AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**“ESTUDO DAS MICROESTRUTURAS E CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DE
SUPERCAPACITORES COM ELETRODOS DE CARBONO ATIVADO E
GRAFENO PRODUZIDO VIA HDDR E ELETRÓLITO BIOCOMPATÍVEL PARA
APLICAÇÕES ENERGÉTICAS”**

FERNANDO GABRIEL BENITEZ JARA

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

2018

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**“ESTUDO DAS MICROESTRUTURAS E CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DE
SUPERCAPACITORES COM ELETRODOS DE CARBONO ATIVADO E GRAFENO
PRODUZIDO VIA HDDR E ELETRÓLITO BIOCOMPATÍVEL PARA APLICAÇÕES
ENERGÉTICAS”**

FERNANDO GABRIEL BENITEZ JARA

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
Disponível no IPEN

São Paulo

2018

Fonte de Financiamento: Programa Nacional de Becas-BECAL - Paraguay N° 284/2016

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

Como citar:

BENITEZ JARA, F. G. . **ESTUDO DAS MICROESTRUTURAS E CARACTERÍSTICA ELÉTRICAS DE SUPERCAPACITORES COM ELETRODOS DE CARBONO ATIVADO E GRAFENO PRODUZIDO VIA HDDR E ELETRÓLITO BIOCOMPATÍVEL PARA APLICAÇÕES ENERGÉTICAS**. 2018. 113 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (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)

Benitez Jara, Fernando Gabriel

ESTUDO DAS MICROESTRUTURAS E CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DE
SUPERCAPACITORES COM ELETRODOS DE CARBONO ATIVADO E GRAFENO
PRODUZIDO VIA HDDR E ELETRÓLITO BIOCOMPATÍVEL PARA APLICAÇÕES
ENERGÉTICAS / Fernando Gabriel Benitez Jara; orientador
Rubens Nunes Faria Jr.. -- São Paulo, 2018.
113 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.

1. Supercapacitores eletroquímicos . 2. Eletrólito salino.
3. HDDR. I. Nunes Faria Jr., Rubens , orient. II. Título.

A Marcia, mi fuerza y mi aliento en todo momento

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao meu Professor e Orientador Dr. Rubens Nunes de Faria Júnior, por me ensinar e conduzir, com paciência, conhecimento e sabedoria.

Agradeço ao Professor Dr. Alejandro Jorge Peruzzi Bardella pela coorientação, por me ensinar e conduzir com paciência e sabedoria e pela amizade de muitos anos.

Agradeço à Dra Solange Sakata pelos ensinamentos, por permitir realizar a síntese do óxido de grafeno no laboratório do CTR do IPEN e pela amizade.

Agradeço ao Dr. Júlio César Serafim Casini pelos ensinamentos e participação no desenvolvimento dos supercapacitores à base de grafeno reduzido pelo processo HDDR.

Agradeço aos Doutores Luzinete Barbosa e Eguiberto Galego pela amizade e pelo auxílio nas análises de energia dispersiva de raios X e de microscopia eletrônica de varredura.

Agradeço aos colegas Pedro Vitor Duarte da Cruz e Gabriel Sosa Galdino pela amizade e colaborações nos experimentos com supercapacitores

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 desta investigação.

Agradeço à agência de fomento “Becas Carlos Antonio Lopez-(BECAL)/Paraguai” pelo suporte financeiro para a realização íntegra desta investigação.

Agradeço à minha companheira, amor da minha vida, Marcia Tiemi Saito pelo seu amor incondicional, paciência e apoio, todos os dias.

Agradeço aos meus Pais Silverio Benitez e Gladis Jara, pelo seu amor incondicional, por todas as orientações de vida e por ser meu maior exemplo de perseverança e humildade.

Agradeço aos meus irmãos e familiares, por acreditar sempre em mim e me apoiar desde a distância.

Agradeço a todos os colegas e amigos que o IPEN me permitiu conhecer, pela amizade e pelo incentivo e motivação para continuar a melhorar e não desistir.

Agradeço ao Grupo Seminare e Siete77, grupo de amigos aos quais me une uma grande paixão, a música, por ter sempre pronta uma melodia para animar nos momentos difíceis alegres.

**“El hombre nunca sabe de lo
que es capaz hasta que lo intenta..”**

Charles Dickens.

RESUMO

Benitez, Fernando Gabriel Jara. **Estudo das microestruturas e características elétricas de supercapacitores com eletrodos de carbono ativado e grafeno produzido via HDDR e eletrólito biocompatível para aplicações energéticas.** 2018. 120 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2018.

Neste trabalho foi proposto investigar as características de capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (supercapacitores) utilizando como matéria prima um eletrólito biocompatível como rota viável de baixo custo econômico para obtenção de dispositivos eletrônicos para armazenamento de energia. O objetivo principal foi estudar a influência dos vários parâmetros de processamento nas características elétricas de supercapacitores à base de eletrólito neutro, utilizando, na preparação dos eletrodos oxido de grafeno reduzido via HDDR 400°C e o carbono ativado, também com baixa toxicidade e impacto ambiental. O primeiro tópico consistiu na preparação de eletrólitos com diferentes concentrações para avaliar este parâmetro na curva de autodescarga dos supercapacitores. Alternativamente realizou-se a caracterização dos eletrodos preparados com oxido de grafeno reduzido via HDDR 400°C e carbono ativado por ensaios de voltametria cíclica em um analisador eletrônico computadorizado de supercapacitores, que resultou na determinação da capacitância específica do material precursor e das resistências internas. Foram utilizadas técnicas adicionais para caracterização dos materiais precursores e processados, tais como: microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), difração de raios-X (DRX).

Palabras Chave: Supercapacitores eletroquímicos. etrólito salino. HDDR.

ABSTRACT

Benitez, Fernando Gabriel Jara. Study of electrical and microstructural characteristics of supercapacitors with activated carbon electrodes and graphene electrodes produced by HDDR and biocompatible electrolyte or energy applications. 2018. 120 f. Thesis (MA) - Institute of Energy and Nuclear Research - linked to the University of São Paulo, São Paulo, 2018.

On this work was proposed research the electrochemical double layer capacitors characteristics (supercapacitors) using an environmentally compatible electrolyte as viable low economic cost path to obtain electronics devices for energy storage. The mains objective was to study the influence of the various processing parameters on electrical characteristics of supercapacitors based in neutral electrolyte, using in the preparation the activated carbon and reduced graphene oxide HDDR 400°C, also with low toxicity and environmentally impact. The first topic consisted in the preparation of electrolytes with different concentrations to evaluate this parameter in the self-discharge curve of supercapacitors. Alternatively was made characterization experiments of the activated carbon electrodes and rGO HDDR 400°C by cyclic voltammetry essays in an electronic computerized analyzer of supercapacitors that resulted in the determination of the precursor material specific capacitance and internal resistances Was utilized additional technics for characterization of precursor materials such as scanning electron microscopy (MEV-EDX) and X-ray diffraction (DRX)

Keywords: *electrochemical supercapacitors. saline electrolyte. HDDR.*

SUMARIO

1	Introdução	15
2	Objetivos.....	20
3	Revisão da literatura	21
3.1	Capacitores	21
3.2	Supercapacitores	23
3.3	Eletrólitos	24
3.3.1	Eletrólitos orgânicos	25
3.3.2	Eletrólitos Aquosos.....	26
3.4	Carbono ativado.....	27
3.5	Grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.	28
3.5.1	Redução do óxido de grafeno	29
3.5.2	Processo de Hidrogenação Desproporção Desorção e Recombinação (HDDR).....	31
4	Materiais e métodos	34
4.1	Sínteses do oxido de grafeno (GO).....	34
4.2	Redução do óxido de grafeno GO	34
4.3	Caracterização da Microestrutural	34
4.3.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	34
4.3.2	Difração de raios X.....	35
4.4	Montagem dos eletrodos.....	35
4.5	Caracterização elétrica dos supercapacitores.....	37
4.5.1	Autodescarga	37
4.5.2	Resistencia equivalente em paralelo (EPR)	38
4.5.3	Capacitância	38
4.5.4	Resistencia equivalente em serie (ESR)	39
4.5.5	Espectroscopia Eletroquímica de Impedância (EIS)	41
4.6	Configuração dos capacitores estudados	43

5	Resultados e discussão.....	45
5.1	Caracterização microestrutural do carbono ativado em pó.....	45
5.1.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
5.1.2	Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS).....	51
5.1.3	Difração de raios X	55
5.2	Caracterização elétrica dos eletrodos de oxido de grafeno reduzido	58
5.2.1	Avaliação da capacitância especifica do óxido de grafeno reduzido (rGO) pelo método de voltametria cíclica	58
5.2.2	Avaliação por Espectroscopia Eletroquímica de Impedância do óxido de grafeno reduzido (rGO)	63
5.2.3	Avaliação da Resistencia equivalente em serie (ESR) do oxido de grafeno reduzido (rGO) pelo método do ciclo galvanostático	65
5.2.4	Avaliação da resistência interna equivalente em paralelo (EPR) pelo método de autodescarga para o oxido de grafeno reduzido (rGO).....	70
5.3	Caracterização elétrica dos eletrodos de carbono ativado (Eletrodo comercial)	72
5.3.1	Avaliação da Resistencia equivalente em serie (ESR) vs. densidade de corrente do capacitor comercial (Elet _{com} /orgânico, Elet _{com} /1M Na ₂ SO ₄) pelo método ciclo galvanostático	72
5.3.2	Avaliação da Capacitância específica vs. a densidade de corrente pelo método de carga e descarga a corrente constante para os supercapacitores Elet _{com} /orgânico e Elet _{com} /1M Na ₂ SO ₄	75
5.3.3	Avaliação da Capacitância específica vs. o potencial pelo método de carga e descarga a corrente constante para os supercapacitores Elet _{com} /orgânico e Elet _{com} /1M Na ₂ SO ₄	77
5.3.4	Avaliação da Capacitância específica vs. o potencial pelo método de Voltametria cíclica para os supercapacitores Elet _{com} /orgânico e Elet _{com} /1M Na ₂ SO ₄	79
5.3.5	Avaliação por Espectroscopia Eletroquímica de Impedância do supercapacitor Elet _{com} /orgânico	82

5.3.6	Avaliação da Resistencia equivalente em serie (ESR) vs. potencial do capacitor comercial Elet _{com} /orgânico e Elet _{com} /1M Na ₂ SO ₄ pelo método interrupção de corrente com descarga a corrente constante.	83
5.3.7	Avaliação da Resistencia equivalente em paralelo (EPR) pelo método de autodescarga para o supercapacitor comercial (Elet _{com} /orgânico, Elet _{com} /1M Na ₂ SO ₄).....	88
5.4	Caracterização elétrica dos eletrodos de carbono ativado	90
5.4.1	Avaliação da Capacitância especifica (Cs) vs. a densidade de corrente pelo método de carga e descarga a corrente constante para o supercapacitor Carb _{Ativ} /1M Na ₂ SO ₄	90
5.4.2	Avaliação da Capacitância específica vs. potencial pelo método de carga e descarga a corrente constante para os supercapacitores Carb _{Ativ} /1M Na ₂ SO ₄	91
5.4.3	Avaliação da Capacitância específica pelo método Voltametria cíclica para o supercapacitor Carb _{Ativ} /1M Na ₂ SO ₄	93
5.4.4	Avaliação por Espectroscopia Eletroquímica de Impedância do Carbono aativado ..	94
5.4.5	Avaliação da Resistencia equivalente em serie (ESR) vs. densidade de corrente pelo método de descarga com corrente constante para o supercapacitor Carb _{Ativ} /1M Na ₂ SO ₄ .	95
5.4.6	Avaliação da Resistencia equivalente em serie (ESR) vs. potencial pelo método de interrupção de corrente para o supercapacitor Carb _{Ativ} /1M Na ₂ SO ₄	96
5.4.7	Avaliação da ESR pelo método de ciclo galvanostatico para supercapacitor Carb _{Ativ} /1M Na ₂ SO ₄	97
5.4.8	Avaliação da resistência equivalente em paralelo (EPR) pelo método de autodescarga para supercapacitor Carb _{Ativ} /1M Na ₂ SO ₄	99
6	Análise e discussão	101
7	Conclusão.....	105
8	Referencia Bibliograficas	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Configuração e nomenclatura dos supercapacitores estudados	44
Tabela 2 - Análise química obtida por espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	51
Tabela 3 - Valores de capacitância obtidos através de voltametria cíclica para o supercapacitor $\text{rGO}_{\text{com}}/\text{1M Na}_2\text{SO}_4$	60
Tabela 4 - Valores de capacitância obtidos através de voltametria cíclica do supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/\text{1M Na}_2\text{SO}_4$	61
Tabela 5 - Capacitância vs. velocidade de varredura voltametria cíclica $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/\text{1M KOH}$	63
Tabela 6 - Valores de ESR vs. densidade de corrente Ciclo Galvanostático para o supercapacitor $\text{rGO}_{\text{com}}/\text{1M Na}_2\text{SO}_4$	67
Tabela 7 - Valores de ESR vs. densidade de corrente obtidos pelo ciclo Galvanostático para o supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/\text{1M Na}_2\text{SO}_4$	68
Tabela 8 - Valores de ESR vs. densidade de corrente obtidos pelo método de Ciclo Galvanostático para supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/\text{1M KOH}$	70
Tabela 12 - Valores de ESR e $\text{ESR}_{(\text{S})}$ obtidos a partir do ciclo galvanostático para o supercapacitor $\text{Elet}_{\text{com}}/\text{orgânico}$	73
Tabela 13 - Valores de ESR e $\text{ESR}_{(\text{S})}$ obtido a partir do ciclo galvanostático do supercapacitor $\text{Elet}_{\text{com}}/\text{1M Na}_2\text{SO}_4$	74
Tabela 14 - Valores de Capacitância vs. Densidade de corrente para o supercapacitor $\text{Elet}_{\text{com}}/\text{orgânico } 2,6\text{V}/2\text{ F}$	75
Tabela 15 - Capacitância vs. Densidade de corrente $\text{Elet}_{\text{com}}/\text{1M Na}_2\text{SO}_4$	76
Tabela 16 - Variação da capacitância com o aumento do potencial para o supercapacitor $\text{Elet}_{\text{com}}/\text{orgânico } 2,7\text{ V}/2\text{ F}$	77
Tabela 17 - Variação da capacitância com a variação do potencial aplicado para o supercapacitor $\text{Elet}_{\text{com}}/\text{Na}_2\text{SO}_4\text{ 1M}$	78
Tabela 18 - Variação da capacitância e capacitância específica com a velocidade de varredura para o supercapacitor $\text{Elet}_{\text{com}}/\text{orgânico } 2,7\text{V}/2\text{F4}$	80
Tabela 19 - Capacitância vs. velocidade de varredura $\text{Elet}_{\text{com}}/\text{1M Na}_2\text{SO}_4$	82
Tabela 20 - Variação do valor da ESR com o potencial para o supercapacitor $\text{Elet}_{\text{com}}/\text{orgânico}$ na descarga com corrente constante de 1mA.	84
Tabela 21 - Variação do valor da ESR com o potencial para o supercapacitor $\text{Elet}_{\text{com}}/\text{1M Na}_2\text{SO}_4$ na descarga com corrente constante de 1mA.	85

Tabela 22 - Variação dos valores de ESR com o aumento da densidade de corrente para o supercapacitor Elet _{com} /orgânico 2,7V	86
Tabela 23 - Variação do valor da ESR com o aumento da densidade de corrente para o supercapacitor Elet _{com} /1M Na ₂ SO ₄	87
Tabela 24 - Dados utilizados para obtenção da EPR calculados para três espécies de capacitores.	90
Tabela 25 - Comportamento da capacitância com o aumento da densidade de corrente para o supercapacitor Carb. _{Atib} /1M Na ₂ SO ₄	91
Tabela 26 - Valores de capacitância obtidos pelo método de descarga com corrente constante do supercapacitor Carb. _{Ativ} /1M Na ₂ SO ₄	92
Tabela 27 - Valores de capacitância e capacitância específica.....	94
Tabela 28 - Valores de ESR e ESR _(s) obtidos pelo método de descarga com corrente constante para o supercapacitor Carb. _{Ativ} /1M Na ₂ SO ₄	96
Tabela 29 - Valores de ESR e ESR _(s) obtidos pelo método de interrupção de corrente do supercapacitor Carb. _{Ativ} /1M Na ₂ SO ₄	97
Tabela 30 - Valores de ESR e ESR _(s) obtidos pelo ciclo galvanostático do supercapacitor Carb. _{Ativ} /1M Na ₂ SO ₄	99
Tabela 31 - Valores de EPR e Energia específica (Wh/kg) dos supercapacitores Carb. _{Ativ} /1M Na ₂ SO ₄	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Ragone relacionando energia específica e potência específica dos supercapacitores (CARVALHO, 2014).	16
Figura 2 - Modelo da Garrafa de Leyden criado por E. G. von Kleist em 1745	22
Figura 3 - Esquema de capacitor de placas paralelas.	23
Figura 4 - Esquema de um capacitor de dupla camada elétrica. Fonte (ROLDÁN, 2013).	24
Figura 5 - GO antes (lado esquerda) e após (lado direita) tratamento hidrotérmico a 180 °C por 6 horas. A imagem mostra a mudança de cor de 0,5 mg/ml solução GO antes e após o tratamento hidrotérmico (ZHOU et al., 2009)	31
Figura 6 – Ciclo de tratamento HDDR 400°C realizado para o oxido de grafeno	35
Figura 7 – Eletrodos de oxido de grafeno reduzido aderidos a seus respectivos coletores de corrente de aço inoxidável (a). Coletor de aço inoxidável provido de terminais de um fio de níquel (b).	36
Figura 8 - Arranjo de capacitor fixo com prendedor de plástico e imerso totalmente no eletrólito	37
Figura 9 - Curva típica da variação instantânea de potencial obtida pelo método descarga a corrente constante de um supercapacitor Elet _{Com} /orgânico	40
Figura 10 - Aumento instantâneo do potencial no momento da interrupção de corrente do supercapacitor Elet _{com} /orgânico. Escala ampliada da figura 9.	41
Figura 11 - Diagrama de Nyquist para um supercapacitor de dupla camada elétrica	42
Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura do material do eletrodo extraído do supercapacitor comercial aumentado em 290 vezes.	45
Figura 13 - Microscopia eletrônica de varredura do material do eletrodo extraído do supercapacitor comercial aumentado em 3000 vezes.	46
Figura 14 - Micrografia SEM do pó de carbono ativado comercial aumentado em 1000 vezes.	46
Figura 15 - Micrografia SEM do pó de carbono ativado comercial aumentado em 2000 vezes.	47
Figura 16 - Micrografia SEM do pó de oxido de grafite produzido no laboratório com aumento de 1000 vezes.	48
Figura 17 - Micrografia SEM do pó de oxido de grafite produzido no laboratório com aumento de 5000 vezes.	48

Figura 18 - Micrografia SEM do GO produzido no laboratório com aumento de 1000 vezes.....	49
Figura 19 - Micrografia SEM GO produzido no laboratório com aumento de 5000 vezes.	49
Figura 20 - Micrografia SEM do pó de rGO HDDR 400°C com aumento de 1000 vezes..	50
Figura 21 - Micrografia SEM do pó de rGO HDDR com aumento de 5000 vezes.....	50
Figura 22 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura durante o mapeamento para análise química do carbono ativado	52
Figura 23 - Difratoograma obtido espectroscopia de energia dispersiva do carbono ativado	52
Figura 24 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura durante o mapeamento para análise química do óxido de grafite	53
Figura 25 - Difratoograma obtido espectroscopia de energia dispersiva do óxido de grafite	53
Figura 26- Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura durante o mapeamento para análise química do GO	54
Figura 27 - Difratoograma obtido espectroscopia de energia dispersiva do GO.....	54
Figura 28 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura durante o mapeamento para análise química do rGO HDDR	55
Figura 29 - Difratoograma obtido espectroscopia de energia dispersiva do rGO HDDR	55
Figura 30 - Difratoograma característico do material componente do eletrodo do supercapacitor comercial.	56
Figura 31 - Difratoograma do carbono ativado na forma de pó	56
Figura 32 - Difratoograma do oxido de grafeno material produzido no laboratório do CTR-IPEN.....	57
Figura 33 - Difratoograma do rGO HDDR 850°C	57
Figura 34 - Difratoograma do rGO HDDR 400°C	58
Figura 35 - Curva de voltametria cíclica para supercapacitor $rGO_{Com}/1M Na_2SO_4$ em velocidades 1, 5 e 10 mV/s.	59
Figura 36 - Comportamento da capacitância específica com o aumento da velocidade de varredura para o supercapacitor $rGO_{Com}/1M Na_2SO_4$	59
Figura 37 - Curvas de voltametria cíclica do supercapacitor $rGO_{HDDR}/1M Na_2SO_4$	60
Figura 38 - Comportamento da capacitância específica com o aumento da velocidade de varredura para supercapacitor $rGO_{HDDR}/1M Na_2SO_4$	61
Figura 39 - Curvas de voltametria cíclica do supercapacitor $rGO_{HDDR}/1M KOH$	62

Figura 40 - Comportamento da capacitância específica com o aumento da velocidade de varredura do supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M KOH}$.	62
Figura 41 – Diagrama de Nyquist do supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$.	63
Figura 42 – Diagrama de Nyquist do supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$.	64
Figura 44 – Diagrama de Nyquist do supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M KOH}$.	65
Figura 46 - Curva de carga e descarga do ciclo galvanostático para o $\text{rGO}_{\text{Com}}/1\text{MNa}_2\text{SO}_4$.	66
Figura 47 - Comportamento da ESR vs. densidade de corrente Ciclo Galvanostático $\text{rGO}_{\text{Com}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$.	66
Figura 48 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$.	67
Figura 49 - Comportamento da $\text{ESR}_{(\text{S})}$ com o aumento da densidade de corrente para o supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$.	68
Figura 50 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M KOH}$.	69
Figura 51 - Comportamento da $\text{ESR}_{(\text{S})}$ com o aumento da densidade de corrente pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M KOH}$.	70
Figura 52 - Curvas de autodescarga para os supercapacitores $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$, $\text{rGO}_{\text{Com}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$, $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M KOH}$.	71
Figura 53 - Comportamento da EPR com o tempo do supercapacitores $\text{rGO}_{\text{Com}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$, $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M KOH}$ e $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$.	71
Figura 54 - Curvas de carga/descarga geradas a partir do ciclo galvanostático do supercapacitor $\text{Elet}_{\text{com}}/\text{orgânico}$.	72
Figura 55 - Comportamento da $\text{ESR}_{(\text{S})}$ específica com o aumento da densidade de corrente a partir do ciclo galvanostático do supercapacitor $\text{Elet}_{\text{com}}/\text{orgânico}$.	73
Figura 56 - Curvas de carga e descarga obtidas por meio do ciclo galvanostático para o supercapacitor $\text{Elet}_{\text{com}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$.	74
Figura 57 - Comportamento de $\text{ESR}_{(\text{S})}$ com o aumento da densidade de corrente a partir do ciclo galvanostático para o supercapacitor $\text{Elet}_{\text{com}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$.	74
Figura 58 - ComCapacitância específica vs. Densidade de corrente $\text{Elet}_{\text{com}}/\text{orgânico}$ 2,6V/2 F.	75
Figura 59 - Capacitância específica vs. Densidade de corrente $\text{Elet}_{\text{com}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$.	76

Figura 60 - Comportamento da capacitância específica com o aumento do potencial aplicado para o supercapacitor Elet _{com} /orgânico.....	77
Figura 61 - Comportamento da capacitância específica com a variação do potencial aplicado para o supercapacitor Elet _{com} /1M Na ₂ SO ₄	78
Figura 62 - Curvas de voltametria cíclica para o supercapacitor Elet _{com} /orgânico 2,7V/2F	79
Figura 63 - Comportamento da capacitância específica com o aumento da velocidade de varredura para supercapacitor Elet _{com} /orgânico 2,7V/2F.....	80
Figura 64 - Curvas de voltametria cíclica do supercapacitor Elet _{com} /1M Na ₂ SO ₄	81
Figura 65 - Comportamento da capacitância com o aumento da velocidade de varredura para o supercapacitor Elet _{com} /1M Na ₂ SO ₄	81
Figura 66- Diagrama de Nyquist do supercapacitor Elet _{com} /orgânico	83
Figura 67 – Diagrama de Nyquist.....	83
Figura 68 - Comportamento da ESR _(S) com a variação do potencial para o capacitor Elet _{com} /orgânico 2,7V/2F.	84
Figura 69 - Comportamento da ESR _(S) com a variação potencial para o capacitor Elet _{com} /1M Na ₂ SO ₄	85
Figura 70 - Comportamento da ESR _(S) com a variação da densidade de corrente para o supercapacitor Elet _{com} /orgânico 2,6V	86
Figura 71 - Comportamento da ESR _(S) com o aumento da densidade de corrente para o supercapacitor Elet _{com} /1M Na ₂ SO ₄	87
Figura 72 - Curva de autodescarga de um supercapacitor Elet _{com} /orgânico 2,6V	88
Figura 73 - Curva de autodescarga de um supercapacitor Elet _{com} /1M Na ₂ SO ₄	89
Figura 74 - Curva de autodescarga dos capacitores Elet _{com} /orgânico, Elet _{com} /1M Na ₂ SO ₄	90
Figura 75 - Comportamento da capacitância específica com o aumento da densidade de corrente para o supercapacitor Carb. _{Ativ.} /1M Na ₂ SO ₄ obtido pelo método de descarga com corrente constante	91
Figura 76 - Comportamento da capacitância específica com o aumento do potencial do supercapacitor Carb. _{Ativ.} /1M Na ₂ SO ₄ obtido pelo método de descarga com corrente constante.	92
Figura 77 - Voltamograma comparativo com diferentes velocidades de varredura para um supercapacitor Carb. _{Ativ.} /1M Na ₂ SO ₄	93
Figura 78 - Comportamento da capacitância específica com o aumento da velocidade de varredura Carb. _{Ativ.} /1M Na ₂ SO ₄	94

Figura 79- Diagrama de Nyquist do supercapacitor Carb. _{Ativ.} /1M Na ₂ SO ₄	95
Figura 80 - Comportamento da ESR _(S) com o aumento da densidade de corrente avaliada pelo método de descarga a corrente constante para o supercapacitor Car. _{Ativ.} /1M Na ₂ SO ₄	96
Figura 81 - Comportamento da ESR _(S) com o aumento do potencial aplicado ao supercapacitor Carb. _{Ativ.} /1M Na ₂ SO ₄	97
Figura 82 - Curvas de carga/descarga geradas a partir do ciclo galvanostático do Carb. _{Ativ.} /1M Na ₂ SO ₄	98
Figura 83 - Comportamento da ESR _(S) com o aumento da densidade de corrente no ciclo galvanostático do Carb. _{Ativ.} /1M Na ₂ SO ₄	98
Figura 84 - Curva de autodescarga do supercapacitor Carb. _{Ativ.} /1M Na ₂ SO ₄	100
Figura 85 - Comportamento da EPR com relação ao tempo para o supercapacitor Carb. _{Ativ.} /1M Na ₂ SO ₄	100
Figura 86 – Comportamento da Capacitância específica com o aumento da velocidade de varredura obtido voltametria cíclica	101
Figura 87 – Comportamento da Capacitância com o aumento da densidade de corrente pelo método de descarga com corrente constante.....	102
Figura 89 – Comportamento de ESR _(S) com o aumento da densidade de corrente obtido pelo ciclo galvanostático.....	103
Figura 90 – Comportamento da ESR _(S) vs. densidade de corrente pelo método de interrupção de corrente no processo de descarga com corrente constante	104
Figura 91 – Comportamento da ESR(S) com o aumento do Potencial pelo método de interrupção de corrente na descarga com corrente contante	104

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da demanda de energia, o desenvolvimento de tecnologias de conversão e armazenamento eficientes, limpas e sustentáveis, assim como as tecnologias associadas a suas diversas aplicações, é um dos grandes desafios enfrentados pela sociedade moderna. Isto se deve à crescente preocupação com a proteção do meio ambiente, com a busca por minimizar a poluição, o uso de combustíveis fósseis e a geração de resíduos de descarte, por fim de tempo de vida ou de produção dentre outras necessidades ambientais. Para suprir estas necessidades, sistemas de armazenamento de energia como baterias e supercapacitores têm atraído especial interesse de pesquisa nas ultimas décadas (CONWAY, 1999).

O armazenamento eficiente de energia elétrica na forma de cargas elétricas torna-se cada vez mais necessário devido aos novos modelos de geração de energia elétrica. Dentre tais modelos de geração, células fotovoltaicas, sistemas de geração eólica e sistemas que aproveitam o movimento ondulatório das águas do mar destacam-se fazendo parte do grande rol de possibilidades de produção de energia (CARVALHO, 2014; CHMIOLA ET AL., 2006).

As pesquisas, alavancadas por estes problemas, tem se focado principalmente nos supercapacitores conhecidos também como ultracapacitores ou capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (EDLC – “Electric Double Layer Capacitors”) os quais possuem um poder de entrega de energia rápida e ciclo de vida longo. Além disso, cumprem um importante papel de preencher a lacuna existente entre os capacitores tradicionais e as baterias como pode se observar no diagrama de Ragone (Figura 1) (CARVALHO, 2014). Neste gráfico é possível comparar a densidade de energia e a densidade de potência entre as famílias dos dispositivos de armazenamento de cargas elétricas. Contudo, além de complementar às baterias, pode se afirmar que podem substituí-las em algumas aplicações (CONWAY, 1999; SIMON & GOGOTSI, 2008).

Figura 1 - Diagrama de Ragone relacionando energia específica e potência específica dos supercapacitores (CARVALHO, 2014).

Os primeiros registros que se tem sobre um capacitor são datados de 1745, através da garrafa de Leiden, consistente de uma garrafa de vidro cuja superfície externa estava forrada com uma lamina metálica. A superfície do frasco em si servia como material dielétrico enquanto lamina metálica atuava como placa condutora (YU et al., 2013). Desde então, os capacitores evoluíram graças às pesquisas constantes, até que em 1957 Howard Becker, da General Electric (GE) (BECKER, 1957), patenteia o primeiro protótipo de supercapacitor eletroquímico, o qual consistia de um eletrodo poroso de carbono, e ácido sulfúrico como eletrólito formando um sistema de dupla camada elétrica. Em 1970 a Standard Oil of OHIO (SOHIO) produz a patente de um capacitor eletrolítico baseado em Carbono (BOOS, 1970) Entretanto, a Nippon Electric Company (NEC) licencia a mesma patente e comercializa capacitores eletrolíticos aquosos como ESs (ENDO et al., 2001). Posteriormente, a NEC adquiriu o primeiro sucesso comercial ao promover supercapacitores como memória de backup para eletrônicos. No final do século XX, inúmeras empresas iniciaram a produção de supercapacitores para competir no mercado. O Pinnacle Research Institute (PRI) projetou supercapacitores com baixas resistências internas para armazenamento de energia portátil de alta potência (PANDOLFO e HOLLENKAMP, 2006). Em 1992, a Maxwell Technologies assumiu o desenvolvimento da PRI e fabricou seus próprios supercapacitores chamados "Boost Caps". Essa pesquisa contínua deu origem a os supercapacitores de alto desempenho comercialmente disponíveis hoje.

Com os avanços no desenvolvimento da tecnologia de veículos elétricos e de veículos híbridos com baixa emissão de CO₂, assim como o aumento da utilização de energia solar e eólica, os supercapacitores se convertem nos dispositivos adequados para a utilização na construção destes sistemas onde, pode-se aproveitar a energia da atual rede de distribuição elétrica de maneira mais eficaz, armazená-la durante períodos de baixo consumo e disponibilizá-la nos períodos de pico de demanda. Por outro lado, o caráter descontínuo das novas fontes de energia renovável também deve ser suprido por estes sistemas, permitindo que a quantidade de energia integrada à rede tenha um aumento progressivo. Porém, a melhoria no desempenho desses dispositivos está associada às propriedades dos materiais constituintes.

A maioria dos estudos têm se dirigido para a combinação de óxidos metálicos (Fe₃O₄, NiO, MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, Co₃O₄) com materiais à base de carbono (carbono ativado, nanotubos de carbono, óxido de grafeno e grafeno) com o objetivo de se obter altos valores de capacitância sem que ocorra redução do ciclo de vida associada à sua utilização (CHEN et al., 2010; FANG et al., 2012; MILLER, 2008; GOGOTSI, 2008).

Os tipos de materiais que formam os eletrodos dos supercapacitores têm uma grande influência no desempenho, custo e estabilidade global do dispositivo. Os materiais considerados ideais para aplicação em supercapacitores devem possuir as seguintes características: elevada área superficial específica; alta estabilidade térmica e química; alta condutividade; alta porosidade e baixo custo. Nesse contexto, os materiais à base de carbono emergem como a escolha para a fabricação de eletrodos de supercapacitores, pois possuem todas as características desejadas e são úteis como substitutos para os óxidos metálicos (ZHI et al., 2013).

Nos supercapacitores, a energia é armazenada por meio de polarização seguida pela migração de íons para a superfície dos eletrodos. Devido à elevada área superficial, a estrutura porosa e boa condutividade, eletrodos à base de carbono são promissores para aplicação em supercapacitores.

O carbono ativado também é utilizado para fins medicinais (SATTARAHMADY et al., 2015). Devido a sua grande área superficial este é empregado como medicamento no caso de ingestão de substância tóxica, pois absorve rapidamente os elementos nocivos à saúde. Neste caso o material ativo deve ser produzido com alta pureza, próprio para o consumo humano.

Além disto, a utilização eletrólito neutro como o cloreto de magnésio ou sódio na preparação de supercapacitores representa um avanço considerável, uma vez que eletrólitos aquosos ácidos (H_2SO_4) e alcalinos (KOH) ou orgânicos (TEABF_4) são agressivos ao meio ambiente. Em estudos recentes, a utilização de eletrólitos neutros tem apresentado resultados promissores, embora haja uma inerente limitação do potencial máximo utilizável em supercapacitores que empregam eletrólitos aquosos (SAHA, 2011). A implantação de bio-supercapacitores utilizando como eletrólito o fluido corporal salino também já foi sugerida recentemente (ZHIRNOV; 2015).

Hoje em dia, dispositivos médicos implantáveis como os marca-passos podem monitorar, controlar e relatar eventos cardíacos dos pacientes. Normalmente estes dispositivos são alimentados por baterias, que na hora de substituí-las cria um problema, pois exige que o paciente seja submetido a uma cirurgia dolorosa com significativo custo (HANNAN et al., 2014). Portanto, nas pesquisas vem se explorando dispositivos implantáveis capazes de coletar energia a partir das funções mecânicas do próprio corpo humano (KARAMI & INMAN, 2012), por exemplo, a partir do calor corporal, energia hidráulica do sistema circulatório, ou mesmo da glicose dos fluidos corporais (FALK et al., 2013). Estes coletores poderiam converter essa energia em eletricidade suficiente para alimentar os implantes indefinidamente. Contudo, podem se considerar baterias bio-amigáveis baseadas em proteínas ou supercapacitores que usam fluidos corporais humanos (soro/urina) como eletrólito inofensivo aos sistemas biológicos durante o seu desempenho funcional são altamente promissoras, mas que atualmente ainda não existem. Como um primeiro passo em direção a tais dispositivos, Mosa e colaboradores (2017) desenvolveram um revolucionário, supercapacitor à base de proteína, o qual usa eletrólitos bio-compatíveis e materiais de eletrodos que não são tóxicos para a vida células (MOSA et al., 2017)

O alto desempenho dos supercapacitores e sua capacidade de armazenar que armazenam energia a uma densidade de potência muito maior do que as baterias. Sistemas de energia para dispositivos implantáveis como descritos acima requer um sistema intermediário de armazenamento de energia como ECs para o seu funcionamento. Basicamente, armazenando o gerando energia em uma célula eletroquímica, a potência de saída pode conduzir periodicamente implantes médicos existentes. No entanto, como outros dispositivos médicos implantados existem alguns requisitos rigorosos para estes CE. Primeiro, deve ser seguro durante a operação e ter previsível desempenho e alta

confiabilidade. Em segundo lugar, estes CE devem prestar serviço durante muitos anos sem necessidade de manutenção. Também é importante ter alta densidade volumétrica de energia para permitir a miniaturização de todo o sistema implantado(MOSA, 2017).

A bateria ainda é o principal dispositivo para armazenamento de energia na atualidade, mas esta tendência deve se modificar com a crescente pesquisa em supercapacitores com maior eficiência. Tradicionalmente, baterias são apropriadas para fornecimento de energia enquanto que supercapacitores são indicados para suprir potência elétrica. A título de exemplo, a energia da bateria dá autonomia aos veículos elétricos enquanto que a potência do supercapacitor fornece aceleração.

Estes dois dispositivos de armazenamento são empregados simultaneamente de maneira que cada um complementa o outro. No entanto, existe uma forte tendência mundial em substituir as baterias por supercapacitores. O mecanismo de funcionamento das baterias se baseia em reações eletroquímicas que são controladas por cinética química e têm certas limitações inerentes a isto como, por exemplo, tempo de recarga longo, curto tempo de vida útil, maior peso, problemas de descarte no meio ambiente etc.

Nos supercapacitores estas limitações são atenuadas consideravelmente, mas os desenvolvimentos de materiais mais eficientes em termos de energia ainda não foram solucionados e estão em andamento na atualidade. Portanto, pesquisas de novos materiais para uso eficiente em dispositivos armazenadores de energia como baterias e supercapacitores é um tema em constante estudo internacional que foi abordado neste trabalho de mestrado.

2 OBJETIVOS

O objetivo desta investigação correspondeu à avaliação do processamento e características eletroquímicas de supercapacitores à base de carbono ativado e óxido de grafeno reduzido utilizando sulfato de sódio (Na_2SO_4) como eletrólito biocompatível. Pretendeu-se, assim, avaliar a influência da concentração iônica na capacidade de produzir esses dispositivos com eficiência e, também, empregar carbono ativado disponível comercialmente na preparação dos eletrodos para os supercapacitores por ser um material com baixo custo, não tóxico (medicinal) e de alta pureza.

Em complementação, avaliou-se, neste trabalho, a influência da temperatura do processo de hidrogenação, desproporção, desorção e recombinação (HDDR) na redução do óxido de grafeno. Eletrodos de carbono ativado e óxido de grafeno reduzido por HDDR foram submetidos a ciclos galvanostáticos de carga e descarga, voltametria cíclica e autodescarga, sendo analisados parâmetros como resistência interna, capacitância específica e energia específica. Eletrólito orgânico e à base de hidróxido de potássio foram utilizados como comparação para o eletrólito biocompatível.

Considerando a dependência dos parâmetros eletroquímicos frente às características da matéria prima a compor o eletrodo, também foram utilizadas técnicas de caracterização de materiais como: microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-EDX), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Capacitores

Capacitores são dispositivos que armazenam carga elétrica num campo elétrico, acumulando um desequilíbrio interno de carga elétrica entre dois materiais condutores. Estes componentes são usados regularmente numa diversidade de circuitos como, por exemplo, nos receptores de rádio para sintonizar a frequência, em filtros de fontes de energia elétrica, para eliminar faíscas nos sistemas de arranque dos automóveis e como dispositivos de armazenamento de energia em unidades de flash electrónico das câmeras fotográficas (SERWAY, 2009).

Historicamente, a ideia de seu uso baseia-se na Garrafa de Leiden. Nos primórdios dos estudos da eletricidade não existiam meios para armazenar a eletricidade por períodos prolongados. Se um corpo era carregado, mesmo com um bom isolamento para manter as cargas, estas tendiam a desaparecer rapidamente. Portanto procurava-se uma forma de "condensar" a carga. Em 1745, o clérigo alemão E. G. von Kleist, colocou água numa garrafa de vidro e tampou-a com uma rolha, a qual tinha um prego espetado através dela em contato com a água, como mostrado na figura 2. O prego foi conectado a uma máquina eletrostática, por um certo tempo, antes de desconectá-lo. Sendo um amador von Kleist tocou no prego com a outra mão recebeu um tremendo choque. Mais tarde ele descobriu que a garrafa pode manter se carregada por longos períodos, desde que não seja mexido (OKA, 2014).

Ao ano seguinte, em 1746, Pieter van Musschenbroek, um professor na Universidade de Leiden, percebeu que era necessário segurar a garrafa tanto durante a carga quanto durante a descarga. No processo, o condutor interno carregado (a água) induzia uma carga oposta ao outro condutor (a mão), que ficava conectado a terra por meio de um condutor (o corpo). O choque era sentido quando as cargas passavam de uma mão para a outra. O processo de descarga era muito mais rápido que o de carga. Mais tarde, percebeu-se que a água e o corpo podiam ser substituídas por outros materiais como folhas de metal cobrindo as superfícies interna e externa da garrafa de vidro e próprio ar. Depois, Benjamin Franklin substituiu a garrafa de vidro por uma placa plana de vidro. Finalmente,

passou a ser constituído por duas placas metálicas paralelas separadas por ar ou por qualquer outro tipo de dielétrico. Surgia assim o "condensador", hoje mais conhecido como capacitor (OKA, 2014).

Figura 2 - Modelo da Garrafa de Leyden criado por E. G. von Kleist em 1745

Quando uma diferença de potencial é aplicada ao capacitor, entre placas se produz uma transferência de cargas desde um condutor ao outro até que a diferença de potencial, entre as placas, devido as suas cargas iguais e opostas, seja igual à diferença de potencial entre os terminais do dispositivo de carga ao qual estão conectados. Na figura 3 apresenta-se o esquema de um capacitor de placas paralelas (ROLDÁN, 2013).

A carga armazenada em cada uma das placas do capacitor é proporcional à diferença de potencial entre as mesmas, sendo a constante de proporcionalidade a capacidade (C), que no sistema internacional se expressa em Farad (F) e está definida pela Equação 1:

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

onde q é a magnitude da carga em cada placa e ΔV , a diferença de potencial entre as mesmas.

Os capacitores podem se classificados em três categorias: eletrostáticos, eletrolíticos e eletroquímicos, em função do material empregado como dielétrico, o qual determina a tensão máxima de funcionamento e capacidade total do dispositivo (SHARMA, 2010).

Figura 3 - Esquema de capacitor de placas paralelas.

3.2 Supercapacitores

O princípio de funcionamento dos supercapacitores tem sido muito estudados e discutidos em inúmeros trabalhos científicos. Basicamente, um supercapacitor é um tipo especial de capacitor o qual se diferencia dos convencionais pelo mecanismo de armazenamento de carga elétrica. Pertencente à categoria de capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica que se caracterizam pelo emprego de eletrodos porosos de elevada superfície, construídos a partir de um material de carbono (ativado), e isolados entre si por um papel separador impregnado com um eletrólito. Dependendo do mecanismo de estres dispositivos podem ser classificados em:

- 1) Capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (EDLC): onde a capacitância é produzida pela separação de cargas eletrostáticas na interfase entre o eletrodo e o eletrólito. Para maximizar a capacidade de armazenamento os materiais usados são feitos a partir de materiais de carbono com alta porosidade.
- 2) Pseudocapacitores, os quais se baseiam em rápida reação redox para armazenar carga.
- 3) Capacitores eletroquímicos Híbridos, os qual se caracteriza pelo mecanismo de armazenamento usando um mecanismo faradaico e da dupla camada elétrica (EDL)(ZHONG et al., 2015).

Neste trabalho foram estudados os supercapacitores de dupla camada elétrica. Na figura 4 apresenta-se um esquema deste tipo de supercapacitor.

Graças ao princípio de funcionamento que os rege, também são capazes de proporcionar esta energia de maneira muito rápida. Por isto, estes sistemas eletroquímicos representam uma alternativa, assim como complemento, a sistemas de produção de energia, tais como células a combustível como baterias. A configuração mais simples de um capacitor eletroquímico é o capacitor de dupla camada elétrica como pode se observar na figura 4 (ROLDÁN, 2013).

Figura 4 - Esquema de um capacitor de dupla camada elétrica. Fonte (ROLDÁN, 2013).

Capacitores de dupla camada elétrica usam eletrodos de carvão ativado, ou grafeno (que é uma das formas alotrópicas do carbono) que aumenta em muitas vezes a capacitância de dupla camada, pois a área específica chega a atingir centenas de metros quadrados por grama, apresentando muito maior capacitância que os capacitores que utilizam princípios eletroquímicos. A alta capacitância dos capacitores de dupla camada elétrica é obtida devido à ínfima distância existente entre a superfície da armadura fixa (superfície do carvão ativado ou do grafeno) e a camada eletrostática que é formada por íons envoltos por uma camada do solvente, cuja espessura da camada de solvente é da ordem de décimos de nanômetros (tipicamente 0,3 a 0,8nm). A espessura do dielétrico de um supercapacitor é muitas vezes menor que a de um capacitor convencional (CHMIOLA et al., 2006; CONWAY, 1999).

3.3 Eletrólitos

Um eletrólito é um material que consiste principalmente em um solvente e um soluto, é um dos elementos mais influentes de um supercapacitor eletroquímico, proporcionando condutividade iônica que resulta na compensação da carga resultante entre

os eletrodos. Sua principal função, além de cumprir um importante papel contribuindo na criação da dupla camada no armazenamento da carga elétrica, é a capacidade de prever o desempenho do supercapacitor (ZHONG et al., 2015). O eletrólito do tipo orgânico é o mais utilizado nos capacitores comerciais, os quais possuem uma faixa de potencial elétrico de célula de 2,5 a 2,8V, como por exemplo, acetonitrilo (ACN) ou carbonato de propileno (PC) (RAZA et al., 2018).

Os fatores a ter em conta para a escolha de um eletrólito incluem tipo e tamanho iônicos (raio iônico do íon solvatado), o coeficiente de temperatura e condutividade, fatores determinantes da ESR. Outros agentes a ter em conta são a concentração dos íons e do solvente, interação dos íons com o solvente, a janela de potencial, a estabilidade eletroquímica, a volatilidade, a toxicidade, o custo, a disponibilidade, e a pureza (WANG; ZHANG; ZHANG, 2012).

Vários tipos de eletrólitos foram reportados na literatura que podem ser classificados em dois tipos: os eletrólitos líquidos, que se dividem em aquosos, orgânicos, e líquidos iônicos (ILs); e os eletrólitos em estado sólido e quase sólido, dividindo-se em orgânicos e inorgânicos (RAZA et al., 2018). Todos possuem vantagens e desvantagens técnicas, por exemplo, os eletrólitos aquosos apresentam capacitância e condutividade alta, mas seu potencial de trabalho é limitado devido à tensão de decomposição restrita. Em quanto os eletrólitos orgânicos e ILs, podem funcionar com potenciais mais altos e ao mesmo tempo possuem condutividade iônica inferior. Já com os eletrólitos de estado sólido e quase sólido evita-se um problema comum dos líquidos como o é o risco de vazamento, mas oferecem condutividade mais baixa (WANG; ZHANG; ZHANG, 2012).

Numerosos esforços têm sido realizados no desenvolvimento de novos materiais em prol de encontrar um eletrólito que reúna as condições ideais para melhorar o desempenho do supercapacitor eletroquímico. Os tipos de eletrólito que foram estudados neste trabalho são o eletrólito aquoso e orgânico.

3.3.1 Eletrólitos orgânicos

Os supercapacitores baseados em eletrólitos orgânicos são os que dominam o mercado comercial devido a sua alta janela de potencial. Possuem uma típica faixa de janela de potencial de 2,5 a 2,8 V, essa condição fornece uma melhoria significativa nas necessidades de energia e potência. O uso de eletrólitos orgânicos em EDLCs permite o uso de materiais mais baratos (por exemplo, Alumínio) para os coletores e carcaças atuais. Os eletrólitos orgânicos comerciais típicos consistem em sais condutores (por exemplo,

tetrafluoroborato de tetraetilamônio (TEABF₄)) dissolvidos no solvente ACN ou PC (ZHONG et al., 2015).

Para a escolha do eletrólito orgânico existem algumas questões que devem ser consideradas. Como tem se mencionado antes, os eletrólitos em comparação com eletrólitos aquosos, geralmente têm maior custo, menor condutividade e preocupações de segurança relacionadas à volatilidade, toxicidade e inflamabilidade. Além disso, o eletrólito orgânico requer complicados processos de purificação e montagem sob ambiente estritamente controlado para remover impurezas residuais (por exemplo, água) que podem levar à degradação no desempenho e problemas sérios de autodescarga (CONWAY, 1999).

Geralmente os eletrólitos orgânicos possuem íons solvatados de maior tamanho e constante dielétrica baixa, o que poderia levar a menores valores de capacitância num EDLC, dependendo da área superficial do material assim como do tamanho do poro (CHMIOLA et al., 2006). A acessibilidade a os poros está intimamente relacionada com as propriedades do eletrólito orgânico, como os tamanhos das espécies de cátions e ânions e a interação íon-solvente. A presença de poros em um material de carbono com tamanho de partícula muito pequeno pode aumentar a área de superfície específica, mas também pode limitar a acessibilidade dos íons eletrolíticos. Especialmente os íons orgânicos maiores não podem obter acesso facilmente a os pequenos poros, resultando em um efeito negativo na capacitância específica (ZHONG et al., 2015).

3.3.2 Eletrólitos Aquosos

Geralmente, os eletrólitos aquosos não representam boa opção para supercapacitores comerciais devido à janela de potencial limitada. Uma das características principais dos eletrólitos aquosos é sua alta condutividade, benéfica para a redução da ESR e em consequência leva a uma melhor distribuição de energia. Apesar das vantagens citadas, os eletrólitos aquosos não são muito utilizados para produção de supercapacitores comerciais, devido à janela de potencial máxima menor que 1 V (RUIZ et al., 2009).

Os principais critérios de seleção para eletrólitos aquosos geralmente consideram os tamanhos de cátions e ânions expostos e hidratados assim como a mobilidade de íons, que afeta não apenas a condutividade iônica, mas também o valor de capacitância específica. Além disso, a janela de potencial eletroquímico estável (ESPW, sigla em inglês) de um eletrólito e o grau corrosivo também devem ser levados em consideração (ZHONG et al., 2015). Em geral, os eletrólitos aquosos podem ser agrupados em ácidos, alcalinos e soluções neutras entre os quais o H₂SO₄, KOH e o Na₂SO₄ são,

respectivamente, os mais frequentemente usados (YU; CHABOT; ZHANG, 2013). Neste trabalho foram usados: solução alcalina hidróxido de potássio (KOH) e solução neutra Na_2SO_4 .

Como mencionado anteriormente, a principal desvantagem dos eletrólitos aquosos é o seu ESPW relativamente estreito, restrito pela decomposição da água. Por exemplo, a evolução de hidrogênio ocorre com um potencial de eletrodo negativo de cerca de 0 V, e a evolução de oxigênio a um potencial de eletrodo positivo de cerca de 1,23 V, o supercapacitor resultante tem uma tensão de cerca de 1,23 V. A evolução do gás pode potencialmente causar a ruptura das células dos supercapacitores, ameaçando a segurança e diminuindo o desempenho. Para evitar a evolução do gás, a voltagem da célula do supercapacitor com eletrólitos aquosos é comumente restrita a cerca de 1,0 V. Na literatura foi reportado que em supercapacitores baseados em eletrólitos aquosos típicos, para eletrólitos ácidos e alcalinos, as voltagens da célula são todas limitadas dentro de 1,3 V, não importando qual material do eletrodo seja usado (Zhong et al., 2015). No entanto, num trabalho anterior foi reportada uma janela de potencial de até 1,6 V durante 10000 ciclos de carga e descarga num capacitor de carbono ativado em solução aquosa Na_2SO_4 (DEMARCONNAY et al., 2010).

3.4 Carbono ativado

O carbono ativado é uma forma amorfa do carvão com estrutura microcristalina de tipo grafítica. Sob esta denominação engloba-se uma serie de produtos que diferem em propriedades físicas e composição. No entanto, todos eles apresentam características comuns tais como seu elevado grau de porosidade e superfície específica associada, grande capacidade absorvente além do fato de ser o carbono o seu elemento constituinte básico. São obtidos por meio da carbonização de substancias de origem vegetal impregnadas em cloretos metálicos (ativação química) ou pelo pela ativação com CO_2 e vapor de agua em altas temperaturas (ativação física) (MARCILLA, 1982)

Estes materiais, devido a sua estrutura microcristalina grafítica, estão representados como um conglomerado de capas grafíticas planas e de hexágonos de carbono resultantes da ruptura das capas de grafite. Como resultado o carbono ativado está composto por camadas orientadas aleatoriamente entrecruzadas, com imperfeições estruturais e numerosas vacantes, o que resulta na elevada porosidade do material (ROLDÁN, 2013).

A porosidade destes materiais representa o parâmetro determinando para a capacidade de armazenamento de energia. Em geral a estrutura dos carvões ativados convencionais possui uma distribuição de tamanho de poro que abrange um amplo intervalo o qual se divide em três regiões, em função da largura do poro: macroporos (>50 nm), mesoporos ($50-2$ nm) e microporos (< 2 nm) (ROLDÁN, 2013). Entre eles, os microporos são os responsáveis da maior parte da capacidade de absorção, mas também a meso- e macroporosidade são essenciais para que os microporos sejam eletroquimicamente acessíveis aos íons e para permitir uma propagação eficiente pelo volume do material, assim como uma resposta de potencia adequada em altas frequências (FRACKOWIAK, 2007).

Teoricamente, com o aumento da área superficial específica dever-se-ia esperar um aumento da capacitância específica. Praticamente, a situação é mais complexa já que alguns tipos de carvão ativado com menor área superficial exibem uma maior capacitância específica do que aqueles com elevada área superficial. A relação entre a área superficial BET (“Brunauer-Emmett-Teller”), o volume total do poro, o tamanho médio do poro e a distribuição de tamanho de poros dos carvões ativados e o seu desempenho eletroquímico como eletrodos para capacitores (SHI, 1996). Isto se deve à falta de homogeneidade microestrutural resultante dos diferentes tipos de processos utilizados para sintetizar o carbono ativado. No entanto, esta falta de homogeneidade da morfologia dos poros pode ser resolvida utilizando um eletrólito multifuncional com diferentes tipos íons (ICAZA; GUDURU, 2016).

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

O termo “grafeno” (G) foi recomendado pela comissão IUPAC para substituir o termo mais antigo "camadas de grafite". Andre Geim e Konstantin Novoselov receberam o Prêmio Nobel de Física pela sua pesquisa inovadora sobre o grafeno, um material bidimensional encontrado em um lápis (GEIM, 2007).

O grafeno, um dos alótropos do carbono (nanotubo de carbono, diamante) elementar, é uma monocamada plana de átomos de carbono dispostos em estrutura bidimensional (2D) em favo de mel (*honeycomb structure*), que é estável a temperatura ambiente (GEIM, 2009; NOVOSELOV et al., 2007).

Novos estudos envolvendo o grafeno vêm crescendo nos últimos anos. A superioridade do grafeno aos materiais tradicionais foi relatada nas principais aplicações de

engenharia (mecânica, térmica e elétrica) (DREYER; RUOFF; BIELAWSKI, 2010; LEE et al., 2008).

Seguindo essa tendência, o óxido de grafite, relatado pela primeira vez há 150 anos (DREYER et al., 2010), ressurgiu como interesse nesta investigação como precursor para produção rentável e em larga escala de materiais à base de grafeno.

O óxido de grafite possui camada estrutural similar ao grafite, porém o plano de átomos de carbono no óxido de grafite contém grupos de oxigênio, que expandem a distância entre as camadas de carbono. Essas camadas oxidadas podem ser facilmente esfoliadas por ultrassom em água, resultando uma ou algumas camadas de átomos de carbono, como no grafeno, porém, neste caso, o material recebe o nome de óxido de grafeno (GO).

A propriedade mais atraente do GO é que este material pode ser parcialmente reduzido em grafeno, pela remoção dos grupos de oxigênio e a recuperação da estrutura. O material reduzido do GO recebe o nome de óxido de grafeno reduzido (rGO) e é considerado um dos derivados do grafeno. Alguns outros nomes também podem ser dados ao rGO, como: grafeno funcionalizado (*functionalized graphene*), grafeno quimicamente modificado (*chemically modified graphene*), grafeno quimicamente convertido (*chemically converted graphene*) e grafeno reduzido (*reduced graphene*) (EDA; CHHOWALLA, 2010).

A meta internacional para os estudos de redução do óxido de grafeno é produzir um material idêntico ao grafeno obtido a partir da exfoliação mecânica direta de camadas individuais de grafite, tanto na estrutura quanto nas propriedades. Embora tenham sido feitos inúmeros esforços, o objetivo final está longe. Os grupos funcionais residuais e os defeitos alteram drasticamente a estrutura dos planos de carbono, por conseguinte, ainda não é apropriado referir-se rGO ao grafeno, uma vez que as propriedades são diferentes.

Nesta mestrado pretende-se estudar uma nova rota para estudo da redução do óxido de grafeno, utilizando o processo de hidrogenação, desproporção, desorção e recombinação (HDDR). Posteriormente, pretende-se aplicar o material obtido deste processo em eletrodos de supercapacitores.

3.5.1 Redução do óxido de grafeno

No momento atual, além da redução do GO, o grafeno também pode ser produzido pelas técnicas: exfoliação micromecânica altamente ordenada do grafite (GEIM; NOVOSELOV, 2007), crescimento epitaxial (BERGER et al., 2006; LAND et al., 1992) e

deposição química a vapor (CVD) (EIZENBERG; BLAKELY, 1979; KIM et al., 2009). Esses três métodos podem produzir grafeno com excelente estrutura e propriedades. Porém, para a produção do grafeno de baixo custo e em grande escala, as técnicas citadas tornam-se ineficientes.

Como resultado, a utilização de matéria-prima de baixo custo (óxido de grafite) para produção do GO e posterior redução para rGO possui atenção na pesquisa e desenvolvimento do grafeno, especialmente no que diz respeito a aplicações em grande escala.

Portanto, a redução de GO é definitivamente um tema-chave, e os processos de redução resultam diferentes propriedades que, por sua vez, afetam os dispositivos que utilizam rGO, no caso deste estudo, os supercapacitores. Embora o objetivo final da redução do GO seja alcançar o grafeno perfeito, os contínuos esforços das pesquisas têm chegado próximo. Podem-se citar diferentes métodos: de síntese (GUO; DONG, 2011; SAKAMOTO et al., 2009), físicos (CASTRO NETO et al., 2009; KATSNELSON; NOVOSELOV, 2007) e químicos (HUANG et al., 2012; RAO et al., 2009).

A redução do óxido de grafeno pode ocasionar mudanças na microestrutura e propriedades, algumas mudanças podem ser diretamente observadas ou medidas para julgar o efeito do processo de redução do GO.

A observação óptica é a primeira maneira direta de observar as alterações do GO antes e após a redução. Uma vez que a redução pode melhorar drasticamente a condutividade elétrica do GO, o aumento da concentração dos portadores de carga e a mobilidade irão melhorar a reflexão de luz incidente. A mudança de cor do amarelo-marrom para preto em solução é uma característica visível da redução do GO, como mostrado na Figura 5.

A condutividade elétrica é o segundo método para avaliar o critério de redução do GO. Uma vez que o objetivo da redução é principalmente restaurar a alta condutividade de grafeno. Para esta investigação, a mudança na condutividade poderá ser notada diretamente nos supercapacitores.

Figura 5 - GO antes (lado esquerda) e após (lado direita) tratamento hidrotérmico a 180 °C por 6 horas. A imagem mostra a mudança de cor de 0,5 mg/ml solução GO antes e após o tratamento hidrotérmico (ZHOU et al., 2009)

3.5.2 Processo de Hidrogenação Desproporção Desorção e Recombinação (HDDR)

O processo de hidrogenação, desproporção, desorção e recombinação (HDDR) foi inicialmente utilizado para produção de ímãs permanentes a base de Nd-Fe-B, em 1989, Takeshita e Nakayama (TAKESHITA & NAKAYAMA, 1989).

Basicamente, este novo processo desenvolvido consistia no aquecimento da liga metálica de Nd-Fe-B ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) na presença de gás hidrogênio (~2 bares) até temperaturas que podem atingir cerca 900 °C, seguido de vácuo e resfriamento rápido. O processo HDDR é descrito em quatro etapas.

Na primeira etapa (hidrogenação) ocorre a exposição da liga metálica $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ a uma atmosfera de hidrogênio, em baixas temperaturas (inferiores a 650 °C), a uma pressão aproximada de 2 bares formando o hidreto intermetálico $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$. Na segunda etapa (desproporção) este hidreto intermetálico se decompõe em NdH_2 , ferro e F_2B a aproximadamente 650 °C. Na faixa de temperatura de 650-1000 °C, produtos decompostos (NdH_2 , ferro e F_2B) são estáveis, porém a cerca de 1000 °C o NdH_2 começa dessorver hidrogênio, etapa três (desorção). E, finalmente, nesta mesma temperatura, neodímio, ferro e F_2B se recombina para a forma original $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, etapa quatro (recombinação) (NAKAYAMA & TAKESHITA, 1993; NAKAYAMA et al., 1994).

A grande vantagem da utilização do processo HDDR para a produção de ímãs foi devido ao baixo custo de produção, comparativamente aos ímãs obtidos por sinterização, bem como a possibilidade de apresentar diferentes mecanismos de crescimento de grão, levando a um maior controle de seu tamanho após o estágio de recombinação. Isto está de acordo com estudos realizados anteriormente por FARIA et al. (2000) e GALE;GO et al, (2014), estudaram a influência de vários aditivos nas propriedades destes materiais e no processo HDDR.

De um modo geral, os resultados do processo HDDR na produção de ímãs mostrou que a técnica HDDR é um método único com muitas aplicações potenciais não só em materiais magnéticos, mas também em outros campos.

A redução do óxido de grafeno em pressões ultrabaixas ou em atmosfera de argônio, hidrogênio ou ultra-alto vácuo foi reportada na literatura (GAO et al., 2009; YANG et al., 2009). Isto mostra que estudos sobre redução térmica do óxido de grafeno estão em constante avanço na comunidade científica internacional.

Yang e colaboradores. (2009), estudaram o efeito da redução térmica do óxido de grafeno em três atmosferas (argônio, argônio/hidrogênio e ultra-alto vácuo) e temperaturas diferentes (500, 800 e 1000 °C). Como resultado, reportaram que a melhor redução ocorreu com altas temperaturas. Porém, não relataram quais foram as condições de pressão utilizadas para o caso da redução em atmosfera gasosa.

Wang e colaboradores (2008) alcançaram a redução de um filme de óxido de grafeno via tratamento térmico (até 1100 °C) com proteção da atmosfera sob fluxo de gás (Ar/H₂). A mudança de cor do castanho claro ao cinzento claro da película GO em quartzo indicou a formação de grafeno reduzido (rGO).

Tratando do mesmo tema, GAO et al. (2009), também reportaram o efeito da redução térmica via fluxo de gás e alta temperatura (1100 °C). Porém, nesse caso, além de os autores detalharem o experimento, realizaram experimentos com outras rotas de redução. No caso da redução via alta temperatura, utilizaram fluxo de 1,3 litro/min de Argônio com 15% em volume de H₂.

Entre todas as estratégias desenvolvidas, a redução do GO pode ser uma das rotas mais promissoras para se obter o grafeno em grandes quantidades, no entanto, o mecanismo de redução ainda continua em estudo pela comunidade científica (HUH, 2011; PEI; CHENG, 2012).

Dentre os artigos relacionados, todos mostram o efeito da redução do GO com fluxo de gases. Nenhum apresentou resultados em alta temperatura e pressão de hidrogênio, uma vez que este processo exige um aparato experimental apropriado para emprego de hidrogênio em alta temperatura e pressão.

Recentemente, pela primeira vez, o processo HDDR foi empregado pelo Dr. Julio Cesar Serafim Casini, em um trabalho de pós-doutorado, para a redução do óxido de grafeno, que resultou no depósito de uma patente nacional (CASINI, 2016) e a publicação de artigo internacional (CASINI et al., 2017). Neste estudo pioneiro foi utilizado o processo HDDR para reduzir o óxido de grafeno preparado pelo método Hummer's modificado. Este óxido de grafeno foi produzido no Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) pela Dra. Solange Kazumi Sakata. Na redução via HDDR, foi empregada uma temperatura de processamento relativamente elevada (850°C), exatamente como a padrão utilizada no processamento de ímãs permanentes de terras raras e metais de transição.

Os eletrodos de trabalho dos supercapacitores foram produzidos por uma mistura composta de 10% em peso de politetrafluoretileno (PTFE) e 20% em peso de negro de fumo ("carbono black") e 70% de óxido de grafeno reduzido pelo processo HDDR. O supercapacitor foi montado com dois eletrodos desta mistura usando o como eletrólito o hidróxido de potássio (6,0 mol L⁻¹). Com este arranjo foi possível atingir uma capacidade de 181 Fg⁻¹ na descarga por corrente constante nos ciclos galvanostáticos. Adicionalmente, a resistência interna (ESR) do supercapacitor foi reduzida de 61 Ω para 44 Ω com o processamento do óxido de grafeno via HDDR.

Neste estudo, tanto o óxido de grafeno como o óxido de grafeno reduzido por HDDR, foram caracterizados por difração de raios X. O óxido de grafeno utilizado como matéria prima apresentou um pico de difração em 10,7°, indicando um alto grau de oxidação. Após o tratamento via HDDR este pico foi deslocado para 25,8°, mostrando que o óxido de grafeno foi reduzido com eficiência. Os materiais neste estudo também foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e energia dispersiva de raios X (EDS).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Sínteses do óxido de grafeno (GO)

O óxido de grafeno foi preparado utilizando o método de Hummers modificado (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Os pós de grafite, NaNO_3 e H_2SO_4 foram agitados brevemente em um banho de gelo. O KMnO_4 foi gradualmente adicionado e a temperatura foi mantida a aproximadamente 35°C durante uma hora. Posteriormente, adicionou-se água deionizada (DI) seguido de H_2O_2 (30%) transformando a cor da solução de castanho escuro para amarelo. O produto foi lavado com água DI, NaOH (1M) e HCl (1M) até pH7. Todos os passos do trabalho foram seguidos por centrifugação da amostra a 12.000 rpm durante 10 minutos. As amostras de GO foram dispersas em etanol e esfoliadas utilizando ultrassom e secas para análise posterior.

4.2 Redução do óxido de grafeno GO

Para redução do óxido de grafeno foi utilizado o método de Hidrogenação Desproporção Desorção e recombinação (Processo HDDR). O material foi introduzido em uma câmara de reator e lotes de 200mg foram tratados a 400°C , usando o ciclo de tratamento HDDR mostrado na Figura 6, de forma semelhante à relatada anteriormente (CASINI et al., 2017). A estrutura do material de partida foi investigada usando um microscópio eletrônico de varredura Philips XL30.

4.3 Caracterização da Microestrutural

Primeiramente foi realizada a caracterização dos eletrodos dos supercapacitores comerciais que foram desmontados e secados em vácuo. Em seguida, foi caracterizado o carbono ativado comercial produzido na forma de pó (Nuclear Ltda.). Por ultimo, o óxido de grafeno obtido por síntese em colaboração com a Dra. Solange Sakata do CTR-IPEN foi reduzido pelo método HDDR em baixa temperatura.

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para estudo da superfície dos materiais utilizados neste estudo. Para realizar a caracterização microestrutural as amostras foram preparadas utilizando nas técnicas convencionais

colagem do material em fita condutora. Foram utilizados os microscópios Hitachi TM-3000 com EDS (Tabletop) e Philips XL 30.

Figura 6 – Ciclo de tratamento HDDR 400°C realizado para o oxido de grafeno

4.3.2 Difração de raios X

A difração de raios X utilizou-se no estudo das características microestruturais dos materiais, tanto dos eletrodos dos capacitores comerciais assim como dos eletrodos de carbono ativado e do oxido de grafeno reduzido. Assim, foram efetuados cálculos para obtenção dos dados de distância interplanar, tamanho do cristalito na direção 00L e estimativa do número de planos empilhados em função do ajuste de curvas estatísticas do tipo Pseudo-Voighth1 e Pearson IV. Os valores de distância interplanar são calculados pela fórmula de Bragg mostrada na Equação 2:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2)$$

onde: λ é o comprimento de onda utilizado, d a distância interplanar e θ o ângulo de difração da reflexão.

4.4 Montagem dos eletrodos

A preparação dos eletrodos de oxido de grafeno reduzido para confecção dos supercapacitores foi realizada como descrito a seguir: Cerca de 100 mg oxido de material ativo foi classificado ($<53\mu\text{m}$), misturado com 12,5 mg de Vulcan XC-72-R (Cabot Corporation) e 64 mg de politetrafluoroetileno (PTFE com 60% H_2O : ~40 mg de PTFE).

Utilizou-se álcool isopropílico (isopropanol; C_3H_8O) como meio diluente durante a homogeneização da mistura. Primeiramente misturou-se o Vulcan XC-72-R com o PTFE para formar um ligante condutor e posteriormente foi adicionado à mistura o óxido de grafeno reduzido. Durante a etapa de homogeneização a mistura foi mantida em isopropanol, o qual posteriormente foi evaporado em estufa ($\sim 80^\circ C$).

A mistura já seca foi prensada (2T) em uma matriz de metal duro ($\phi=14mm$) por 5 minutos. Estes eletrodos com 70~80 mg de material ativo foram aderidos a um coletor de corrente de aço inoxidável como mostrado na figura 7(a) ($\phi=14\text{ mm}$) utilizando cola condutora de prata, (o lado oposto ao eletrodo foi recoberto com fita isolante). Os supercapacitores foram montados utilizando papel de filtro poroso como separador dos eletrodos, que foram mantidos juntos com cliques de metal e embebidos no eletrólito durante 36 horas. O coletor de corrente de aço inoxidável provido de terminais de um fio de níquel (fixado com solda ponto) está mostrado na figura 7(b). O separador foi substituído após cada medida nos diferentes potenciais. O arranjo com o clipe de metal facilitou bastante a substituição do separador (potenciais acima do potencial de decomposição da água, 1,23 V, propiciam o depósito de resíduos no separador). O separador foi substituído após cada medida nos diferentes potenciais. Utilizou-se um prendedor de plástico, nos casos em o arranjo foi imerso no eletrólito durante todo o processo de caracterização como é mostrado na figura 8.

Figura 7 – Eletrodos de oxido de grafeno reduzido aderidos a seus respectivos coletores de corrente de aço inoxidável (a). Coletor de aço inoxidável provido de terminais de um fio de níquel (b).

a)

b)

Ilustração: Fernando Gabriel Benitez Jara

Figura 8 - Arranjo de capacitor fixo com prendedor de plástico e imerso totalmente no eletrólito

Ilustração: Fernando Gabriel Benitez Jara

Os eletrodos de carbono ativado em pó foram preparados com o mesmo procedimento anteriormente descrito para preparação dos eletrodos de Oxido de grafeno reduzido. Neste caso foi utilizado o eletrólito biocompatível de sulfato de sódio em concentração de $1,0 \text{ Mol.L}^{-1}$.

4.5 Caracterização elétrica dos supercapacitores

4.5.1 Autodescarga

Auto descarga, indica a perda de energia armazenada que o supercapacitor sofre mesmo quando não está sendo utilizado (REGO et al., 2011; CAMPOS et al., 2014). Este processo tem inúmeras variáveis que podem interferir nos resultados, sendo a morfologia do eletrodo a principal responsável. A autodescarga é um efeito indesejável para os dispositivos armazenadores de energia, visto que ocorre sem a interação humana, o dispositivo perde sua carga elétrica simplesmente estando desconectado de qualquer outro componente (REGO et al., 2011; CAMPOS et al., 2014).

Utilizando uma fonte de tensão, o supercapacitor (com tensão nominal de 2,7 V) carregou e manteve-se na tensão máxima de 2,6 V por trinta minutos. Após manter este potencial de carga, procedeu-se à autodescarga em temperatura ambiente. O mesmo procedimento foi realizado com os supercapacitores de eletrodo de carbono ativado com eletrólito aquoso. O objetivo desse experimento foi o de comparar estes resultados com os

do eletrodo de carbono ativado assim como para testar os tipos de eletrólitos em suas diferentes molaridades.

4.5.2 Resistencia equivalente em paralelo (EPR)

A resistência interna de um supercapacitor pode ser representada pela resistência em série equivalente (ESR) e pela resistência em paralelo equivalente (EPR). A resistência equivalente em paralelo foi determinada em função do potencial de autodescarga do supercapacitor por um determinado período de tempo e pode ser determinada de acordo com a equação 3 (CONTE, 2010):

$$EPR = \frac{-t}{\ln(\frac{V_1}{V_2})C} \quad (\Omega) \quad (3)$$

onde t é o tempo de descarga (em segundos), V_i o potencial inicial e V_f o final. A partir de do processo de autodescarga também ser calculada a energia especifica por unidade de massa $E_{(s)}$ por meio da equação 4:

$$E_{(s)} = \frac{1}{2} CV \quad (\text{kW}) \quad (4) \text{ onde}$$

4.5.3 Capacitância

A capacitância foi avaliada utilizando o método de descarga de corrente constante, com base na curva de descarga (ALAGIC; NORDGREN, 2014), em que os supercapacitores são carregados no máximo potencial permitido pelo eletrólito (ϕ) e, em seguida, descarregados com uma densidade corrente constante (1-100 mA g^{-1}). Neste método, a capacitância é calculada utilizando a Equação (5) (VISENTINIE et al., 2014):

$$C = \frac{i(t_2 - t_1)}{V_1 - V_2} \quad (\text{F}) \quad (5)$$

O período de tempo t_1 - t_2 é medido, durante o qual o potencial entre os supercapacitores diminui de 80% a 40% do potencial de carga ($V_1=0,8 \phi$ e $V_2=0,4 \phi$) e i é a corrente constante de descarga (CONTE, 2010). A capacitância específica é dada em função da quantidade de material em cada eletrodo (F g^{-1}), Utilizou-se a massa média de um eletrodo e o dobro da capacidade do supercapacitor para o cálculo da capacitância específica.

Primeiramente foram realizados os ensaios de descarga com corrente constante com supercapacitores comerciais (2,7 V/2F), de maneira manual, carregando-os até um potencial máximo de 2,6 V e, em seguida, descarregados com uma densidade corrente constante dentre 1 e 100 mA g^{-1} . O mesmo procedimento foi realizado para as outras espécies de capacitores estudadas.

Também foi utilizado o analisador computadorizado Arbin BT-4 ARBIN BT-4 utilizando o software MitsPro versão 4, para a realização de ensaios de voltametria cíclica a diferentes velocidades de varredura e obter a capacitância real dos supercapacitores pela Equação 6.

$$C = \frac{\int_{V_i}^{V_f} i(V) dV}{2v(V_f - V_i)} \quad (6)$$

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

A capacitância específica (C_s) foi determinada dividindo a capacitância (C) pela soma das massas (M_T) dos dois eletrodos (STOLLER; RUOFF, 2010) segundo a equação 7:

$$C_s = \frac{4C}{M_T} \quad (7)$$

Os valores de capacitância específica e ESR foram obtidos pela média de medidas em potenciais distintos e diferentes tipos de eletrólitos (0,6; 1,0; 1,4; 1,8; 2,2 e 2,6 V para os supercapacitores comerciais e 0,4; 0,6; 0,8; 1; 1,2 V e 1,4 V para eletrodos de carbono ativado e eletrólito aquoso; no caso da autodescarga conseguiu-se atingir uma tensão de 1,6 V). Para comparação, alguns cálculos de capacitância e de ESR, foram feitas medidas com potencial fixo e variando as correntes de descarga (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; e 3,0 mA), para os tipos de eletrodos e eletrólitos estudados).

4.5.4 Resistencia equivalente em serie (ESR)

A ESR descreve a soma da resistividade dos componentes, tais como: eletrodos, eletrólito e qualquer circuito externo envolvido como íons absorvidos nos poros dos eletrodos (LU, 2013). A melhoria na eficiência do supercapacitor está associada à diminuição da resistência em série equivalente. O método de medição mais comum da ESR é chamado “interrupção de corrente”, no qual se mede a variação da tensão no momento da interrupção. A ESR é calculada, então, pela Equação 8 (ZHANG, 2010):

$$ERS = \frac{V_f - V_i}{I} \quad (\Omega) \quad (8)$$

onde $V_f - V_i$ representa a variação da tensão durante a interrupção da corrente e I representa a corrente constante aplicada ao dispositivo. A corrente de teste adotada neste estudo é estabelecida pela quantidade de material ativo presente em cada amostra em função da densidade de corrente padrão utilizada em trabalhos da mesma natureza: 1 -100 mg^{-1} para estudos com alta densidade de corrente (ZHANG, 2010). Por meio da figura 9 é possível verificar uma curva típica de variação instantânea do potencial obtida por meio do método da interrupção de corrente para um supercapacitor comercial com capacitância de 2 F e 2,7 V de potencial nominal. A curva foi obtida a partir da leitura da queda instantânea do potencial com uso software UT803 Interface Program, sendo a resistência do amperímetro de 10000Ω para escala de miliampères e, tendo a corrente de descarga controlada de 1mA. Na figura 10 se observa uma ampliação de escala da figura 9 onde acontece o aumento do potencial instantâneo no momento da interrupção da corrente para o supercapacitor mencionado anteriormente. A corrente foi interrompida ao redor de 10 segundos para dar continuidade à descarga por mais uns minutos. Para o cálculo da ESR foi utilizada a equação (8) tomando-se a variação de potencial dos primeiros 5 segundos após a interrupção da corrente.

Também foi utilizado o analisador computadorizado Arbin BT-4 ARBIN BT-4 utilizando o software MitsPro versão 4, para a realização de ensaios de ciclos galvanostáticos com diferentes densidades de corrente e obter a ESR dos supercapacitores pela Equação 8.

Figura 9 - Curva típica da variação instantânea de potencial obtida pelo método descarga a corrente constante de um supercapacitor Elet_{Com}/orgânico

Figura 10 - Aumento instantâneo do potencial no momento da interrupção de corrente do supercapacitor Elet_{com}/orgânico. Escala ampliada da figura 9.

4.5.5 Espectroscopia Eletroquímica de Impedância (EIS)

O teste de espectroscopia Eletroquímica de Impedância (EIS), também conhecido como teste de espectroscopia dielétrica, mede a impedância de uma célula de potência em função da frequência, aplicando uma tensão alternativa de baixa amplitude (normalmente 5 mV) sobreposta a um potencial de estado estacionário (ZHANG & PAN, 2014). Além da resposta à frequência e da impedância, o EIS também é usado para caracterizar os mecanismos de transferência de carga, transporte de massa e armazenamento de carga, bem como estimar as propriedades de capacitância, energia e potencia. Por meio de este teste é possível desenvolver diferentes circuitos e modelos equivalentes, com os quais é possível distinguir a contribuição de uma célula individual, em um sistema de células, para a impedância total. Para o teste de supercapacitores eletroquímicos os dados resultantes são geralmente expressos graficamente em um gráfico de Bode para demonstrar a resposta da célula entre o ângulo de fase e frequência, e em um diagrama de Nyquist (figura 11) para mostrar as partes imaginárias e reais das impedâncias celulares em um plano complexo (MILLER et al, 2010; DU & PAN, 2006).

O diagrama de Nyquist mostra a resposta de frequência do sistema eletrodo/eletrólito o qual possui um componente imaginário $-Im(Z)$ de impedância contra o componente real $Re(Z)$. Cada ponto de dados está em uma frequência diferente com a parte

inferior esquerda da curva correspondente às frequências mais altas. A célula encontra-se mais de perto do comportamento de um capacitor ideal quanto mais vertical a curva. A resistência interna da célula pode ser estimada a partir da interseção entre a seção mais reta e de baixa frequência da curva no diagrama de Nyquist e o eixo X. A R_{int} da célula determina a taxa em que a célula pode ser carregada/descarregada (capacidade de energia) (LEI, 2013). O capacitância também pode ser derivada a partir do teste EIS e baseia-se na parte imaginária da impedância complexa $Im(Z)$ por meio da equação 9 (KURZWEIL et al., 2006):

$$C = \frac{1}{2\pi f Im(Z)} \quad (F) \quad (9)$$

onde f é a frequência de resposta da capacitância e $Im(Z)$ a parte imaginária da impedância complexa. A resposta de frequência da capacitância depende fortemente da frequência. A descarga de corrente constante e a voltametria cíclica nas taxas de varredura lenta fornecem valores em CC de capacitância. A espectroscopia de impedância em AC fornece esses valores mesmo em tempos de medição relativamente longos (KURZWEIL et al., 2006).

Figura 11 - Diagrama de Nyquist para um supercapacitor de dupla camada elétrica

Por meio do diagrama de Nyquist é possível fazer interpretações físicas da resistência interna. No presente trabalho estas foram denominadas R_E , R_{ct} e R_p . LEI e colaboradores (2013), relacionaram R_s à resistência total da solução além de reportar que, esta, depende da condutividade do eletrólito, o material do eletrodo e o espesor do separador. Recentemente, Bing-Ang Mei et al. (2018) atribuiu às estes fundamentos físicos da primeira resistência do diagrama de Nyquist do eletrodo e a denominaram R_e .

Taberna et al. (2006) associou a resistência de transferência de carga R_{ct} à resistência iônica y eletrônica. A resistência eletrônica das partículas de carbono, o contato eletrônico das partículas e o contato entre a capa ativa e o coletor de corrente. A resistência iônica das partículas está relacionada à resistência iônica do eletrólito no interior dos poros do eletrólito no interior dos poros do eletrodo, a textura dos poros do eletrodo e a espessura da camada ativa. No entanto, Bing-Ang Mei e colaboradores (2018) atribuíram o significado físico da resistência de arco (semicírculo) do diagrama de Nyquist à resistência do eletrólito e o denominaram R_∞ .

4.6 Configuração dos capacitores estudados

A Tabela 1 apresenta a um resumo da configuração e nomenclaturas dos supercapacitores ensaiados neste estudo. Os eletrodos de óxido de grafeno reduzido HDDR 400°C foram confeccionados obtendo-se 60 mg de material ativo por eletrodo utilizando solução aquosa Na_2SO_4 1 molar e KOH 1 molar. O capacitor comercial com especificação nominal de 2 F de 2,7 V consistiu em dois eletrodos de carbono ativado com 90 mg de material ativo cada um imersos em eletrólito orgânico. Do interior dos supercapacitores comerciais foram retirados seus eletrodos dos quais foi removido o eletrólito orgânico por evaporação em vácuo de bomba rotativa 5×10^{-2} mBar para realizar testes em eletrólito aquoso Na_2SO_4 1 M. Subsequentemente foram confeccionados os eletrodos de carbono ativado obtendo-se uma massa ativa de 88 mg e imersos em solução aquosa Na_2SO_4 1 molar. Todos os eletrodos permaneceram embebidos em solução aquosa por 24 horas antes de cada teste.

Tabela 1 - Configuração e nomenclatura dos supercapacitores estudados

Material do Eletrodo	Eletrólito	Nomenclatura
Oxido de grafeno reduzido HDDR 400°C	Sulfato de sódio 1 M	rGO_{HDDR}/1M Na₂SO₄
Oxido de grafeno reduzido comercial	Sulfato de sódio 1 M	rGO_{Com}/1M Na₂SO₄
Oxido de grafeno reduzido HDDR 400°C	Hidróxido de potássio 1 M	rGO_{HDDR}/1M KOH
Eletrodo Comercial CA	Orgânico	Elet._{Com}/Orgânico
Eletrodo Comercial CA	Sulfato de sódio 1 M	Elet._{Com}/1M Na₂SO₄
Carbono ativado em pó	Sulfato de sódio 1 M	Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização microestrutural do carbono ativado em pó

5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 12 mostra o aspecto morfológico do eletrodo extraído do supercapacitor comercial, analisado por microscopia eletrônica de varredura com o aumento de 290 vezes, que permitiu uma visão ampla da forma de distribuição do material no eletrodo. A figura 13 mostra uma visão amplificada em 3000 vezes da mesma estrutura, revelando uma boa homogeneidade do material, apresentando um aglomerado de grãos com predominância da forma da estrutura arredondada. Este material utilizado comercialmente foi analisado somente como forma de avaliação para referencia em relação aos produzidos em laboratório.

Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura do material do eletrodo extraído do supercapacitor comercial aumentado em 290 vezes.

Figura 13 - Microscopia eletrônica de varredura do material do eletrodo extraído do supercapacitor comercial aumentado em 3000 vezes.

Por meio da figura 14 observou-se o aspecto morfológico da estrutura do pó de carbono ativado comercial, do fabricante Nuclear Ltda., por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 1000 vezes. E para a figura 15 um aumento de 2000 vezes do mesmo material. Nota-se que a forma da estrutura do material (pó), tem um aspecto lamelar, diferente do aspecto do carbono ativado como foi mostrado na figura 12.

Figura 14 - Micrografia SEM do pó de carbono ativado comercial aumentado em 1000 vezes.

Por meio da figura 14 observou-se o aspecto morfológico da estrutura do pó de carbono ativado comercial, do fabricante Nuclear Ltda., por microscopia eletrônica de

varredura com aumento de 1000 vezes. E para a figura 15 um aumento de 2000 vezes do mesmo material. Nota-se que a forma da estrutura do material (pó), tem um aspecto lamelar, diferente do aspecto do carbono ativado como foi mostrado na figura 12.

Figura 15 - Micrografia SEM do pó de carbono ativado comercial aumentado em 2000 vezes.

Na figura 16 observou-se o aspecto morfológico da estrutura do pó de oxido de grafite produzido no laboratório do CTR-IPEN, por microscopia eletrônica de varredura através do aumento de 1000 vezes, onde se nota a uniformidade do material. Na figura 17 observa-se a morfologia do mesmo material com um aumento de 5000 vezes, na qual se evidencia uma forma de deposição em camadas.

Figura 16 - Micrografia SEM do pó de oxido de grafite produzido no laboratório com aumento de 1000 vezes.

Figura 17 - Micrografia SEM do pó de oxido de grafite produzido no laboratório com aumento de 5000 vezes.

Na figura 18 observa-se o aspecto morfológico da estrutura do GO produzido no laboratório do CTR-IPEN com aumento de 1000 vezes, onde é possível notar que o material possui um aspecto uniforme. Na figura 19, observa-se a morfologia do mesmo material através de um aumento de 5000 vezes. O GO foi obtido a partir do procedimento de esfoliação do óxido de grafite da figura 16. O mesmo apresenta uma diferença, com respeito a sua matéria prima, na disposição do material. Enquanto o GO apresenta um

aspecto com forma de escamas no seu arranjo, o óxido de grafite apresentou uma forma de deposição em camadas. Esta diferença pode ter sido provocada pelo procedimento de obtenção adotado, que nesse caso, foi o ultrassom de ponteira.

Figura 18 - Micrografia SEM do GO produzido no laboratório com aumento de 1000 vezes.

Figura 19 - Micrografia SEM GO produzido no laboratório com aumento de 5000 vezes.

O aspecto morfológico da microestrutura do pó de rGO HDDR 400°C aumentada em 1000 vezes é mostrado na figura 20. Observa-se que este material obtido a

partir do material GO (da figura 18) por meio do processo HDDR à temperatura de 400°C, apresenta na sua formação depósitos superficiais de óxidos. Na figura 21, mostra-se a morfologia do mesmo material, aumentada em 5000 vezes. Pode se notar que a estrutura possui um aspecto de escamas que se mantém igual ao do GO (figura 18), que pode ter sido ocasionado pelo efeito da esfoliação provocado pelo ultrassom de ponteira.

Figura 20 - Micrografia SEM do pó de rGO HDDR 400°C com aumento de 1000 vezes.

Figura 21 - Micrografia SEM do pó de rGO HDDR com aumento de 5000 vezes.

5.1.2 Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS)

Observou-se na análise química obtida por espectroscopia por energia dispersiva EDS que a porcentagem de oxigênio (O_2) vai diminuindo à medida que o processo de obtenção de óxido de grafeno avança. Como pode ser observado na tabela 2. A seguir apresentam-se as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura durante o mapeamento para análise química dos materiais estudados.

Na figura 22 pode-se observar a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura durante o mapeamento para análise química do carbono ativado. Na figura 23 se observa o difratograma obtido por espectroscopia de energia dispersiva do carbono ativado.

Na figura 24 pode-se observar a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura durante o mapeamento para análise química do óxido de grafite. Na figura 25 se observa o difratograma obtido por espectroscopia de energia dispersiva do óxido de grafite.

Na figura 26 pode-se observar a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura durante o mapeamento para análise química do GO. Na figura 27 se observa o difratograma obtido por espectroscopia de energia dispersiva do GO.

Na figura 28 pode se observar a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura durante o mapeamento para análise química do rGO HDDR 400°C. Na figura 29 se observa o difratograma obtido por espectroscopia de energia dispersiva do rGO HDDR 400°C.

Tabela 2 - Análise química obtida por espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Material	Composição química		
	Oxigênio [% at]	Carbono [% at]	Resíduos [% at]
C Ativado	3,44	95,51	0,71
Grafite _{óxido}	34,49	65,24	0,27
GO	31,37	68,50	0,13
rGO HDDR 400°C	8,19	91,64	0,17

Figura 22 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura durante o mapeamento para análise química do carbono ativado

Figura 23 - Difratoograma obtido espectroscopia de energia dispersiva do carbono ativado

Figura 24 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura durante o mapeamento para análise química do óxido de grafite

Figura 25 - Difratograma obtido espectroscopia de energia dispersiva do óxido de grafite

Figura 26- Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura durante o mapeamento para análise química do GO

Figura 27 - Difratograma obtido espectroscopia de energia dispersiva do GO

Figura 28 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura durante o mapeamento para análise química do rGO HDDR

Figura 29 - Difratoograma obtido espectroscopia de energia dispersiva do rGO HDDR

5.1.3 Difração de raios X

A figura 30 mostra o difratograma do eletrodo de um supercapacitor comercial. Podem-se observar dois picos: o primeiro, mais intenso, ao redor de $2\theta = 23^\circ$ e o segundo de menor intensidade, em $2\theta = 43,5^\circ$.

Figura 30 - Difratoograma característico do material componente do eletrodo do supercapacitor comercial.

Na figura 31 observa-se o difratograma do carbono ativado na forma de pó (Nuclear Ltda.) com picos menos acentuados aproximadamente em $2\theta = 23^\circ$ e $2\theta = 43,5^\circ$. Estes resultados estão de acordo com um estudo realizado por Schettino et al. (2007), no entanto com um pequeno deslocamento dos picos que pode ser atribuído à presença de impurezas e a natureza do material precursor.

Figura 31 - Difratoograma do carbono ativado na forma de pó

O padrão XRD deste material de partida GO é mostrado na Figura 32. O pico principal do GO em $10,84^\circ$ mostrou que este material estava em alto grau de oxidação

(pico pequeno a $42,64^\circ$). Uma investigação recente sobre a análise química e estrutural do óxido de grafeno com diferentes graus de oxidação mostrou que, com o aumento do conteúdo de oxidação, o padrão de difração mostra apenas picos devido ao GO a $2\theta = 10,91^\circ$, $10,52^\circ$ e $10,12^\circ$ (KRISHNAMOORTHY et al., 2012).

Figura 32 - Difratoograma do oxido de grafeno material produzido no laboratório do CTR-IPEN

A Figura 33 mostra o padrão XRD do material HDDR processado a uma temperatura padrão de 850°C . O pico principal do GO foi eficientemente reduzido com o HDDR padrão em cerca de $25,5^\circ$.

Figura 33 - Difratoograma do rGO HDDR 850°C

A Figura 34 mostra que após o processamento térmico a 400°C sob o pico principal do GO processado com o L-HDDR também houve cerca de 25,5°, mostrando que o GO também foi eficientemente reduzido. O pico secundário também mostrou uma pequena mudança para 43,43°. A qualidade do pó de GO modificado termicamente aumenta com a diminuição da largura total ao meio-máximo (FWHM, sigla em inglês de full-width at half-maximum) e com d002 aproximando a grafite em massa (pico principal a $2\theta = 26,7^\circ$) (HUH, 2011). Como esperado, uma pequena diferença em 2θ pode ser observada no processamento HDDR de baixa temperatura. Isso é semelhante ao padrão XRD obtido com o processamento HDDR a temperatura mais alta que produziu material supercapacitor com boas propriedades em um estudo anterior (CASINI et al., 2017).

Figura 34 - Difratoograma do rGO HDDR 400°C

5.2 Caracterização elétrica dos eletrodos de óxido de grafeno reduzido

5.2.1 Avaliação da capacitância específica do óxido de grafeno reduzido (rGO) pelo método de voltametria cíclica

Na figura 35 pode se observar o conjunto de curvas de voltametria cíclica (tensão vs. corrente) do supercapacitor $\text{rGO}_{\text{com}}/\text{1M Na}_2\text{SO}_4$ obtidas com as três primeiras velocidades de varredura (1, 5 e 10 mV/s). Pode se observar que com menores velocidades a curva possui mais quadratura o que indica que os valores de resistência interna equivalente em serie são menores.

Figura 35 - Curva de voltametria cíclica para supercapacitor $\text{rGO}_{\text{Com}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ em velocidades 1, 5 e 10 mV/s.

Na figura 36 pode se observar o comportamento da capacitância à medida que a velocidade de varredura aumenta, onde os melhores valores de capacitância foram obtidos com menores velocidades. No intervalo utilizado, os dados obtidos foram satisfatoriamente ajustados usando uma curva potencial de acordo com a equação $y = 1,3681x^{(-0,44)}$, com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,9156$, o qual mostra uma boa correlação entre os dados e a com uma estimativa de erro de 3,96%. Na tabela 3 são apresentados os valores de capacitância e capacitância específica, obtidos pelo método de voltametria cíclica no intervalo de velocidade de varredura de 1 a 30 mV/s.

Figura 36 - Comportamento da capacitância específica com o aumento da velocidade de varredura para o supercapacitor $\text{rGO}_{\text{Com}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$

Tabela 3 - Valores de capacitância obtidos através de voltametria cíclica para o supercapacitor $\text{rGO}_{\text{com}}/\text{1M Na}_2\text{SO}_4$.

Velocidade de varredura [mV/s]	C (F)	Cs. (F/g)
1	$1,40 \pm 0,07$	$73,00 \pm 3,65$
5	$0,70 \pm 0,03$	$39,00 \pm 1,95$
10	$0,50 \pm 0,02$	$29,00 \pm 1,45$
15	$0,30 \pm 0,01$	$28,00 \pm 1,40$
20	$0,40 \pm 0,02$	$12,00 \pm 0,60$
25	$0,40 \pm 0,02$	$15,00 \pm 0,75$
30	$0,30 \pm 0,01$	$13,00 \pm 0,65$

Na figura 37 pode se observar o conjunto de curvas de voltametria cíclica (tensão vs. corrente) obtidas com as três primeiras velocidades de varredura (1, 3 e 5 mV/s). Pode se observar que com menores velocidades a curva possui mais quadratura o que pode indicar que os valores de ESR são menores.

Figura 37 - Curvas de voltametria cíclica do supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/\text{1M Na}_2\text{SO}_4$

Na figura 38 pode se observar o comportamento da capacitância à medida que a velocidade de varredura aumenta no intervalo de velocidades de varredura entre 1 e 30 mV/s, onde os melhores valores de capacitância foram obtidos com menores velocidades. Neste intervalo, os dados obtidos foram satisfatoriamente ajustados usando uma curva potencial de acordo com a equação $y = 29,237x^{(-0,401)}$, com um coeficiente de correlação R^2

= 0,9937, o que mostra que os dados estão altamente correlacionados por esta expressão matemática. Na tabela 4 são apresentados os valores de capacitância e capacitância específica, obtidos pelo método de voltametria cíclica do supercapacitor $\text{rGO}_{\text{Com}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$.

Figura 38 - Comportamento da capacitância específica com o aumento da velocidade de varredura para supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$.

Tabela 4 - Valores de capacitância obtidos através de voltametria cíclica do supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$

Velocidade de varredura [mV/s]	C [F]	C_s [F/g]
1	$0,73 \pm 0,04$	$28,18 \pm 1,41$
3	$0,49 \pm 0,02$	$19,12 \pm 0,95$
5	$0,41 \pm 0,02$	$15,86 \pm 0,79$
10	$0,22 \pm 0,01$	$11,69 \pm 0,58$
15	$0,19 \pm 0,01$	$10,10 \pm 0,50$
20	$0,17 \pm 0,01$	$9,00 \pm 0,45$
25	$0,15 \pm 0,01$	$7,98 \pm 0,34$
30	$0,13 \pm 0,01$	$7,03 \pm 0,35$

Na figura 39 pode se observar o conjunto de curvas de voltametria cíclica (tensão vs. corrente) obtidas com as três primeiras velocidades de varredura (1, 3 e 5 mV/s). Pode se observar que com menores velocidades a curva possui mais quadratura o que pode indicar que os valores de resistência interna são menores.

Figura 39 - Curvas de voltametria cíclica do supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M KOH}$

Na figura 40 pode se observar o comportamento da capacitância à medida que a velocidade de varredura aumenta, onde os melhores valores de capacitância foram obtidos com menores velocidades. Nota-se que, para o intervalo de velocidade de varredura de 1 a 30 mV/s, os dados obtidos estão claramente ajustados a uma curva potencial de acordo com a equação $y=144,49x^{(-0,346)}$, com coeficiente de correlação $R^2=0,9515$, o que mostra que os dados estão altamente correlacionados. Na tabela 5 são apresentados os valores de capacitância e capacitância específica, obtidos pelo método de voltametria cíclica do supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M KOH}$.

Figura 40 - Comportamento da capacitância específica com o aumento da velocidade de varredura do supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M KOH}$.

Tabela 5 - Capacitância vs. velocidade de varredura voltametria cíclica rGO_{HDDR}/1M KOH

Velocidade de varredura	C	Cs
[mV/s]	[F]	[F/g]
1,00	$2,40 \pm 0,12$	$128,24 \pm 6,41$
3,00	$1,93 \pm 0,09$	$103,02 \pm 5,15$
5,00	$1,70 \pm 0,08$	$90,91 \pm 4,54$
10,00	$1,32 \pm 0,06$	$70,65 \pm 3,53$
15,00	$1,15 \pm 0,06$	$61,45 \pm 3,07$
20,00	$0,98 \pm 0,05$	$52,25 \pm 2,61$
25,00	$0,82 \pm 0,04$	$43,53 \pm 2,18$
30,00	$0,74 \pm 0,03$	$39,58 \pm 1,98$

5.2.2 Avaliação por Espectroscopia Eletroquímica de Impedância do óxido de grafeno reduzido (rGO)

Na figura 41 pode se observar o diagrama Nyquist por meio do qual foi possível medir a impedância do supercapacitor rGO_{HDDR}/1M Na₂SO₄. Nota-se que a projeção do gráfico de Nyquist intercepta o eixo $Re(Z)$ em R_s igual a $1,24 \Omega$ ($1,91 \Omega\text{cm}^2$). R_{ct} é determinada com prolongamento do semicírculo até interceptar o eixo $Re(Z)$ em $2,33$ subtraído do valor de R_s ($1,24 \Omega$), ou seja $1,09 \Omega$ ($1,67 \Omega\text{cm}^2$). A resistência dos poros R_p é dada pelo prolongamento da curva na parte vertical até o eixo $Re(Z)$ subtraindo R_s e R_{ct} , ou seja, $0,92 \Omega$ ($1,42 \Omega\text{cm}^2$). Finalmente, a resistência interna total é a soma de todas, ou seja, $3,25 \Omega$ ($5,01 \Omega\text{cm}^2$).

Figura 41 – Diagrama de Nyquist do supercapacitor rGO_{HDDR}/1M Na₂SO₄

Na figura 43 pode se observar o diagrama Nyquist por meio do qual foi possível medir a impedância do supercapacitor $\text{rGO}_{\text{com}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$. Nota-se que a projeção do gráfico de Nyquist intercepta o eixo $\text{Re}(Z)$ em R_s igual a $0,82 \, \Omega$ ($1,26 \, \Omega\text{cm}^2$) R_{ct} é determinada com prolongamento do semicírculo até interceptar o eixo $\text{Re}(Z)$ em $3,94$ subtraído do valor de R_s ($0,82 \, \Omega$), ou seja $3,12 \, \Omega$ ($4,80 \, \Omega\text{cm}^2$). A resistência dos poros R_p é dada pelo prolongamento da curva na parte vertical até o eixo $\text{Re}(Z)$ subtraindo R_s e R_{ct} , ou seja, $2,52 \, \Omega$ ($3,88 \, \Omega\text{cm}^2$). Finalmente, a resistência interna total é a soma de todas, ou seja, $6,46 \, \Omega$ ($9,94 \, \Omega\text{cm}^2$).

Figura 42 – Diagrama de Nyquist do supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$

Na figura 45 pode se observar o diagrama Nyquist por meio do qual foi possível medir a impedância do supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M KOH}$. Nota-se que a projeção do gráfico de Nyquist intercepta o eixo $\text{Re}(Z)$ em R_s igual a $1,05 \, \Omega$ ($1,62 \, \Omega\text{cm}^2$) R_{ct} é determinada com prolongamento do semicírculo até interceptar o eixo $\text{Re}(Z)$ em $1,96$ subtraído do valor de R_s ($1,05 \, \Omega$), ou seja $0,91 \, \Omega$ ($1,40 \, \Omega\text{cm}^2$). A resistência dos poros R_p é dada pelo prolongamento da curva na parte vertical até o eixo $\text{Re}(Z)$ subtraindo R_s e R_{ct} , ou seja, $1,37 \, \Omega$ ($2,11 \, \Omega\text{cm}^2$). Finalmente, a resistência interna total é a soma de todas, ou seja, $3,33 \, \Omega$ ($5,12 \, \Omega\text{cm}^2$).

Figura 43 – Diagrama de Nyquist do supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M KOH}$

5.2.3 Avaliação da Resistência equivalente em série (ESR) do óxido de grafeno reduzido (rGO) pelo método do ciclo galvanostático

Na figura 46 podem ser observadas as curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático do $\text{rGO}_{\text{Com}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ para três densidades de corrente. É possível notar que para densidades de corrente o processo de carga e descarga acontece de maneira mais lenta. Pode-se observar que à medida que a densidade de corrente aumenta, no intervalo de 50 a 180 mA/g , os valores de ESR se mantêm praticamente constantes. Este comportamento é confirmado por meio da figura 47, onde pode ser observado que os dados obtidos estão claramente ajustados linearmente, de acordo com a equação da reta $y = 36,55499 + 0,00801x$, com coeficiente de correlação $R^2 = 0,7042$ e uma margem de erro da ordem de 0,24%. Na tabela 6 são apresentados os valores de ESR e ESR específica obtidos pelo ciclo galvanostático praticado ao supercapacitor.

Figura 44 - Curva de carga e descarga do ciclo galvanostático para o $\text{rGO}_{\text{Com}}/\text{1MNa}_2\text{SO}_4$.

Figura 45 - Comportamento da ESR vs. densidade de corrente Ciclo Galvanostático $\text{rGO}_{\text{Com}}/\text{1MNa}_2\text{SO}_4$

Tabela 6 - Valores de ESR vs. densidade de corrente Ciclo Galvanostático para o supercapacitor $\text{rGO}_{\text{Com}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$

Densidade de corrente [mA/g]	ESR [Ω]	ESR [Ωcm^2]
50	$24,00 \pm 1,20$	$37,00 \pm 1,85$
90	$24,00 \pm 1,20$	$37,00 \pm 1,85$
100	$24,00 \pm 1,20$	$37,00 \pm 1,85$
110	$24,00 \pm 1,20$	$37,00 \pm 1,85$
120	$24,00 \pm 1,20$	$37,00 \pm 1,85$
150	$25,00 \pm 1,25$	$38,00 \pm 1,90$
180	$25,00 \pm 1,25$	$38,00 \pm 1,90$

Na figura 48 podem ser observadas a curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático praticado ao supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ para três densidades de corrente. É possível notar que para densidades de corrente menores o processo de carga e descarga acontece de maneira mais lenta, enquanto que na medida que a densidade de corrente aumenta, no intervalo de 10 a 180 mA/g, os valores de $\text{ESR}_{(s)}$ se mantêm praticamente constantes.

Figura 46 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$

Este comportamento é confirmado por meio da figura 49, onde pode ser observada uma correlação lineal que esta de acordo com a equação da reta $y=36,55499 + 0,00801x$, com coeficiente de correlação $R^2=0,7042$ e uma margem de erro da ordem de 0,24%. Na tabela 7 são apresentados os valores de ESR e $ESR_{(s)}$ obtidos por meio do processo de ciclo galvanostático.

Figura 47 - Comportamento da $ESR_{(s)}$ com o aumento da densidade de corrente para o supercapacitor $rGO_{HDDR}/1M Na_2SO_4$

Tabela 7 - Valores de ESR vs. densidade de corrente obtidos pelo ciclo Galvanostático para o supercapacitor $rGO_{HDDR}/1M Na_2SO_4$

Densidade de corrente [mA/g]	ESR [Ω]	ESR [Ωcm²]
10	30,00 ± 1,50	46,00 ± 2,30
30	29,00 ± 1,45	44,00 ± 2,20
60	28,00 ± 1,40	43,00 ± 2,15
90	29,00 ± 1,45	44,00 ± 2,20
120	28,00 ± 1,40	43,00 ± 2,15
150	28,00 ± 1,40	43,00 ± 2,15
180	28,00 ± 1,40	43,00 ± 2,15

Na figura 50 podem ser observadas as curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para três densidades de corrente (110, 120, 150mA/g). É possível notar que para densidades de corrente o processo de carga e descarga acontece de maneira

mais lenta. Na tabela 8 são apresentados os valores de ESR e $ESR_{(s)}$ obtidos pelo ciclo galvanostático praticado ao supercapacitor $rGO_{HDDR}/1M\ KOH$. Pode se observar que à medida que a densidade de corrente aumenta, no intervalo de 50 a 180mA/g, os valores de ESR se mantêm praticamente constantes. Estes dados são confirmados por meio da figura 51, onde pode ser observar que existe uma correlação lineal que esta de acordo com a equação da reta $y = 0,0303x + 4,5405$, com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,9686$, e uma margem de erro da ordem de 0,24%.

Figura 48 - Curvas de carga e descarga obtidas pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor $rGO_{HDDR}/1M\ KOH$

Figura 49 - Comportamento da $ESR_{(s)}$ com o aumento da densidade de corrente pelo ciclo galvanostático para o supercapacitor $rGO_{HDDR}/1M\ KOH$

Tabela 8 - Valores de ESR vs. densidade de corrente obtidos pelo método de Ciclo Galvanostático para supercapacitor $rGO_{HDDR}/1M\ KOH$

Densidade de corrente	ESR	ESR
[mA/g]	[Ω]	[Ωcm^2]
50	4,00 ± 0,20	6,00 ± 0,30
90	4,00 ± 0,20	7,00 ± 0,35
100	4,00 ± 0,20	8,00 ± 0,40
110	5,00 ± 0,25	8,00 ± 0,40
120	5,00 ± 0,25	8,00 ± 0,40
150	6,00 ± 0,30	9,00 ± 0,45
180	6,00 ± 0,30	9,00 ± 0,45

5.2.4 Avaliação da resistência interna equivalente em paralelo (EPR) pelo método de autodescarga para o oxido de grafeno reduzido (rGO)

Na Tabela 9, os valores calculados de resistência interna em paralelo equivalente EPR e Energia Específica, correspondentes aos supercapacitores $rGO_{Com}/1M\ Na_2SO_4$, $rGO_{HDDR}/1M\ Na_2SO_4$ e $rGO_{HDDR}/1M\ KOH$, são apresentados. Pode se notar o tempo transcorrido em que cada supercapacitor alcançou cerca de 70% do potencial máximo, no processo de autodescarga. Na tabela 10 apresentam-se os valores de Energia específica e EPR que os supercapacitores alcançaram passadas 5 horas do processo de autodescarga e nota-se que cada um possuía 60% de carga. Na figura 52 são apresentadas

as curvas de autodescarga V/V_0 vs. Tempo (s) para cada supercapacitor. O processo de autodescarga foi realizado em um tempo total de 14 horas e observou-se que a EPR aumenta com o passar do tempo, como pode ser observado na figura 53. Na tabela 11 se observam os valores de Energia específica e EPR que cada supercapacitor alcançou ao termino do processo de autodescarga. Pode-se observar que para o supercapacitor preparado com $\text{rGO}_{\text{com}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ apresentou valores de EPR duas vezes maior que os outros dois, a energia específica foi de 1,4 Wh/kg, enquanto o supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ apresentou um valor de EPR de cerca de 14 k Ω .

Figura 50 - Curvas de autodescarga para os supercapacitores $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$, $\text{rGO}_{\text{com}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$, $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M KOH}$

Figura 51 - Comportamento da EPR com o tempo do supercapacitores $\text{rGO}_{\text{com}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$, $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M KOH}$ e $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$

5.3 Caracterização elétrica dos eletrodos de carbono ativado (Eletrodo comercial)

5.3.1 Avaliação da Resistência equivalente em serie (ESR) vs. densidade de corrente do capacitor comercial (Elet_{com}/orgânico, Elet_{com}/1M Na₂SO₄) pelo método ciclo galvanostático

Na figura 54 apresenta-se o conjunto de curvas de carga/descarga do supercapacitor Elet_{com}/orgânico, obtido através do ciclo galvanostático na faixa de densidades de corrente 170, 200, 250 e 300 mA/g. Pode se observar que, na medida que a densidade de corrente aumenta o intervalo de tempo do processo de carga/descarga é cada vez menor.

Figura 52 - Curvas de carga/descarga geradas a partir do ciclo galvanostático do supercapacitor Elet_{com}/orgânico.

A figura 55 mostra o comportamento da $ESR_{(S)}$ com o aumento da densidade de corrente. Nota-se, nesta faixa de correntes, que os dados mostram uma tendência que está de acordo com a equação da reta $y = -0,0102x + 24,754$, com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,8601$, o que indica que os dados obtidos estão em alta correlação, com uma margem de erro igual a 2,7 %. Na tabela 12 são apresentados os valores de ESR e $ESR_{(S)}$ obtidos a partir do ciclo galvanostático.

Figura 53 - Comportamento da $ESR_{(s)}$ específica com o aumento da densidade de corrente a partir do ciclo galvanostático do supercapacitor $Elet_{com}/orgânico$.

Tabela 9 - Valores de ESR e $ESR_{(s)}$ obtidos a partir do ciclo galvanostático para o supercapacitor $Elet_{com}/orgânico$

Densidade de corrente [mA/g]	ESR [Ω]	ESR [Ωcm^2]
170	$15,12 \pm 0,76$	$23,27 \pm 1,16$
200	$14,56 \pm 0,72$	$22,41 \pm 1,12$
250	$14,43 \pm 0,72$	$22,21 \pm 1,11$
300	$14,16 \pm 0,70$	$21,78 \pm 1,09$

A figura 56 apresenta-se o conjunto de curvas de carga/descarga do supercapacitor $Elet_{com}/1M Na_2SO_4$ obtido através do ciclo galvanostático na faixa de densidades de corrente 50, 80, 100, 120 e 150 mA/g. Pode se observar que, na medida que a densidade de corrente aumenta o intervalo de tempo do processo de carga/descarga é cada vez menor. Na figura 57 se observa o comportamento da $ESR_{(s)}$ com o aumento da densidade de corrente na mencionada faixa de correntes. Nota-se, neste intervalo, que os dados obtidos apresentam uma tendência que está de acordo com a equação da reta $y = 0,0109x + 11,069$, com um coeficiente de correlação igual a $R^2 = 0,7886$, o que indica que os dados obtidos estão em alta correlação. Na tabela 28 são apresentados os valores de ESR obtidos pelo ciclo galvanostático.

Figura 54 - Curvas de carga e descarga obtidas por meio do ciclo galvanostático para o supercapacitor Elet_{com}/1M Na₂SO₄

Figura 55 - Comportamento de ESR_(s) com o aumento da densidade de corrente a partir do ciclo galvanostático para o supercapacitor Elet_{com}/1M Na₂SO₄

Tabela 10 - Valores de ESR e ESR_(s) obtido a partir do ciclo galvanostático do supercapacitor Elet_{com}/1M Na₂SO₄

Densidade de corrente [mA/g]	ESR [Ω]	ESR [Ωcm ²]
50	7,42 ± 0,37	11,42 ± 0,57
80	7,80 ± 0,39	12,00 ± 0,60
100	8,02 ± 0,40	12,34 ± 0,61
120	8,18 ± 0,41	12,58 ± 0,62
150	8,09 ± 0,40	12,45 ± 0,62

5.3.2 Avaliação da Capacitância específica vs. a densidade de corrente pelo método de carga e descarga a corrente constante para os supercapacitores Elet_{com}/orgânico e Elet_{com}/1M Na₂SO₄

Na figura 58 pode se observar o comportamento da capacitância específica com o aumento da densidade de corrente do supercapacitor Elet_{com}/orgânico. A mostra foi submetida ao processo de descarga com corrente constante em uma faixa de 6 a 33 mA/g. Nota-se, que neste intervalo, os dados obtidos estão claramente ajustados a uma reta de acordo com a equação da reta $y = 0,1983x + 73,241$, com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,9035$. Neste intervalo, os dados estão em alta correlação e um percentual de erro igual a 3,85%. Na tabela 14 são apresentados valores de capacitância específica, no mencionado intervalo de correntes.

Figura 56 - ComCapacitância específica vs. Densidade de corrente Elet_{com}/orgânico 2,6V/2 F.

Tabela 11 - Valores de Capacitância vs. Densidade de corrente para o supercapacitor Elet_{com}/orgânico 2,6V/2 F.

I [mA/g]	C [F]	Cs [F/g]
6	2,08 ± 0,10	74,70 ± 3,60
11	2,15 ± 0,11	76,40 ± 3,80
17	2,12 ± 0,11	75,50 ± 3,80
22	2,18 ± 0,11	77,40 ± 3,90
28	2,22 ± 0,11	79,10 ± 4,00
33	2,25 ± 0,11	79,90 ± 4,00

A figura 59 mostra o comportamento da Cs com o aumento da densidade de corrente do supercapacitor Elet_{com}/1M Na₂SO₄, submetido ao teste de descarga com corrente constante. Observa-se que, com o aumento da densidade de corrente, os dados obtidos estão claramente ajustados linearmente, de acordo com a equação da reta $y = 0,7154x + 40,383$ e com um coeficiente correlação $R^2 = 0,8879$. Isto mostra que os dados estão em alta correlação com os dados estimados e possuem uma margem de erro de 6,8 %. Na tabela 15 apresentam-se os valores de capacitância e capacitância específica do supercapacitor obtidos no intervalo de densidade de corrente de 6 a 34 mA/g.

Figura 57 - Capacitância específica vs. Densidade de corrente Elet_{com}/1M Na₂SO₄

Tabela 12 - Capacitância vs. Densidade de corrente Elet_{com}/1M Na₂SO₄

I [mA/g]	C [F]	Cs [F/g]
6	1,13 ± 0,06	41,05 ± 2,05
11	1,47 ± 0,07	53,37 ± 2,67
17	1,42 ± 0,07	51,67 ± 2,58
23	1,57 ± 0,08	56,98 ± 2,85
28	1,66 ± 0,08	60,32 ± 3,02
34	1,77 ± 0,09	64,27 ± 3,21

5.3.3 Avaliação da Capacitância específica vs. o potencial pelo método de carga e descarga a corrente constante para os supercapacitores Elet_{com}/orgânico e Elet_{com}/1M Na₂SO₄

Na figura 60 pode se observar o comportamento da capacitância específica com o aumento potencial do supercapacitor Elet_{com}/orgânico 2,7 V/2 F, no teste de descarga com corrente constante, na faixa de 0,6 a 2,6 V. Com base na literatura, era de se esperar que a capacitância específica fosse dependente do potencial (RAFIK et al., 2007). Essa dependência é devida ao incremento da constante dielétrica do eletrólito ou pela redução da distancia de separação de cargas na interfase eletrodo/eletrólito. Os dados obtidos mostram uma tendência que esta de acordo com a equação da reta $y = 9,1251x + 52,978$, com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,998$, o que indica uma alta correlação entre os dados obtidos com os dados estimados, com uma margem de erro de 1,6 %. Na tabela 16 são apresentados os valores da capacitância e capacitância específica.

Figura 58 - Comportamento da capacitância específica com o aumento do potencial aplicado para o supercapacitor Elet_{com}/orgânico

Tabela 13 - Variação da capacitância com o aumento do potencial para o supercapacitor Elet_{com}/orgânico 2,7 V/2 F

Potencial	C	Cs
[V]	[F]	[F/g]
0,60	1,65 ± 0,08	58,50 ± 2,92
1,00	1,75 ± 0,09	62,04 ± 3,10
1,40	1,80 ± 0,09	65,75 ± 3,29
1,80	1,94 ± 0,10	69,14 ± 3,46
2,20	2,07 ± 0,10	73,61 ± 3,68
2,60	2,15 ± 0,11	76,43 ± 3,82

Na figura 61 observa-se o comportamento da capacitância específica com o aumento do potencial do supercapacitor Elet_{com}/Na₂SO₄ 1M, no teste de descarga com corrente constante, na faixa de potencial de 0,6 a 1,6 V. Os dados obtidos apresentam uma tendência que esta de acordo com a equação da reta $y = 18,345x + 41,556$, com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,9797$, o que indica uma alta correlação entre os dados obtidos e os dados estimados, com uma margem de erro da ordem de 6.8%. Na tabela 17 apresenta-se a variação da capacitância e capacitância específica com a variação do potencial.

Figura 59 - Comportamento da capacitância específica com a variação do potencial aplicado para o supercapacitor Elet_{com}/1M Na₂SO₄

Tabela 14 - Variação da capacitância com a variação do potencial aplicado para o supercapacitor Elet_{com}/Na₂SO₄ 1M

Potencial	C	Cs
[V]	[F]	[F/g]
0,60	1,44 ± 0,07	52,51 ± 2,63
0,80	1,56 ± 0,08	56,82 ± 2,84
1,00	1,65 ± 0,08	60,0 ± 33,00
1,20	1,70 ± 0,08	61,77 ± 3,09
1,40	1,88 ± 0,09	68,38 ± 3,42
1,60	1,95 ± 0,10	70,91 ± 3,55

5.3.4 Avaliação da Capacitância específica vs. o potencial pelo método de Voltametria cíclica para os supercapacitores Elet_{com}/orgânico e Elet_{com}/1M Na₂SO₄

Na figura 62 é possível observar o conjunto de voltamogramas do supercapacitor Elet_{com}/orgânico obtidos por meio do teste de voltametria cíclica, na faixa de velocidades de varredura de 5 a 20 mV/s. Pode se observar que com menores velocidades as curvas possuem quadratura mais pronunciada, o que indica que os valores de resistência interna equivalente em serie são menores.

Figura 60 - Curvas de voltametria cíclica para o supercapacitor Elet_{com}/orgânico 2,7V2F

Na figura 63 observa-se o comportamento da capacitância específica com o aumento da velocidade de varredura. Nota-se que, neste intervalo os valores obtidos estão claramente ajustados à curva potencial de acordo com a equação $y = 293,74x^{(-0,848)}$, com coeficiente de correlação $R^2 = 0,9521$, o que indica alta correlação entre os dados obtidos e os estimados. Na tabela 18 são apresentados os valores, de capacitância e capacitância específica.

Figura 61 - Comportamento da capacitância específica com o aumento da velocidade de varredura para supercapacitor Elet_{com}/orgânico 2,7V/2F

Tabela 15 - Variação da capacitância e capacitância específica com a velocidade de varredura para o supercapacitor Elet_{com}/orgânico 2,7V/2F4

Velocidade de varredura	C	Cs
[mV/s]	[F]	[F/g]
5	1,62 ± 0,08	72,00 ± 3,60
10	0,93 ± 0,05	4,00 ± 2,10
15	0,83 ± 0,04	37,00 ± 1,85
20	0,44 ± 0,02	20,00 ± 1,00

A figura 64 mostra o conjunto de voltamogramas do Elet_{com}/1M Na₂SO₄ gerados por meio do teste de voltametria cíclica na faixa de velocidades de varredura de 3, 5 e 10 mV/s. Pode se observar que com menores velocidades a curva possui a quadratura das curvas o que indica baixa resistência interna equivalente em serie. Na figura 65 observa-se o comportamento da capacitância específica com o aumento da velocidade de varredura par o supercapacitor estudado. A tabela 19 apresenta a variação da capacitância e capacitância específica que o supercapacitor experimentou por meio da realização de medidas de voltametria cíclica, no intervalo de 1 a 30 mV/s. Nota-se que, neste intervalo, os dados obtidos estão claramente ajustados à equação potencial $y = 46,509x^{(-0,234)}$, com um coeficiente de correlação igual a $R^2 = 0,9869$, o que indica a existência de uma alta correlação.

Figura 62 - Curvas de voltametria cíclica do supercapacitor Elet_{com}/1M Na₂SO₄.

Figura 63 - Comportamento da capacitância com o aumento da velocidade de varredura para o supercapacitor Elet_{com}/1M Na₂SO₄.

Tabela 16 - Capacitância vs. velocidade de varredura Elet_{com}/1M Na₂SO₄.

Velocidade de varredura	C	Cs
[mV/s]	[F]	[F/g]
1	1,30 ± 0,06	47,00 ± 2,35
3	1,00 ± 0,05	36,00 ± 1,80
5	0,90 ± 0,045	31,00 ± 1,55
10	0,80 ± 0,04	29,00 ± 1,45
15	0,70 ± 0,035	23,00 ± 1,15
20	0,70 ± 0,053	24,00 ± 1,20
25	0,60 ± 0,03	22,00 ± 1,10
30	0,60 ± 0,03	21,00 ± 1,05

5.3.5 Avaliação por Espectroscopia Eletroquímica de Impedância do supercapacitor Elet_{com}/orgânico

Na figura 66 pode se observar o diagrama Nyquist por meio do qual foi possível medir a impedância do supercapacitor Elet_{Com}/orgânico. Nota-se que a projeção do gráfico de Nyquist intercepta o eixo $Re(Z)$ em R_s igual a 2,27 Ω (3,49 Ωcm^2) R_{ct} é determinada com prolongamento do semicírculo até interceptar o eixo $Re(Z)$ em 3,02. subtraído do valor de R_s (2,27 Ω), ou seja 0,75 Ω (1,15 Ωcm^2). A resistência dos poros R_p é dada pelo prolongamento da curva na parte vertical até o eixo $Re(Z)$ subtraindo R_s e R_{ct} , ou seja, 0,15 Ω (0,23 Ωcm^2). Finalmente, a resistência interna total é a soma de todas, ou seja, 3,17 Ω (4,88 Ωcm^2). Na figura 68 observa-se o diagrama de Nyquist completa em uma escala ampliada.

Figura 64- Diagrama de Nyquist do supercapacitor Elet_{com}/orgânico **Figura 65 – Diagrama de Nyquist**

5.3.6 Avaliação da Resistencia equivalente em serie (ESR) vs. potencial do capacitor comercial Elet_{com}/orgânico e Elet_{com}/1M Na₂SO₄ pelo método interrupção de corrente com descarga a corrente constante.

Elet_{com}/orgânico 2,7 V/2F foram realizadas seis medidas e, em cada uma, realizou-se a descarga com corrente constante de 1mA e o potencial foi incrementado em 0,2 V de 0,6 a 2,6 V. Desta maneira foi avaliado o comportamento da ESR com o aumento do potencial aplicado. Por meio da figura 68 é possível notar que, no intervalo mencionado acima, a ESR_(s) (específica) apresenta um comportamento linear que aumenta com o potencial ajustando-se matematicamente à reta de regressão $y = 3,0972x + 8,0264$, com

coeficiente de correlação $R^2 = 0,8545$, o que indica que os dados estimados estão em correlação ótima com os valores medidos. Os dados apresentados na tabela 23 confirmam os valores calculados de ESR, sendo encontrado um valor de $16,4 \Omega\text{cm}^2$ de $\text{ESR}_{(s)}$ para o máximo potencial aplicado.

Figura 66 - Comportamento da $\text{ESR}_{(s)}$ com a variação do potencial para o capacitor $\text{Elet}_{\text{com}}/\text{orgânico } 2,7\text{V}/2\text{F}$.

Tabela 17 - Variação do valor da ESR com o potencial para o supercapacitor $\text{Elet}_{\text{com}}/\text{orgânico}$ na descarga com corrente constante de 1mA.

Potencial [V]	ESR [Ω]	ESR [Ωcm ²]
0,6	$6,50 \pm 0,33$	$10,32 \pm 0,52$
1,0	$7,21 \pm 0,36$	$11,51 \pm 0,60$
1,4	$7,50 \pm 0,38$	$11,91 \pm 0,59$
1,8	$7,50 \pm 0,38$	$11,91 \pm 0,59$
2,2	$10,00 \pm 0,50$	$15,87 \pm 0,79$
2,6	$10,30 \pm 0,52$	$16,37 \pm 0,82$

Da mesma maneira que para a espécie de supercapacitor anterior, para o supercapacitor $\text{Elet}_{\text{com}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ foram realizadas seis medidas variando o potencial, em cada medida, na faixa de 0,6 a 1,6 V, respeitando o limite típico de janela de potencial característico dos eletrólitos aquosos, e aplicando corrente constante de 1mA. Contudo, foi avaliado o comportamento da $\text{ESR}_{(s)}$ com relação ao potencial aplicado como se verifica na figura 69. Pode se observar que a $\text{ESR}_{(s)}$ apresenta um leve aumento linear com o

aumento do potencial aplicado que se ajusta matematicamente à equação $y = 1,3342x + 16,904$ e com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,8933$. Nos dados da tabela 21 pode-se notar que se obtiveram valores 1,7 vezes mais altos de ESR e $ESR_{(s)}$ do que os calculados para o supercapacitor comercial com eletrólito orgânico no potencial 0,6V. No potencial máximo (1,6V) obteve-se uma $ESR_{(s)}$ igual a $19,7 \Omega\text{cm}^2$.

Figura 67 - Comportamento da $ESR_{(s)}$ com a variação potencial para o capacitor Elet_{com}/1M Na₂SO₄

Tabela 18 - Variação do valor da ESR com o potencial para o supercapacitor Elet_{com}/1M Na₂SO₄ na descarga com corrente constante de 1mA.

Potencial [V]	ESR [Ω]	$ESR_{(s)}$ [Ωcm^2]
0,60	11,50 ± 0,57	17,69 ± 0,88
0,80	11,60 ± 0,58	17,84 ± 0,89
1,00	12,00 ± 0,60	18,46 ± 0,92
1,20	12,10 ± 0,60	18,58 ± 0,93
1,40	12,03 ± 0,60	18,52 ± 0,93
1,60	12,43 ± 0,60	19,13 ± 0,96

Na figura 70 observar-se o comportamento da $ESR_{(s)}$ com o aumento da densidade de corrente do supercapacitor Elet_{com}/orgânico, onde se pode observar que os dados se ajustam matematicamente à reta de regressão $y = -0,0341x + 12,683$ e coeficiente de correlação $R^2 = 0,9764$ o que permite afirmar que os dados estão em alta correlação. Os dados calculados de ESR são apresentados na tabela 22, nota-se que para o valor mínimo

de densidade de corrente (6mA/g) o valor da $ESR_{(S)}$ foi de $19,91 \Omega\text{cm}^2$ e para o valor máximo de densidade de corrente (33 mA/g) obteve-se uma $ESR_{(S)}$ de $18,43 \Omega\text{cm}^2$.

Figura 68 - Comportamento da $ESR_{(S)}$ com a variação da densidade de corrente para o supercapacitor Elet_{com}/orgânico 2,6V

Tabela 19 - Variação dos valores de ESR com o aumento da densidade de corrente para o supercapacitor Elet_{com}/orgânico 2,7V

I [mA/g]	ESR [Ω]	ESR [Ωcm ²]
6	12,54 ± 0,63	19,91 ± 0,99
11	12,26 ± 0,61	19,47 ± 0,97
17	12,15 ± 0,61	19,28 ± 0,96
22	11,86 ± 0,59	18,82 ± 0,94
28	11,70 ± 0,58	18,57 ± 0,93
33	11,61 ± 0,58	18,43 ± 0,92

Por meio da figura 72 pode se observar o comportamento da $ESR_{(s)}$ com o aumento da densidade de corrente, no intervalo de 6 a 34 mA/g, do supercapacitor $Elet_{com}/1M Na_2SO_4$. Neste intervalo, os dados obtidos apresentam uma alta correlação e se ajustam matematicamente à reta de regressão $y = -0,1363x + 19,352$, com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,9725$. Os dados calculados de ESR são apresentados na tabela 27, nota-se que para o valor mínimo de densidade de corrente (6mA/g) o valor da $ESR_{(s)}$ foi de $18,5 \Omega cm^2$ e para o valor máximo de densidade de corrente (34 mA/g) obteve-se uma ESR específica de $14,7 \Omega cm^2$.

Figura 69 - Comportamento da $ESR_{(s)}$ com o aumento da densidade de corrente para o supercapacitor $Elet_{com}/1M Na_2SO_4$

Tabela 20 - Variação do valor da ESR com o aumento da densidade de corrente para o supercapacitor $Elet_{com}/1M Na_2SO_4$.

I [mA/g]	ESR [Ω]	ESR [Ωcm ²]
6	12,00 ± 0,60	18,46 ± 0,92
11	11,81 ± 0,59	18,17 ± 0,91
17	10,95 ± 0,55	16,85 ± 0,84
23	10,38 ± 0,52	15,97 ± 0,80
28	10,18 ± 0,51	15,67 ± 0,78
34	9,56 ± 0,48	14,71 ± 0,74

5.3.7 Avaliação da Resistência equivalente em paralelo (EPR) pelo método de autodescarga para o supercapacitor comercial (Elet_{com}/orgânico, Elet_{com}/1M Na₂SO₄)

Na figura 73 é apresentada a curva de autodescarga supercapacitor comercial (Elet_{com}/orgânico). Pode se observar que em $t = 0$ s o capacitor possui energia específica inicial igual a 21 Wh/kg quando o potencial máximo era $V_{\max} = 2,6$ V. Para esta amostra a autodescarga foi realizada em um tempo total de 29,7 horas, neste tempo a energia específica do capacitor diminuiu para 8,5 Wh/kg quando a carga diminuiu para 64 % e obteve-se um valor de resistência equivalente em paralelo de 119,8 k Ω .

Figura 70 - Curva de autodescarga de um supercapacitor Elet_{com}/orgânico 2,6V

Na figura 74 pode se observar a curva de autodescarga do capacitor de combinação eletrodo comercial com eletrólito aquoso (Elet_{com}/1M Na₂SO₄). A autodescarga realizou-se num tempo total de 17 horas, e com captura automática de dados em intervalos de 10 minutos e com potencial máximo de 1,2 V. No início do processo observou-se que a energia específica foi de 6,3 Wh/kg. Nos primeiros 10 minutos o valor da EPR foi de 5 k Ω , a carga decresceu para 93% e energia para 5,5 Wh/kg. Em $t = 17$ h a energia específica diminuiu para 0,42 Wh/kg e obteve-se uma EPR igual a 28,6 k Ω , quando a carga diminuiu para 26%.

Figura 71 - Curva de autodescarga de um supercapacitor Elet_{com}/1M Na₂SO₄

Na tabela 29 são apresentados os valores calculados de EPR e de energia específica E (Wh/kg) para os supercapacitores com eletrólito Orgânico e Na₂SO₄. Para realizar comparações, os processos de autodescarga foram ajustados para um tempo total de 17 horas. Neste período de tempo observou-se que a EPR aumentou com o tempo (WANG, 2008) e, em cerca de 1 hora, segundo a figura 75, o supercapacitor com eletrólito 1M Na₂SO₄ atingiu 70% do potencial máximo, enquanto que o supercapacitor com eletrólito orgânico possuía valores ao redor de 90%. Claramente, para o supercapacitor com eletrólito Na₂SO₄, a autodescarga aconteceu de maneira mais rápida e ambos apresentaram um comportamento similar. Ao final do processo o supercapacitor Elet_{Com}/orgânico apresentou um valor de EPR igual a 78 kΩ, 3 vezes maior do que outros dois e o potencial diminuiu para 68% com relação ao potencial inicial. Assim mesmo, a energia específica $E_{(s)}$ deste capacitor foi de 9,5 Wh/kg. Por outro lado, o capacitor da espécie Elet_{com}/1M Na₂SO₄ (considerando a capacitância de 1,6 F determinada pelo método de descarga com corrente constante para este tipo de capacitores) apresentou uma EPR igual 29 kΩ, onde potencial reduziu-se para 26%.

Figura 72 - Curva de autodescarga dos capacitores Elet_{Com}/orgânico, Elet_{Com}/1M Na₂SO₄

Tabela 21 - Dados utilizados para obtenção da EPR calculados para três espécies de capacitores.

Supercapacitor	V _{Max} [V] t = 0 s	E [Wh/kg] t = 0 s	t _{Total} [h]	V/V ₀	EPR [kΩ]	E [Wh/kg]
Elet _{com} /orgânico	2,6	21	17	0,68	78	9,5
Elet _{com} /1M Na ₂ SO ₄	1,2	6	17	0,26	29	0,4

5.4 Caracterização elétrica dos eletrodos de carbono ativado

5.4.1 Avaliação da Capacitância específica (Cs) vs. a densidade de corrente pelo método de carga e descarga a corrente constante para o supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄.

Na figura 76 pode se observar o comportamento da Cs com o aumento da densidade de corrente, no intervalo de 6 a 34 mA/g, do supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄. Na tabela 30 são apresentados os valores de capacitância obtidos pelo método de descarga com corrente constante. Os resultados obtidos se ajustam matematicamente à equação da reta $y = -0,012x + 2,1074$, com coeficiente de correlação $R^2 = 0,9456$, o que mostra que os dados estão em alta correlação.

Figura 73 - Comportamento da capacitância específica com o aumento da densidade de corrente para o supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄ obtido pelo método de descarga com corrente constante

Tabela 22 - Comportamento da capacitância com o aumento da densidade de corrente para o supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄

I [mA/g]	C [F]	Cs [F/g]
6	2,00 ± 0,10	74,50 ± 3,70
11	2,00 ± 0,10	72,40 ± 3,60
17	1,90 ± 0,10	68,60 ± 3,45
23	1,80 ± 0,09	64,80 ± 3,25
28	1,80 ± 0,09	65,50 ± 3,25
34	1,70 ± 0,09	62,00 ± 3,10

5.4.2 Avaliação da Capacitância específica vs. potencial pelo método de carga e descarga a corrente constante para os supercapacitores Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄.

Para avaliar a capacitância se utilizou o método de descarga com corrente constante a partir da leitura da queda instantânea do potencial, desde 0,6 a 1,6 V para o supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄. Foi aplicada corrente de 1mA e foi utilizada a equação (4). As medidas foram realizadas usando o software UT803 Interface Program, e um amperímetro de 10000Ω de resistência para escala de miliampères.

Na figura 77 observa-se o comportamento da capacitância específica com o aumento da densidade de corrente. Para este intervalo, pode se observar que à medida que

aumenta o potencial os valores de capacitância aumentam, se ajustando matematicamente com a equação da reta $y = 14,017x + 35,768$, com coeficiente de correlação $R^2 = 0,597$. Este valor está longe da unidade, portanto os dados obtidos não têm boa correlação linear com dados estimados, isto pode ser devido a impurezas do eletrodo ou no eletrólito. Na tabela 31 são apresentados os valores de capacitância e capacitância específica, para o intervalo mencionado acima, do supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄.

Figura 74 - Comportamento da capacitância específica com o aumento do potencial do supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄ obtido pelo método de descarga com corrente constante.

Tabela 23 - Valores de capacitância obtidos pelo método de descarga com corrente constante do supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄

Volt [V]	C [F]	Cs [F/g]
0,6	1,20 ± 0,06	44,18 ± 2,21
0,8	1,20 ± 0,06	43,05 ± 2,15
1,0	1,40 ± 0,07	49,78 ± 2,50
1,2	1,70 ± 0,08	60,45 ± 3,02
1,4	1,50 ± 0,07	55,40 ± 2,77
1,6	1,50 ± 0,07	54,26 ± 2,71

5.4.3 Avaliação da Capacitância específica pelo método Voltametria cíclica para o supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄.

Figura 75 - Voltamograma comparativo com diferentes velocidades de varredura para um supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄

Na figura 78, é possível observar o conjunto de voltamogramas gerados do supercapacitor estudado para as velocidades 5, 10, 15 e 20 mV/s. A figura 79 se observa o comportamento da Cs com o aumento da velocidade de varredura. Este comportamento está em concordância com o estudo realizado em 2009 por (QU et al., 2009). Para a realização das experiências foi aplicado um potencial fixo de 1,1V e velocidades de varredura de 5 a 30 mV/s. Nota-se, neste intervalo que, os valores obtidos estão correlacionados de acordo com a equação. $y = 55,749x^{(-0,647)}$, com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,956$, o que indica que os dados possuem alta correlação. Na tabela 32 são apresentados os valores de capacitância e capacitância específica obtidos a partir da voltametria cíclica realizados no supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄.

Figura 76 - Comportamento da capacitância específica com o aumento da velocidade de varredura Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄

Tabela 24 - Valores de capacitância e capacitância específica

Velocidade de varredura	C	Cs
[mV/s]	[F]	[F/g]
5	0,52 ± 0,03	19,07 ± 0,95
8	0,46 ± 0,02	16,88 ± 0,84
10	0,29 ± 0,01	10,77 ± 0,54
15	0,27 ± 0,01	10,01 ± 0,50
20	0,22 ± 0,01	8,00 ± 0,40
25	0,19 ± 0,01	6,92 ± 0,35
30	0,17 ± 0,01	6,16 ± 0,31

5.4.4 Avaliação por Espectroscopia Eletroquímica de Impedância do Carbono ativado

Na figura 79 pode se observar o diagrama Nyquist por meio do qual foi possível medir a impedância do supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄. Nota-se que a projeção do gráfico de Nyquist intercepta o eixo $Re(Z)$ em R_s igual a $1,04 \, \Omega$ ($\dots \, \Omega \text{cm}^2$) R_{ct} é determinada com prolongamento do semicírculo até interceptar o eixo $Re(Z)$ em $2,72$ subtraído do valor de R_s ($1,04 \, \Omega$), ou seja $1,69 \, \Omega$ ($2,58 \, \Omega \text{cm}^2$). A resistência dos poros R_p é dada pelo prolongamento da curva na parte vertical até o eixo $Re(Z)$ subtraindo R_s e R_{ct} , ou seja, $0,31 \, \Omega$ ($0,47 \, \Omega \text{cm}^2$). Finalmente, a resistência interna total é a soma de todas, ou seja, $3,03 \, \Omega$ ($4,66 \, \Omega \text{cm}^2$).

Figura 77- Diagrama de Nyquist do supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄

5.4.5 Avaliação da Resistencia equivalente em serie (ESR) vs. densidade de corrente pelo método de descarga com corrente constante para o supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄

Na figura 80 se observa o comportamento da $ESR_{(S)}$ à medida que a densidade de corrente aumenta no intervalo entre 6 e 34 mA/g. Neste intervalo, observou-se que os dados apresentam uma tendência, que se ajusta matematicamente, de acordo com a equação da reta $y = 0,1439x + 9,7547$, com um coeficiente de correlação igual a $R^2 = 0,8404$, o que indica que os dados estimados estão em alta correlação, com uma margem de erro da ordem de 6 %. Na tabela 28 são apresentados os valores de ESR e $ESR_{(S)}$ obtidos a partir do método de descarga a corrente constante, no intervalo de 6 a 43 mA/g, para o supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄.

Figura 78 - Comportamento da $ESR_{(s)}$ com o aumento da densidade de corrente avaliada pelo método de descarga a corrente constante para o supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄

Tabela 25 - Valores de ESR e $ESR_{(s)}$ obtidos pelo método de descarga com corrente constante para o supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄

Densidade de corrente [mA/g]	ESR [Ω]	$ESR_{(s)}$ [Ωcm^2]
6	6,50 ± 0,32	10,00 ± 0,50
11	7,25 ± 0,36	11,15 ± 0,56
17	8,67 ± 0,43	13,33 ± 0,67
23	8,50 ± 0,42	13,088 ± 0,65
28	9,2 ± 0,46	14,15 ± 0,71
34	9,08 ± 0,45	13,97 ± 0,70

5.4.6 Avaliação da Resistencia equivalente em serie (ESR) vs. potencial pelo método de interrupção de corrente para o supercapacitor Carb.Ativ/1M Na₂SO₄

A figura 81 confirma o comportamento da ESR especifica com o aumento do potencial aplicado. No intervalo de potencial de 0,6 a 1,4 V, os dados apresentam uma tendência que se ajusta matematicamente à equação $y = 3,8465x + 13,386$, com coeficiente de correlação $R^2 = 0,8929$, o que indica que os dados estão em alta correlação, com uma

margem de erro de 5,7%. Na tabela 29 são apresentados os valores de ESR e $ESR_{(s)}$, obtidos pelo método de interrupção de corrente, do supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄.

Figura 79 - Comportamento da $ESR_{(s)}$ com o aumento do potencial aplicado ao supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄

Tabela 26 - Valores de ESR e $ESR_{(s)}$ obtidos pelo método de interrupção de corrente do supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄

Potencial	ESR	ESR
[V]	[Ω]	[Ωcm^2]
0,60	10,50 ± 0,52	16,15 ± 0,81
0,80	10,50 ± 0,52	16,15 ± 0,81
1,00	11,00 ± 0,55	16,92 ± 0,84
1,20	11,50 ± 0,57	17,69 ± 0,88
1,40	12,50 ± 0,62	19,23 ± 0,96

5.4.7 Avaliação da ESR pelo método de ciclo galvanostático para supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄

Na figura 82 é apresentado o conjunto de curvas de carga/descarga do supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄ obtidas do ciclo galvanostático. Nota-se como o tempo de duração do processo de carga/descarga diminui à medida que a densidade de corrente aumenta na faixa de 40 a 100 mA/g. Na figura 83, observa-se o comportamento da $ESR_{(s)}$ com o aumento da densidade de corrente. Pode-se notar que, na mencionada faixa de densidade de corrente, a ESR possui uma tendência que se ajusta matematicamente de

acorde com a equação da reta $y = 54,44 - 0,335x$, com coeficiente de correlação igual $R^2 = 0,9019$, o que indica que os dados obtidos estão em ótima correlação, com uma margem erro de 6,7 %. Na tabela 30 são apresentados os valores de ESR e $ESR_{(s)}$ obtidos no processo de carga/descarga pelo ciclo galvanostático.

Figura 80 - Curvas de carga/descarga geradas a partir do ciclo galvanostático do Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄

Figura 81 - Comportamento da $ESR_{(s)}$ com o aumento da densidade de corrente no ciclo galvanostático do Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄

Tabela 27 - Valores de ESR e ESR_(s) obtidos pelo ciclo galvanostático do supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄

Densidade de corrente	ESR	ESR
[mA/g]	[Ω]	[Ωcm²]
40	43,82 ± 2,19	67,42 ± 3,37
50	37,55 ± 1,87	57,78 ± 2,88
60	32,87 ± 1,64	50,57 ± 2,53
70	29,37 ± 1,47	45,18 ± 2,25
80	24,02 ± 1,20	36,96 ± 1,84
90	26,47 ± 1,32	40,72 ± 2,04
100	22,89 ± 1,14	35,23 ± 1,76

5.4.8 Avaliação da resistência equivalente em paralelo (EPR) pelo método de autodescarga para supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄

Na tabela 31 se apresentam os valores de EPR e Energia específica (Wh/kg) do supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄. Pode ser observar que aproximadamente após meia hora do início do processo de autodescarga ambos supercapacitores possuíam 50% da carga inicial, ao redor de 1,4 kΩ de resistência equivalente em paralelo e uma diferença de energia específica de cerca de 0,1 Wh/kg. Assim mesmo pode se observar que na primeira hora do processo de autodescarga, o supercapacitor possuía 40% da carga inicial, a EPR rondando o valor de 2 kΩ e a diferença de energia específica de cerca de 0,03 Wh/kg. Assim também observa-se que após 14 h de processo de autodescarga a EPR aumentou ao longo do tempo alcançando o valor final de 3,5 kΩ. Na figura 84 é apresentada a curva de autodescarga do supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄ e na figura 85 se apresenta o comportamento de EPR para o supercapacitor com relação ao tempo.

Figura 82 - Curva de autodescarga do supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄

Figura 83 - Comportamento da EPR com relação ao tempo para o supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄

Tabela 28 - Valores de EPR e Energia específica (Wh/kg) dos supercapacitores Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄

Supercapacitor	Tempo [h]	Carga [V/V ₀]	EPR [kW]	E _(s) [Wh/kg]
Carb. _{Ativ.} /1M Na ₂ SO ₄	0,55	0,5	1,45	0,95
	1,00	0,4	1,99	0,61
	14,00	0,000870	3,576594802	2,8017E ⁻⁰⁶

6 ANÁLISE E DISCUSSÃO

Considerando que os supercapacitores investigados são compostos por duas células individuais, cada uma composta por dois eletrodos, tomou-se como referência os capacitores comerciais denominados Elet_{Com}/orgânico, para comparação das espécies de supercapacitores estudados. Observando a figura 86 observa-se, com relação ao comportamento da capacitância específica com o aumento da velocidade de varredura, que a espécie que apresentou melhor desempenho foi o supercapacitor rGO_{Com}/1M KOH, e o de menor desempenho foi o supercapacitor com rGO_{HDDR}/1M Na₂SO₄ e o Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄, estes últimos com desempenho similar. A partir disto pode se inferir que o eletrodo rGO HDDR possui menor condutividade de que o rGO comercial, que pode ser devido ao processo de síntese e redução. Além disso, se observa que também há diferença de comportamento entre os eletrodos de carbono ativado em pó (Carb._{Ativ.}) y o comercial (Elet_{Com}). Do eletrodo Carb._{Ativ.}, infere-se que possui condutividade similar ao rGO HDDR e menor ao do eletrodo comercial, o que pode ser devido às condições de processamento e fabricação. Por outro lado, observa-se também que o eletrólito KOH apresentou menor melhor desempenho que o Na₂SO₄ como era de se esperar, estando de acordo com a literatura.

Figura 84 – Comportamento da Capacitância específica com o aumento da velocidade de varredura obtido voltametria cíclica

Por meio do método de descarga com corrente constante, foi possível observar o comportamento da capacitância C_s com o aumento do potencial, como se mostra na figura 87 considerando que os eletrólitos orgânicos possuem janela de potencial maior ao Na_2SO_4 , nota-se, que o supercapacitor com melhor desempenho apresentado foi o $\text{Elet}_{\text{Com}}/\text{orgânico}$, da mesma maneira o supercapacitor $\text{Elet}_{\text{Com}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ apresentou um comportamento similar, com valores de capacitância bem próximos. Por outra parte, a capacitância do supercapacitor $\text{Carb.}_{\text{Ativ.}}/1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ apresentou o mesmo comportamento que as espécies anteriores, porém, com valores aproximadamente 1,5 vezes menores. Portanto, pode se inferir que o eletrodo de carbono ativado em pó ($\text{Carb.}_{\text{Ativ.}}$) possui menor condutividade que o eletrodo comercial (Elet_{Com}), o que pode ser devido às condições de processamento na fabricação, como já foi ressaltado anteriormente na figura 86. Por outro lado, o eletrólito Na_2SO_4 apresentou menores qualidades que o eletrólito orgânico, em concordância com a literatura.

Figura 85 – Comportamento da Capacitância com o aumento da densidade de corrente pelo método de descarga com corrente constante

Considerando que, num supercapacitor, valores de ESR baixas são uma das características consideradas ideais para um bom desempenho do mesmo, pode se observar por meio da figura 89, o comportamento da $\text{ESR}_{(s)}$ com o aumento da densidade de corrente no ciclo Galvanostático. Nota-se que o supercapacitor $\text{rGO}_{\text{HDDR}}/1\text{M KOH}$ apresentou os menores valores de ESR (valores menores a $5 \Omega\text{cm}^2$), e na medida do aumento da densidade de corrente na faixa entre 50 e 200 mA/g, esses valores tiveram um comportamento quase constante. O supercapacitor que apresentou melhor comportamento

foi o Elet_{Com}/1M Na₂SO₄ com valores aproximadamente 2 vezes maiores. O supercapacitor Elet_{Com}/orgânico apresentou um comportamento similar, com valores de ESR_(s) aproximados aos 20 Ωcm², porém, em uma faixa de densidade corrente maior. Os supercapacitores rGO_{Com}/1M Na₂SO₄ e rGO_{HDDR}/1M Na₂SO₄ foram os supercapacitores que apresentaram menor desempenho, com valores de ESR_(s) aproximadamente 9 vezes maiores e supercapacitor Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄ cujo desempenho foi completamente anômalo. Portanto, pode se inferir que existe um indicio de boa condutividade do rGO HDDR em contrapartida ao carbono ativado em pó quanto para o eletrodo comercial. Em soma, fica evidente superioridade de desempenho do eletrólito KOH sobre o Na₂SO₄

Figura 86 – Comportamento de ESR_(s) com o aumento da densidade de corrente obtido pelo ciclo galvanostático

Por meio do método de interrupção de corrente no processo de descarga com corrente constante, foi possível observar o comportamento da ESR_(s) com o aumento da densidade de corrente, como se mostra na figura 90. Nota-se que o supercapacitor com melhor desempenho apresentado foi o Carb._{Ativ.}/1M Na₂SO₄, e o do pior desempenho foi Elet_{Com}/orgânico. Neste caso a ESR_(s) apresentou se manteve quase constante na faixa de corrente aplicada com valores aproximados a 10 Ωcm², duas vezes menor que o Elet_{Com}/orgânico. Este comportamento não é coerente com o apresentado no ciclo galvanostático nem com a literatura, o que pode ser devido às condições de processo de manufatura dos eletrodos de carbono ativado em comparação aos eletrodos comerciais o que gerou dificuldades de controle de corrente da corrente de descarga.

Figura 87 – Comportamento da $ESR_{(s)}$ vs. densidade de corrente pelo método de interrupção de corrente no processo de descarga com corrente constante

Por meio do método de interrupção de corrente no processo de descarga com corrente constante, foi possível observar o comportamento da $ESR_{(s)}$ com o aumento do potencial, como ser observa na figura 91. Nota-se como na faixa de potencial aplicado os supercapacitores Elet_{Com}/1M Na₂SO₄ e Carb.Ativ./1M Na₂SO₄ desempenho similar com valores de ESR bem próximos. Por outro lado, o supercapacitor Elet_{Com}/orgânico apresentou valores de $ESR_{(s)}$ quase 1,6 vezes maiores e uma tendência a aumentar, nessa faixa especifica, com o aumento do potencial.

Figura 88 – Comportamento da $ESR_{(s)}$ com o aumento do Potencial pelo método de interrupção de corrente na descarga com corrente contante

7 CONCLUSÃO

- As micrografias do eletrodo de carbono ativado comercial mostraram uma boa homogeneidade da matéria prima utilizada na preparação dos supercapacitores. Esta homogeneidade foi necessária para uma boa reprodutibilidade nos estudos subsequentes que utilizaram este material de alta porosidade.

- Os padrões de difração de raios X e análise química por energia dispersiva de raios X mostraram a redução do óxido de grafeno com o processo L-HDDR. Estes resultados mostraram que o processo L-HDDR, assim como o processo HDDR padrão, pode ser aplicado à redução do óxido de grafeno para produzir materiais para eletrodos de supercapacitores eletroquímicos. A vantagem de empregar o processo L-HDDR está na utilização de uma temperatura relativamente baixa, reduzindo o custo do processamento. Este é um fator muito importante para a produção de grande quantidade de material para eletrodos de supercapacitores.

- O emprego do processo L-HDDR como um método alternativo para redução do óxido de grafeno teria como vantagem a eficiência do processamento em baixa temperatura para produção em escala industrial.

- Na avaliação da capacitância específica em relação à variação da densidade de corrente, dentro da faixa utilizada, não se observou grande diferença de comportamento. O supercapacitor com eletrodos comerciais de carbono ativado imerso em eletrólito orgânico se comportou de maneira uniforme. Isto pode ser atribuído que à necessária reprodutibilidade de fabricação para fins comerciais. Na avaliação do comportamento da capacitância específica com a variação do potencial pode se notar certa interdependência entre elas.

- Nas curvas de voltametria cíclica foi claramente verificado o efeito da velocidade de varredura, onde os maiores valores de capacitância específica foram obtidos com velocidades menores. A capacitância diminui uma vez que a mobilidade dos íons se torna mais difícil com o aumento da velocidade de varredura. As curvas de voltametria cíclica mostraram que em velocidades menores as resistências internas (ESR e EPR) tornaram-se mais evidentes pela distorção ou arredondamento das bordas das curvas.

- A avaliação da capacitância específica e resistência equivalente em série pelos métodos de voltametria cíclica e ciclo galvanostático são mais eficientes do que o método de descarga com corrente constante manual. O controle rigoroso da corrente é impraticável neste método, impossibilitando a medição em correntes elevadas.

No estudo de autodescarga ficou evidente que o supercapacitor eletroquímico com eletrólito orgânico apresentou maior resistência equivalente em paralelo. Nos supercapacitores com eletrólito aquoso a diminuição do potencial ao longo do tempo é mais rápida devida uma resistência equivalente em paralelo maior. Este comportamento pode ser atribuído à diferença entre os raios iônicos em cada tipo de eletrólito empregado. Um eletrólito composto por íons com raio iônico menor e, portanto, com maior mobilidade, produz a uma resistência em paralelo menor; causando uma autodescarga mais acentuada, como em supercapacitores com eletrólito aquoso. A autodescarga dos supercapacitores preparados com eletrólitos orgânicos é mais lenta devido a menor mobilidade das macromoléculas orgânicas que induziria uma resistividade iônica maior.

Eletrólitos biocompatíveis á base de sulfato de sódio apresentaram características eletroquímicas inferiores ao hidróxido de potássio aquoso e ao eletrólito orgânico. No entanto, deve-se levar em consideração que os eletrólitos orgânicos são altamente tóxicos e o eletrólito à base de hidróxido de potássio muito agressivo e propenso a corrosão.

Os testes de Impedância eletroquímica apresentaram resultados de resistência que não estão de acordo com os resultados de ESR obtidos. Por esta razão este tipo de ensaios sera terá continuidade em estudos futuros.

8 REFERENCIA BIBLIOGRAFICAS

ALAGIC, S.; NORDGREN, V. **Control strategy and lifetime optimization of Electrochemical Double-Layer Capacitors**. [s.l.] Lund University-Sweden, 2014.

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.; FERRY, I. V. **Patente Capacitor.pdf** United States, 1957. Disponível em: <<http://www.scientific.net/MSF.802.427>>

BERGER, C.; SONG, Z.; Li, X.; Wu, X.; Brown, N.; Naud, C.; Mayou, D.; Li, T.; Hass, J.; Marchenkov, Alexei N.; Conrad, E. First, Phillip N.; Heer, Walt A. **Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene**. Science, v. 312, n. 5777, p. 1191–1196, 26 maio 2006.

BOOS, D. . L.; HEIGHTS, G. **Electrolitic capacitors Having Carbon Paste Electrodes**, 1970. Disponível em: <<https://patentimages.storage.googleapis.com/dd/14/f7/6429b072356a4f/US3536963.pdf>>. Acesso em: 23 out. 2018

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., 2015-2016.

CARVALHO, L. L. DE. **Construção e caracterização eletroquímica de eletrodos baseados em grafeno**. [s.l.] UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2014.

CASINI, S. J. C.; FERNANDEZ, R. P. A.; OLIVEIRA, R.; Sakata, S.; Faria, N. R. **Supercapacitor application of powder prepared using the hydrogenation disproportionation desorption and recombination (HDDR) process in graphene oxide**. Materials Science Forum, v. 899, p. 347–352, 2017.

CASINI, S. J. C.; SAKATA, S. K.; FARIA, R. N. DE J. **Redução térmica de óxido de grafeno em baixa Temperatura e pressão de Hidrogênio**. Brasil MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS, 2016.

CASTRO NETO, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. **The electronic properties of graphene**. Reviews of Modern Physics, v. 81, n. 1, p. 109–162, 14 jan. 2009.

CHEN, S. CHEN, S.; ZHU, J.; Wu, X.; Han, Q.; Wang, X. **Graphene Oxide–MnO₂ Nanocomposites for Supercapacitors**, v. 4, n. 5, p. 2822–2830, 25 maio 2010.

CHMIOLA, J.; YUSHIN, G.; GOGOTSI, Y.; Portet, C.; SIMON, P.; TABERNA, P. L. **Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer.** Science, v. 313, n. 5794, p. 1760–1763, 22 set. 2006.

CONTE, M. **Supercapacitors Technical Requirements for New Applications.** Fuel Cells, v. 10, n. 5, p. 806–818, out. 2010.

CONWAY, B. E. **Electrochemical Supercapacitors.** Boston, MA: Springer US, 1999.

DEMARCONNAY, L.; RAYMUNDO-PIÑERO, E.; BÉGUIN, F. **A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6 v by using a neutral aqueous solution.** Electrochemistry Communications, v. 12, n. 10, p. 1275–1278, 2010.

DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. **The chemistry of graphene oxide.** Chem. Soc. Rev., v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010.

DREYER, D. R.; RUOFF, R. S.; BIELAWSKI, C. W. **From conception to realization: An historial account of graphene and some perspectives for its future.** Angewandte Chemie - International Edition, v. 49, n. 49, p. 9336–9344, 2010.

DU, C.; PAN, N. **Supercapacitors using carbon nanotubes films by electrophoretic deposition.** Journal of Power Sources, v. 160, p. 1487–1494, 2006.

EDA, G.; CHHOWALLA, M. **Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics.** Advanced Materials, v. 22, n. 22, p. 2392–2415, 2 jun. 2010.

EIZENBERG, M.; BLAKELY, J. M. **CARBON MONOLAYER PHASE CONDENSATION ON Ni(111).** Materials Science, v. 82, n. 1, p. 228–236, 1979.

ENDO, M.; TAKEDA, T.; KIM, Y. J.; KOSHIBA, K.; ISHII, K. **Multiple Classifier Systems.** Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001. v. 1857

FALK, M.; VILLARRUBIA, C. W. N.; BABANOVA, S.; ATANASSOV, P.; SHLEEV, S.; **Biological Fuel Cells for Biomedical Applications.** Chem. Phys. Chem. v. 14, p. 2045, 2013.

FANG, Y.; LUO, B.; JIA, Y.; Li, X.; WANG, B.; SONG, Q.; KANG, F.; ZHI, L. **Renewing Functionalized Graphene as Electrodes for High-Performance Supercapacitors.** Advanced Materials, v. 24, n. 47, p. 6348–6355, 11 dez. 2012.

FARIA, R. N.; DAVIES, B. E.; BROWN, D. N.; HARRIS, I. R. **Microstructural and magnetic studies of cast and annealed Nd and PrFeCoBZr alloys and HDDR materials.** Journal of Alloys and Compounds, v. 296, n. 1–2, p. 223–228, 2000.

FRACKOWIAK, E. **Carbon materials for supercapacitor application.** Physical Chemistry Chemical Physics, v. 9, n. 15, p. 1774, 2007.

GALEGO, E.; SERNA, M. M.; FARIA, R. N. DE J. **Evaluation of Mean Crystallite Size on Magnetic Powder by Scanning Electron Microscopy and Synchrotron Diffractometry**. *Materials Sciences and Applications*, v. 05, n. 08, p. 504–511, 2014.

GAO, W.; ALEMANY, L. B.; Ci, L.; AJAYAN, P. M. **New insights into the structure and reduction of graphite oxide**. *Nature Chemistry*, v. 1, n. 5, p. 403–408, 5 ago. 2009.

GEIM, A. K. **Graphene: Status and Prospects**. *Science*, v. 324, n. 5934, p. 1530–1534, 19 jun. 2009.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. **The rise of graphene**. *Nature Materials*, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.

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

GUO, S.; DONG, S. **Graphene nanosheet: synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications**. *Chemical Society Reviews*, v. 40, n. 5, p. 2644, 2011.

HANNAN, M. A.; MUTASHAR, S.; SAMAD, S. A.; HUSSAIN, A. **Energy harvesting for the implantable biomedical devices : issues and challenges**. *BioMedical Engineering OnLine*. v. 13, p. 79, 2014.

HUANG, X.; QI, X.; BOEY, F.; ZHUANG, H. **Graphene-based composites**. *Chem. Soc. Rev.*, v. 41, n. 2, p. 666–686, 2012.

HUH, S. H. **Thermal Reduction of Graphene Oxide**. *Physics and Applications of Graphene - Experiments*. [s.l.] **InTech**, 2011.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. **Preparation of Graphitic Oxide**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, mar. 1958.

ICAZA, J. C.; GUDURU, R. K. **Effect of ion charges on the electric double layer capacitance of activated carbon in aqueous electrolyte systems**. *Journal of Power Sources*, v. 336, p. 360–366, 30 dez. 2016.

KARAMI, M. A.; INMAN, D. J.; **Powering pacemakers from heartbeat vibrations using linear and nonlinear energy harvesters** **Powering pacemakers from heartbeat vibrations using linear and nonlinear energy harvesters**. *Applied Physics Letters*, p. 100, v. 042901, 2012.

KATSNELSON, M. I.; NOVOSELOV, K. S. **Graphene: New bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics**. *Solid State Communications*, v. 143, n. 1–2, p. 3–13, 2007.

KIM, K. S. ZHAO, Y.; JUANG, H.; LEE, S. Y.; KIM, J. M.; KIM, K. S.; AHN, Jong-Hyun; KIM, P.; CHOI, Jae-Young.; HONG, B. H.. **Large-scale pattern growth of**

graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, v. 457, n. 7230, p. 706–710, 5 fev. 2009.

KURZWEIL, P.; CHWISTEK, M.; GALLAY, R. **Electrochemical and Spectroscopic Studies on Rated Capacitance and Aging Mechanisms of Supercapacitors**, 2nd European Symposium on Supercapacitors & Applications (ESSCAP), Lausanne, 2 – 3 November 2006

KRISHNAMOORTHY, K.; VEERAPANDIAN, M.; YUN, K.; KIM, S.-J. **The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation.** *Carbon*, v. 3, n. 7, p. 38–49, 5 abr. 2012.

LAND, T. A.; MICHELY, T.; BEHM, R. J.; HEMMINGER, J. C.; **STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt (111) by Surface Science** , Volume 264 , Issue 3 , 15 March 1992 , Pages 261-270. *Surface Science*, v. 264, n. 3, p. 1992, 1992.

LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J. W.; HONE, J. **Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene.** *Science*, v. 321, n. 2005, p. 385, 2008.

LEI, C.; MARKOULIDISA, F.; ASHITAKAB, Z.; LEKAKOUA, C. **Reduction of porous carbon/Al contact resistance for an electric double-layer capacitor (EDLC),** *Electrochimica. Acta* v. 92, p. 193-187. 2013

LU, M. **Supercapacitors: materials, systems, and applications.** [s.l.] Wiley-VCH, 2013.

MILLER, J. R.; OUTLAW, R. A.; HOLLOWAY, B. C. **Graphene Double-Layer Capacitor with ac Line-Filtering Performance.** *Science* v. 329, p. 1637-1639, 2010.

MEI, B.-A. MUNTESHARI, O.; LAU, J.; DUNN, B.; PILON, L. **Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices.** *J. Phys. Chem. C*. 122 194-206, 2018.

MARCILLA, A. G. **Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mediante cloruro de cinc.** [s.l.] UINIVERSIDAD DE ALICANTE, 1982.

NAKAYAMA R, TAKESHITA T. **Magnetic properties and microstructures of the Nd-Fe-B system during the hydrogenation-decomposition-desorption-recombination process.** *J. Appl. Phys.* 1993;74:2719-2724.

NAKAYAMA R, TAKESHITA T, ITAKURA M, KUWANO N, OKI K. **Microstructures and crystallographic orientation of crystalline grains in anisotropic Nd-Fe-Co-B-(Ga or Zr) magnet powders produced by the hydrogenation-decomposition-desorption-recombination process.** *J. Appl. Phys.* 1994;76:412-417.

MILLER, J. R.; SIMON, P. **MATERIALS SCIENCE: Electrochemical Capacitors for Energy Management**. Science, v. 321, n. 5889, p. 651–652, 1 ago. 2008.

MOSA, I. M.; PATTAMMATTEL, A.; KADIMISETTY, K.; PANDE, P.; EL-KADY, M. F.; BISHOP, G. W.; NOVAK, M.; KANER, R. B.; BASU, A. K.; KUMAR, C. V.; RUSLING, J. F. **Ultrathin Graphene-Protein Supercapacitors for Miniaturized Bioelectronics**. Advanced Energy Materials, v. 7, p. 1700358, 2017.

NOVOSELOV, K. S.; JIANG, Z.; ZHANG, Y.; MOROZOV, S. V.; STORMER, H. L.; ZEITLER, U.; MAAN, J. C.; BOEBINGER, G. S.; KIM, P.; GEIM, A. K. **Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene**. Science, v. 315, n. 5817, p. 1379–1379, 9 mar. 2007.

OKA, M. M. História da Eletricidade, 2014.

PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. **Carbon properties and their role in supercapacitors**. Journal of Power Sources, v. 157, n. 1, p. 11–27, jun. 2006.

PEI, S.; CHENG, H.-M. **The reduction of graphene oxide**. Carbon, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, ago. 2012.

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

QU, Q.; ZHANG, P.; WANG, B.; CHEN, Y.; TIAN, S. Wu, Y.; HOLZE, R. **Electrochemical Performance of MnO₂ Nanorods in Neutral Aqueous Electrolytes as a Cathode for Asymmetric Supercapacitors**. The Journal of Physical Chemistry C, v. 113, n. 31, p. 14020–14027, 6 ago. 2009.

RAFIK, F.; GUALOUS, H.; GALLAY, R.; CRAUSAZ, A.; BERTHON, A. **Frequency, thermal and voltage supercapacitor characterization and modeling**. Journal of Power Sources, v. 165, n. 2, p. 928–934, mar. 2007.

RAO, C. N. R.; SOOD, A. K.; SUBRAHMANYAM, K. S.; GOVINDARAJ, A. **Graphene: The new two-dimensional nanomaterial**. Angewandte Chemie - International Edition, v. 48, n. 42, p. 7752–7777, 2009.

RAZA, W.; ALI, F.; RAZA, N.; LUO, Y.; KIM, K.; YANG, J.; KUMAR, S.; MEHMOOD, A.; KWON, E. E. **Recent advancements in supercapacitor technology**. Nano Energy, v. 52, n. August, p. 441–473, out. 2018.

ROLDÁN, S. M. L. **Supercondensadores basados en electrolitos redox activos**. [s.l.] UNIVERSIDAD DE OVIEDO - España, 2013.

RUIZ, V.; SANTAMARÍA, R.; GRANDA, M.; BLANCO, C. **Long-term cycling of carbon-based supercapacitors in aqueous media**. Electrochimica Acta, v. 54, n. 19, p. 4481–4486, jul. 2009.

SAHA M, DAS SOMA, DEBBARMA M. **A Study of Effect of Electrolytes on the Capacitive Properties of Mustard Soot Containing Multiwalled Carbon Nanotubes**, Research Journal of Chemical Sciences Vol. 1(3) June (2011); 109-113

SAKAMOTO, J. et al. **Two-Dimensional Polymers: Just a Dream of Synthetic Chemists?** Angewandte Chemie International Edition, v. 48, n. 6, p. 1030–1069, 26 jan. 2009.

SATTARAHMADY, N.; DEHDARI VAIS, R.; HELI, H. **Fibroin nanofibrils as an electrode material for electrical double-layer biosupercapacitor applications**. Journal of Applied Electrochemistry, v. 45, n. 6, p. 577–583, 17 jun. 2015.

SCHETTINO, J. M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMREICH, F. G.; SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N. **Preparation and characterization of activated carbon from rice bran**. Quim. Nova, v. 30, n. 7, p. 1985–1991, jul. 2007.

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

SHARMA, P.; BHATTI, T. S. **A review on electrochemical double-layer capacitors**. Energy Conversion and Management, v. 51, n. 12, p. 2901–2912, dez. 2010.

SHI, H. **Activated Carbons and Double Layer**. Electrochimica Acta., v. 41, n. 95, p. 1633–1639, 1996.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y. **Materials for electrochemical capacitors**. Nature Materials, v. 7, n. 11, p. 845–854, 1 nov. 2008.

STOLLER, M. D.; RUOFF, R. S. **Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors**. Energy and Environmental Science, v. 3, n. 9, p. 1294–1301, 2010.

STOLLER, M. D.; PARK, S.; ZHU, Y.; AN, RUOFF, J.; R. S. **Graphene-Based Ultracapacitors**. Nano letters. Vol. 8, No. 10 3498-3502, 2008.

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

TAKESHITA T, NAKAYAMA R. **Magnetic properties and microstructure of the NdFeB magnet powder produced by hydrogen treatment**. 10th Intern. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Appl. Kyoto, Japan, 16-19 May, p. 551-557, 1989.

VISENTINI, S. V. R.; ZARPELON, C. L. M.; FARIA, J. R. N. **Self-Discharge and Microstructure of Supercapacitors Tested at Room Temperature and at 333 K**. Materials Science Forum, v. 802, p. 427–432, dez. 2014.

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

WANG, Y. **Modelling of Ultracapacitor Short-Term and Long-Term Dynamic Behaviour**. Master degree thesis[s.l.] University of Akron, 2008.

YANG, D.; VELAMAKANNI, A.; BOZOKLU, G.; PARK, S.; STOLLER, M.; PINER, R. D.; STANKOVICH, S.; JUNG, I.; FIELD, D. A.; VENTRICE, C. A.; RUOFF, R. S. **Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy**. Carbon, v. 47, n. 1, p. 145–152, jan. 2009.

YU, A.; CHABOT, V.; ZHANG, J. **Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery Fundamentals and Applications**. [s.l.] Press, CRC, 2013.

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**. Advanced Energy Materials. v. 5, p. 1-19, 2014.

ZHANG, L. L. **Graphene-based materials as supercapacitor electrodes**. [s.l.] NATIONAL UNIVERSITY OF SINGAPORE, 2010.

ZHI, M.; XIANG, C.; LI, J.; LI, M. WU, N. **Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review**. Nanoscale, v. 5, n. 1, p. 72–88, 2013.

ZHIRNOV, VV.; CAVIN, III RK. **Microsystems for Bioelectronics: Scaling and Performance Limits**; e-book, Imprint: William Andrew, (2015); 71.

ZHONG, C.; DENG, Y.; HU, W.; QIAO, J.; ZHANG, L.; ZHANG, J. **A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors**. Chemical Society Reviews, v. 44, n. 21, p. 7484–7539, 2015.

ZHOU, Y.; BAO, Q.; TANG, L. A. L.; ZHONG, Y.; LOH, K. P. **Hydrothermal Dehydration for the “Green” Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties**. Chemistry of Materials, v. 21, n. 13, p. 2950–2956, 14 jul. 2009.