INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO A VÁCUO E DO PROCESSO HDDR
NAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE SUPERCAPACITORES À BASE
DE CARBONO ATIVADO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO**

PEDRO VITOR DUARTE DA CRUZ

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. . Rubens Nunes de Faria Jr.**

**São Paulo
2019**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**“EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO A VÁCUO E DO PROCESSO HDDR NAS
PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE SUPERCAPACITORES À BASE DE
CARBONO ATIVADO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO.”**

PEDRO VITOR DUARTE DA CRUZ

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de Tecnologia Nuclear -
Materiais

Orientador:

Prof. Dr. [Rubens Nunes de Faria Jr.](#)

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

São Paulo

2019

Fonte de Financiamento: CAPES -PROEX

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

CRUZ, P. V. D. d. . **EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO A VÁCUO E DO PROCESSO HDDR NAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE SUPERCAPACITORES À BASE DE CARBONO ATIVADO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO**. 2019. 138 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Cruz, Pedro Vitor Duarte da
EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO A VÁCUO E DO PROCESSO HDDR NAS
PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE SUPERCAPACITORES À BASE DE
CARBONO ATIVADO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO / Pedro Vitor
Duarte da Cruz; orientador Rubens Nunes Faria Jr. -- São
Paulo, 2019.
138 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. Supercapacitores Eletroquímicos de dupla camada. 2.
Tratamento Térmico. 3. HDDR. 4. Carbono Ativado. 5. Óxido de
Grafeno Reduzido. I. Nunes Faria Jr, Rubens , orient. II.
Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor e Orientador Dr. Rubens Nunes de Faria Júnior, pelo suporte prestado a mim no decorrer destes dois anos.

Agradeço ao Dr. Daniel Sierra Yoshikawa pela coorientação neste trabalho.

Agradeço ao Dr. Eguiberto Gelego por ceder às imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras, a Dra. Ivana Conte Cosentino por dedicar-se as análises de adsorção gasosa presentes neste trabalho, a Olandir V. Correa e Dra. Marina Pillis, por prontamente auxiliar-me nas amostras de termogravimetria e ao Dr. Rafael Henrique Lazzari Garcia pelas análises de energia dispersiva de raios X.

Agradeço aos colegas Dr. Júlio César Serafim Casini, Gabriel Solza Galdino, Fernando G. B. Jara, pelo auxílio prestado no decorrer deste trabalho e por sua amizade.

Agradeço aos órgãos de fomento (FAPESP/CNPq) pelo suporte financeiro aos Laboratórios do Grupo de Baterias, Supercapacitores e Células Fotovoltaicas do IPEN-CCTM possibilitando a realização deste trabalho.

Agradeço também ao programa CAPES – PROEX pelo apoio financeiro por meio da bolsa de mestrado concedida.

Agradeço à minha mãe Maria Lucimar, meu pai Pedro Virginio e minha irmã Ludymilla Fernanda e toda minha família por toda ajuda que precisei neste tempo.

Agradeço ao meu grande amigo Jorge Luiz por toda ajuda e palavras de conforto que fizeram a diferença.

Agradeço a Sra. Etianne Chaves por acreditar em mim quando nem eu acreditava.

Agradeço a todos meus amigos que em todos os momentos se fizeram presente na minha vida me apoiando, em especial Felipe, Rodrigo, Ana, Guilherme, Mariana e Matheus.

Agradeço a todos os colegas e amigos que o IPEN me trouxe.

Agradeço sobretudo a Deus

Cidade é como uma boca que engole seja o que for.
Têm caninos afiados e sorriso sedutor.
A cidade é como um vale para onde tudo escorre.
Cidade não te socorre. Cidade vista de longe é miragem.
A cidade é máquina.
De ferro frio e chumbo quente.
Cidade não quer saber teu sonho, os teus sentimentos.
Esta te encosta no muro e pede os teus documentos.
Patrulha, tropa de choque, traficante, tiroteio....
E a cidade te pergunta: tá com medo? Pra que veio?
Bráulio Tavares, 2001

RESUMO

Duarte, Pedro Vitor Cruz. Efeito do tratamento térmico a vácuo e do processo HDDR nas propriedades eletroquímicas de supercapacitores à base de carbono ativado e óxido de grafeno reduzido. 2019. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2019.

O aumento da necessidade de armazenamento de energia trouxe aos capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (supercapacitores) maiores proporções nas pesquisas. Com isto, a principal necessidade se tornou o aumento de sua capacidade (capacitância). Visando isto, o presente trabalho busca investigar o efeito do carbono ativado, matéria prima de eletrodos para os supercapacitores, tratado termicamente a vácuo em diferentes temperaturas (200, 400, 600, 800 e 1000 °C) e por meio do processo HDDR, nas alterações das características elétricas destes produtos. Foram escolhidos dois eletrólitos de baixa toxicidade em duas concentrações para salientar suas diferenças, sendo sulfato de sódio ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e hidróxido de potássio ($1,0$ e $6,0 \text{ mol L}^{-1}$). As medidas utilizadas para esta caracterização se basearam nos ensaios de voltametria cíclica e ciclos galvanostáticos, efetuados em um analisador computadorizado, determinando a capacitância específica e resistência interna. Foram realizados, também, ensaios utilizando as seguintes técnicas: impedância, termogravimetria, adsorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX).

Palavras Chave: Supercapacitores eletroquímicos. Capacitância específica. HDDR.

ABSTRACT

Duarte, Pedro Vitor Cruz. The Effect Of Vacuum Annealing And HDDR Processing On The Electrochemical Characteristics Of Supercapacitors based Activated Carbon And Graphene Oxide. 2019. Thesis (MA) - Institute of Energy and Nuclear Research - linked to the University of São Paulo, São Paulo, 2019.

The increased need for energy storage has brought the double-layer electrochemical capacitors (supercapacitors) larger proportions in research. With this, the main necessity became the increase of its capacity (capacitance). Aiming at this, the present work seeks to investigate the effect of activated carbon, electrode raw material for supercapacitors, heat treated vacuum at different temperatures (200, 400, 600, 800 and 1000 ° C) and through the HDDR process, in the alterations. electrical characteristics of these products. Two low-toxicity electrolytes were chosen at two concentrations to highlight their differences, sodium sulfate (1.0 mol L⁻¹) and potassium hydroxide (1.0 and 6.0 mol L⁻¹). The measurements used for this characterization were based on the cyclic voltammetry and galvanostatic cycles tests, performed in a computerized analyzer, determining the specific capacitance and internal resistance. Tests were also performed using the following techniques: impedance, thermogravimetry, nitrogen adsorption, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD).

Keywords: Electrochemical supercapacitors. Specific capacitance. HDDR.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	22
2.	OBJETIVO	24
3.	REVISÃO DA LITERATURA	25
3.1.	Capacitores	25
3.2.	Supercapacitores.....	27
3.3.	Eletrólitos	32
3.4.	Eletrólitos orgânicos.....	35
3.5.	Eletrólitos líquidos iônicos.....	35
3.6.	Eletrólitos aquosos	35
3.7.	Carbono ativado	36
3.8.	Tratamento térmico a vácuo.....	39
3.9.	Processo HDDR	40
3.10.	Grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.....	42
4.	MATERIAL E MÉTODOS	43
4.1.	Material	43
4.1.1.	Caracterização da microestrutural.....	43
4.2.	Métodos.....	43
4.2.1.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	43
4.2.2.	Difração de raios X	43
4.2.3.	Adsorção gasosa.....	44
4.2.4.	Termogravimetria (TG).....	44
4.2.5.	Tratamento térmico em vácuo.....	45
4.2.6.	Tratamento em HDDR	45
4.2.7.	Especificações do óxido de grafeno reduzido quimicamente	45
4.2.8.	Preparação de eletrodos.....	45
4.3.	Caracterização elétrica dos supercapacitores	51

4.3.1.	Capacitância	51
4.3.2.	Resistência equivalente em série (ESR).....	51
4.3.3.	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	52
5.	DISCUSSÃO	54
5.1.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	54
5.1.1.	Carbono ativado	54
5.1.2.	Óxido de grafeno reduzido.....	55
5.2.	Caracterização por difração de raios X (DRX)	56
5.2.1.	Carbono ativado	56
5.2.2.	Óxido de grafeno reduzido.....	57
5.3.	Caracterização por adsorção gasosa	59
5.3.1.	Tratamento a vácuo	59
5.3.2.	Tratamento em processo HDDR	67
5.4.	Termogravimetria.....	74
5.5.	Voltametria cíclica	77
5.5.1.	Carbono ativado tratado atmosfera a vácuo com eletrólito de Na_2SO_4 em concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	77
5.5.2.	Carbono ativado tratado atmosfera a vácuo com eletrólito de KOH em concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	83
5.5.3.	Carbono ativado tratado atmosfera a vácuo KOH em concentração de $6,0 \text{ mol L}^{-1}$	90
5.5.4.	Carbono ativado tratado via HDDR	97
5.5.5.	Carbono ativado tratado ao ar em 400°C com eletrólito de KOH $6,0 \text{ mol L}^{-1}$	102
5.5.6.	Óxido de grafeno reduzido com eletrólito de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	103
5.5.7.	Óxido de grafeno reduzido com eletrólito de KOH $6,0 \text{ mol L}^{-1}$	105
5.6.	Ciclo galvanostáticos.....	107

5.6.1. Carbono ativado tratado em vácuo em eletrólito de Na_2SO_4 1,0 mol L ⁻¹	107
5.6.2. Carbono ativado tratado em vácuo com eletrólito de KOH 1,0 mol L ⁻¹	110
5.6.3. Carbono ativado tratado em vácuo com eletrólito de KOH 6,0 mol L ⁻¹	113
5.6.4. Carbono ativado tratado por meio do processo HDDR em eletrólito de KOH 6,0 mol L ⁻¹	116
5.6.5. Carbono ativado tratado ao ar em 400 °C em eletrólito de KOH 6,0 mol L ⁻¹	117
5.6.6. Óxido de grafeno reduzido em eletrólito de KOH 1,0 mol L ⁻¹ ..	119
5.6.7. Óxido de grafeno reduzido em eletrólito de KOH 6,0 mol L ⁻¹ ..	120
5.7. Espectroscopia Eletroquímica de Impedância (EIS)	122
5.7.1. Carbono ativado tratado em vácuo a 400 °C	122
5.7.2. Carbono ativado tratado via HDDR	124
5.7.3. Carbono ativado tratado ao ar em 400 °C	126
5.7.4. Óxido de grafeno reduzido (rGO)	128
6. CONCLUSÕES	131
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Eletrólito e respectivos valores de características elétricas	34
TABELA 2. Valores de tamanho de íons (nm) de alguns eletrólitos	34
TABELA 3. Valores de área superficial do carbono ativado em diferentes temperaturas obtidos por meio da técnica de adsorção gasosa.....	59
TABELA 4. Relação da presença de diferentes diâmetros de poros da amostra de carbono ativado sem tratamento térmico	60
TABELA 5. Relação da presença de diferentes diâmetros de poros da amostra de carbono ativado tratado em 200 °C	61
TABELA 6. Relação da presença de diferentes diâmetros de poros da amostra de carbono ativado tratado em 400 °C	62
TABELA 7. Relação da presença de diferentes diâmetros de poros da amostra de carbono ativado tratado em 600 °C	63
TABELA 8. Relação da presença de diferentes diâmetros de poros da amostra de carbono ativado tratado em 800 °C	64
TABELA 9. Relação da presença de diferentes diâmetros de poros da amostra de carbono ativado tratado em 1000 °C	65
TABELA 10. Valores de área superficial do carbono ativado tratado por meio do processo HDDR em diferentes temperaturas, obtidos por meio da técnica de adsorção gasosa	67
TABELA 11. Relação da presença de diferentes diâmetros de poros da amostra de carbono ativado tratado em 200 °C por meio do processo HDDR.....	68
TABELA 12. Relação da presença de diferentes diâmetros de poros da amostra de carbono ativado tratado em 400 °C por meio do processo HDDR.....	69

TABELA 13. Relação da presença de diferentes diâmetros de poros da amostra de carbono ativado tratado em 600 °C por meio do processo HDDR.....	70
TABELA 14. Relação da presença de diferentes diâmetros de poros da amostra de carbono ativado tratado em 800 °C por meio do processo HDDR.....	71
TABELA 15. Relação da presença de diferentes diâmetros de poros da amostra de carbono ativado tratado em 1000 °C por meio do processo HDDR.....	72
TABELA 16. Valores de capacitância em relação à temperatura por meio de vácuo.....	83
TABELA 17. Valores de capacitância do supercapacitor de carbono ativado em diferentes temperaturas do tratamento térmico a vácuo (KOH 1,0 mol L ⁻¹ e 5 mVs ⁻¹)	90
TABELA 18. Valores de capacitância do supercapacitor de carbono ativado em diferentes temperaturas do tratamento térmico a vácuo (KOH 6,0 mol L ⁻¹ e 5 mVs ⁻¹)	96
TABELA 19. Valores de capacitância do supercapacitor de carbono ativado em diferentes temperaturas do processo HDDR (KOH 6,0 mol L ⁻¹ e 5 mVs ⁻¹).....	101
TABELA 20. Valores de capacitância do supercapacitor de carbono ativado em 400 °C ao ar	103
TABELA 21. Valores de capacitância do supercapacitor a base de óxido de grafeno reduzido. (KOH 6,0 mol L ⁻¹ e 5 mVs ⁻¹).....	105
TABELA 22. Voltametria cíclica do supercapacitor a base de óxido de grafeno reduzido.	106
TABELA 23. Valores de ESR e ESR _(s) de supercapacitor de carbono ativado sem tratamento térmico em eletrólito de Na ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹	108
TABELA 24. Valores de ESR e ESR(s) de supercapacitor de carbono ativado tratado a vácuo em 400 °C em eletrólito de Na ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹	109
TABELA 25. Valores de ESR e ESR(s) de supercapacitor de carbono ativado sem tratamento térmico em eletrólito de KOH 1,0 mol L ⁻¹	111

TABELA 26. Valores de ESR e ESR(s) de supercapacitor de carbono ativado tratado a vácuo em 400 °C em eletrólito de KOH 1,0 mol L ⁻¹	112
TABELA 27. Valores de ESR e ESR(s) de supercapacitor de carbono ativado sem tratamento térmico em eletrólito de KOH 6,0 mol L ⁻¹	114
TABELA 28. Valores de ESR e ESR(s) de supercapacitor de carbono ativado tratado a vácuo em 400 °C em eletrólito de KOH 6,0 mol L ⁻¹	115
TABELA 29. Valores de ESR e ESR(s) de supercapacitor de carbono ativado tratado por HDDR em 400 °C em eletrólito de KOH 6,0 mol L ⁻¹	117
TABELA 30. Valores de ESR e ESR(s) de supercapacitor de carbono ativado tratado ao ar em 400 °C em eletrólito de KOH 6,0 mol L ⁻¹	118
TABELA 31. Valores de ESR e ESR(s) de supercapacitor de óxido de grafeno reduzido em eletrólito de KOH 1,0 mol L ⁻¹	120
TABELA 32. Valores de ESR e ESR(s) de supercapacitor de óxido de grafeno reduzido em eletrólito de KOH 6,0 mol L ⁻¹	121
TABELA 33. Valores de resistências obtidos por espectroscopia eletroquímica de impedância (EIS) de supercapacitor a base de carbono ativado tratado em vácuo a 400 °C em eletrólito de KOH 6,0 mol L ⁻¹	124
TABELA 34. Valores de resistências obtidos por espectroscopia eletroquímica de impedância (EIS) de supercapacitor a base de carbono ativado tratado por processo HDDR em 400 °C em eletrólito de KOH 6,0 mol L ⁻¹	126
TABELA 35. Valores de resistências obtidos por espectroscopia eletroquímica de impedância (EIS) de supercapacitor a base de carbono ativado tratado ao ar em 400 °C em eletrólito de KOH 6,0 mol L ⁻¹	128
TABELA 36. Valores de resistências obtidos por espectroscopia eletroquímica de impedância (EIS) de supercapacitor a base de óxido de grafeno reduzido em eletrólito de	130

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Exemplo de uma garrafa de Leyden	25
FIGURA 2. Esquema de capacitor	26
FIGURA 3. Número de publicações de patentes ao longo dos anos desde 1957	28
FIGURA 4. Número de publicações descrevendo supercapacitores ao longo dos anos desde 1997	28
FIGURA 5. Diferentes materiais base para eletrodos relacionados a sua capacitância específica	29
FIGURA 6. Representação de supercapacitor	30
FIGURA 7. Esquema de funcionamento de um supercapacitor	31
FIGURA 8. Relação do material com a característica observada em supercapacitores	33
FIGURA 9. Gráfico relacionando a quantidade de pesquisas e o eletrólito estudado	36
FIGURA 10. Ilustração do tamanho dos poros (A) e comparação de carvão antes e depois da ativação(A).....	37
FIGURA 11. Capacitância de supercapacitores de carbono ativado em eletrólito aquoso em relação à área superficial do material	39
FIGURA 12. Sistema de vácuo e forno para o tratamento térmico a vácuo.....	40
FIGURA 13. Ciclo de tratamento HDDR realizado no carbono ativado	41
FIGURA 14. Ilustração do sistema de processamento HDDR: (A) sistema de inserção de hidrogênio, (B) bomba de vácuo e (C) forno para altas temperaturas	41
FIGURA 15. Ilustração do equipamento para TG	44
FIGURA 16. Ilustração da prensa.....	46

FIGURA 17. Ilustração do coletor de aço inoxidável provido de terminais de um fio de níquel (A) Eletrodos aderidos a seus respectivos coletores de corrente de aço inoxidável (B).....	47
FIGURA 18. Ilustração do arranjo de supercapacitor fixo com prendedor de plástico e imerso totalmente no eletrólito	48
FIGURA 19. Esquema das características da produção de supercapacitores a base de carbono ativado tratado em vácuo	49
FIGURA 20. Esquema das características da produção de supercapacitores a base de carbono ativado tratado por meio do processo HDDR	49
FIGURA 21. Esquema das características da produção de supercapacitores a base de carbono ativado tratado ao ar.....	49
FIGURA 22. Esquema das características da produção de supercapacitores a base de óxido de grafeno reduzido (Sigma Aldrechi Co.).....	50
FIGURA 23. Gráfico <i>Nyquist</i> demonstrando as diferentes resistências.....	53
FIGURA 24. MEV da amostra de carbono ativado em pó (Nuclear Ltda.) ampliado em 100x	54
FIGURA 25. MEV da amostra de carbono ativado em pó (Nuclear Ltda.) ampliado em 1500x	55
FIGURA 26. MEV da amostra de óxido de grafeno reduzido ampliado em 1500x.....	55
FIGURA 27. Difratoograma da amostra de carbono ativado em pó (Nuclear Ltda.).....	56
FIGURA 28. Difratoograma da amostra de carbono em pó ativado (Nuclear Ltda.) tratado em 400°C.....	57
FIGURA 29. Difratoograma da amostra de óxido de grafeno reduzido.....	58
FIGURA 30. Relação do volume adsorvido com o diâmetro dos poros presentes na amostra de carbono ativado sem tratamento.....	60

FIGURA 31. Relação do volume adsorvido com o diâmetro dos poros presentes na amostra de carbono ativado tratado a vácuo em 200 °C.....	61
FIGURA 32. Relação do volume adsorvido com o diâmetro dos poros presentes na amostra de carbono ativado tratado a vácuo em 400 °C.....	62
FIGURA 33. Relação do volume adsorvido com o diâmetro dos poros presentes na amostra de carbono ativado tratado a vácuo em 600 °C.....	63
FIGURA 34. Relação do volume adsorvido com o diâmetro dos poros presentes na amostra de carbono ativado tratado a vácuo em 800 °C	64
FIGURA 35. Relação do volume adsorvido com o diâmetro dos poros presentes na amostra de carbono ativado tratado a vácuo em 1000 °C	65
FIGURA 36. Gráfico de comparação de resultados entre as diferentes amostras de carbono ativado tratado em diferentes temperaturas em atmosfera a vácuo.....	66
FIGURA 37. Relação do volume adsorvido com o diâmetro dos poros presentes na amostra de carbono ativado tratado por meio do processo HDDR em temperatura de 200 °C	68
FIGURA 38. Relação do volume adsorvido com o diâmetro dos poros presentes na amostra de carbono ativado tratado por meio do processo HDDR em temperatura de 400 °C	69
FIGURA 39. Relação do volume adsorvido com o diâmetro dos poros presentes na amostra de carbono ativado tratado por meio do processo HDDR em temperatura de 600 °C	70
FIGURA 40. Relação do volume adsorvido com o diâmetro dos poros presentes na amostra de carbono ativado tratado por meio do processo HDDR em temperatura de 800 °C	71
FIGURA 41. Relação do volume adsorvido com o diâmetro dos poros presentes na amostra de carbono ativado tratado por meio do processo HDDR em temperatura de 1000 °C	72
FIGURA 42. Gráfico de comparação de resultados entre as diferentes amostras de carbono ativado tratado em diferentes temperaturas por meio do processo HDDR.....	73
FIGURA 43. Curva TG da amostra de carbono ativado tratado por meio em 400°C em vácuo	74

FIGURA 44. Curva TG da amostra de carbono ativado tratado por meio do processo HDDR em 400° C	75
FIGURA 45. Curva TG da amostra de carbono ativado tratado ao ar em 400°C	75
FIGURA 46. Curvas TG das amostras de carbono ativado tratados em 400 °C em diferentes atmosferas	76
FIGURA 47. Gráfico relacionando capacitância específica (F/g) com a temperatura de tratamento do carbono ativado.....	77
FIGURA 48. Gráfico relacionando capacitância específica com velocidade de varredura de supercapacitores com carbono ativado sem tratamento térmico	78
FIGURA 49. Gráfico relacionando capacitância específica com velocidade de varredura de supercapacitores com carbono ativado tratado em vácuo até 400°C.....	78
FIGURA. 50. Voltametria cíclica do supercapacitor produzido com carbono ativado sem tratamento térmico	79
FIGURA 51. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 400°C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs ⁻¹	80
FIGURA 52. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 200 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs ⁻¹	81
FIGURA 53. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 600 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs ⁻¹	81
FIGURA 54. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 800 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs ⁻¹	82
FIGURA 55. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 1000 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs ⁻¹	82
FIGURA 56. Gráfico relacionando capacitância específica (F/g) com a temperatura de tratamento do carbono ativado.....	84

FIGURA 57. Gráfico relacionando capacitância específica com velocidade de varredura de supercapacitores com carbono ativado sem tratamento térmico	85
FIGURA 58. Gráfico relacionando capacitância específica com velocidade de varredura de supercapacitores com carbono ativado tratado em vácuo até 400 °C.....	85
FIGURA 59. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado sem tratamento térmico	86
FIGURA 60. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 400 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs ⁻¹	87
FIGURA 61. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 200 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs ⁻¹	88
FIGURA 62. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 600 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs ⁻¹	88
FIGURA 63. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 800 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs ⁻¹	89
FIGURA 64. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 1000 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs ⁻¹	89
FIGURA 65. Gráfico relacionando capacitância específica (F/g) com a temperatura de tratamento do carbono ativado.....	91
FIGURA 66. Gráfico relacionando capacitância específica com velocidade de varredura de supercapacitores com carbono ativado sem tratamento térmico	92
FIGURA 67. Gráfico relacionando capacitância específica com velocidade de varredura de supercapacitores com carbono ativado com tratamento térmico e 400 °C	92
FIGURA 68. Voltametria cíclica do supercapacitor com carvão ativado sem tratamento térmico. Varredura em 5 mVs ⁻¹	93
FIGURA 69. Voltametria cíclica do supercapacitor com carvão ativado tratado em 400 °C. Varredura em 5 mVs ⁻¹	93

FIGURA 70. Voltametria cíclica do supercapacitor com carvão ativado tratado em 200 °C. Varredura em 5 mVs ⁻¹	94
FIGURA 71. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 600 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs ⁻¹	95
FIGURA 72. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 800 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs ⁻¹	95
FIGURA 73. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 1000 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs ⁻¹	96
FIGURA 74. Gráfico relacionando capacitância específica (F/g) com a temperatura de tratamento do carbono ativado.....	97
FIGURA 75. Gráfico relacionando capacitância específica com velocidade de varredura de supercapacitores com carbono ativado tratado por meio do processo HDDR em 400 °C ..	98
FIGURA 76. Voltametria cíclica do supercapacitor a base de carbono ativado tratado via processo HDDR em 200 °C. Varredura em 5 mVs ⁻¹	99
FIGURA 77. Voltametria cíclica do supercapacitor a base de carbono ativado tratado via processo HDDR em 400 °C. Varredura em 5 mVs ⁻¹	99
FIGURA 78. Voltametria cíclica do supercapacitor a base de carbono ativado tratado via processo HDDR em 600 °C. Varredura em 5 mVs ⁻¹	100
FIGURA 79. Voltametria cíclica do supercapacitor a base de carbono ativado tratado via processo HDDR em 800 °C. Varredura em 5 mVs ⁻¹	100
FIGURA 80. Voltametria cíclica do supercapacitor a base de carbono ativado tratado via processo HDDR em 1000 °C. Varredura em 5 mVs ⁻¹	101
FIGURA 81. Gráfico relacionando capacitância específica com velocidade de varredura de supercapacitores com carbono ativado sem alteração de atmosfera em 400 °C.....	102
FIGURA 82. Voltametria cíclica do supercapacitor a base de carbono ativado tratado em 400 °C sem interferência em atmosfera. Em eletrólito de KOH 6,0 mol L ⁻¹	103

FIGURA 83. Gráfico relacionando capacitância específica com velocidade de varredura de supercapacitores com óxido de grafeno reduzido em eletrólito de KOH 1,0 mol L ⁻¹	104
FIGURA 84. Voltametria do supercapacitor a base de óxido de grafeno reduzido em eletrólito de KOH 1,0 mol L ⁻¹ , com taxa de varredura de 5 mVs ⁻¹	104
FIGURA 85. Gráfico relacionando capacitância específica com velocidade de varredura de supercapacitores com óxido de grafeno reduzido	105
FIGURA 86. Voltametria do supercapacitor a base de óxido de grafeno reduzido em eletrólito de KOH 6,0 mol L ⁻¹ , com taxa de varredura de 5 mVs ⁻¹	106
FIGURA 87. Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor a base de carbono ativado sem tratamento térmico	107
FIGURA 88. Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor a base de carbono ativado tratado em vácuo a 400 °C	109
FIGURA 89. Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor a base de carbono ativado sem tratamento térmico	110
FIGURA 90. Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor a base de carbono ativado tratada em 400 °C	112
FIGURA 91. Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor a base de carbono ativado sem tratamento térmico	113
FIGURA 92. Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor a base de carbono ativado tratada em 400 °C a vácuo	115
FIGURA 93. Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor a base de carbono ativado tratada em 400 °C por HDDR	116
FIGURA 94. Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor a base de carbono ativado tratada em 400 °C ao ar	118
FIGURA 95. Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor a base de óxido de grafeno reduzido em eletrólito de KOH 1,0 mol L ⁻¹ ...	119

FIGURA 96. Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor a base de óxido de grafeno reduzido em eletrólito de KOH 6,0 mol L ⁻¹ ...	121
FIGURA 97. Impedância de supercapacitor a base de carvão ativado tratado em vácuo a 400 °C (A) e ampliação da curva (B) (A).....	123
FIGURA 98. Impedância de supercapacitor a base de carvão ativado tratado por meio do processo HDDR a 400°C (A) e ampliação da curva (B)	125
FIGURA 99. Impedância de supercapacitor a base de carvão ativado tratado sem alteração em atmosfera a 400°C (A) e ampliação da curva (B)	127
FIGURA 100. Resultados de impedância do óxido de	129

LISTA DE ABREVIATURAS

HDDR - Hidrogenação, Desproporção, Dessorção e Recombinação

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

EDLC - *Electric Double Layer Capacitors*

ESR – *Eletronic Serie Resistance*

ERS_(s) – *Specific Eletronic Serie Resistance*

C – Capacitância

F – Farad

ΔV – Diferencia de potencial

A - Área

nm – Nanômetro

Cesp / Cs – Capacitância Específica

TAB. – Tabela

FIG. – Figura

IL's – *Ionics Liquids*

G - Grafeno

GO – Óxido de Grafeno

rGO – Óxido de grafeno Reduzido

TG – Termogravimetria

PTFE - politetrafluoroetileno

V - Volts

CV – Curva de Voltametria

R_s – Resistência total

R_{ct} – Resistência de transferência de carga

R_{int} – Resistência interna

R_{pore} – Resistência dos poros

S – Área superficial

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos o hábito e as necessidades do consumo de energia elétrica foram sofrendo perceptíveis mudanças exigindo cada vez mais eficiência em seus processos de geração, condução e armazenagem. Atrelado a isto, foi perceptível um aumento na conscientização ambiental e uma maior preocupação nas formas de energias consideradas como usuais.

Um dos segmentos promissores está na armazenagem ou acúmulo da energia elétrica gerada. Neste, nota-se que há diferentes necessidades na sociedade moderna para seu uso, exemplos como energia de emergência, eletrônicos e até mesmo para autonomia automobilística, são cotidianos em nossas vidas. A partir disto, soluções para atender estas necessidades foram desenvolvidas, com intuito de facilitar nosso dia a dia e trazer uma melhoria na qualidade de vida. Para que isto fosse possível e para que a mobilidade dos dispositivos, que necessitam de energia elétrica, tomassem grandes proporções e usabilidade, o processo de armazenagem sofreu um grande incentivo e desenvolvimento.

Na armazenagem de energia pode-se citar como um dos principais dispositivos as baterias eletroquímicas, que são dispositivos que transformam a energia química de uma reação de oxirredução em energia elétrica (CASTRO, BARROS e VEIGA, 2013).

Outro exemplo muito semelhante às baterias, são os ultracapacitores, capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (EDLC – “*Electric Double Layer Capacitors*”) ou simplesmente supercapacitores. A principal diferença entre este dispositivo e as baterias está na sua composição e consequentemente em seu funcionamento. Enquanto as baterias se utilizam de reações químicas para o armazenamento de energia, os supercapacitores utilizam do processo de cargas eletrostáticas, por meio de dois eletrodos separados por um separador, imersos em um eletrólito. Com isto, o tempo de vida útil dos supercapacitores se torna muito maior, além de gerar menores danos ao meio ambiente por parte dos seus componentes (REGO, 2011).

Os primeiros protótipos de capacitores, foram datados em 1745, onde houve o invento denominado “garrafa de Leyden”, que consistia em uma garrafa de vidro envolta de uma folha metálica, em que a superfície da garrafa atuava como material dielétrico, a folha metálica tinha papel condutor (YU, CHABOT e ZHANG, 2013). Em 1975 gerou-se a primeira patente de supercapacitores por Howard Becker (BECKER e FERRY, 1957). Comercialmente os supercapacitores tomam mercado por volta de 1971 por meio da *Nippon Electric Company* como memória para *backup* de eletrônicos (ENDO, 2001). Mas,

apenas em meados do século XX, as empresas entraram com novos supercapacitores como forma de concorrer no mercado. E, desde então as pesquisas voltadas a estes dispositivos tem crescido cada dia mais.

Com o foco voltado para a criação de supercapacitores com maiores desempenhos e eficiência, a geração de produtos que utilizam estes dispositivos alavancou-se e trouxe realidades antes nunca exploradas. O uso em carros elétricos ou híbridos reduzindo a emissão de CO₂, sistemas de telecomunicação digital, aplicações de lasers (SUN, WANG, *et al.*, 2008) e armazenamento de energia solar de forma a suprir as necessidades energéticas nos picos de uso são exemplos de progressos gerados graças à expansão dos supercapacitores.

A medida elétrica responsável por quantificar o poder de armazenamento de energia de um supercapacitor é denominada capacitância específica. A capacitância específica está diretamente associada aos materiais escolhidos para composição dos componentes do supercapacitor. Isto ocorre graças ao número e tamanho de poros em que o material do eletrodo é produzido e o tamanho dos íons presentes no eletrólito (SUN, WANG, *et al.*, 2008). Geralmente são utilizados materiais à base de carbono por causa da sua alta porosidade, gerando uma área superficial muito maior quando comparada às placas metálicas utilizadas nos capacitores (KIM, JUNG, *et al.*, 2013). Além disto, características como alta resistência à temperatura, condutividade e baixo custo, são levadas em consideração na preparação de um supercapacitor.

Com base nisto, os estudos voltados para o aumento e desobstrução dos poros dos materiais ganharam proporção, dentre eles o uso de tratamento térmico a vácuo para remoção de impurezas e grupos funcionais (TEKJUA, CHOA, *et al.*, 2012) mostrou-se eficiente na desobstrução dos poros, aumentando a superfície de contato do eletrodo.

O uso de técnicas de aprimoramento de baixo custo junto com materiais de baixo valor agregado, denotam o sucesso comercial deste dispositivo. E, justamente, o processo de aprimoramento do material que este trabalho de mestrado busca avaliar, propõe melhorias.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho consiste no aumento da eficiência eletroquímica dos supercapacitores por meio de tratamentos térmicos (à vácuo e em atmosfera de ar) em diferentes temperaturas e do processo de Hidrogenação, Desproporção, Dessorção e Recombinação (HDDR) do material base do eletrodo, neste caso o carbono ativado. O estudo também tem como meta investigar a variação dos valores de capacitância e resistência equivalente em série (ESR) com a alteração do tipo e da concentração dos eletrólitos à base de sulfato de sódio ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e hidróxido de potássio ($1,0$ e $6,0 \text{ mol L}^{-1}$). Além disto, será feita uma comparação destes resultados de carbono ativado com os de supercapacitores produzidos com eletrodos à base de óxido de grafeno reduzido.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Capacitores

Os capacitores são dispositivos de armazenamento de energia, constituídos por dois eletrodos condutores separados por uma camada dielétrica (NAMISNYK e ZHU, 2003). As primeiras menções sobre experiências semelhantes aos capacitores ocorreram em meados de 1745 no denominado “garrafa de Leyden” (FIG.1) por Ewald Georg von Kleist, a busca por meios de armazenar energia o levou a diversos experimentos até o sucesso deste. O experimento consistia em uma garrafa de vidro com água em seu interior, fechada por uma rolha com uma espécie de prego fincado por meio desta, de modo que este prego ficasse em contato com a água dentro da garrafa, e também com o ambiente externo. Com isto, foi conectado na extremidade externa do prego uma máquina eletrostática, promovendo uma carga elétrica no sistema. Após um tempo, esta máquina eletrostática foi desconectada e então foi testada a capacidade do sistema de liberar a energia armazenada, geralmente em forma de choque em quem tinha contato com o prego, forma esta, que originou a descoberta por acidente (MASSAZUMI, 2000).

FIGURA 1. Exemplo de uma garrafa de Leyden

Logo após, em 1746 Pieter van Musschenbroek percebeu que havia a necessidade de manter a mão na garrafa durante a carga e a descarga. E, notou que durante o processo o condutor interno com a carga, no caso a água, transferia a carga oposta ao outro condutor, à mão que segurava a garrafa por meio de uma ligação entre os dois opostos, o corpo. Com o interesse no experimento, outros estudos concluíram que foi possível substituir a água por outros condutores como folhas de metal e até mesmo o vácuo. A contribuição de Benjamin Franklin foi substituir a garrafa por placas de vidro que posteriormente transformaram-se em placas de metal separadas por materiais dielétricos. Surgiam assim os primeiros capacitores.

Muito se assemelham as já conhecidas baterias, porém com a ressalva em seu funcionamento e composição. Enquanto, as baterias funcionam por meio de uma reação química de oxirredução, nos capacitores, esta armazenagem de energia se dá por meio da energia elétrica (eletrostática), ou seja, capacitores são compostos por duas placas (geralmente metálicas) intercaladas por um material isolante (ou por vácuo). Quando em estado de carregamento uma das placas recebe os elétrons de outra placa por meio de uma diferença de potencial empregada. Quando atingido o equilíbrio entre as duas placas, têm-se cargas de mesmo módulo Q , entretanto com sinais diferentes, onde $+Q$ se refere à falta de elétrons na placa metálica e $-Q$ a placa com excesso de elétrons armazenados. (YOUNG e FREEDMAN, 2009). O esquema vem ilustrado a seguir na FIG. 2.

FIGURA 2. Esquema de capacitor

Fonte: Próprio autor

O módulo de carga nas placas, é diretamente proporcional à densidade de carga, ao campo elétrico e à diferença de carga entre as placas. Sendo assim, a razão entre estas medidas não sofre alteração, tendo como constante (C) expressa em Farad (F), obtida por meio da equação 1 descrita abaixo:

$$C = \frac{q}{\Delta V} \quad (1)$$

sendo q referente densidade de carga e ΔV a diferença de potencial presente no sistema.

A capacitância expressa por um C, grandeza que mede a capacidade do capacitor armazenar energia pode ser expressa por meio da equação 2, a seguir:

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2)$$

Onde ϵ_0 é o coeficiente de permissividade do vácuo com valor igual a $8,85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ e d é a distancia entre as placas (nm) e a capacitância também expressa em Farad (F). (WELLS, 2014)

Sendo assim é possível aumentar a carga elétrica armazenada em vácuo por meio do aumento da área das placas (A) ou diminuindo a distância entre as estas (d). (CARDOSO, 2017)

3.2. Supercapacitores

O sucesso dos capacitores e a busca pela melhoria destes dispositivos alavancaram pesquisas ao longo dos anos. Em 1950 originou-se a primeira patente por meio da *General Electric*, que produziu os eletrodos a partir de materiais porosos, como o carbono. Somente em 1966 a *Standard Oil Company* (SOHIO) desenvolveu um capacitor que armazenava energia por meio da sua interface com dupla camada. Já em 1971, a empresa *Nippon Electric Corporation* (NEC) assumiu a patente e as pesquisas, e desenvolveu comercialmente o que ficou conhecido por supercapacitores. (BEGUIN e FRACKOWIAK, 2013). Na FIG. 3 pode-se observar este fenômeno no aumento de patentes sobre supercapacitores por meio dos anos e na FIG. 4 o número de publicações sobre supercapacitores eletrolíticos.

FIGURA 3. Número de publicações de patentes ao longo dos anos desde 1957

Adaptado de (BEGUIN e FRACKOWIAK, 2013).

FIGURA 4. Número de publicações descrevendo supercapacitores ao longo dos anos desde 1997

Adaptado de (BEGUIN e FRACKOWIAK, 2013)

Os supercapacitores ou capacitores eletroquímicos são dispositivos de armazenamento de energia elétrica por meio da presença de dupla camada, sendo assim

podem apresentar como nomenclatura ‘*Electric, Double-Layer Capacitors*’ (EDLCs) (MARKOULIDIS, LEI, *et al.*, 2012). A disposição deste supercapacitor se dá em dois eletrodos de material poroso, intercalado por um separador e um material dielétrico, que por sua vez possui uma grande presença de íons (BEGUIN e FRACKOWIAK, 2013).

O que difere os supercapacitores dos capacitores está principalmente relacionado ao material utilizado em seus eletrodos, enquanto os capacitores contam com placas que limitam sua área superficial para contato dos íons, os supercapacitores contam com eletrodos porosos, com área superficial podendo ultrapassar $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (SUN, WANG, *et al.*, 2008). Na FIG. 5 é possível comparar a diferença de capacitância específica obtidas entre os materiais mais comuns utilizados como base para eletrodos.

FIGURA 5. Diferentes materiais base para eletrodos relacionados a sua capacitância específica

Adaptado de (SUN, WANG, *et al.*, 2008)

O eletrodo com alta porosidade faz com que o eletrólito líquido tenha facilidade em penetrá-lo (na FIG. 6 as aglomerações na coloração verde e azul) uma vez que possui íons (na FIG. 6 representados pestas esferas na cor verde e azul) de diâmetro condizente ao dos poros do eletrodo, otimizando a condução elétrica. Este processo dá origem à dupla camada elétrica e a redução da camada dielétrica (CARDOSO, 2015-2016), ilustrado na FIG. 6.

FIGURA 6. Representação de supercapacitor

Fonte: Próprio autor

A dupla camada elétrica (*Electric Double Layer – EDLC*) está na interação entre o íon presente no eletrólito e a superfície do eletrodo. Os íons são atraídos pela corrente aplicada e adsorvidos na superfície dos poros do eletrodo, como exemplifica a FIG. 7. Como esta camada é formada na área superficial, o uso de materiais porosos nos eletrodos eleva a eficiência do supercapacitor. A distância entre íon e eletrodo é extremamente pequena, em ordens de Angstroms (10^{-10} metros).

Na FIG. 7 se pode observar não só a estrutura do supercapacitor, mas também o esquema de funcionamento, que constitui na aplicação de uma diferença de potencial elétrico, onde o pólo/eletrodo positivo atrai os íons negativos e o pólo/eletrodo atraem os positivos. Esta corrente é coletada por placas condutoras em contato com os eletrodos.

FIGURA 7. Esquema de funcionamento de um supercapacitor

Adaptado de (LUO, WANG, *et al.*, 2015).

As vantagens atribuídas às características dos supercapacitores estão na sua excelente reversibilidade de polaridade, longa vida útil, facilidade de operação (ZHANG e PAN, 2014), alta velocidade em sua carga e descarga (WANG, SHI, *et al.*, 2009), alta densidade de potência, possibilidade de trabalhar de maneira estável em altas temperaturas, e ,principalmente, pouco agressivo ao meio ambiente (SUN, WANG, *et al.*, 2008).

A capacitância teórica (C) de um supercapacitor com eletrólito líquido é dada por meio da equação 3:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{\delta} \quad (3)$$

Onde, ϵ_0 está associado a constante de permissividade absoluta do ar ($8,85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$), ϵ_r é o coeficiente de permissividade do material dielétrico, A é a área

superficial do eletrodo poroso em contato com o eletrólito. A dupla camada elétrica é representada por δ .

A área superficial ativa é obtida a partir do tratamento de dados obtidos por meio de análises apropriadas por meio de equipamentos eletrônicos. A área superficial específica (S) medida em m^2g^{-1} , pode ser utilizada na equação 4:

$$A = S m \quad (4)$$

determinando a área superficial ativa e a área superficial específica e a massa (m) do material ativo (CARDOSO, 2017).

A capacitância específica (C_{esp}) pode ser obtida por meio do conceito de separação de cargas, onde Helmholtz em 1879 defende que na superfície do eletrodo há um balanço entre excesso e deficiências de elétrons em quantidades iguais, o balanço acontece com um número igual de íons com cargas opostas, formando a dupla camada (CARDOSO, 2017). Desta forma a capacitância por área (capacitância específica) é dada em Fg^{-1} por meio da equação 5:

$$C_{\text{esp}} = \frac{C}{A} \quad (5)$$

3.3. Eletrólitos

As características atribuídas aos supercapacitores estão intimamente ligadas ao material que os compõe. Na FIG. 8, abaixo, se pode notar a relação entre algumas características observadas.

FIGURA 8. Relação do material com a característica observada em supercapacitores

Adaptado de (ZHONG, DENG, *et al.*, 2016)

Em definição simples o eletrólito é o produto de uma mistura entre um soluto e um solvente, tendo como função nos supercapacitores a condutividade iônica. Os eletrólitos utilizados em supercapacitores podem ser classificados em três diferentes tipos: aquosos, orgânicos ou sais líquidos (ou comumente chamados líquidos iônicos). Estes devem obedecer dois importantes critérios para escolha do uso: a faixa de estabilidade eletroquímica, com intuito de maximizar a capacitância específica, e a sua condutividade iônica, visando influenciar positivamente os valores de energia (BÉGUIN, PRESSER, *et al.*, 2014), estabilidade em altas e baixas temperaturas, condutividade elétrica, volatilidade e toxicidade (WANG, ZHANG e ZHANG, 2012). E, graças ao eletrólito e seus íons que a dupla camada na superfície dos eletrodos se faz possível. Na TAB. 1 são dispostas algumas características elétricas associadas ao tipo de eletrólito. Nesta é possível notar os valores

máximos de estabilidade elétrica $V_{\max}$, esta determina até qual voltagem o supercapacitor consegue operar em perfeito trabalho.

TABELA 1. Eletrólito e respectivos valores de características elétricas

Eletrólito	Densidade	Resistência	$V_{\max}$
	g cm^{-3}	$\Omega \text{ cm}$	V
KOH	1,29	1,9	1,0
Ácido Sulfúrico	1,2	1,35	1,0
Carbonato Propileno	1,2	52	2,5 – 3,0
Acetonitrila	0,78	18	2,5 – 3,0
Líquidos Iônicos	1,3 -1,5	125 (25 °C)	4,0
		28 (100 °C)	3,25

Adaptado de (LAZZARI, 2010)

Além das características descritas acima, na TAB. 1, também pode ser citada como parâmetro importante na escolha do eletrólito, o tamanho do raio iônico, uma vez que este é determinante na sua adsorção entre os poros do eletrodo. Na TAB. 2 estão listados alguns eletrólitos e seus respectivos tamanhos de íon já hidratados.

TABELA 2. Valores de tamanho de íons (nm) de alguns eletrólitos

Eletrólito	Tamanho do íon (nm)	
	Cátion	Ânion
$\text{TEA}^+\text{BF}_4^-$ *	0,686	0,458
$\text{TEMA}^+\text{BF}_4^-$ *	0,654	0,458
KOH	0,26	
Na_2SO_4	0,36	0,533

* $\text{TEA}^+\text{BF}_4^-$ = *tetraethylammonium tetrafluoroborate*

* $\text{TEMA}^+\text{BF}_4^-$ = *triethylmethylammonium tetrafluoroborate*

Adaptado de (KOWSARI, 2015)

3.4. Eletrólitos orgânicos

A composição deste tipo de eletrólito consiste em sais condutores e um solvente orgânico. Sua faixa de densidade de corrente se mostra mais elevada que o eletrólito aquoso, por exemplo. Porém, por outro lado, possui um maior custo financeiro, maior propensão a inflamar, maior volatilidade e toxicidade. Além disto, requer um maior controle em seu preparo (ZHONG, DENG, *et al.*, 2015), por estes motivos não foram utilizados nesta pesquisa.

3.5. Eletrólitos líquidos iônicos

Os líquidos iônicos (IL's) são os tipos de eletrólitos com baixa toxicidade e poucas características inflamáveis, além disto, é considerado “verde” por ser pouco agressivo ao meio ambiente. Constituído por sais e solventes orgânicos, são capazes de trabalhar em altas temperaturas, temperaturas estas que influem em sua viscosidade e consequentemente em sua condutividade elétrica. (LAZZARI, 2010)

3.6. Eletrólitos aquosos

Este tipo de eletrólito são os menos empregados quando se deseja uma alta energia acumulada graças a sua baixa densidade de energia por causa do tamanho de seus íons hidratados e de suas mobilidades, isto explica o motivo pelo qual os supercapacitores comerciais não se utilizam destes materiais. Por outro lado, estes foram, e ainda são muito utilizados em pesquisas graças a sua facilidade de manuseio e seu baixo risco à saúde e ao meio ambiente (ZHONG, DENG, *et al.*, 2015). O que pode ficar evidenciado na FIG. 9, abaixo:

FIGURA 9. Gráfico relacionando a quantidade de pesquisas e o eletrólito estudado

Adaptado de (ZHONG, DENG, *et al.*, 2015)

Os eletrólitos aquosos se subdividem em ácidos, alcalinos e soluções neutras, sendo as composições mais comuns os eletrólitos a base de H_2SO_4 , KOH e o Na_2SO_4 (YU, CHABOT e ZHANG, 2013). Sendo assim, foram utilizado nesta pesquisa eletrólitos aquosos a base de Cloreto de Sódio (Na_2SO_4), em concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, e Hidróxido de potássio (KOH) em contração de $1,0$ e $6,0 \text{ mol L}^{-1}$.

3.7. Carbono ativado

O processo de ativação do carbono é utilizado visando o aumento da área porosa do material. Os poros já presentes no carvão não ativado se dividem gerando outros poros menores e assim sucessivamente. Geralmente são provenientes da pirolise e ativação de materiais como: casca do coco, arroz, nozes, carvões minerais, madeiras, ossos de animais, de amêndoa, de ameixa, entre outros materiais carbonáceos.

A ativação do material consiste em pirólise da matéria prima e posteriormente uma ativação, podendo ser esta química (utilizando agentes químicos desidratantes, sendo removidos após o processo), ou física (por meio da combinação de gases).

Nos últimos anos o carbono ativado tem sido amplamente utilizado em pesquisas graças às suas características condizentes com as necessidades dos supercapacitores, entre estas sua alta área superficial ativa, excelente condutividade, seu baixo custo de obtenção e alto ciclo de vida (BALDUCCI, DUGASA, *et al.*, 2007). Além disto, se mostra o material menos prejudicial à saúde, quando manuseado, e menos agressivo ao meio ambiente em relação a outros materiais com a mesma finalidade.

A característica mais desejada de um carbono ativado para produção de eletrodos é de fato sua porosidade, em geral a estrutura deste material apresenta poros que compreendem três tamanhos relacionados em sua largura, sendo: Macroporos, os que apresentam tamanhos maiores que 50 nm; Mesoporos, aqueles que compreendem entre 30 e 2 nm e por fim os microporos, os poros menores que 2 nm (ROLDAN, 2013). Que são melhores exemplificados nas FIGs 10 (A) e 10 (B).

FIGURA 10. Ilustração do tamanho dos poros (A) e comparação de carvão antes e depois da ativação

Adaptado de: www.methachemicals.com

(B)

Adaptado de: www.lactea.com.br/4354-2/

Em contrapartida, a presença de grupos funcionais em seus poros dificulta o acesso dos íons do eletrólito aos mesmos, reduzindo a área de dupla camada atuante e consequentemente a capacitância específica. Sendo assim o que se deseja do carbono ativado é que o mesmo tenha uma área superficial maior. Segundo (BEGUIN e FRACKOWIAK, 2013), os valores de capacitância em relação ao tamanho de área superficial do mesmo material, vistos em publicações, mostram que não há uma linearidade aparente (FIG. 11), concluindo que a área superficial não é a única característica necessária para o aumento da capacitância dos supercapacitores. Até $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a capacitância específica é diretamente proporcional a área superficial do material poroso. A partir deste valor a capacitância específica ainda aumenta com o aumento da área superficial, mas não mais linearmente. O tratamento térmico também pode eliminar uma fina camada de impurezas presentes nas superfícies dos poros sem que isto afete o valor da porosidade. No entanto, esta afetará consideravelmente a capacitância específica do material poroso.

FIGURA 11. Capacitância de supercapacitores de carbono ativado em eletrólito aquoso em relação à área superficial do material

Adaptado de (BEGUIN e FRACKOWIAK, 2013)

3.8. Tratamento térmico a vácuo

O tratamento térmico a vácuo consiste na exposição da amostra, no caso carbono ativado, a altas temperaturas em uma atmosfera controlada por vácuo em aproximadamente 10^{-2} mbar, por meio de uma bomba de vácuo e um forno (FIG. 12), com intuito de auxiliar na limpeza de possíveis impurezas, em sua maioria grupos funcionais oxigenados, que obstruem e ficam adsorvidos nos poros acarretando a diminuição da área superficial de contato entre eletrodo e eletrólito (área de dupla camada) afetando consequentemente sua capacitância (TEKJUA, CHOA, *et al.*, 2012). Além da interação não desejada destas impurezas com os elementos constituintes do eletrólito.

FIGURA 12. Sistema de vácuo e forno para o tratamento térmico a vácuo

Fonte: Próprio autor

Neste trabalho foram tratadas amostras em 200, 400, 600, 800 e 1000 °C, a fim de investigar as alterações das características elétricas em relação à temperatura de tratamento.

3.9. Processo HDDR

O denominado processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR) consiste no tratamento do material em altas temperaturas (por volta de 900 °C), na presença de gás hidrogênio (~2 bares). Na FIG. 13 estão apresentadas as etapas do processo correlacionadas com o tempo de duração de cada uma. E na FIG. 14 pode-se observar o sistema para execução deste processo.

O processo divide-se em:

- Hidrogenação - exposição do material, em temperatura ambiente, ao hidrogênio, ao ar em 2 bar;
- Desproporção – elevação até a temperatura desejada;
- Dessorção – estabilização da temperatura por um período de aproximadamente 30 min.
- Recombinação – Diminuição da temperatura, sem interferência, até temperatura ambiente.

FIGURA 13. Ciclo de tratamento HDDR realizado no carbono ativado

Adaptado de (CASINI, RODRIGUES, *et al.*, 2017)

FIGURA 14. Ilustração do sistema de processamento HDDR: (A) sistema de inserção de hidrogênio, (B) bomba de vácuo e (C) forno para altas temperaturas

Fonte: Próprio autor

Anteriormente utilizado na produção de ímãs e posteriormente na redução de óxido de grafeno, o processo se mostra eficaz na remoção de impurezas nos materiais como o caso dos compostos orgânicos oxigenados (CASINI, RODRIGUES, *et al.*, 2017).

3.10. Grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.

O grafeno (G) anteriormente chamado de “camadas de grafite” é oriundo da grafita (grafite), que possui uma estrutura cristalina hexagonal bidimensional (2D), semelhante a um favo de mel (*honeycomb structure*). Descoberta, na forma em que se conhece hoje, por Andre Geim e Konstantin Novoselov (GEIM e NOVOSELOV, 2007).

Diversos estudos foram iniciados com o uso e os avanços do grafeno em diferentes áreas da engenharia, fazendo com que surgissem variáveis deste material. Uma destas é o óxido de grafeno (GO), que possui uma estrutura que consiste na intercalação em grupos funcionais oxigenados intercalados nos planos basais, sem alteração da sua estrutura cristalina. Esta intercalação aumenta a distância interplanar entre os planos 00L (CARDOSO, 2017).

O avanço da nanotecnologia culminou no aumento do número de pesquisas relacionadas à aplicação do óxido de grafeno reduzido. Propriedades como flexibilidade, alta compatibilidade, condutividade elétrica muito elevada, alta vida útil, entre outras, fizeram deste material uma opção na produção de supercapacitores. O principal método de obtenção deste material se dá por meio da esfoliação das folhas de grafite com auxílio de agentes químicos como HNO_3 , KMnO_4 e H_2O_2 .

Há ainda a possibilidade da redução parcial do óxido de grafeno (GO), reduzindo a presença de grupos funcionais oxigenados recuperando sua estrutura. A estes se dá o nome de óxido de grafeno reduzido (rGO). Que servirá de matéria prima neste trabalho, visando uma comparação entre os resultados de medidas elétricas e suas características com os resultados obtidos do carbono ativado.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

4.1.1. Caracterização da microestrutural

As caracterizações se deram nos materiais em seu estado puro e após seus respectivos tratamentos térmicos, com o intuito de verificar sua morfologia com e sem tratamento térmico para averiguar a procedência comercial e veracidade dos produtos desejados. Foram caracterizados o carbono ativado em forma de pó (Nuclear LTDA.) e o óxido de grafeno reduzido da empresa Sigma Aldrich Co.

4.2. Métodos

4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada com intuito de analisar a morfologia dos materiais quanto à sua influência e uniformidade, e identificar possíveis impurezas. Seguindo o método convencional de análise, que consiste na colagem do material (em pó) em fita coletora, utilizaram-se os microscópios marca: Hitachi modelo: TM-3000, Philips XL 30.

4.2.2. Difração de raios X

O uso da difração de Raios X foi realizada com material sem tratamento e com tratamento, com a finalidade para detectar diferenças e contaminações nos materiais. A observação dos picos 2θ distinguiram os materiais. Os ensaios foram realizados utilizando um difratômetro marca: Bruker modelo: D8 Advance 3kW, equipado com tubo de radiação de cobre. Por meio da análise de padrão de identificação com 2θ de 12 a 80 graus.

4.2.3. Adsorção gasosa

As análises por adsorção gasosa feitas caracterizaram a morfologia do carbono ativado quanto a sua porosidade e área superficial ativa ao longo das escalas de temperatura, através do equipamento: ASAP 2020, marca: Micromeritics.

4.2.4. Termogravimetria (TG)

A técnica de termogravimetria (TG) soma aos resultados na comparação dos materiais tratados em diferentes atmosferas (vácuo, HDDR e ao ar). As análises foram realizadas até a temperatura de 1000 °C no equipamento modelo: TGA 50H marca: Shimadzu (FIG. 15). Em condições sem alteração de atmosfera e 10 °C por minuto.

FIGURA 15. Ilustração do equipamento para TG

Fonte: Próprio autor

4.2.5. Tratamento térmico em vácuo

Os tratamentos térmicos em diferentes temperaturas do carbono ativado foram realizados por meio da seguinte metodologia: as amostras de carbono ativado produzidas pela marca Nuclear LTDA. foram dispostas em vasos de pressão de aço inoxidável vedados com o uso de lã de vidro (para evitar a fuga do material para o sistema), e submetidos a vácuo de aproximadamente 10^{-2} mbar com uso de uma bomba de vácuo marca: Edwards modelo: E2M5/63/150. Ao atingir esta a pressão o forno foi acionado com uma razão de aquecimento constante (aproximadamente $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) até a temperatura desejada (200, 400, 600, 800 e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), onde a mesma foi mantida por 30 minutos. Após este processo, o forno foi desligado e o material recolhido.

4.2.6. Tratamento em HDDR

Outra forma de tratamento térmico do carbono ativado utilizada se deu por meio do uso da técnica Hidrogenação Desproporção Dessorção e Recombinação (HDDR) descrita neste trabalho no tópico 3.7.

4.2.7. Especificações do óxido de grafeno reduzido quimicamente

Os dados foram obtidos a partir das especificações do fabricante (Sigma Aldrich).

- Produto: Óxido de grafeno reduzido rGO (nº: 777684)
- Redução por meio químico.
- Composição: Carbono $> 78\%$
Oxigênio $< 22\%$
- Aspecto: pó
- Área Superficial : $450\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$

4.2.8. Preparação de eletrodos

A confecção dos eletrodos ocorreu de forma idêntica nos diferentes materiais seguindo uma metodologia adaptada (DYWILI, 2014), que consistiu na diluição de 64,5

mg de politetrafluoroetileno (PTFE – 60% H_2O) em álcool isopropílico (C_3H_8O), após a homogeneização adicionou-se 12,5 mg de Vulcan XC-72-R (Cabot Corporation) visando produzir um ligante condutor. Após este processo acrescentou-se 100 mg do material ativo (Carbônio ativado da empresa nuclear LTDA e óxido de grafeno reduzido Sigma Aldrich Co. Por fim o isopropílico foi seco na estufa em aproximadamente 80 °C até a secagem total do material.

Após a secagem, as misturas foram compactadas em 2 toneladas de carga (prensa Marcon MPH15, FIG. 16) em uma matriz de metal com diâmetro de 14 mm por aproximadamente 5 minutos. Os eletrodos, com peso entre 70 e 80 mg, conformados em formato de discos retirados da matriz foram colados em coletores de aço inoxidável de mesmo tamanho, soldados a um fio de níquel com cola condutor a base de prata, conforme FIG. 17.

FIGURA 16. Ilustração da prensa

Fonte: Próprio autor

A forma de uso do supercapacitores nas medidas elétricas se deu na disposição dos eletrodos em suas placas coletoras em paralelo separado por um separador feito com

filtro de papel poroso e preso por um pregador plástico para que não houvesse alteração na corrente elétrica, exemplificado na FIG. 18.

Estes modelos foram imersos em eletrólitos produzidos paralelamente aos supercapacitores, a base de sulfato de sódio (Na_2SO_4) em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e hidróxido de potássio (KOH) em $1,0$ e $6,0 \text{ mol L}^{-1}$.

As correntes das caracterizações foram aplicadas por meio dos fios de níquel soldados nos coletores. Os separadores foram substituídos a cada nova análise.

FIGURA 17. Ilustração do coletor de aço inoxidável provido de terminais de um fio de níquel (A) Eletrodos aderidos a seus respectivos coletores de corrente de aço inoxidável (B)

Fonte: Próprio autor

FIGURA 18. Ilustração do arranjo de supercapacitor fixo com prendedor de plástico e imerso totalmente no eletrólito

Fonte: Próprio autor

Abaixo nas FIGs. 19-22 estão relacionados os organogramas exibindo a produção realizada de supercapacitores e suas características quanto ao material poroso; tratamento térmico e temperaturas; eletrólito e concentração.

FIGURA 19. Esquema das características da produção de supercapacitores a base de carbono ativado tratado em vácuo

Fonte: Próprio autor

FIGURA 20. Esquema das características da produção de supercapacitores a base de carbono ativado tratado por meio do processo HDDR

Fonte: Próprio autor

FIGURA 21. Esquema das características da produção de supercapacitores a base de carbono ativado tratado ao ar

Fonte: Próprio autor

FIGURA 22. Esquema das características da produção de supercapacitores a base de óxido de grafeno reduzido (Sigma Aldrechi Co.)

Fonte: Próprio autor

4.3. Caracterização elétrica dos supercapacitores

4.3.1. Capacitância

Os resultados de capacitância e capacitância específica se foram utilizando as voltametrias cíclicas, obtidas por meio de um analisador computadorizado marca:Arbin modelo: BT-4 utilizando o software MitsPro versão 4, em diferentes taxas de varredura, com potencial máximo em 1,1V. A Equação 5 denota como foi feito o cálculo destes valores.

$$C = \frac{\int_{V_i}^{V_f} i(V) dV}{2v(V_f - V_i)} \quad (5)$$

onde, $\int_{V_i}^{V_f} i(V) dV$ corresponde a área da curva CV do gráfico, v é a taxa de varredura e $(V_f - V_i)$ pertence ao potencial máximo do capacitor.

A denominada capacitância específica (C_s) foi calculada por meio da divisão da já calculada capacitância (C) pela soma das massas (M_T) dos dois eletrodos conforme a Equação 6:

$$C_s = \frac{4C}{M_T} \quad (6)$$

Foram utilizadas diferentes taxas de varredura nas análises de voltametria cíclica com intuito de determinar o melhor resultado de capacitância, sendo estas 5, 8, 10, 15, 20 mVs⁻¹. Todos os resultados foram padronizados em 1,1V o potencial máximo para todos os eletrólitos e materiais ativos.

4.3.2. Resistência equivalente em série (ESR)

O conceito do ESR está na somatória das diferentes resistividades presentes na composição do supercapacitor, dentre estas: eletrodo e eletrólito. E, por consequência disto quanto menor os valores de ESR e ESR específico, melhor é considerado o funcionamento do capacitor (JARA, 2019). A equação que calcula esta medida está representada na Equação 7.

$$ESR = \frac{V_f - V_i}{I} \quad (7)$$

Onde $V_f - V_i$ é determinado pela variação da corrente durante a pausa de 5 segundos na tensão de descarga, e I é a corrente constante aplicada ao supercapacitor determinada de acordo com a massa do eletrodo em estudo.

Neste presente trabalho o ESR foi medido por meio dos ciclos galvanostáticos, onde os valores de $V_f - V_i$ da equação 7 são substituídos pelos valores da queda ôhmica do gráfico.

Além disto, o ESR específico ($ESR_{(s)}$) é calculado multiplicando o valor de ESR pela área do eletrodo.

4.3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

As medidas de impedância foram feitas em um exemplar de cada material e tratamento. Foram medidos supercapacitores de óxido de grafeno reduzido em eletrólito de hidróxido de potássio em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, de carbono ativado tratado em vácuo a 400°C com eletrólito de hidróxido de potássio em $6,0 \text{ mol L}^{-1}$, de carbono ativado tratado por meio do processo HDDR a 400°C com eletrólito de hidróxido de potássio em $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ e de carbono ativado tratado sem alteração na atmosfera a 400°C com eletrólito de hidróxido de potássio em $6,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os supercapacitores foram escolhidos como medida de comparação entre os melhores resultados de capacitância obtidos.

Desta medida foram obtidas quatro resistências (R_s , R_{ct} , R_{int} e R_{poros}) por meio do gráfico Nyquist gerado. R_s refere-se a resistência dos materiais utilizados no eletrólito, eletrodo e no separador (LEI, MARKOULIDIS, *et al.*, 2013).

Em publicação TABERNA e colaboradores (2006) pontua que a R_{ct} está associada a transferência de carga (iônica e eletrônica).

A FIG. 23 mostra um típico gráfico Nyquist de um supercapacitor com as áreas utilizadas para cálculo das resistências.

FIGURA 23. Gráfico *Nyquist* demonstrando as diferentes resistências

5. DISCUSSÃO

5.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

5.1.1. Carbono ativado

Nas FIGs. 24 e 25 são apresentados os resultados das análises por microscopia eletrônica de varredura, evidenciando a morfologia do carbono ativado, em forma de pó, comercializado pela empresa Nuclear Ltda., utilizado neste trabalho. Sua morfologia tubular está atrelada à desobstrução e aumento dos poros no material quando ativado (MORAIS, 2014).

FIGURA 24. MEV da amostra de carbono ativado em pó (Nuclear Ltda.) ampliado em 100x

FIGURA 25. MEV da amostra de carbono ativado em pó (Nuclear Ltda.) ampliado em 1500x

5.1.2. Óxido de grafeno reduzido

Com finalidade de comparar a morfologia de materiais apresenta-se na FIG. 26 a micrografia do óxido de grafeno reduzido em pó, marca: Sigma Aldrich Co. utilizado neste estudo. O material apresentou estrutura homogênea e sem destaques de contaminação.

FIGURA 26. MEV da amostra de óxido de grafeno reduzido ampliado em 1500x

5.2. Caracterização por difração de raios X (DRX)

5.2.1. Carbono ativado

As FIG.s 27 e 28 apresentam os resultados obtidos para o carbono ativado em pó sem tratamento térmico e com tratamento térmico a vácuo até 400 °C , onde aparecem dois picos: o primeiro mais intenso em $2\theta = 23^\circ$ e um segundo pico localizado em $2\theta = 43,5^\circ$, característicos do próprio material. Assim, sem a presença de outros picos indicando um interferente ou mudança no material, tem-se que o tratamento não apresentou nenhuma contaminação significativa ao material e nem na composição química do mesmo.

FIGURA 27. Difratoograma da amostra de carbono ativado em pó (Nuclear Ltda.)

FIGURA 28. Difratoograma da amostra de carbono em pó ativado (Nuclear Ltda.) tratado em 400°C

5.2.2. Óxido de grafeno reduzido

A FIG. 29 mostra o difratograma da amostra de óxido de grafeno em pó comercializado pela empresa Sigma Aldrich. onde, aparecem dois picos: o primeiro mais pronunciado em aproximadamente $2\theta = 25,5^\circ$ e outro com menor intensidade em $2\theta = 43,6^\circ$, referentes e característicos do próprio material, concluindo assim a presença somente do material desejado e da ausência de contaminantes. (CORDEIRO, 2018)

FIGURA 29. Difratoograma da amostra de óxido de grafeno reduzido

5.3. Caracterização por adsorção gasosa

5.3.1. Tratamento a vácuo

Os valores de área superficial, volume dos poros e diâmetro médio dos poros são apresentados na TAB. 3. A área superficial aumentou com o tratamento térmico em vácuo para temperaturas entre 200 e 1000 °C, evidenciando a remoção dos compostos orgânicos oxigenados.

Comportamento semelhante também foi observado para o volume dos poros, embora em 400 °C e em 1000°C, há uma diminuição neste valor, porém dentro do erro.

TABELA 3. Valores de área superficial do carbono ativado em diferentes temperaturas obtidos por meio da técnica de adsorção gasosa

Temperatura do tratamento térmico a vácuo	S (m²/g)	Volume de poros (cm³/g)
Sem tratamento	591	0,42
200 °C	594	0,47
400 °C	599	0,44
600 °C	659	0,48
800 °C	808	0,58
1000 °C	669	0,46

A FIG. 30 apresenta os resultados de adsorção gasosa do carbono ativado sem tratamento térmico. Na TAB. 4 estão relacionados à porcentagem de volume adsorvido pelo diâmetro de poro evidenciando as maiores presenças de determinados diâmetros de poro. Neste caso, a maior incidência de poros ocorre em 38,8 Å ou 3,8 nm, com 24 % dos poros.

FIGURA 30. Relação do volume adsorvido com o diâmetro dos poros presentes na amostra de carbono ativado sem tratamento

TABELA 4. Relação da presença de diferentes diâmetros de poros da amostra de carbono ativado sem tratamento térmico

Diâmetro do poro (Å)	Volume Adsorvido (%)
38,8	24
35,3	18
39,9	16

A FIG. 31 apresenta os resultados de adsorção gasosa do carbono ativado tratado a vácuo em 200 °C. Na TAB. 5 estão relacionados à porcentagem de volume adsorvido pelo diâmetro de poro evidenciando as maiores presenças de determinados diâmetros de poro. Neste caso, a maior incidência de poros ocorre em 37,7 Å ou 3,7 nm, com 15% dos poros.

FIGURA 31. Relação do volume adsorvido com o diâmetro dos poros presentes na amostra de carbono ativado tratado a vácuo em 200 °C

TABELA 5. Relação da presença de diferentes diâmetros de poros da amostra de carbono ativado tratado em 200 °C

Diâmetro do poro (Å)	Volume Adsorvido (%)
37,7	15
37,8	13
49,8	11

A FIG. 32 apresenta os resultados de adsorção gasosa do carbono ativado tratado a vácuo em 400 °C. Na TAB. 6 estão relacionados à porcentagem de volume adsorvido pelo diâmetro de poro evidenciando as maiores presenças de determinados diâmetros de poro. Neste caso, a maior incidência de poros ocorre em 39,4 Å ou 3,9 nm, com 27% dos poros.

FIGURA 32. Relação do volume adsorvido com o diâmetro dos poros presentes na amostra de carbono ativado tratado a vácuo em 400 °C

TABELA 6. Relação da presença de diferentes diâmetros de poros da amostra de carbono ativado tratado em 400 °C

Diâmetro do poro (Å)	Volume Adsorvido (%)
39,4	27
40,3	20
36,2	15

A FIG. 33 apresenta os resultados de adsorção gasosa do carbono ativado tratado a vácuo em 600 °C. Na TAB. 7 estão relacionados à porcentagem de volume adsorvido pelo diâmetro de poro evidenciando as maiores presenças de determinados diâmetros de poro. Neste caso, a maior incidência de poros ocorre em 38 Å ou 3,8 nm, com 27% dos poros.

FIGURA 33. Relação do volume adsorvido com o diâmetro dos poros presentes na amostra de carbono ativado tratado a vácuo em 600 °C

TABELA 7. Relação da presença de diferentes diâmetros de poros da amostra de carbono ativado tratado em 600 °C

Diâmetro do poro (Å)	Volume Adsorvido (%)
38	27
39,4	21
34,5	16

A FIG. 34 apresenta os resultados de adsorção gasosa do carbono ativado tratado a vácuo em 800 °C. Na TAB. 8 estão relacionados à porcentagem de volume adsorvido pelo diâmetro de poro evidenciando as maiores presenças de determinados diâmetros de poro. Neste caso, a maior incidência de poros ocorre em 39,5 Å ou 3,9 nm, com 10% dos poros.

FIGURA 34. Relação do volume adsorvido com o diâmetro dos poros presentes na amostra de carbono ativado tratado a vácuo em 800 °C

TABELA 8. Relação da presença de diferentes diâmetros de poros da amostra de carbono ativado tratado em 800 °C

Diâmetro do poro (Å)	Volume Adsorvido (%)
39,5	10
40,3	7
37,9	7

A FIG. 35 apresenta os resultados de adsorção gasosa do carbono ativado tratado a vácuo em 1000 °C. Na TAB. 9 estão relacionados à porcentagem de volume adsorvido pelo diâmetro de poro evidenciando as maiores presenças de determinados diâmetros de poro. Neste caso, a maior incidência de poros ocorre em 38 Å ou 3,8 nm, com 9% dos poros.

FIGURA 35. Relação do volume adsorvido com o diâmetro dos poros presentes na amostra de carbono ativado tratado a vácuo em 1000 °C

TABELA 9. Relação da presença de diferentes diâmetros de poros da amostra de carbono ativado tratado em 1000 °C

Diâmetro do poro (Å)	Volume Adsorvido (%)
38	9
36,2	8
39,5	6

Na FIG. 36 são apresentados os resultados de adsorção de todas as amostras de carbono ativado tratado em diferentes temperaturas. Nesta é possível observar a comparação da distribuição de poros entre as mesmas.

FIGURA 36. Gráfico de comparação de resultados entre as diferentes amostras de carbono ativado tratado em diferentes temperaturas em atmosfera a vácuo

5.3.2. Tratamento em processo HDDR

Os valores de área superficial, volume dos poros e diâmetro médio dos poros são apresentados na TAB. 10. A área superficial aumentou com o processamento HDDR até a faixa de temperatura de 400 °C, em faixas temperatura maiores a área superficial apresentou uma diminuição em seu valor.

Comportamento semelhante também foi observado para o volume dos poros, onde o volume dos poros aumentaram conforme a temperatura de tratamento aumentou, até 400 °C, estabilizou-se em 600 °C, e após isto decaiu em temperaturas maiores.

TABELA 10. Valores de área superficial do carbono ativado tratado por meio do processo HDDR em diferentes temperaturas, obtidos por meio da técnica de adsorção gasosa

Temperatura do tratamento térmico a vácuo	S (m²/g)	Volume de poros (cm³/g)
Sem tratamento	591	0,42
200 °C	634	0,48
400 °C	748	0,57
600 °C	717	0,57
800 °C	705	0,52
1000 °C	597	0,47

A FIG. 37 apresenta os resultados de adsorção gasosa do carbono ativado tratado por meio do processo HDDR em temperatura de 200 °C. Na TAB. 11 estão relacionados à porcentagem de volume adsorvido pelo diâmetro de poro evidenciando as maiores presenças de determinados diâmetros de poro. Neste caso, a maior incidência de poros ocorre em 39,4 Å ou 3,9 nm com 27 % dos poros.

FIGURA 37. Relação do volume adsorvido com o diâmetro dos poros presentes na amostra de carbono ativado tratado por meio do processo HDDR em temperatura de 200 °C

TABELA 11. Relação da presença de diferentes diâmetros de poros da amostra de carbono ativado tratado em 200 °C por meio do processo HDDR

Diâmetro do poro (Å)	Volume Adsorvido (%)
39,4	27
40,3	20
36,1	15

A FIG. 38 apresenta os resultados de adsorção gasosa do carbono ativado tratado por meio do processo HDDR em temperatura de 400 °C. Na TAB. 12 estão relacionados à porcentagem de volume adsorvido pelo diâmetro de poro evidenciando as maiores presenças de determinados diâmetros de poro. Neste caso, a maior incidência de poros ocorre em 39,4 Å ou 3,9 nm com 19 % dos poros.

FIGURA 38. Relação do volume adsorvido com o diâmetro dos poros presentes na amostra de carbono ativado tratado por meio do processo HDDR em temperatura de 400 °C

TABELA 12. Relação da presença de diferentes diâmetros de poros da amostra de carbono ativado tratado em 400 °C por meio do processo HDDR

Diâmetro do poro (Å)	Volume Adsorvido (%)
39,4	19
40,3	16
36,1	10

A FIG. 39 apresenta os resultados de adsorção gasosa do carbono ativado tratado por meio do processo HDDR em temperatura de 600 °C. Na TAB. 13 estão relacionados à porcentagem de volume adsorvido pelo diâmetro de poro evidenciando as maiores presenças de determinados diâmetros de poro. Neste caso, a maior incidência de poros ocorre em 39,4 Å ou 3,9 nm com 23 % dos poros.

FIGURA 39. Relação do volume adsorvido com o diâmetro dos poros presentes na amostra de carbono ativado tratado por meio do processo HDDR em temperatura de 600 °C

TABELA 13. Relação da presença de diferentes diâmetros de poros da amostra de carbono ativado tratado em 600 °C por meio do processo HDDR

Diâmetro do poro (Å)	Volume Adsorvido (%)
39,4	23
40,3	16
36,1	12

A FIG. 40 apresenta os resultados de adsorção gasosa do carbono ativado tratado por meio do processo HDDR em temperatura de 800 °C. Na TAB. 14 estão relacionados à porcentagem de volume adsorvido pelo diâmetro de poro evidenciando as maiores presenças de determinados diâmetros de poro. Neste caso, a maior incidência de poros ocorre em 39,4 Å ou 3,9 nm com 29 % dos poros.

FIGURA 40. Relação do volume adsorvido com o diâmetro dos poros presentes na amostra de carbono ativado tratado por meio do processo HDDR em temperatura de 800 °C

TABELA 14. Relação da presença de diferentes diâmetros de poros da amostra de carbono ativado tratado em 800 °C por meio do processo HDDR

Diâmetro do poro (Å)	Volume Adsorvido (%)
39,4	29
40,3	22
36,1	14

A FIG. 41 apresenta os resultados de adsorção gasosa do carbono ativado tratado por meio do processo HDDR em temperatura de 1000 °C. Na TAB. 15 estão relacionados à porcentagem de volume adsorvido pelo diâmetro de poro evidenciando as maiores presenças de determinados diâmetros de poro. Neste caso, a maior incidência de poros ocorre em 39,4 Å ou 3,9 nm com 18 % dos poros.

FIGURA 41. Relação do volume adsorvido com o diâmetro dos poros presentes na amostra de carbono ativado tratado por meio do processo HDDR em temperatura de 1000 °C

TABELA 15. Relação da presença de diferentes diâmetros de poros da amostra de carbono ativado tratado em 1000 °C por meio do processo HDDR

Diâmetro do poro (Å)	Volume Adsorvido (%)
39,4	18
40,3	14
36,1	9

Na FIG. 42 são apresentados os resultados de adsorção de todas as amostras de carbono ativado tratado em diferentes temperaturas. Nesta é possível observar a comparação da distribuição de poros entre as mesmas.

FIGURA 42. Gráfico de comparação de resultados entre as diferentes amostras de carbono ativado tratado em diferentes temperaturas por meio do processo HDDR

5.4. Termogravimetria

As FIGs. 43-46 mostram as curvas termogravimétricas para o carbono ativado utilizado na preparação dos eletrodos em três condições diferentes, ou seja, tratado em vácuo, tratado utilizando o processo HDDR e tratado ao ar (sem interferência na atmosfera) previamente. Os resultados apresentados foram obtidos de um ensaio sem alteração de atmosfera em taxa de aquecimento de 10 °C min Os três tratamentos térmicos quando unidos em um único gráfico (FIG 35) ilustra um comportamento bem semelhante quanto à perda de massa.

FIGURA 43. Curva TG da amostra de carbono ativado tratado por meio em 400°C em vácuo

FIGURA 44. Curva TG da amostra de carbono ativado tratado por meio do processo HDDR em 400° C

FIGURA 45. Curva TG da amostra de carbono ativado tratado ao ar em 400°C

A faixa que compreende a primeira queda da massa do material, localizada antes dos 100 °C determina a remoção de umidade presente na amostra (DE SALES, BERTOLI, *et al.*, 2015), nota-se que há uma menor incidência de umidade no material tratado ao ar em relação aos demais.

FIGURA 46. Curvas TG das amostras de carbono ativado tratados em 400 °C em diferentes atmosferas

5.5. Voltametria cíclica

5.5.1. Carbono ativado tratado atmosfera a vácuo com eletrólito de Na_2SO_4 em concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$

Os resultados de capacitância específica dos supercapacitores com eletrólito de Na_2SO_4 , gerados por meio da voltametria cíclica foram comparados com os níveis de temperatura utilizados no tratamento térmico do carbono ativado, visíveis na FIG. 47. Por meio destes, se observa-se que a capacitância tem um comportamento ascendente até o tratamento em 400°C e que após este valor há praticamente uma estabilização até 600°C , e tende a decair em temperaturas maiores.

FIGURA 47. Gráfico relacionando capacitância específica (F/g) com a temperatura de tratamento do carbono ativado

Nas FIG. 48 e 49 estão relacionadas às velocidades de varredura com as capacitâncias específicas obtidas nos supercapacitores de carbono ativado sem tratamento térmico (FIG. 48) e tratado em 400°C (FIG. 49) com as mesmas condições, onde a velocidade de 5 mVs^{-1} mostrou-se mais eficiente em ambos resultados.

FIGURA 48. Gráfico relacionando capacitância específica com velocidade de varredura de supercapacitores com carbono ativado sem tratamento térmico

FIGURA 49. Gráfico relacionando capacitância específica com velocidade de varredura de supercapacitores com carbono ativado tratado em vácuo até 400°C

Os gráficos das FIG. 50 e 51 são comparativos entre eles. O primeiro demonstra a área da voltametria de um supercapacitor antes do tratamento térmico no carbono ativado,

enquanto o segundo expõe o resultado de um supercapacitor produzido com do carbono ativado tratado em vácuo a 400 °C, sendo este o melhor resultado obtido para este eletrólito. Ambos tinham Na_2SO_4 em concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito e foram medidos em uma velocidade de varredura de 5 mVs^{-1} .

FIGURA. 50. Voltametria cíclica do supercapacitor produzido com carbono ativado sem tratamento térmico

FIGURA 51. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 400°C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs⁻¹

Os demais gráficos presentes a partir da FIG. 52 até a 55, demonstram as áreas de voltametrias obtidas de supercapacitores com eletrólito de Na₂SO₄ em concentração de 1,0 mol L⁻¹ e velocidade varredura de 5 mVs⁻¹, a variação destes está na temperatura em que o carbono ativado foi submetido, sendo 200, 600, 800 e 1000 °C respectivamente.

Por fim na TAB. 16 estão apresentados todos os valores de capacitância específica calculados por meio da voltametria cíclica.

FIGURA 52. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 200 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs⁻¹

FIGURA 53. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 600 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs⁻¹

FIGURA 54. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 800 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs^{-1}

FIGURA 55. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 1000 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs^{-1}

TABELA 16. Valores de capacitância em relação à temperatura por meio de vácuo

Temperatura de tratamento (°C)	Capacitância específica (F/g)
Sem Tratamento	29 ± 2
200	67 ± 4
400	124 ± 6
600	124 ± 6
800	119 ± 6
1000	90 ± 5

5.5.2. Carbono ativado tratado atmosfera a vácuo com eletrólito de KOH em concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$

Os resultados de capacitância específica dos supercapacitores com eletrólito de KOH em concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, gerados por meio da voltametria cíclica foram comparados com os níveis de temperatura utilizados no tratamento térmico do carbono ativado, visíveis na FIG. 56. Por meio destes, nota-se que a capacitância tem um comportamento ascendente até o tratamento em $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, uma queda brusca em $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, e tende a decair em temperaturas maiores.

FIGURA 56. Gráfico relacionando capacitância específica (F/g) com a temperatura de tratamento do carbono ativado

Nas FIG. 57 e 58 estão relacionadas às velocidades de varredura com as capacitâncias específicas obtidas nos supercapacitores de carbono ativado sem tratamento térmico (FIG. 57) e tratado em 400 °C (FIG. 58) com as mesmas condições, onde a velocidade de 5mVs^{-1} mostrou-se mais eficiente em ambos resultados.

FIGURA 57. Gráfico relacionando capacitância específica com velocidade de varredura de supercapacitores com carbono ativado sem tratamento térmico

FIGURA 58. Gráfico relacionando capacitância específica com velocidade de varredura de supercapacitores com carbono ativado tratado em vácuo até 400 °C

Os gráficos das FIG.s 59 e 60 são comparativos entre eles. O primeiro demonstra a área da voltametria de um supercapacitor antes do tratamento térmico em seu material ativo, enquanto o segundo expõe o resultado de um supercapacitor produzido com do carbono ativado tratado em vácuo em temperatura de 400 °C, sendo este o melhor resultado obtido para este eletrólito. Ambos tinham KOH em concentração de 1,0 mol L⁻¹ como eletrólito e foram medido em uma velocidade de varredura de 5 mVs⁻¹.

FIGURA 59. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado sem tratamento térmico

FIGURA 60. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 400 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs⁻¹

Os demais gráficos presentes a partir da FIG. 61 até a 64, demonstram as áreas de voltametrias obtidas de supercapacitores com eletrólito de KOH em concentração de 1,0 mol L⁻¹ e velocidade varredura de 5 mVs⁻¹, a variação destes está na temperatura em que o carbono ativado foi submetido, sendo 200, 600, 800 e 1000 °C respectivamente.

Por fim na TAB. 17 estão apresentados todos os valores de capacitância específicas calculados por meio da voltametria cíclica.

FIGURA 61. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 200 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs⁻¹

FIGURA 62. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 600 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs⁻¹

FIGURA 63. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 800 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs⁻¹

FIGURA 64. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 1000 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs⁻¹

TABELA 17. Valores de capacitância do supercapacitor de carbono ativado em diferentes temperaturas do tratamento térmico a vácuo (KOH 1,0 mol L⁻¹ e 5 mVs⁻¹)

Temperatura de tratamento (°C)	Capacitância específica (F/g)
Sem Tratamento	80 ± 4
200	86 ± 5
400	127 ± 7
600	124 ± 6
800	119 ± 6
1000	90 ± 5

5.5.3. Carbono ativado tratado atmosfera a vácuo KOH em concentração de 6,0 mol L⁻¹

Os resultados de capacitância específica dos supercapacitores com eletrólito de KOH em concentração de 6,0 mol L⁻¹, gerados por meio da voltametria cíclica foram comparados com os níveis de temperatura utilizados no tratamento térmico do carbono ativado, visíveis na FIG. 65. Por meio destes, nota-se que a capacitância tem um comportamento ascendente até o tratamento em 400 °C, uma queda brusca em 600 °C, e tende a decair em temperaturas maiores.

FIGURA 65. Gráfico relacionando capacitância específica (F/g) com a temperatura de tratamento do carbono ativado

Nas FIG. 66 e 67 estão relacionadas as velocidades de varredura com as capacitâncias específicas obtidas nos supercapacitores de carbono ativado sem tratamento térmico (FIG. 66) e tratado em 400 °C (FIG. 67) com as mesmas condições, onde a velocidade de 5 mVs⁻¹ mostrou-se mais eficiente em ambos resultados, sendo assim usada como parâmetro. Os resultados apontam que o tratamento térmico influencia em uma diminuição da queda brusca dos valores de capacitância, conforme a velocidade de varredura é alterada.

FIGURA 66. Gráfico relacionando capacitância específica com velocidade de varredura de supercapacitores com carbono ativado sem tratamento térmico

FIGURA 67. Gráfico relacionando capacitância específica com velocidade de varredura de supercapacitores com carbono ativado com tratamento térmico e 400 °C

Os gráficos das FIG.s 68 e 69 são comparativos entre eles. O primeiro demonstra a área da voltametria de um supercapacitor antes do tratamento térmico em seu

material ativo, enquanto o segundo expõe o resultado de um supercapacitor produzido com do carbono ativado tratado em vácuo em temperatura de 400 °C, sendo este o melhor resultado obtido para este eletrólito. Ambos tinham KOH em concentração de 6,0 mol L⁻¹ como eletrólito e foram medido em uma velocidade de varredura de 5 mVs⁻¹.

FIGURA 68. Voltametria cíclica do supercapacitor com carvão ativado sem tratamento térmico. Varredura em 5 mVs⁻¹

FIGURA 69. Voltametria cíclica do supercapacitor com carvão ativado tratado em 400 °C. Varredura em 5 mVs⁻¹

Os demais gráficos presentes a partir da FIG. 70 até a 73, demonstram as áreas de voltametrias obtidas de supercapacitores com eletrólito de KOH em concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e velocidade varredura de 5 mVs^{-1} , a variação destes está na temperatura em que o carbono ativado foi submetido, sendo 200, 600, 800 e 1000°C respectivamente.

Por fim na TAB. 18 estão apresentados todos os valores de capacitância específicas calculada por meio da voltametria cíclica.

FIGURA 70. Voltametria cíclica do supercapacitor com carvão ativado tratado em 200°C .
Varredura em 5 mVs^{-1}

FIGURA 71. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 600 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs⁻¹

FIGURA 72. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 800 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs⁻¹

FIGURA 73. Voltametria cíclica do supercapacitor com carbono ativado tratado em 1000 °C em sistema com vácuo. Varredura em 5 mVs⁻¹

TABELA 18. Valores de capacitância do supercapacitor de carbono ativado em diferentes temperaturas do tratamento térmico a vácuo (KOH 6,0 mol L⁻¹ e 5 mVs⁻¹)

Temperatura de tratamento (°C)	Capacitância específica (F/g)
Sem Tratamento	90 ± 5
200	99 ± 5
400	132 ± 7
600	82 ± 4
800	90 ± 5
1000	84 ± 4

5.5.4. Carbono ativado tratado via HDDR

Os resultados de capacitância específica dos supercapacitores com eletrólito de KOH em concentração de $6,0 \text{ mol L}^{-1}$, gerados por meio da voltametria cíclica foram comparados com os níveis de temperatura utilizados no processo HDDR do carbono ativado, visíveis na FIG. 74. Por meio deste, nota-se que a capacitância tem um comportamento ascendente 400 °C, apresenta queda brusca em 600 °C, se mantém estável até 800 °C e por fim, em 1000 °C há um leve aumento.

FIGURA 74. Gráfico relacionando capacitância específica (F/g) com a temperatura de tratamento do carbono ativado

Na FIG. 75 estão relacionadas à velocidade de varredura com a capacitância específica obtida nos supercapacitores de carbono ativado tratado por meio de HDDR, onde a velocidade de 5 mVs^{-1} mostrou-se mais eficiente para este eletrólito, sendo assim usada como parâmetro.

FIGURA 75. Gráfico relacionando capacitância específica com velocidade de varredura de supercapacitores com carbono ativado tratado por meio do processo HDDR em 400 °C

Os demais gráficos presentes a partir da FIG. 76 até 80, demonstram as áreas de voltametrias obtidas de supercapacitores com eletrólito de KOH em concentração de 6,0 mol L⁻¹ e velocidade varredura de 5 mVs⁻¹, a variação destes está na temperatura em que o carbono ativado foi submetido, sendo 200, 600, 800 e 1000 °C respectivamente.

Por fim na TAB. 19 estão apresentados todos os valores de capacitância específicas calculados por meio da voltametria cíclica.

FIGURA 76. Voltametria cíclica do supercapacitor a base de carbono ativado tratado via processo HDDR em 200 °C. Varredura em 5 mVs⁻¹

FIGURA 77. Voltametria cíclica do supercapacitor a base de carbono ativado tratado via processo HDDR em 400 °C. Varredura em 5 mVs⁻¹

FIGURA 78. Voltametria cíclica do supercapacitor a base de carbono ativado tratado via processo HDDR em 600 °C. Varredura em 5 mVs^{-1}

FIGURA 79. Voltametria cíclica do supercapacitor a base de carbono ativado tratado via processo HDDR em 800 °C. Varredura em 5 mVs^{-1}

FIGURA 80. Voltametria cíclica do supercapacitor a base de carbono ativado tratado via processo HDDR em 1000 °C. Varredura em 5 mVs⁻¹

TABELA 19. Valores de capacitância do supercapacitor de carbono ativado em diferentes temperaturas do processo HDDR (KOH 6,0 mol L⁻¹ e 5 mVs⁻¹)

Temperatura de tratamento (°C)	Capacitância específica (F/g)
200	145 ± 8
400	133 ± 7
600	133 ± 7
800	121 ± 6
1000	111 ± 5

5.5.5. Carbono ativado tratado ao ar em 400 °C com eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹

Na FIG. 81 estão relacionadas as taxas de varredura com as capacitâncias específicas obtidas nos supercapacitores de carbono ativado tratado em 400 °C ao ar, onde a velocidade de 5 mVs⁻¹ mostrou-se mais eficiente para este eletrólito, sendo assim usada como parâmetro.

FIGURA 81. Gráfico relacionando capacitância específica com velocidade de varredura de supercapacitores com carbono ativado sem alteração de atmosfera em 400 °C

A FIG. 82 refere-se a voltametria cíclica do supercapacitor a base de carbono ativado tratado ao ar em 400 °C, com taxa de velocidade de 5 mVs⁻¹. Abaixo está a TAB. 20 com o valor de capacitância calculado.

FIGURA 82. Voltametria cíclica do supercapacitor a base de carbono ativado tratado em 400 °C sem interferência em atmosfera. Em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹

TABELA 20. Valores de capacitância do supercapacitor de carbono ativado em 400 °C ao ar

Temperatura de tratamento (°C)	Capacitância específica (F/g)
400	82 ± 5

5.5.6. Óxido de grafeno reduzido com eletrólito de KOH 1,0 mol L⁻¹

Na FIG. 83 estão relacionadas as velocidades de varredura com a capacitância específica obtida nos supercapacitores de óxido de grafeno reduzido, onde a velocidade de 5 mVs⁻¹ mostrou-se mais eficiente para este eletrólito, sendo assim usada como parâmetro.

A FIG. 84 mostra a curva de voltametria de um supercapacitor eletroquímico produzido com óxido de grafeno reduzido quimicamente (Sigma-Aldrich 777684) utilizando como eletrólito KOH em concentração de 1,0 mol L⁻¹. O valor de capacitância específica calculado utilizando a área da curva é apresentado na TAB. 21.

FIGURA 83. Gráfico relacionando capacitância específica com velocidade de varredura de supercapacitores com óxido de grafeno reduzido em eletrólito de KOH 1,0 mol L⁻¹

FIGURA 84. Voltametria do supercapacitor a base de óxido de grafeno reduzido em eletrólito de KOH 1,0 mol L⁻¹, com taxa de varredura de 5 mVs⁻¹

TABELA 21. Valores de capacitância do supercapacitor a base de óxido de grafeno reduzido. (KOH 6,0 mol L⁻¹ e 5 mVs⁻¹)

Temperatura de tratamento (°C)	Capacitância específica (F/g)
Sem tratamento	124 ± 6

5.5.7. Óxido de grafeno reduzido com eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹

Na FIG. 85 estão relacionadas a velocidade de varredura com a capacitância específica obtida nos supercapacitores de óxido de grafeno reduzido, onde a velocidade de 5 mVs⁻¹ mostrou-se mais eficiente para este eletrólito, sendo assim usada como parâmetro.

A FIG. 86 mostra as curva de voltametria de um supercapacitor eletroquímico produzido com óxido de grafeno reduzido quimicamente (Sigma-Aldrich 777684) utilizando como eletrólito KOH em concentração de 6,0 mol L⁻¹. O valor de capacitância específica calculado utilizando a área da curva é apresentado na TAB. 22. Este foi o maior valor obtido no presente estudo (152 ± 8).

FIGURA 85. Gráfico relacionando capacitância específica com velocidade de varredura de supercapacitores com óxido de grafeno reduzido

FIGURA 86. Voltametria do supercapacitor a base de óxido de grafeno reduzido em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹, com taxa de varredura de 5 mVs⁻¹

TABELA 22. Voltametria cíclica do supercapacitor a base de óxido de grafeno reduzido. (KOH 6,0 mol L⁻¹ e 5 mVs⁻¹)

Temperatura de tratamento (°C)	Capacitância específica (F/g)
Sem tratamento	152 ± 8

5.6. Ciclo galvanostáticos

5.6.1. Carbono ativado tratado em vácuo em eletrólito de Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$

Na FIG. 87 estão representadas as curvas de carga e descarga do supercapacitor a base de carbono sem tratamento térmico em eletrólito de Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, em três distintas densidades de corrente, sendo: 50, 100 e 150 mA g^{-1} . Pode-se observar que à medida que a densidade de corrente aumenta a velocidade da análise (Tempo (s), eixo X) tende a diminuir.

Além disto, quando calculados, os resultados de $\text{ESR}_{(s)}$ têm um comportamento de declínio com o aumento da densidade de corrente, evidenciados na TAB. 23.

FIGURA 87. Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor a base de carbono ativado sem tratamento térmico

TABELA 23. Valores de ESR e ESR_(s) de supercapacitor de carbono ativado sem tratamento térmico em eletrólito de Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹

Densidade de corrente	ESR	ESR
(mA g ⁻¹)	(Ω)	(Ωcm ²)
50	9,0 ± 0,5	14,0 ± 0,7
100	8,0 ± 0,4	13,0 ± 0,7
150	7,0 ± 0,3	10,0 ± 0,1

Na FIG. 88 estão representadas as curvas de carga e descarga do supercapacitor a base de carbono ativado submetido a tratamento térmico em 400 °C em eletrólito de Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹, em três distintas densidades de corrente, sendo: 50, 100 e 150 mA g⁻¹. Pode-se observar que à medida que a densidade de corrente aumenta a velocidade da análise (Tempo (s), eixo X) tende a diminuir.

Além disto, quando calculados, os resultados de ESR_(s) têm um comportamento de declínio com o aumento da densidade de corrente de 50 mA g⁻¹ para 100 mA g⁻¹. Já no aumento de 100 mA g⁻¹ para 150 mA g⁻¹ há uma estabilização nos valores, evidenciado na TAB. 24.

FIGURA 88. Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor a base de carbono ativado tratado em vácuo a 400 °C

TABELA 24. Valores de ESR e ESR(s) de supercapacitor de carbono ativado tratado a vácuo em 400 °C em eletrólito de Na₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹

Densidade de corrente (mA g ⁻¹)	ESR (Ω)	ESR (Ωcm ²)
50	7,0	10 ± 0,5
100	6,0	9 ± 0,5
150	6,0	9 ± 0,5

5.6.2. Carbono ativado tratado em vácuo com eletrólito de KOH 1,0 mol L⁻¹

Na FIG. 89 estão representadas as curvas de carga e descarga do supercapacitor a base de carbono sem tratamento térmico em eletrólito de KOH 1,0 mol L⁻¹, em três distintas densidades de corrente, sendo: 50, 100 e 150 mA g⁻¹. Pode-se observar que à medida que a densidade de corrente aumenta a velocidade da análise (Tempo (s), eixo X) tende a diminuir.

Além disto, quando calculados, os resultados de ESR_(s) têm um comportamento de declínio com o aumento da densidade de corrente, evidenciados na TAB. 25.

FIGURA 89. Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor a base de carbono ativado sem tratamento térmico

TABELA 25. Valores de ESR e ESR(s) de supercapacitor de carbono ativado sem tratamento térmico em eletrólito de KOH 1,0 mol L⁻¹

Densidade de corrente (mA g ⁻¹)	ESR (Ω)	ESR (Ωcm ²)
50	6,0	9 ± 0,5
100	5,0	8 ± 0,4
150	2,0	3 ± 0,2

Na FIG. 90 estão representadas as curvas de carga e descarga do supercapacitor a base de carbono ativado submetido a tratamento térmico em 400 °C em eletrólito de KOH 1,0 mol L⁻¹, em três distintas densidades de corrente, sendo: 50, 100 e 150 mA g⁻¹. Pode-se observar que à medida que a densidade de corrente aumenta a velocidade da análise (Tempo (s), eixo X) tende a diminuir.

Além disto, quando calculados, os resultados de ESR_(s) têm um comportamento de declínio com o aumento da densidade de corrente de 50 mA g⁻¹ para 100 mA g⁻¹. Já no aumento de 100 mA g⁻¹ para 150 mA g⁻¹ há uma estabilização nos valores, evidenciado na TAB. 26.

FIGURA 90. Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor a base de carbono ativado tratada em 400 °C

TABELA 26. Valores de ESR e ESR(s) de supercapacitor de carbono ativado tratado a vácuo em 400 °C em eletrólito de KOH 1,0 mol L⁻¹

Densidade de corrente (mA g ⁻¹)	ESR (Ω)	ESR (Ωcm ²)
50	10,0	16,0 ± 0,8
100	9,0	14,0 ± 0,7
150	9,0	14,0 ± 0,7

5.6.3. Carbono ativado tratado em vácuo com eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹

Na FIG. 91 estão representadas as curvas de carga e descarga do supercapacitor a base de carbono ativado sem tratamento térmico em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹, em três distintas densidades de corrente, sendo: 50, 100 e 150 mA g⁻¹. Pode-se observar que à medida que a densidade de corrente aumenta a velocidade da análise (Tempo (s), eixo X) tende a diminuir.

Além disto, quando calculados, os resultados de ESR_(s) têm um comportamento de declínio com o aumento da densidade de corrente de 50 mA g⁻¹ para 100 mA g⁻¹. Já no aumento de 100 mA g⁻¹ para 150 mA g⁻¹ há um leve aumento nos valores, evidenciado na TAB. 27.

FIGURA 91. Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor a base de carbono ativado sem tratamento térmico

TABELA 27. Valores de ESR e ESR(s) de supercapacitor de carbono ativado sem tratamento térmico em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹

Densidade de corrente (mA g ⁻¹)	ESR (Ω)	ESR (Ωcm ²)
50	6,0	9,0 ± 0,5
100	5,0	8,0 ± 0,4
150	5,0	8,0 ± 0,4

Na FIG. 92 estão representadas as curvas de carga e descarga do supercapacitor a base de carbono ativado submetido a tratamento térmico em 400 °C em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹, em três distintas densidades de corrente, sendo: 50, 100 e 150 mA g⁻¹. Pode-se observar que à medida que a densidade de corrente aumenta a velocidade da análise (Tempo (s), eixo X) tende a diminuir.

Além disto, quando calculados, os resultados de ESR_(s) têm um comportamento de declínio com o aumento da densidade de corrente de 50 mA g⁻¹ para 100 mA g⁻¹. Já no aumento de 100 mA g⁻¹ para 150 mA g⁻¹ há uma estabilização nos valores, evidenciado na TAB. 28.

FIGURA 92. Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor a base de carbono ativado tratada em 400 °C a vácuo

TABELA 28. Valores de ESR e ESR(s) de supercapacitor de carbono ativado tratado a vácuo em 400 °C em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹

Densidade de corrente (mA g ⁻¹)	ESR (Ω)	ESR (Ωcm ²)
50	10,0	16,0 ± 0,8
100	8,0	12,0 ± 0,6
150	8,0	12,0 ± 0,6

5.6.4. Carbono ativado tratado por meio do processo HDDR em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹.

Na FIG. 93 estão representadas as curvas de carga e descarga do supercapacitor a base de carbono ativado submetido a tratamento térmico por meio do processo HDDR em 400 °C em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹, em três distintas densidades de corrente, sendo: 50, 100 e 150 mA g⁻¹. Pode-se observar que à medida que a densidade de corrente aumenta a velocidade da análise (Tempo (s), eixo X) tende a diminuir.

Além disto, quando calculados, os resultados de ESR_(s) apresentam um aumento conforme a densidade de corrente aumenta de 50 mA g⁻¹ para 100 mA g⁻¹. Já no aumento de 100 mA g⁻¹ para 150 mA g⁻¹ há um declínio nos valores, evidenciado na TAB. 29.

FIGURA 93. Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor a base de carbono ativado tratada em 400 °C por HDDR

TABELA 29. Valores de ESR e ESR(s) de supercapacitor de carbono ativado tratado por HDDR em 400 °C em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹

Densidade de corrente (mA g ⁻¹)	ESR (Ω)	ESR (Ωcm ²)
50	7,0	11,0 ± 0,6
100	6,0	9,0 ± 0,5
150	3,0	5,0 ± 0,3

5.6.5. Carbono ativado tratado ao ar em 400 °C em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹.

Na FIG. 94 estão representadas as curvas de carga e descarga do supercapacitor a base de carbono ativado submetido a tratamento térmico ao ar em 400 °C em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹, em três distintas densidades de corrente, sendo: 50, 100 e 150 mA g⁻¹. Pode-se observar que à medida que a densidade de corrente aumenta a velocidade da análise (Tempo (s), eixo X) tende a diminuir.

Além disto, quando calculados, os resultados de ESR_(s) têm um comportamento de declínio com o aumento da densidade de corrente, evidenciados na TAB. 30.

FIGURA 94. Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor a base de carbono ativado tratada em 400 °C ao ar

TABELA 30. Valores de ESR e ESR(s) de supercapacitor de carbono ativado tratado ao ar em 400 °C em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹

Densidade de corrente (mA g ⁻¹)	ESR (Ω)	ESR (Ωcm ²)
50	11,0	17,0 ± 0,9
100	9,0	14,0 ± 0,7
150	8,0	13,0 ± 0,6

5.6.6. Óxido de grafeno reduzido em eletrólito de KOH 1,0 mol L⁻¹.

Na FIG. 95 estão representadas as curvas de carga e descarga do supercapacitor a base de óxido de grafeno reduzido em eletrólito de KOH 1,0 mol L⁻¹, em três distintas densidades de corrente, sendo: 50, 100 e 150 mA g⁻¹. Pode-se observar que à medida que a densidade de corrente aumenta a velocidade da análise (Tempo (s), eixo X) tende a diminuir.

Além disto, quando calculados, os resultados de ESR_(s) têm um comportamento de baixo declínio com o aumento da densidade de corrente de 50 mA g⁻¹ para 100 mA g⁻¹. Já no aumento de 100 mA g⁻¹ para 150 mA g⁻¹ há uma estabilização nos valores, evidenciado na TAB. 31.

FIGURA 95. Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor a base de óxido de grafeno reduzido em eletrólito de KOH 1,0 mol L⁻¹

TABELA 31. Valores de ESR e ESR(s) de supercapacitor de óxido de grafeno reduzido em eletrólito de KOH 1,0 mol L⁻¹

Densidade de corrente (mA g ⁻¹)	ESR (Ω)	ESR (Ωcm ²)
50	3,0	5,0 ± 0,3
100	2,0	3,0 ± 0,2
150	2,0	3,0 ± 0,2

5.6.7. Óxido de grafeno reduzido em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹.

Na FIG. 96 estão representadas as curvas de carga e descarga do supercapacitor a base de óxido de grafeno reduzido em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹, em três distintas densidades de corrente, sendo: 50, 100 e 150 mA g⁻¹. Pode-se observar que à medida que a densidade de corrente aumenta a velocidade da análise (Tempo (s), eixo X) tende a diminuir.

Além disto, quando calculados, os resultados de ESR_(s) têm um comportamento de baixo declínio com o aumento da densidade de corrente de 50 mA g⁻¹ para 100 mA g⁻¹. Já no aumento de 100 mA g⁻¹ para 150 mA g⁻¹ há uma estabilização nos valores, evidenciado na TAB. 32.

FIGURA 96. Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor a base de óxido de grafeno reduzido em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹

TABELA 32. Valores de ESR e ESR(s) de supercapacitor de óxido de grafeno reduzido em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹

Densidade de corrente (mA g ⁻¹)	ESR (Ω)	ESR (Ωcm ²)
50	4,0 ± 0,2	6,0 ± 0,3
100	3,0 ± 0,2	4,0 ± 0,2
150	3,0 ± 0,2	4,0 ± 0,2

5.7. Espectroscopia Eletroquímica de Impedância (EIS)

5.7.1. Carbono ativado tratado em vácuo a 400 °C

Na FIG. 97 (A) fica evidenciado o diagrama de Nyquist para o supercapacitor a base de carvão ativado tratado em vácuo a 400 °C em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹, na FIG. 97 (B) é observada a ampliação na área inicial da análise, possibilitando a aferição dos valores de resistência.

Para a primeira resistência (R_s), determinada pelo início do semicírculo, é apresentado o valor de 0,43 Ω ou 0,66 Ωcm^2 . A segunda resistência medida (R_{ct}), que compreende o prolongamento do semicírculo até a junção com o eixo Z' do gráfico subtraído do valor de R_s , temos assim o valor de 2,07 Ω ou 3,16 Ωcm^2 . Já a terceira resistência (R_{pore}) é obtida pelo prolongamento da tendência linear do gráfico em sentido vertical até a intersecção com o eixo Z' , diminuída dos valores das resistências R_s e R_{ct} , os valores para esta resistência deram 1,00 Ω ou 1,53 Ωcm^2 . Por fim a última resistência se da na soma de todas as outras já calculadas, assim, temos para este supercapacitor a R_{int} de 3,50 Ω ou 5,35 Ωcm^2 .

Logo em seguida, na TAB. 33 estão relacionadas as resistências mensuradas e seus respectivos valores.

FIGURA 97. Impedância de supercapacitor a base de carvão ativado tratado em vácuo a 400 °C (A) e ampliação da curva (B)

(A)

(B)

TABELA 33. Valores de resistências obtidos por espectroscopia eletroquímica de impedância (EIS) de supercapacitor a base de carbono ativado tratado em vácuo a 400 °C em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹

Parâmetros	R_s	R_s	R_{ct}	R_{ct}	R_{pore}	R_{pore}	R_{int}	R_{int}
	(Ω)	(Ωcm^2)	(Ω)	(Ωcm^2)	(Ω)	(Ωcm^2)	(Ω)	(Ωcm^2)
	0,43	0,66	2,07	3,16	1,00	1,53	3,50	5,35

5.7.2. Carbono ativado tratado via HDDR

Na FIG. 98 (A) fica evidenciado o diagrama de Nyquist para o supercapacitor a base de carvão ativado tratado em vácuo a 400 °C em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹, na FIG. 98 (B) é observada a ampliação na área inicial da análise, possibilitando a aferição dos valores de resistência.

Para a primeira resistência (R_s), determinada pelo início do semicírculo, é apresentado o valor de 0,50 Ω ou 0,84 Ωcm^2 . A segunda resistência medida (R_{ct}), que compreende o prolongamento do semicírculo até a junção com o eixo Z' do gráfico subtraído do valor de R_s , temos assim o valor de 3,00 Ω ou 4,59 Ωcm^2 . Já a terceira resistência (R_{pore}) é obtida pelo prolongamento da tendência linear do gráfico em sentido vertical até a intersecção com o eixo Z' , diminuída dos valores das resistências R_s e R_{ct} , os valores para esta resistência deram 1,00 Ω ou 1,53 Ωcm^2 . Por fim a última resistência se da na soma de todas as outras já calculadas, assim, temos para este supercapacitor a R_{int} de 4,50 Ω ou 6,69 Ωcm^2 .

Logo em seguida, na TAB. 34 estão relacionadas as resistências mensuradas e seus respectivos valores.

FIGURA 98. Impedância de supercapacitor a base de carvão ativado tratado por meio do processo HDDR a 400°C (A) e ampliação da curva (B)

(A)

(B)

TABELA 34. Valores de resistências obtidos por espectroscopia eletroquímica de impedância (EIS) de supercapacitor a base de carbono ativado tratado por processo HDDR em 400 °C em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹

Parâmetros	R_s	R_s	R_{ct}	R_{ct}	R_{pore}	R_{pore}	R_{int}	R_{int}
	(Ω)	(Ωcm^2)	(Ω)	(Ωcm^2)	(Ω)	(Ωcm^2)	(Ω)	(Ωcm^2)
	0,50	0,84	3,00	4,59	1,00	1,53	4,50	6,69

5.7.3. Carbono ativado tratado ao ar em 400 °C

Na FIG. 100 (A) fica evidenciado o diagrama de Nyquist para o supercapacitor a base de carvão ativado tratado ao ar em 400 °C em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹, na FIG. 100 (B) é observada a ampliação na área inicial da análise, possibilitando a aferição dos valores de resistência.

Para a primeira resistência (R_s), determinada pelo início do semicírculo, é apresentado o valor de 0,47 Ω ou 0,72 Ωcm^2 . A segunda resistência medida (R_{ct}), que compreende o prolongamento do semicírculo até a junção com o eixo Z' do gráfico subtraído do valor de R_s , temos assim o valor de 3,00 Ω ou 4,59 Ωcm^2 . Já a terceira resistência (R_{pore}) é obtida pelo prolongamento da tendência linear do gráfico em sentido vertical até a intersecção com o eixo Z' , diminuída dos valores das resistências R_s e R_{ct} , os valores para esta resistência deram 1,03 Ω ou 1,58 Ωcm^2 . Por fim a última resistência se da na soma de todas as outras já calculadas, assim, temos para este supercapacitor a R_{int} de 4,50 Ω ou 6,88 Ωcm^2 .

Logo em seguida, na TAB. 35 estão relacionadas as resistências mensuradas e seus respectivos valores.

FIGURA 99. Impedância de supercapacitor a base de carvão ativado tratado sem alteração em atmosfera a 400°C (A) e ampliação da curva (B)

(A)

(B)

TABELA 35. Valores de resistências obtidos por espectroscopia eletroquímica de impedância (EIS) de supercapacitor a base de carbono ativado tratado ao ar em 400 °C em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹

Parâmetros	R_s	R_s	R_{ct}	R_{ct}	R_{pore}	R_{pore}	R_{int}	R_{int}
	(Ω)	(Ωcm^2)	(Ω)	(Ωcm^2)	(Ω)	(Ωcm^2)	(Ω)	(Ωcm^2)
	0,47	0,72	3,00	4,59	1,03	1,58	4,50	6,88

5.7.4. Óxido de grafeno reduzido (rGO)

Na FIG. 101 (A) fica evidenciado o diagrama de Nyquist para o supercapacitor a base de carvão óxido de grafeno reduzido em eletrólito de KOH 1,0 mol L⁻¹, na FIG. 101 (B) é observada a ampliação na área inicial da análise, possibilitando a aferição dos valores de resistência.

Para a primeira resistência (R_s), determinada pelo início do semicírculo, é apresentado o valor de 1,05 Ω ou 1,61 Ωcm^2 . A segunda resistência medida (R_{ct}), que compreende o prolongamento do semicírculo até a junção com o eixo Z' do gráfico subtraído do valor de R_s , temos assim o valor de 1,75 Ω ou 2,68 Ωcm^2 . Já a terceira resistência (R_{pore}) é obtida pelo prolongamento da tendência linear do gráfico em sentido vertical até a intersecção com o eixo Z' , diminuída dos valores das resistências R_s e R_{ct} , os valores para esta resistência deram 2,75 Ω ou 4,21 Ωcm^2 . Por fim a última resistência se da na soma de todas as outras já calculadas, assim, temos para este supercapacitor a R_{int} de 5,55 Ω ou 8,50 Ωcm^2 .

Logo em seguida, na TAB. 36 estão relacionadas as resistências mensuradas e seus respectivos valores.

FIGURA 100. Resultados de impedância do óxido de grafeno reduzido (A) e ampliação da curva (B)

(A)

(B)

TABELA 36. Valores de resistências obtidos por espectroscopia eletroquímica de impedância (EIS) de supercapacitor a base de óxido de grafeno reduzido em eletrólito de KOH 6,0 mol L⁻¹

Parâmetros	R_s	R_s	R_{ct}	R_{ct}	R_{pore}	R_{pore}	R_{int}	R_{int}
	(Ω)	(Ωcm^2)	(Ω)	(Ωcm^2)	(Ω)	(Ωcm^2)	(Ω)	(Ωcm^2)
	1,05	1,61	1,75	2,68	2,75	4,21	5,55	8,50

6. CONCLUSÕES

Inicialmente, as micrografias do material produzidas por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a partir do carbono ativado mostraram um material homogêneo e uniforme. O material utilizado atendia as respectivas necessidades para pesquisa quanto a sua morfologia, porosidade e ausência de possíveis contaminantes visíveis. A mesma constatação foi observada para o óxido de grafeno reduzido.

As análises de difração de raios X determinaram um padrão desejado das amostras, apontando por meio dos picos observados na composição dos materiais estudados, coincidindo aos encontrados na literatura. Tanto para o carbono quanto para o óxido de grafeno reduzido.

Os resultados da termogravimetria apontaram um excesso de umidade na amostra em 400 °C do tratamento a vácuo, que não tem peso significativo para o supercapacitor. Esta presença pode se justificar com a umidificação da amostra na estocagem e nas condições climáticas.

A adsorção gasosa foi um fator determinante na conclusão deste trabalho, uma vez que apontou detalhes como a necessidade da maior incidência de poros que compreendem a faixa entre 3,9 e 4,3 nm no carbono ativado tratado, tanto para técnica a vácuo, quanto no processo HDDR, para uma maior capacitância específica.

Dentre os eletrólitos, como já foi esperado, os melhores resultados se deu por meio do uso do hidróxido de potássio em concentração de 6,0 mol L⁻¹. Isto, graças a maior presença de íons em sua composição, seu menor raio iônico e, conseqüentemente, maior mobilidade iônica.

No tratamento a vácuo em 400 °C foi observado seu maior desempenho quanto a sua capacitância específica, obtida por meio do ciclo galvanostáticos (132 F g⁻¹). Desta forma, foi possível concluir que em tais condições de eletrólito, material e tratamento, teve uma melhora na sua efetividade.

Já no tratamento térmico por meio do processo HDDR os melhores resultados de capacitância específica estão atrelados às temperaturas de 200 °C (145 F g⁻¹), 400 °C (133 F g⁻¹) e 600 °C (133 F g⁻¹) onde são equivalentes entre si (considerando o erro) e ao melhor valor no tratamento térmico a vácuo (400 °C/ 132 F g⁻¹). Porém, necessitou uma menor elevação na temperatura de tratamento, além da maior incidência de poros de diâmetros na faixa considerada ideal.

Conclusões como a necessidade de mesoporos para melhoria da geração de dupla camada eletrônica e consequentemente da capacitância, podem ser tomadas com este trabalho. Aponta-se que, com o tratamento térmico a vácuo em 400 °C e por meio de HDDR em 200°C, sejam as temperaturas ideais para remover os compostos orgânicos oxigenados, desobstruindo os poros a ponto de não os reduzirem a microporos ou deteriorar o material, o que ocorre em temperaturas mais elevadas.

As outras temperaturas estudadas se defasam por não proporcionarem limpeza aos poros, como no caso do tratamento a vácuo em 200 °C, ou por criarem quantidades maiores de microporos com a elevação da temperatura, que ocorre em ambos os processos. O mesmo se aplica ao tratamento térmico ao ar, o qual intuito foi salientar a necessidade do controle da atmosfera, e que não apresentou bons resultados nas voltametrias.

Nas medidas de resistências em série por meio dos ciclos galvanostáticos, foi constatada mais uma vantagem para o carbono tratado por HDDR, pois o mesmo apresentou menores resistências em relação ao tratado em vácuo. Fator que pode ser atribuído a remoção de impurezas com maior efetividade.

A análise de espectroscopia Eletroquímica de Impedância não demonstrou resultados condizentes com as demais análises. Por este motivo sugere-se estudos futuros e mais detalhados a certa deste assunto.

Em comparação com o óxido de grafeno reduzido os valores de capacitância ao considerar o erro são equivalentes entre si. Em relação a resistência em série o rGO apresenta melhores resultados. Isto abre a possibilidade de trabalhos com um material de menor valor comercial atrelado a um tratamento, substituindo um material de maior valor e difícil obtenção.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALGIC, S.; NORDGREN, V. **Control strategy and lifetime optimization of electrochemical double-layer capacitors**, Sweden, 2014.

BALDUCCI, A. et al. High temperature carbon–carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte. **Journal of Power Sources**, p. 922–927, 2007

BANCZEK, E. P. et al. Corrosion resistance and microstructure characterization of rare-earth-transition metal-aluminium-magnesium alloys. **J. of Alloys and Compd**, v. 479, n. 1-2, p. 342-347, 2009.

BECKER, H. I.; FERRY, V. Low Voltage electrolytic Capacitor. **GEN ELECTRIC** , United States, v. 4, Genrel Electric Company <http://www.freepatentsonline.com/2800616.html> 1957, acesso em 30 de outubro de 2018.

BÉGUIN, F. et al. Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors. **Advanced Materials**, p. 2219–2251, 2014.

BEGUIN, F.; FRACKOWIAK, E. **Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications**. [S.l.]: WILEY-VCH, 2013.

BOSS, D. L. Electrilitic Capacitor Having carbon paste electrodes. **US patent application.**, 1970.

CARDOSO, Q. **Estudo do processo de redução térmica em vácuo do óxido de grafeno visando à obtenção de matéria prima para supercapacitor**. Orientador: FARIA R.N., 2017.

CARVALHO, L. L. **Construção e caracterização eletroquímica de eletrodos baseados em grafeno**. Dissertação apresentada ao instituto de química da Universidade de São Paulo: [s.n.], 2014.

CASINI, J. C. et al. Supercapacitor Application of Powder prepared Using the Hydrogenation Disproportionation Desorption and Recombination (HDDR) Process in Graphene Oxide. **Material Science Forum**, v. 899, p. 347-352, 2017.

CASTRO, B. H. R. D.; BARROS, D. C.; VEIGA, S. G. D. Baterias automotivas: panorama da indústria no Brasil, as novas tecnologias e como os veículos elétricos podem transformar o mercado global. **BNDES Setorial**, v. 37, p. p. 489-494, Março 2013. Disponível em: <<http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/1511>>. Acesso em: 11 dezembro 2018.

CHEN, S. et al. Graphene oxide-MnO₂ nanocomposites for supercapacitors. **ACS Nano**, p. 2822-2830, 2010.

CHMIOŁA, J. et al. Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer. **Science**, v. 313, p. 1760-1763, Setembro 2006.

CONWAY, B. E. **Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications**. New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 1999.

CORDEIRO, G. L. **Síntese e processamento de óxido de grafeno reduzido: abordagens no desenvolvimento de eletrocatalisadores suportados para oxidação de etanol**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo. 2018.

DE SALES, P. F. et al. Produção, Caracterização e Aplicação do Carvão Ativado Obtido a partir do Sabugo de Milho: A Busca pelo Reaproveitamento de um Resíduo Agroindustrial. **Rev. Virtual Quim**, v. 7, n. 4, p. 1174-1188, Janeiro 2015.

DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chem. Soc. Rev.**, v. 39, p. 228-240, 2010.

DYWILI, N. **Polyanilino-Graphene Oxide Intercalated with Platinum Group Metal Nanocomposites, for Application as Novel Supercapacitor Materials**. University of the Western Cape. Bellville. 2014.

ENDO, M. . T. T. . K. Y. J. . K. K. High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced activated carbons. **Carbon Science** , p. 117-128, 2001.

FANG, Y. et al. Renewing functionalized graphene as electrodes for high-performance supercapacitors. **Advanced Materials**, p. 6348-6355, 2012.

FARIA, R. N.; DAVIES, B. E.; BROWN, D. N. Microstructural and magnetic studies of cast and annealed Nd and PrFeCoBZr alloys and HDDR materials. **J. Alloys and Compounds**, p. 223-228., 296 (2000) p.223-228. 2000.

FRACKOWIAK, E. Carbon Materials for supercapacitors. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Poznam, Poland , 7 março 2007. 1774-1785.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. THE RISE OF GRAPHENE. **Nature Materials**, United Kingdom, 01 março 2007. 183–191.

GOGOTSI, Y.; SIMON, P. True performance metrics in electrochemical energy storage. **Science**, v. 334, p. 917-918, 2011.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 80, p. 1339, 1958.

JARA, F. G. B. **Estudo das microestruturas e características elétricas de supercapacitores com eletrodos de carbono ativado e grafeno produzido via hddr e eletrólito biocompatível para aplicações energéticas**. IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo. 2019.

KIM, T. Y. et al. Activated Graphene-Based Carbons as Supercapacitor Electrodes with Macro and Mesopores. **ACS Nano**, p. 6899–6905, 2013.

KOWSARI, E. High-Performance Supercapacitors Based on Ionic Liquids and a Graphene Nanostructure. In: HANDY, S. **Ionic Liquids - Current State of the Art**. Londres: IntechOpen, 2015. Cap. 19, p. 506-542.

LAZZARI, M. **Electrode Materials for Ionic Liquid Based-Supercapacitors**. Università di Bologna. [S.l.]. 2010.

LEI, C. et al. Reduction of porous carbon/Al contact resistance for an electric double-layer capacitor (EDLC). **Electrochimica Acta**, p. 182-187, 1 Março 2013.

LUO, X. et al. Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. **Elsevier**, p. 511-536, 2015.

MARKOULIDIS, F. et al. **Supercapacitors: Materials, Fabrication and Testing**. University of Surrey. [S.l.]. 2012.

MASSAZUMI, M.. **Historia das Eletricidade**. [S.l.]: [s.n.], v. 1, 2000.

MILLER, J. R.; SIMON, P. Electrochemical capacitors for energy management. **Science**, v. 321, p. 651-652, 2008.

MORAIS, E. D. **Produção do carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da-baía (cocosnuciferalinn) utilizando H₃PO₄, CH₃COONa e KOH como ativantes**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2014.

NAMISNYK, A. M.; ZHU, J. G. A SURVEY OF ELECTROCHEMICAL SUPERCAPACITOR TECHNOLOGY. **University of Technology, Sydney**, 2003.

P. BARRADE, S. PITTET, A. RUFER. **Energy storage system using a series connection of supercapacitor, with an active device for equalizing the voltages**. International Power Electronics Conference. Tokyo, Japan: IPEC. 2000.

REGO, E. H. C. **Fornecimento de energia para bateria por meio de supercapacitores a partir de diferentes níveis de carga**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. MEDIANEIRA. 2011.

RODRIGUES, J. B. **Utilização de capacitores de grande porte**. INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA - IFSC. Florianopolis. 2012.

ROLDÁN LUNA, S. M. **SUPERCONDENSADORES BASADOS EN ELETROLITOS REDOX ACTIVOS**. Oviedo, Espanha: Universidad de Oviedo, v. Tese de doutorado, 2013.

ROLDAN, S. M. L. **Supercondensadores Basados en Electrolitos Redox Activos**. Oviedo, Espanha: Universidad de Oviedo, v. Tese de doutorado, 2013.

SATTARAHMADY, N.; DEHDARI, V. R.; HELI, H. Fibroin nanofibrils as an electrode material for electrical double-layer biosupercapacitor applications. **J Appl Electrochem.**, v. 45, n. DOI 10.1007/s10800-015-0812-5., p. 577-583, 2015.

SERWAY, R. A.; JEWETT, J. W. J. **Física para ciencias e Ingeniería**. 7. ed. [S.l.]: Cengage Learning Editores, S.A. de C.V., v. 2, 2009.

SHARMA, T. S. B. *Energy Conversion and Management*, v. 2901, 2010.

SHI, H. Activated carbons and double layer capacitance. **Electrochim**, p. 1633–1639., 1996.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nature Materials**, v. 7, n. 183, p. 845-854, 2008.

SUN, G.-W. et al. Influence of high temperature treatment of activated carbon on performance of supercapacitors. **Journal of Materials Science and Engineering**, Dezembro 2008. 41-48.

TEKJUA, Y. et al. The reduction effect of oxygen functional groups in activated carbon for supercapacitor electrode. **Journal of Ceramic Processing Research**, 2012. 159-162.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **ELETROQUÍMICA: Principios e Aplicações**. São Paulo: Editora da Iniversidade de São Paulo, 2013.

VISENTINI, V. R. S.; ZARPELON, L. M. C.; FARIA, R. N. Self-discharge and microstrucrture of supercapacitors tested at room temperature and at 333 K. **Materials Science Forum**, 802, p. 427, 2014.

WANG, G.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of electrode materials for electrcchemical supercapacitors. **Chem. Soc. REV.**, v. 41, n. 2, p. 797-828, 2012.

WANG, Y. et al. Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials. **J. Phys. Chem**, p. 13103–13107 , 2009.

WELLS, T. Determining the voltage range of a carbon-based supercapacitor. **Examensarbeten i Energiteknik**, p. 30hp, 2014.

WHITTINGHAM, M. S. *Prog. Solid State*, v. 12, p. 41, 1978.

YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **Física 3 - Eletromagnetismo**. São Paulo: Pearson Education Brasil , 2009.

YU, A.; CHABOT, ; ZHANG, J. **Electrochemical Supercapacitors for energy storage and delivery, Fundamentals and applications**. Londres: CRC Press Taylor and Francis group, 2013.

ZANG, L. L. Carbon-based materials as supercapacitors electrodes. **Phd Thesis**, p. 95-104, 2010.

ZARPELON, L. M. C. **Estudo das características eletroquímicas e microestruturais de eletrodos de hidreto metálico à base de LaNi com adições de elementos de liga**. Doutorado: Orientador: Faria, R.N., 2012-2016.

ZHANG, S.; PAN, N. Supercapacitors Performance Evaluation. **Adv. Energy Mater**, p. 1401401, 2014.

ZHI, M. et al. Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review. **Nanoscale**.**5**, p. 72-88, 2013.

ZHIRNOV, V. V.; CAVIN III, R. K. **Microsystems for Bioelectronics: Scaling and Performance Limits**. e-book. ed. [S.l.]: Imprint, v. 71, 2015.

ZHONG, C. et al. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 21, p. 7484–7539. , , 44(21), 2015.

ZHONG, C. et al. **Electrolytes for Electrochemical Supercapacitors**. [S.l.]: CRC Press, 2016.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.