dispositivos conhecidos por apresentar alta capacidade de armazenamento de energia elétrica sendo, portanto, uma opção de aplicação promissora em equipamentos eletrônicos que requer autonomia duradoura de funcionamento (SIMON; GOGOTSI, 2008). Na composição deste dispositivo, uma solução eletrolítica é confinada entre dois eletrodos. A energia elétrica é armazenada entre os eletrodos devido ao rearranjo de cargas elétricas na região de interface entre os eletrodos e o eletrólito quando o dispositivo é submetido à uma tensão elétrica externa (BREITSPRECHER; SZUTTOR; HOLM, 2015). A interação das cargas presentes no eletrodo com os íons livres do eletrólito forma na interface a chamada dupla camada elétrica (DCE).

Existe uma vasta gama de soluções eletrolíticas que podem ser utilizadas na construção de um capacitor de dupla camada elétrica (CDCE), tais como os líquidos iônicos (LI), que são compostos com alto potencial para ser empregados neste tipo de aplicação, pois possuem propriedades físico-químicas importantes (BIER; DIETRICH, 2010). Já os eletrodos que compõem os CDCE, podem ser produzidos a partir de materiais bidimensionais nanoestruturados (STOLLER; PARK; ZHU, 2012) como, por exemplo, o grafeno, que tem apresentado diversas vantagens quando comparado aos demais materiais empregados para a mesma finalidade (KE; WANG, 2016).

Neste projeto, procura-se investigar o papel de soluções eletrolíticas baseadas em líquidos iônicos com o intuito de analisar as interações dessas soluções com o eletrodo nanoestruturado de grafeno, a fim de estimar a performance do capacitor considerando a formação da dupla camada elétrica na interface da estrutura. Este estudo foi conduzido empregando simulações computacionais de dinâmica molecular.

### MATERIAL E MÉTODOS

A dinâmica molecular (DM), método empregado neste projeto de pesquisa, é uma técnica empregada em investigações de propriedades estruturais, dinâmicas e termodinâmicas de espécies moleculares em fase condensada e tem se apresentado como uma técnica computacional capaz de complementar e/ou corroborar resultados experimentais obtidos em laboratório com um razoável nível de precisão (LEACH, 2001). A DM é um método baseado no movimento de cada partícula que compõe um dado sistema. Essas partículas interagem entre si gerando diferentes configurações de posição e velocidades ao longo da simulação. Suas trajetórias são obtidas mediante a solução numérica da equação diferencial de movimento clássica de Newton para cada partícula:

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = - \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} U_{tot}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (1)$$

em que,

$m_i$  - massa do átomo  $i$ ;

$r_i$  - posição do átomo  $i$ ;

$U_{tot}$  - energia potencial total.

As simulações foram realizadas utilizando o campo de força OPLS (*Optimized Potentials for Liquid Simulations*) (JORGENSEN; MAXWELL; TIRADO-RIVES, 1996) implementado no código de química computacional GROMACS 5.1 (ABRAHAM, et al. 2015).

## 12º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP - 2021

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para investigar as propriedades estruturais dos sistemas, foram obtidas as funções de distribuição radial (RDF), calculada entre os íons. As curvas cátion-ânion na Figura 3 apresentam claramente alguns picos (primeiro, segundo e até um terceiro pico bem menos expressivo), que indicam as intensas interações de longo alcance que ocorrem entre íons de cargas opostas. O primeiro pico da curva cátion-ânion tem seu máximo em, aproximadamente, 0,45 nm, um comportamento da interação atrativa cátion-ânion. As curvas praticamente se sobrepõem, com exceção da simulação realizada com os eletrodos descarregadas e à temperatura de 400 K. Este comportamento indica que a estruturação dos íons é ligeiramente afetada quando em altas temperaturas, desconsiderando a polarização dos eletrodos.

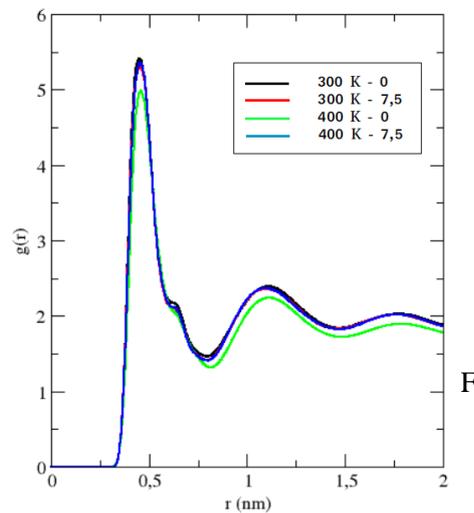
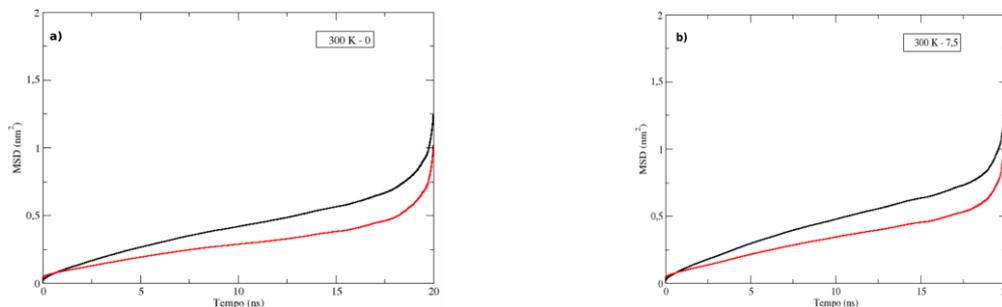


FIGURA 1. Função de distribuição radial (RDF) cátion-ânion.

Para completar a caracterização do capacitor proposto neste trabalho, foi investigado também o comportamento dinâmico dos íons nestes sistemas. Nas figuras abaixo, são apresentados os gráficos do deslocamento quadrático médio (MSD, do inglês *mean square displacement*) para o centro de massa de cada um dos íons. O coeficiente de difusão das moléculas do sistema pode ser estimado a partir do deslocamento quadrático médio.



## 12º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP - 2021

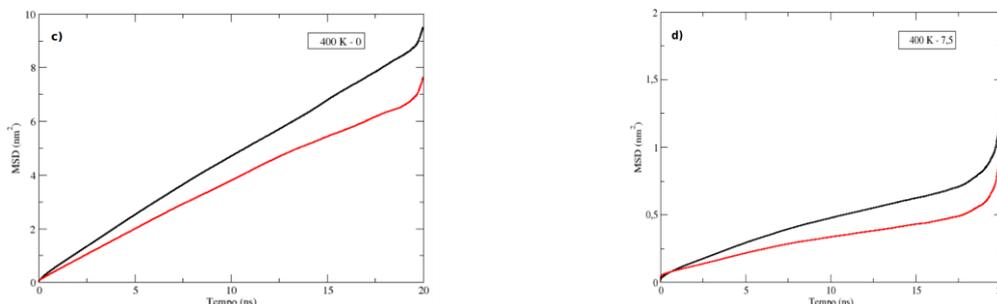


Figura 2. MSD para cada um dos sistemas simulados. A curva preta representa o cálculo para os cátions, e a curva vermelha representa os ânions.

O coeficiente de difusão pode ser obtido a partir da inclinação da curva quando um determinado íon atinge o regime linear. Neste trabalho, para calcular o coeficiente de difusão, foram desconsiderados 10% do comprimento da simulação no início e ao final, ou seja, o cálculo foi realizado entre 2 e 18 ns. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Coeficientes de difusão de cada íon do líquido iônico BMIMBF<sub>4</sub>, dado em 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s. Os erros associados aos cálculos são mostrados entre parênteses.

	<b>D<sub>cat</sub></b>	<b>D<sub>ani</sub></b>
300 K - 0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	0.0052 (+/- 0.0002)	0.0034 (+/- 0.0002)
300 K - 7,5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	0.0059 (+/- 0.0012)	0.0042 (+/- 0.0006)
400 K - 0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	0.0715 (+/- 0.0049)	0.0572 (+/- 0.0100)
400 K - 7,5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	0.0057 (+/- 0.0018)	0.0037 (+/- 0.0011)

De acordo com os resultados apresentados, o aumento de temperatura e diferenças na distribuição de cargas no eletrodo de grafeno aumentam significativamente a mobilidade dos íons do líquido iônico confinado entre os eletrodos descarregados, onde todos os sítios atômicos do eletrodo de grafeno possuem carga nula. Para os casos onde houve distribuição de cargas nos eletrodos, as curvas do MSD foram praticamente idênticas. Esses resultados sinalizam que, para eletrodos carregados, o efeito da temperatura do sistema é desprezível.

A formação da dupla camada elétrica foi investigada neste trabalho por meio do cálculo do perfil da densidade de numéricas de íons ao longo de uma da coordenada Z da caixa. Os resultados obtidos corroboram outras análises realizadas por autores que estudaram o mesmo tema (SAMPAIO; FILETI; SIQUEIRA, 2019). Para os eletrodos descarregados, nas duas temperaturas simuladas (300 K – 0 e 400 K – 0) foram encontrados os dois tipos de íons adsorvidos na superfície do eletrodo. Como apresentado na Figura 3, os cátions (curva preta) e ânions (curva vermelha) estão praticamente sobrepostas nas regiões que correspondem às posições onde estão localizados os eletrodos. O eletrodo negativo está localizado na extremidade à esquerda da curva, enquanto que o eletrodo positivo está na extremidade oposta. Ao se afastar dos eletrodos, observa-se que as curvas mantêm oscilações opostas, ou seja, a crista de uma curva está posicionada sobre o vale da outra curva, indicando que o líquido iônico se organiza de forma estruturada entre os eletrodos devido às cargas opostas dos íons.

Quando os eletrodos estão carregados (300 K – 7,5 e 400 K – 7,5), os sistemas têm comportamento semelhante nas duas temperaturas estudadas. As curvas revelam que as superfícies dos eletrodos estão cobertas pela adsorção de íons de cargas opostas. A dupla camada elétrica é formada nesta região de interação das cargas da superfície do eletrodo com as cargas do eletrólito empregado.

## 12º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP - 2021

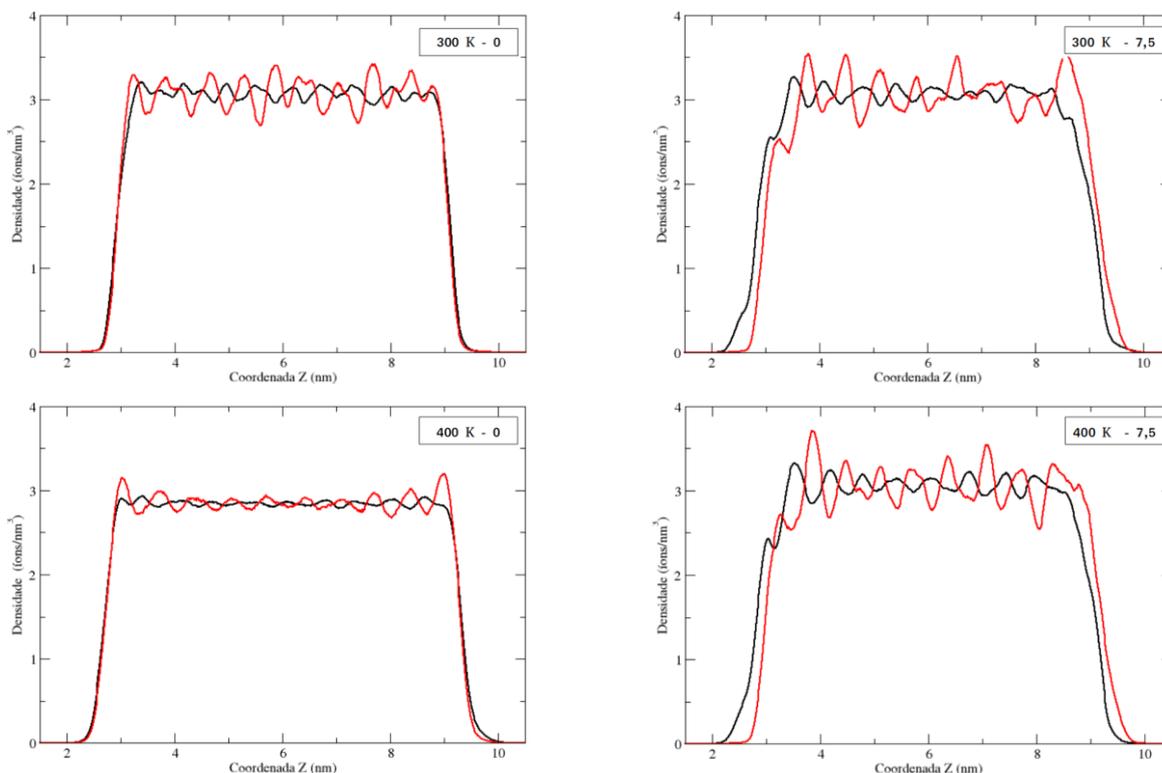


FIGURA 3. Perfil de densidade de íons (íons/nm<sup>3</sup>) ao longo da coordenada Z (nm) ao longo da caixa. A curva preta representa o cálculo para os cátions e a curva vermelha representa os ânions.

### CONCLUSÕES

As simulações de dinâmica molecular revelaram, por meio do perfil de densidade numérica dos íons do líquido iônico, a formação de uma dupla camada elétrica devido à adsorção de íons na superfície dos eletrodos carregados. Com a formação de uma carga de contra-íons sobre a superfície do eletrodo, forma-se em seguida uma camada de co-íons, ou seja, íons que possuem o mesmo sinal das cargas do eletrodo considerado. Essa formação de camadas persiste até o interior do líquido iônico.

### AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pelo apoio financeiro, a UFABC e ao CENAPAD-SP pelo apoio computacional.

### REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, M. J.; MURTOLA, T.; SCHULZ, R.; PÁIL, S.; SMITH, J. C.; HESS, B.; LINDAHL, E. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *SoftwareX*, V. 1-2, p. 1–7, 2015.
- BIER, M.; DIETRICH, S. Vapor pressure of ionic liquids. *Molecular Physics*, v. 108, n. 2, p. 211–214, 2010.
- BREITSPRECHER, K.; SZUTTOR, K.; HOLM, C., Electrode models for ionic liquidbased capacitors. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 39, p. 22445–22451, 2015.

## 12º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP - 2021

JORGENSEN, W. L.; MAXWELL, D. S.; TIRADO-RIVES, J., Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, v. 118, p. 11225, 1996.

KE, Q.; WANG, J., Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review. *Journal of Materiomics*. v. 2, n. 1, p. 37–54, 2016.

SAMPAIO, A. M.; FILETI, E. E.; SIQUEIRA, L. J. A. Atomistic study of the physical properties of sulfonium-based ionic liquids as electrolyte for supercapacitors. *Journal of Molecular Liquids*, v. 296, p. 112065, 2019.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y., Materials for Electrochemical Capacitors. *Nature Materials*, v. 7, p. 845–854, 2008.

STOLLER, M. D.; PARK, S.; ZHU, Y.; et al. Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Letters*, v. 8, n. 10, p. 3498–3502, 2012.