



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

**Síntese de nanoestruturas à base de grafeno para aplicação em
supercapacitores**

DANIEL VIEIRA DA SILVA

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

**Orientadora:
Profa. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar**

**São Paulo
2022**

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

**Síntese de nanoestruturas à base de grafeno para aplicação em
supercapacitores**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

DANIEL VIEIRA DA SILVA

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

**Orientadora:
Profa. Dra. Dolores Ribeiro Ricci
Lazar**

**São Paulo
2022**

Fonte de Financiamento: Capes

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

Como citar:

SILVA, D. V. d. ***Síntese de nanoestruturas à base de grafeno para aplicação em supercapacitores***. 2022. 105 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

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

Silva, Daniel Vieira da
Síntese de nanoestruturas à base de grafeno para aplicação
em supercapacitores / Daniel Vieira da Silva; orientadora
Dolores Ribeiro Ricci Lazar. -- São Paulo, 2022.
105 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2022.

1. grafeno. 2. nanoestruturas. 3. esfoliação química. 4.
plasma a frio. 5. supercapacitores. I. Lazar, Dolores Ribeiro
Ricci, orient. II. Título.

Agradecimentos

À Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar pela oportunidade, dedicação, infraestrutura, orientação e por todo suporte dado ao trabalho, desde o conhecimento e direcionamento das análises e andamento do trabalho até os conselhos para lidar com todas as dificuldades diretas e indiretas encontradas durante esse período.

Ao Dr. Rubens Nunes de Faria Junior pela coorientação, oportunidade, suporte intelectual, infraestrutura e acompanhamento durante todo o trabalho colaborando com as suas análises e direcionamento.

Ao Dr. Almir de Oliveira Neto e Dr. Rodrigo Fernando Brambilla de Souza por toda infraestrutura, suporte intelectual, e análises realizadas.

Ao Dr. Valter Ussui (*in memoriam*) pela atuação na fase inicial da pesquisa.

A Dra. Larissa Otubo pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

A Dra. Marina Fuser Pilis, MSc. Rodrigo Teixeira Bento e Bel. Olandir Vieira Correa pelas análises termogravimétricas.

A Dra. Marilene Serna e Dr. Eguiberto Galego pelas análises de Fluorescência de raios X.

Ao Dr. Rafael Henrique Lazzari Garcia pelas análises de difração de raios X.

Ao MSc. Paulo Victor Rodrigues Gomes pelas análises de difração de raios X e espectroscopia Raman.

À Bel. Sandra Maria Cunha e Dr. Edson Pereira Soares pelas análises de adsorção gasosa (BET).

A todos os amigos e colegas que contribuíram direta ou indiretamente nesse trabalho.

Aos meus pais Antonio Carlos da Silva e Rosinete Vieira de Souza pelo apoio incondicional dado ao longo de toda minha vida, por acreditarem em mim e apesar de todas as dificuldades serem o meu firme alicerce.

Ao meu irmão Lucas Vieira da Silva pelo apoio incondicional, suporte emocional, companheirismo e principalmente por estar sempre à disposição.

Ao amor da minha vida Beatriz Dias Gonçalves pelo suporte incondicional, por me acompanhar, me dar segurança e principalmente por me tornar uma pessoa melhor a cada dia.

À minha madrastra Andressa de Lima Silva por me acolher em sua casa e me dar suporte nesse período.

À minha psicoterapeuta Jéssica Gomes Fonseca cuja excelência profissional me ajudou a ressignificar meus conflitos internos e amadurecer emocionalmente para lidar com minhas questões.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro para realização desta pesquisa.

*O Universo não parece nem benigno
nem hostil, mas meramente indiferente às
preocupações de criaturas tão
insignificantes como nós.*

Carl Sagan.

RESUMO

SILVA, Daniel V. ***Síntese de nanoestruturas à base de grafeno para aplicação em supercapacitores.*** 2022. 105 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Supercapacitores são dispositivos de armazenamento de energia que tem tido muita atenção nas últimas décadas e são considerados promissores para trabalhar em conjunto ou para substituir as baterias, tendo as vantagens de: ter longos ciclos de vida, altas densidades de potência e taxas de carga e descarga rápidas. Com a aplicação das nanoestruturas à base de grafeno como eletrodo, estes dispositivos tornaram-se ainda mais promissores. Considerando-se a variedade de métodos para síntese dessas nanoestruturas, a presente dissertação teve como objetivos a avaliação de duas rotas de síntese de nanoestruturas à base de grafeno na eficiência dos eletrodos de supercapacitores: (a) esfoliação química do grafite (seguida de redução química do óxido de grafeno gerado com ácido ascórbico e etapas adicionais de redução térmica a vácuo e por micro-ondas) e (b) ação de um arco voltaico em reagente orgânico por meio de um gerador de plasma frio. Avaliou-se também o efeito da presença de ureia como agente dopante de nitrogênio. Para caracterizar estes materiais foram utilizadas as técnicas de: análise termogravimétrica, fluorescência de raios X, difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. Os materiais sintetizados foram utilizados como material ativo para eletrodos de supercapacitores que foram caracterizados eletricamente por voltametria cíclica. Os valores de capacitância obtidos foram comparados com valores de capacitância de um supercapacitor comercial à base de carvão ativado e de um supercapacitor à base de óxido de grafeno reduzido obtido comercialmente. Os resultados obtidos indicaram que a metodologia de esfoliação química do grafite foi efetiva para obtenção de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido de poucas camadas e que a realização de etapas de redução térmica promove a eliminação de grupos funcionais. A síntese por plasma a frio permitiu a síntese de grafeno em uma única etapa. Os supercapacitores à base dos nanomateriais de grafeno demonstraram grande estabilidade, quando comparados com supercapacitores de carbono ativado de origem comercial, sendo que a dopagem com ureia se mostrou eficiente para aumentar a capacitância desses dispositivos. O material produzido por plasma frio apresentou maior valor de capacitância em corrente constante nas medidas realizadas em ensaios de meia célula quando comparado com o grafeno comercial.

Palavras-chave: grafeno, nanoestruturas, esfoliação química, redução térmica, plasma a frio, supercapacitores

ABSTRACT

SILVA, Daniel V. ***Synthesis of graphene based nanostructures for supercapacitors applications.*** 2022. 105 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Supercapacitors are energy storage devices that have received a lot of attention in recent decades and are considered promising to operate together or to replace batteries. The main advantages of supercapacitors compared to batteries are: long life cycles, high power densities and fast charging and discharging rates. These devices have become even more promising with use of graphene-based nanostructures as an electrode. Considering the variety of methods for synthesizing these nanostructures, the present dissertation aimed to evaluate two synthesis routes of graphene-based nanostructures in the efficiency of supercapacitor electrodes: (a) chemical exfoliation of graphite (followed by chemical reduction of the generated graphene oxide with ascorbic acid and additional steps of vacuum and microwave thermal reduction) and (b) action of an electric arc in an organic reagent by means of a non-thermal plasma generator. The effect of the presence of urea as a nitrogen dopant was also evaluated. To characterize these materials, the following techniques were used: thermogravimetric analysis, X-ray fluorescence, X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The synthesized materials were used as active material for supercapacitor electrodes that were electrically characterized by cyclic voltammetry. The capacitance values obtained were compared with capacitance values of a commercial supercapacitor based on activated carbon and a supercapacitor based on reduced graphene oxide obtained commercially. The results obtained indicated that the methodology of chemical exfoliation of graphite was effective to obtain graphene oxide and reduced graphene oxide of few layers and that the performance of thermal reduction steps promotes the elimination of functional groups. Non thermal plasma synthesis allowed the synthesis of graphene in a single step. Supercapacitors based on graphene nanomaterials showed great stability when compared to commercially available activated carbon supercapacitors and doping with urea proved to be efficient to increase the capacitance of these devices. The material produced by non-thermal plasma showed a high value of capacitance at constant current in measurements performed in a half-cell assays, when compared to commercial graphene.

Keywords: graphene, nanostructures, chemical exfoliation, thermal reduction, non-thermal plasma, supercapacitors

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do grafeno e orbitais.....	22
Figura 2 – Representação estrutural do GO retratando a mudança no comportamento dos portadores de carga do tipo p e n com a mudança da temperatura.....	28
Figura 3 – Imagens do óxido de grafeno antes (a) e depois (b) do tratamento de micro-ondas por 1 minuto.	30
Figura 4 – Performance de um supercapacitor preparado com rGO tratado em micro-ondas em eletrólito KOH 5 M medida por voltametria cíclica (a) e ciclo galvanostático (b).....	30
Figura 5 – Esquema de um capacitor	35
Figura 6 – Evolução do modelo clássico de dupla camada elétrica em uma superfície carregada positivamente. A) Modelo de Helmholtz-Perrin; B) Modelo de Gouy-Chapman; C) Modelo de Stern com modificações de Grahame.	38
Figura 7 – Esquema detalhado do modelo proposto por BDM da dupla camada elétrica onde o potencial (ϕ) varia da superfície metálica até o eletrólito.....	40
Figura 8 – Diferentes processos fundamentais resultando no surgimento de um comportamento pseudocapacitivo: a) deposição subpotencial, b) pseudocapacitância redox e c) pseudocapacitância de intercalação.....	41
Figura 9 – (A) Esquema de um supercapacitor assimétrico (B) As diferentes contribuições de tensão e carga para cada tipo de eletrodo onde Q_{NF} , E_{NF} e ΔV_{NF} são respectivamente carga, energia e tensão para o eletrodo não faradaico e Q_F , E_F e ΔV_F são a carga, energia e tensão para o eletrodo faradaico.	43
Figura 10 – (A) configuração de uma célula de dois (B) e três eletrodos.....	44
Figura 11 – Voltamograma cíclico de um supercapacitor ideal (a), da combinação entre um supercapacitor ideal e um resistor em série (b), de um supercapacitor ideal em paralelo com um resistor (c) e de um resistor em série com um resistor em paralelo com um capacitor	45
Figura 12 – Fluxograma esquemático da metodologia empregada para a síntese de nanoestruturas à base de grafeno	49
Figura 13 – Aparato experimental utilizado para a oxidação do grafite.....	51
Figura 14 – Curvas de TGA e DTG da amostra rGO-AA	59
Figura 15 – Curvas de TGA e DTG da amostra rGO-M	61

Figura 16 – Curvas de TGA e DTG da amostra rGO-UP-RT	62
Figura 17 – Curvas de TGA e DTG da amostra rGO-MU	63
Figura 18 – Curvas de TGA e DTG da amostra rGO-UP	64
Figura 19 – Curvas de TGA obtidos das amostras sintetizadas.....	65
Figura 20 –Curvas de DTG para as amostras sintetizadas.....	66
Figura 21 – Padrões de difração de raios X das amostras sintetizadas.....	68
Figura 22 – Espectro Raman da amostra de rGO-M.....	69
Figura 23 – Espectro Raman da amostra de rGO-MU	70
Figura 24 – Espectro Raman da amostra de rGO-UP.....	70
Figura 25 – Espectro Raman da amostra de rGO-UP-M	71
Figura 26 – Espectro Raman da amostra de rGO-UP-MU	71
Figura 27 – Espectro Raman da amostra de rGO-UP-RT.....	72
Figura 28 – Espectro Raman da amostra G-P	72
Figura 29 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das amostras rGO-AA (a e b) e rGO-M (c e d)	73
Figura 30 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da amostra G-P.....	74
Figura 31 – Capacitância específica em função da velocidade de varredura dos supercapacitores, cujos eletrodos foram preparados com as amostras sintetizadas de nanoestruturas de grafeno, e de uma célula do supercapacitor comercial à base de carvão ativado.	76
Figura 32 – Amostras de rGO -AA (a) e rGO -UP-M (b) imersas em KOH 1M	77
Figura 33 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o supercapacitor simétrico fabricado com a amostra de rGO-UP variando a taxa de varredura.	78
Figura 34 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o supercapacitor simétrico fabricado com a amostra de rGO-M variando a taxa de varredura.	79
Figura 35 – Voltamograma cíclicos obtidos para o supercapacitor simétrico fabricado com a amostra de rGO-UM variando a taxa de varredura.....	79
Fonte: Autor da dissertação	
Figura 36 – Voltamograma cíclicos obtidos para o supercapacitor simétrico fabricado com a amostra de rGO-UP-M variando a taxa de varredura.....	79
Figura 37 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o supercapacitor simétrico fabricado com a amostra de rGO-UP-UM variando a taxa de varredura.	80

Figura 38 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o supercapacitor simétrico fabricado com a amostra de rGO-UP-RT variando a taxa de varredura.	81
Figura 39 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o supercapacitor comercial variando a taxa de varredura.	81
Figura 40 – Curvas obtidas por meio da técnica de voltametria cíclica com velocidade de varredura de $18\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dos eletrodos preparados com as nanoestruturas de grafeno sintetizadas e de um supercapacitor comercial.....	82
Figura 41 – Voltamogramas em função da velocidade de varredura dos supercapacitores comercial e de rGO-UP-MU	83
Figura 42 – Voltamograma cíclico obtido dos ensaios em meia célula com Vulcan	84
Figura 43 – Voltamograma cíclico obtido dos ensaios em meia célula com eletrodo fabricado com rGO-Co	85
Figura 44 – – Voltamograma cíclico obtido dos ensaios em meia célula com eletrodo fabricado com rGO-UP-M.....	85
Figura 45 – Voltamograma cíclico obtido dos ensaios em meia célula com eletrodo fabricado com rGO-UP-UM.	86
Figura 46 – – Voltamograma cíclico obtido dos ensaios em meia célula com eletrodo fabricado G-P	87
Figura 47 – Voltamogramas cíclicos obtidos dos ensaios em meia célula com taxa de varredura a $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	88
Figura 48 – Curvas de carga e descarga obtidas por ciclos galvanostáticos nos ensaios em meia célula fabricado com o carbono Vulcan	89
Figura 49 – Curvas de carga e descarga obtidas por ciclos galvanostáticos nos ensaios em meia célula fabricado com o rGO-Co.....	90
Figura 50 – Curvas de carga e descarga obtidas por ciclos galvanostáticos nos ensaios em meia célula fabricado com o rGO-UP-M	90
Figura 51 – Curvas de carga e descarga obtidas por ciclos galvanostáticos nos ensaios em meia célula fabricado com o rGO-UP-MU.....	91
Figura 52 – Curvas de carga e descarga obtidas por ciclos galvanostáticos nos ensaios em meia célula fabricado com o G-P.....	91
Figura 53 – Curvas de carga e descarga obtidas por ciclos galvanostáticos para a densidade de corrente $1\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ para todos os materiais utilizados nos ensaios em meia célula.....	92

Figura 54 – Resultados de capacitância específica obtidos dos ensaios de voltametria cíclica em função da taxa de varredura realizados em meia célula....93

Figura 55 – Resultados de capacitância específica, obtidos pelo método de ciclo galvanostático, dos ensaios em meia célula em função da taxa de varredura.94

Lista de abreviaturas

BDM	– Böckris, Devanathan e Müller
CE	– Conter Electrode
CNEN	– Comissão Nacional de Energia Nuclear
CTAB	– Brometo de Cetil trimetil amônio
CV	– Cyclic Voltammetry
CVD	– Chemical vapor deposition
DHA	– Ácido desidroascórbico
DMF	– Dimetilformamida
DRX	– Difração de raios X
DTG	– Derivative Thermogravimetric
EDLC	– Electric double layer capacitor
EDLC-Co	– Supercapacitor à base de carvão ativado produzido pela empresa Kamcap de 1.0F e 5,5v
EPR	– Equivalent Parallel Resistance
ESR	– Equivalent Series Resistance
FG	– Flash Graphene
FHJ	– Flash Joule Heating
G-P	– Grafeno preparado pelo método de plasma a frio
GO	– Graphene oxide
GSG	– Gas phase-synthesized graphene
GtO	– Intermittent microwave-exfoliated non-expansive graphite oxide
ICChemE	– The Institution of Chemical Engineers
IHP	– Inner Helmholtz Plane
INPI	– Instituto Nacional de Propriedade Industrial
IPEN	– Instituto de Pesquisas Energéticas e nucleares
LCD	– Liquid Crystal Display
MET	– Microscopia eletrônica de transmissão
MW	– Microwave
NMP	– N-metil-2-pirrolidona
OHP	– Outer Helmholtz Plane
PTFE	– Politetrafluoretileno
RE	– Reference electrode
rGO	– Reduced graphene oxide
rGO - M	– Óxido de grafeno reduzido com ácido ascórbico e tratamento térmico em micro-ondas
rGO-AA	– Óxido de grafeno reduzido com ácido ascórbico
rGO-Co	– Óxido de grafeno reduzido produzido pela Sigma-Aldrich Corporation Lot#MKCG392 código 777684-250mg
rGO-MU	– Óxido de grafeno reduzido com ácido ascórbico e tratamento térmico em micro-ondas na presença de ureia

- rGO-UP – Óxido de grafeno reduzido com ácido ascórbico, sonicação em ultrassom de ponta
- rGO-UP-M – Óxido de grafeno reduzido com ácido ascórbico, sonicação em ultrassom de ponta e tratamento térmico em micro-ondas
- rGO-UP-MU – Óxido de grafeno reduzido com ácido ascórbico, sonicação em ultrassom de ponta e tratamento térmico em micro-ondas na presença de ureia
- rGO-UP-RT – Óxido de grafeno reduzido com ácido ascórbico, sonicação em ultrassom de ponta e tratamento térmico em forno a vácuo (300°C/30 min)
- SP – São Paulo
- TGA – Thermogravimetric Analyses
- TIAGO – A torche à injection Axiale sur Guided'Ondes
- TPD – Temperature Programmed Deserption
- WE – Working Electrode

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	Propriedades das nanoestruturas de grafeno	21
3.2	Métodos de síntese de grafeno	22
3.2.1	Método de Hummers	23
3.2.2	Redução química do óxido de grafeno	24
3.2.3	Redução térmica do óxido de grafeno	26
3.2.4	Redução por micro-ondas do óxido de grafeno	28
3.2.5	Método de descarga de arco elétrico (Plasma a frio)	32
3.3	Capacitores	35
3.4	Supercapacitores	37
3.4.1	Dupla camada elétrica	37
3.4.2	Pseudocapacitância	40
3.4.3	Caracterização de supercapacitores	43
3.4.4	Eletrodos	46
4	MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1	Materiais	48
4.2	Síntese das nanoestruturas à base de grafeno	49
4.2.1	Esfoliação química do grafite e redução do óxido de grafeno	51
4.2.2	Síntese de grafeno por plasma a frio	52
4.3	Preparação dos supercapacitores em concepção de célula simétrica	52
4.4	Preparação dos eletrodos para ensaios em meia célula	53
4.5	Técnicas de caracterização	53
4.5.1	Análise termogravimétrica	53
4.5.2	Fluorescência de raios X	54
4.5.3	Difração de raios X	54
4.5.4	Microscopia eletrônica de transmissão	55
4.5.5	Espectroscopia Raman	55
4.5.6	Adsorção gasosa	56
4.5.7	Voltametria cíclica	56
4.5.8	Ciclo Galvanostático	58

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
6	CONCLUSÕES.....	97
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98
8	PUBLICAÇÃO EM ANAIS DE EVENTO	104

1 INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda por energia, a emissão de gases do efeito estufa aumentou substancialmente nos últimos anos. Para lidar com esse problema, muitos estudos estão sendo desenvolvidos a fim de tornar viável o uso de fontes renováveis de energia para, aos poucos, substituir as fontes de energia de origem fóssil (AHMAD; ZHANG, 2020).

Neste contexto, um aspecto importante é o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia elétrica que sejam cada vez mais eficientes. Os supercapacitores têm tido muita atenção nas últimas décadas como dispositivos promissores para trabalhar em conjunto ou até substituindo as baterias, com as vantagens de apresentar taxas de carga e descarga rápidas, vida útil na ordem de 100.000 ciclos e densidade de potência de até 10 kW.kg⁻¹ (LAKRA et al., 2021). Com a utilização de nanomateriais para a fabricação dos eletrodos, como os à base de grafeno, os supercapacitores tiveram um crescimento exponencial de desempenho o que trouxe muita expectativa para esses dispositivos (BOKHARI et al., 2020).

Com a publicação do artigo dos pesquisadores (NOVOSELOV et al., 2004) o interesse pelo estudo da síntese do grafeno, de suas propriedades e aplicações foi alavancado (YAN et al., 2020). As sínteses de grafeno podem ser divididas em dois tipos de estratégias possíveis: *Top-down* (de cima para baixo) e *Bottom-up* (de baixo para cima). Cada método de síntese deve ser definido de acordo com as propriedades e aplicações esperadas para o material, uma vez essas características variam com as condições de síntese (ZHU et al., 2021). Técnicas *Top-down* (de cima para baixo) consistem em obter o grafeno a partir de um material grafitico utilizando meios mecânicos, químicos, térmicos ou eletroquímicos. Técnicas *Bottom-up* (de baixo para cima) consistem em obter o grafeno montando-o a partir de moléculas de carbono menores, algumas técnicas possíveis incluem a deposição de vapor químico (CVD- *Chemical vapor deposition*) e crescimento epitaxial e pirólise. Cada uma dessas estratégias apresenta vantagens e desvantagens. De uma maneira geral, as rotas *top-down* não permitem um controle de processo tão eficiente, mas apresentam facilidade

de processamento e menor custo. Por outro lado, processos baseados em rotas *bottom-up* são, em sua maioria, de alta complexidade e alto custo, mas possibilitam maior controle do processo. O desafio atual é conciliar qualidade do grafeno produzido em um processo escalável (LIM et al., 2018; YAN et al., 2020).

Dentre os métodos *top-down*, o método de esfoliação química de grafite é o que tem sido amplamente adotado para síntese de nanoestruturas de grafeno, seja em escala de laboratório, como em escala industrial. Em 2010, os pesquisadores (MARCANO et al., 2010) aprimoraram o método de Hummers (HUMMERS; OFFEMAN, 1958), adicionando H_3PO_4 na solução de $NaNO_3$ e H_2SO_4 utilizada na reação de esfoliação do grafite, tornando-o livre de emissão de gases tóxicos e aumentando substancialmente o rendimento. Para aumentar a distância interplanar o reagente oxidante permanganato de potássio é adicionado ao sistema reacional, gerando o produto intermediário óxido de grafeno (GO) que, por ser isolante, torna-se inadequado para algumas aplicações. Faz-se então necessária sua redução para óxido de grafeno reduzido (rGO – *reduced graphene oxide*). Muitas formas de redução foram relatadas na literatura ao longo dos anos, algumas delas são: (a) redução química com agentes redutores (hidrazina, ácido ascórbico, ácido clorídrico, entre outros) para retirar os grupos funcionais presentes entre as folhas do GO (KUMAR et al., 2021); (b) redução térmica a vácuo – com o aumento da temperatura, os grupos funcionais se degradam em gases, a pressão destes vence as forças de Van der Waals e esfoliam o GO (RIBEIRO, 2017); (c) redução térmica por micro-ondas – a transferência de energia direta para os reagentes fornece um aumento súbito de temperatura e atinge temperaturas extremamente altas o que reduz o GO.

Em relação à estratégia *Bottom-up*, pesquisadores do IPEN-CNEN/SP desenvolveram recentemente um método de permite a obtenção de grafeno a partir de compostos orgânicos submetidos à ação de um arco voltaico, processo também denominado plasma frio, com patente depositada em 05/07/2022 junto ao INPI. Comparativamente aos demais processo *Bottom-up* relatados na literatura, este é escalonável, de baixo custo e permite a obtenção de nano folhas de grafeno em apenas uma etapa em algumas horas (COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, BR 10 2022 013421-9).

A dopagem das nanoestruturas à base de grafeno pode melhorar a eficácia da transferência de elétrons. A introdução de átomos de nitrogênio, por

exemplo, representa uma opção promissora devido à disponibilidade e ao baixo custo de produção de diversas fontes, tais como amônia e ureia (XU, H. et al., 2018).

Tendo em vista as recentes informações relatadas na literatura, pode-se afirmar que é consenso na comunidade científica a necessidade de adequação dos processos de obtenção de compostos à base de grafeno para melhora das propriedades eletrônicas desses materiais, especialmente no caso da aplicação como eletrodos de supercapacitores. Neste sentido, o estudo proposto nesta dissertação visa contribuir para o avanço científico e tecnológico de desta classe de materiais aplicados em armazenamento de energia.

2 OBJETIVOS

A presente dissertação tem como objetivo a avaliação da viabilidade do emprego de nanoestruturas à base de grafeno como eletrodos de supercapacitores utilizando duas rotas de síntese das nanoestruturas: (a) esfoliação química do grafite, seguida de redução química do óxido de grafeno gerado com ácido ascórbico e etapas adicionais de redução térmica a vácuo e por micro-ondas e (b) ação de um arco voltaico em reagente orgânico por meio de um gerador de plasma frio. A influência das condições de síntese no desempenho dos eletrodos foi avaliada com base nos resultados de caracterização estrutural das nanoestruturas de grafeno obtidas e medidas de capacitância dos eletrodos preparados em concepções de células simétricas (dois eletrodos à base de grafeno) e assimétricas (medidas com três eletrodos).

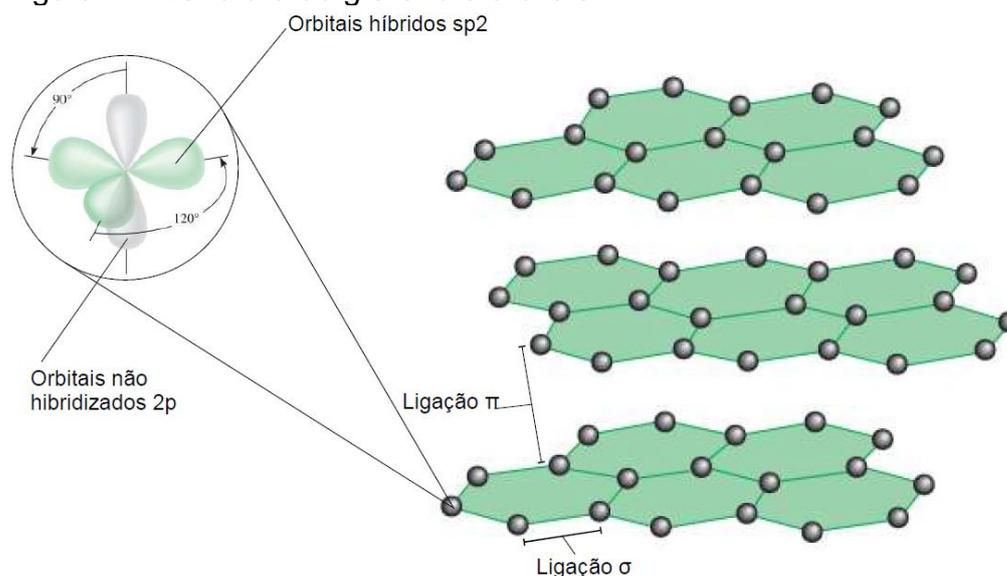
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Propriedades das nanoestruturas de grafeno

O grafeno é um material bidimensional constituído por átomos de carbono arranjados em estruturas hexagonais formadas por ligações sp^2 . Esta estrutura constitui uma única camada do grafite (REN et al., 2018). O grafeno pode ser descrito como o material de menor espessura, mais flexível e de maior resistência mecânica; uma monocamada de grafeno pode atingir área superficial específica de aproximadamente $2630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, transmitância de aproximadamente 97,7 %, condutividade elétrica de $200.000 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ e módulo de elasticidade de aproximadamente 1 TPa. Por conta dessas excepcionais características o grafeno tem sido o alótropo do carbono mais notável deste século e, com isso, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas com as mais variadas aplicações para este material em diversos dispositivos, tais como em células solares, células a combustível, baterias de lítio, supercapacitores, próteses biomédicas, inibidores de corrosão, telas flexíveis de cristal líquido (LCD), fotodetectores e sensores químicos e biológicos entre outros (GHANY et al., 2017; NOVOSELOV et al., 2004; SHARON; SHARON, 2015)

Conforme ilustrado na Figura 1, as folhas de grafeno possuem dois tipos de ligações covalentes, as ligações σ no plano e as ligações π fora do plano. As ligações π contribuem para a condução de elétrons do grafeno e fornecem uma interação fraca entre as camadas de grafeno. As ligações covalentes σ formam a estrutura hexagonal (estrutura de favo de mel) e as ligações π intercomunicam diferentes planos do grafeno (SHARON; SHARON, 2015). No grafite os átomos em uma única camada são todos hibridizados com sp^2 (ligações σ), cada átomo está covalentemente ligado a outros três átomos. Já os orbitais $2p$ não hibridizados constituem as ligações π , nas quais os elétrons livres se movem tornando o grafite um bom condutor de eletricidade nos planos dos átomos de carbono ligados. As camadas são mantidas unidas pelas forças fracas de van der Waals (CHANG; OVERBY, 2012).

Figura 1 – Estrutura do grafeno e orbitais



Fonte: Adaptado de (CHANG; OVERBY, 2012).

3.2 Métodos de síntese de grafeno

Com as inúmeras aplicações do grafeno, existe a necessidade da produção deste em larga escala. No entanto, atualmente os tipos de técnicas disponíveis para a síntese de grafeno ainda apresentam problemas quanto à qualidade do produto e o aumento de escala de produção. Como já mencionado, a síntese de grafeno pode ser realizada adotando-se dois tipos de estratégias diferentes, a estratégia “*Top-down*” (de cima para baixo) e a estratégia “*Bottom-up*” (de baixo para cima). A primeira abordagem que trata da síntese de grafeno “de cima para baixo”, ou seja, baseia-se principalmente em esfoliação das camadas de grafite para obter o grafeno. As técnicas variam entre: clivagem micromecânica, esfoliação química por oxidação de grafite, esfoliação eletrolítica e esfoliação e redução térmica. Já na estratégia “de baixo para cima” o grafeno é formado a partir da estrutura molecular, abrangendo técnicas como: deposição química de CO_2 , descompactação de nanotubos de carbono, automontagem de surfactantes, crescimento epitaxial em SiC, entre outros. (SHARON; SHARON, 2015).

Diversos fatores devem ser levados em consideração quando se trata da produção de grafeno, cada técnica de síntese tem suas próprias

peculiaridades e desafios a se superar até que o grafeno possa ser produzido em larga escala. A esfoliação mecânica desenvolvida por NOVOSELOV e GEIM é uma técnica de baixo custo, com uma operação simples e ambientalmente amigável, no entanto, seu rendimento é muito baixo e não há tanto controle no tamanho e espessura do grafeno obtido. No artigo publicado por LEE et al., 2019 os autores se baseiam nas diretrizes do IChemE (*the Institution of Chemical Engineers* - A instituição de engenheiros químicos) para identificar seis indicadores para avaliar diversas técnicas de síntese de grafeno, são eles: custo, potencial de escalabilidade, qualidade do produto, condições de processo, produção e sustentabilidade. As técnicas de oxidação do grafite e a de esfoliação em fase líquida tiveram destaque neste estudo cumprindo, de forma parcial ou integral, todos os parâmetros exigidos na avaliação (LEE et al., 2019; SHARON; SHARON, 2015)

Atualmente, a rota de oxidação do grafite ainda é considerada uma das maneiras mais econômicas de se produzir grafeno, sendo um dos únicos meios de produção com viabilidade para a indústria. O método de esfoliação química do grafite, difundido em meados do século XX por HUMMERS e OFFEMAN, tem sido submetido a muitas mudanças ao longo dos anos, tornando-o menos agressivo ao meio ambiente e mais eficiente na construção das estruturas do grafeno (LIM et al., 2018; WHITENER; SHEEHAN, 2014).

3.2.1 Método de Hummers

BRODIE, 1859, sintetizou o óxido de grafite adicionando clorato de potássio à pasta de grafite em HNO_3 fumegante. Este método foi melhorado por STAUDENMAIER, 1898, substituindo cerca de dois terços do HNO_3 fumegante por H_2SO_4 concentrado e alimentando o clorato em etapas. Baseados nesses trabalhos HUMMERS; OFFEMAN, 1958, desenvolveram um método de oxidação alternativo, conhecido como “método de Hummers”, no qual o NaNO_3 e o KMnO_4 , dissolvidos em H_2SO_4 concentrado, foram usados para oxidar grafite em óxido de grafite em poucas horas. No entanto, este método possui alguns problemas como: geração de gás tóxico (NO_2 , N_2O_4), nitrato residual e baixo rendimento (LIM et al., 2018).

O óxido de grafite produzido pelo método de Hummers possui vários grupos funcionais, como hidroxilas, carboxilas e carbonilas sendo solúvel em

água. Durante a sonicação, as camadas tornam-se carregadas negativamente e a recombinação é inibida pela repulsão elétrica, o material obtido após esse processo é denominado óxido de grafeno (GO). Em 2010 MARCANO et al. fizeram uma contribuição importante para o método Hummers, adicionando H_3PO_4 na solução de $NaNO_3$ e H_2SO_4 , a quantidade de material suboxidado recuperado após a purificação do GO diminuiu significativamente o que indica uma maior eficiência da oxidação do grafite inicial. Além disso, o uso deste método evita a emissão de gases tóxicos e as reações exotérmicas são mais brandas (MARCANO et al., 2010).

O óxido de grafeno (GO), obtido pela esfoliação do grafite em meio oxidante, tem atraído interesse no meio técnico-científico devido às suas propriedades superiores, como estabilidade mecânica, elevada área superficial e propriedades elétricas e ópticas ajustáveis. O GO é um bom candidato para coordenação com outras moléculas ou materiais devido aos grupos funcionais importantes presentes em sua superfície, tais como grupos hidroxila, carboxila e epóxi. Tendo em vista a sua grande diversidade estrutural, o GO e seus compostos podem ser usados em dispositivos de armazenamento de energia e proteção ambiental, incluindo fotocatalisadores para purificação de água e remoção de poluentes e separação de oxigênio e hidrogênio a partir da água (*water splitting*) (KAUR et al., 2018)

Tendo em vista que o GO é eletricamente isolante e termicamente instável, muitas vezes é necessário reduzi-lo, procedimento este realizado após a centrifugação das nanofolhas de óxido de grafeno. Podem ser utilizados: irradiação por micro-ondas (GOPALAKRISHNAN et al., 2013; ZOU et al., 2020), redução térmica a vácuo (RIBEIRO, 2017) ou redutores químicos fortes, como hidrazina (N_2H_4), borohidreto de sódio ($NaBH_4$) ou ácido ascórbico (SHARON; SHARON, 2015). O ácido ascórbico vem ganhando atenção dos pesquisadores por ser um ótimo redutor e possui as vantagens de ser ambientalmente amigável e relativamente barato (DE SILVA, K. K. H. et al., 2017).

3.2.2 Redução química do óxido de grafeno

O reagente químico mais utilizado na atualidade para redução do óxido de grafeno é a hidrazina monohidratada ($N_2H_4 \cdot H_2O$). O óxido de grafeno reduzido (rGO) obtido utilizando esta abordagem é considerado o material com as

propriedades eletrônicas e estruturais mais próximas do grafeno puro. STANKOVICH et al., 2007, reportaram pela primeira vez uma redução de óxido de grafeno mediado pela hidrazina. Eles observaram que o tratamento com hidrazina incorpora átomos de hidrogênio na estrutura química do óxido de grafeno reduzido, e com a análise elementar aferiram uma relação de Carbono/Nitrogênio (C/N) de 16,1 e conseqüentemente uma condutividade elétrica de $2 \times 10^2 \text{ S m}^{-1}$ (AGARWAL; ZETTERLUND, 2021).

MARTINEZ et al., 2011, estudaram o efeito da temperatura na reação de redução para determinar as melhores condições de reação (temperatura e o tempo). As temperaturas estudadas foram de 15, 60, 80 e 95 °C. Os autores identificaram que a temperatura tem grande influência nessa reação e que o aquecimento a 95°C por três horas permitiu atingir a melhor relação Carbono/Oxigênio (C/O): 15,1 em comparação com 3,1 do óxido de grafeno. Observou-se também um aumento significativo de condutividade elétrica: $1,5 \cdot 10^{-6}$ do óxido de grafeno para 5 S.cm^{-1} do óxido de grafeno reduzido nessas condições (AGARWAL; ZETTERLUND, 2021).

Outro agente redutor que é utilizado como uma alternativa ecologicamente amigável à hidrazina é o ácido ascórbico (AA). Além da questão ambiental este reagente é mais barato, possui alta eficiência na reação de redução, o rGO formado possui alta estabilidade em uma grande variedade de solventes como a água, N, N dimetilformamida (DMF) ou N-metil-2-pirrolidona (NMP), tem biocompatibilidade estabelecida e é facilmente escalonável. A eficiência de redução do ácido ascórbico é função da relação mássica AA/rGO utilizada, que pode ser variada para obter um material final com condutividade elétrica entre $4,13 \times 10^{-7}$ até $0,28 \text{ S m}^{-1}$ (AGARWAL; ZETTERLUND, 2021).

O uso do ácido ascórbico para a redução de GO foi relatado pela primeira vez por alguns grupos de pesquisa, separadamente. ZHANG, J. et al., 2010 realizaram a redução do GO utilizando o ácido ascórbico em água à temperatura ambiente, eles removeram substancialmente grupos funcionais contendo oxigênio, restaurando o estado de conjugação eletrônica do RGO. Paralelamente (GAO et al., 2010) reduziram o GO em condições alcalinas na presença de um aminoácido como agente estabilizador que evita a aglomeração e a precipitação das folhas de grafeno. FERNÁNDEZ-MERINO et al., 2010 realizaram uma comparação do desempenho de vários agentes redutores como:

hidrazina, borohidreto de sódio e ácido ascórbico com adição de pirogalol. Eles demonstraram com esse estudo que apenas o ácido ascórbico pode competir com a hidrazina e é um redutor seguro e eficaz na produção em larga escala de RGO. Com outros estudos realizados observou-se também que alta potência de ultra-som, alta temperatura, alto valor de pH e grande quantidade de ácido ascórbico aumentam a taxa de redução. Verificou-se também que condições alcalinas (principalmente com o pH entre 9 e 10) para a redução por ácido ascórbico são mais favoráveis do que as condições neutras e geram um produto mais estável (DE SILVA, K. K. H. et al., 2017).

Durante o processo de redução do óxido de grafeno propõe-se que o ácido ascórbico forma um intermediário oxidativo de ácido desidroascórbico (DHA) juntamente com dois prótons. Os prótons liberados possuem forte afinidade de ligação com os grupos funcionais contendo oxigênio do GO para liberar água como um produto secundário e formar um intermediário que é eliminado posteriormente levando à restauração de ligações C=C hibridizadas sp^2 (AGARWAL; ZETTERLUND, 2021).

Embora existam outros redutores ecologicamente amigáveis como alguns ácidos orgânicos, extratos de plantas, açúcares, microrganismos e algumas proteínas e aminoácidos, o ácido ascórbico é atualmente o redutor “verde” mais promissor. Entre os redutores “verdes” citados é o que permite atingir as propriedades elétricas adequadas para aplicação em dispositivos eletrônicos (DE SILVA, K. K. H. et al., 2017).

3.2.3 Redução térmica do óxido de grafeno

Há um grande interesse pela redução direta de GO utilizando o tratamento térmico, especialmente para obter folhas de grafeno reduzido com propriedades estruturais e elétricas semelhantes às folhas de grafeno sem grupos funcionais. O material obtido por este processo de redução é preferido para aplicações nano eletrônicas. Para entender os processos cinéticos e termodinâmicos envolvidos na redução, vários estudos têm sido realizados a fim de se obter um maior controle nas propriedades finais dos materiais. Para selecionar a temperatura de redução é preciso identificar a aplicação final para o

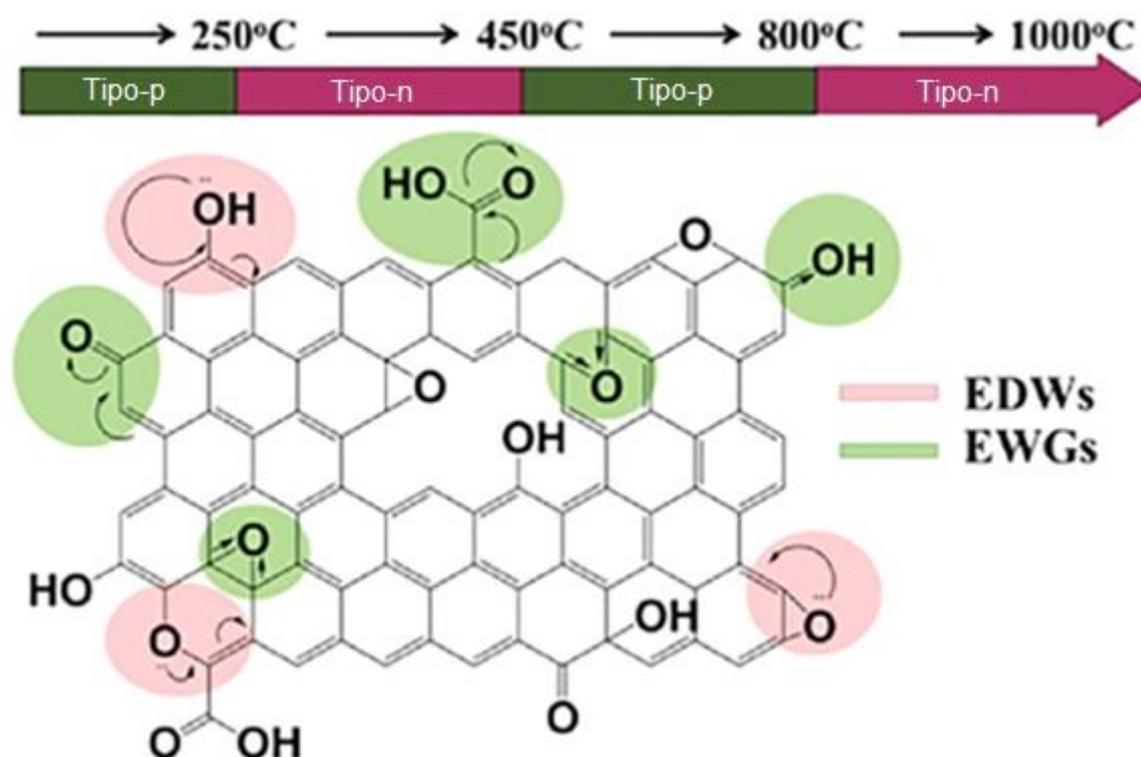
rGO, pois há um equilíbrio a ser mantido entre o grau de redução e a decomposição estrutural do plano basal de GO, considerando a temperatura de tratamento térmico(AGARWAL; ZETTERLUND, 2021).

JUNG et al., 2009, conduziram um processo de dessorção programada de temperatura (TPD – *Temperature programmed desorption*) e medições de resistividade elétrica para entender a estabilidade térmica e cinética de redução do GO durante o tratamento térmico. Com base nos dados obtidos de resistividade elétrica, eles relataram que a energia de ativação para redução térmica dos filmes de GO de camada única e multicamada é de 37 ± 1 e 32 ± 4 kcal mol⁻¹. Além disso, medições de dessorção programada por temperatura (TPD) revelaram que os principais produtos de dessorção em temperaturas de até 300°C foram H₂O, CO₂ e CO, enquanto nenhuma molécula de O₂ foi liberada. A liberação de produtos de dessorção de H₂O, CO₂ e CO foi atribuída à decomposição do plano basal do GO resultando na clivagem das ligações carbono-carbono. Deve-se notar que a dessorção térmica de GO começou em temperaturas tão baixas quanto 70°C, conforme confirmado pela formação de produtos de dessorção de H₂O, CO₂ e CO(AGARWAL; ZETTERLUND, 2021).

YIN et al., 2011, estudaram a energia de ativação da reação de desoxigenação do GO conduzida a 95°C por 15 horas sob três condições diferentes: água deionizada em autoclave de teflon selado (método hidrotérmico), vácuo em tubo de quartzo selado e diretamente ao ar. O valor de energia de ativação calculado neste trabalho foi aproximadamente 155 kJ mol⁻¹ (1,6eV/átomo). Conclui-se que o método hidrotérmico foi o mais eficiente na redução(AGARWAL; ZETTERLUND, 2021).

TU et al., 2015, relataram que o GO pode ser convertido a rGO tipo n e tipo p alterando a temperatura de tratamento térmico, uma vez que os portadores de carga no rGO tendem a alternar-se entre elétrons e buracos. Nas faixas de temperatura de 300-450 °C e 800-1000 °C, os portadores de carga eram elétrons (tipo n), enquanto em 450-800°C eram buracos (tipo p), conforme ilustrado Figura 2.

Figura 2 – Representação estrutural do GO retratando a mudança no comportamento dos portadores de carga do tipo p e n com a mudança da temperatura



Fonte: Modificado de (TU et al., 2015)

3.2.4 Redução por micro-ondas do óxido de grafeno

A irradiação por micro-ondas (MW – *microwave*) tem sido empregada como um método térmico alternativo para redução rápida de GO. O curto tempo de redução é um dos principais atrativos desta abordagem. A estratégia de redução de micro-ondas pode ser categorizada em três tipos diferentes: redução térmica de GO mediada por micro-ondas, redução química de GO mediada por micro-ondas e esfoliação e redução simultâneas de GO mediada por micro-ondas (AGARWAL; ZETTERLUND, 2021)

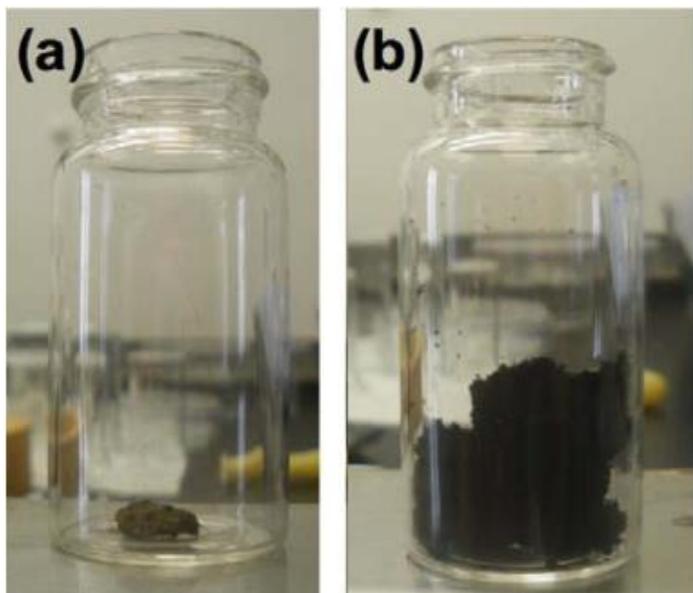
No processo convencional de redução térmica, geralmente é necessário um tratamento prolongado de alta temperatura e uma atmosfera protetora (N_2 ou Ar), o que não apenas consome muita energia, mas também leva à formação de defeitos no plano basal do grafeno devido à evolução dos grupos funcionais do oxigênio durante a redução, como buracos nanoscópicos trazidos

pela perda de carbono como CO ou CO₂ e defeitos na estrutura que levam ao rearranjo dos átomos de carbono no plano basal do grafeno (XU, J. et al., 2019).

LI et al., 2010, reportaram a redução térmica assistida de óxido de grafeno. Os autores transformaram o óxido de grafeno em um filme via membrana de filtração e, em seguida, o trataram com uma irradiação de micro-ondas com uma frequência de $6,425 \pm 1,150$ GHz a uma potência de 500 W sem a presença de gás inerte. Eles observaram que após a irradiação por 1 segundo a temperatura subiu apenas um pouco e não foram encontradas diferenças distintas nas propriedades elétricas e nos espectros Raman da amostra. No entanto, após 2 segundos de irradiação, a temperatura da superfície do filme de óxido de grafeno aumentou para 400°C e a condutividade do filme de óxido de grafeno aumentou de 0,07 para 10^4 S.m⁻¹. Eles descobriram também que no processo de tratamento via micro-ondas, ocorreu uma desgaseificação intensa elevando a pressão dentro do óxido de grafeno, o que foi benéfico para esfoliar o óxido de grafeno reduzindo o agrupamento das folhas. Neste estudo também foi utilizado um forno de micro-ondas doméstico (com frequência de 2,45 GHz e potência de 1000 W) para tratar o filme de óxido de grafeno, sendo determinado o tempo ideal de irradiação de 8 minutos(XU, J. et al., 2019).

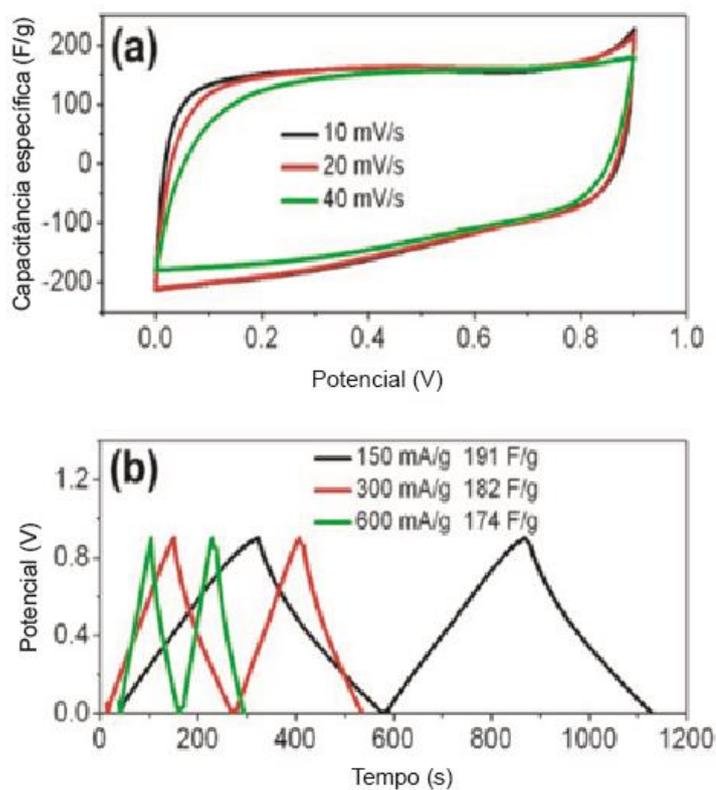
ZHU et al., 2010, trataram o pó de óxido de grafite em forno de micro-ondas com uma potência de 700 W por 1 minuto em atmosfera ambiente. Observou-se uma grande expansão do volume do material como é possível observar na Figura 3, tendo sido relatada também a ocorrência de fumaça e faíscas. Os pesquisadores descobriram que uma potência mínima de 280 W era necessária para expandir o pó de óxido de grafite com sucesso. De acordo com os autores, a redução do GO por irradiação de micro-ondas pode fornecer um método fácil e escalonável para preparar materiais à base de grafeno para armazenamento de energia elétrica. Utilizando o pó sintetizado os autores prepararam um supercapacitor simétrico e caracterizaram eletricamente utilizando técnicas de voltametria e ciclo galvanostático (Figura 4a e 4 b).

Figura 3 – Imagens do óxido de grafeno antes (a) e depois (b) do tratamento de micro-ondas por 1 minuto.



Fonte: (ZHU et al., 2010).

Figura 4 – Performance de um supercapacitor preparado com rGO tratado em micro-ondas em eletrólito KOH 5 M medida por voltametria cíclica (a) e ciclo galvanostático (b)



Fonte: (ZHU et al., 2010)

Os resultados de voltametria cíclica obtidos pelos pesquisadores demonstraram voltamogramas de formato regular o que indicou um bom comportamento capacitivo. A capacitância específica foi calculada por meio do ciclo galvanostático e foi obtido um valor de 191 F.g^{-1} com a densidade de corrente de 150 mA.g^{-1} (figura 4b). Os resultados apresentados pelos pesquisadores indicaram que a esfoliação e redução simultâneas do GO por irradiação rápida de micro-ondas permitem a obtenção de um material com área superficial específica relativamente alta ($463 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e eletricamente condutor (ZHU et al., 2010).

GOPALAKRISHNAN et al., 2013, realizaram tratamento térmico em um reator de micro-ondas de 900 W por 30 segundos do GO obtido pelo método de Hummers moído com diferentes proporções em massa de ureia (1:0,5; 1:1 e 1:2). O material obtido foi caracterizado eletricamente e apresentou um alto valor de capacitância específica (461 F.g^{-1}) para uma taxa de varredura de 5 mV s^{-1} para o material com proporção mássica de GO / ureia = 1:2. Os autores concluíram que o óxido de grafeno reduzido dopado com nitrogênio sintetizado via micro-ondas é um material excelente para a aplicação em supercapacitores.

INIESTRA-GALINDO et al., 2018, fizeram um pré-tratamento de secagem nas amostras de GO colocando-as em um forno HERAtherm a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas para obter um material de partida uniformemente seco. Em seguida, três amostras do GO com diferentes processos de condicionamento foram preparadas. As duas primeiras amostras (denominadas de GO1 e GO2) foram acondicionadas a 0 e 100 % de umidade relativa em temperatura ambiente por 40 horas em dessecadores com sílica gel e água bidestilada, respectivamente. A terceira amostra (GO3) foi dispersa em água bidestilada (com a proporção GO/água 1:6 em massa) utilizando um banho ultrassônico por uma hora. Em seguida, a amostra foi seca a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ na estufa por duas horas. As amostras foram irradiadas em um forno de micro-ondas comercial de 1000 W por dois minutos. Os autores concluíram que a água aprisionada nas amostras é um parâmetro chave que determina o sucesso da redução e esfoliação de GO por micro-ondas. Apenas a amostra GO3, que foi sonicada e seca antes da irradiação, resultou em redução e esfoliação bem-sucedidas. Os autores relataram também mudanças macroscopicamente visíveis após a redução e

esfoliação do GO como o aumento significativo de volume e de cor, bem como o aumento na condutividade elétrica (INIESTRA-GALINDO et al., 2018).

ZOU et al., 2020, irradiaram em forno de micro-ondas de 800W por 50 segundos amostra de óxido de grafite não expansivo preparada pelo método de Hummers, sem realização de etapas de lavagem com água. Em seguida esse material foi misturado e resfriado a temperatura ambiente por cerca de 5 minutos e novamente foi exposto à irradiação por micro-ondas por 50 segundos. Os autores ressaltaram que este método pode ser uma alternativa menos trabalhosa aos processos de redução e lavagem dos óxidos de grafeno produzidos via método Hummers. Esse método apresentou uma eficiência de esfoliação de aproximadamente 100% e área superficial específica de $1333,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Utilizando o material obtido como supercapacitor eles obtiveram um alto valor de capacitância específica (255 F g^{-1}) e uma vida útil longa sem decaimento de capacitância após 80 mil ciclos em alta densidade de corrente (30 A g^{-1}).

3.2.5 Método de descarga de arco elétrico (Plasma a frio)

O interesse pelo método de descarga de arco elétrico para produção de nanoestruturas de carbono surgiu na década de 1990 com a comprovação de sua eficiência na produção de fulerenos (C_{60}) (KRÄTSCHMER et al., 1990). Os primeiros estudos de obtenção de grafeno por esta técnica foram realizados em fornos de arco elétrico constituídos por dois eletrodos de grafite puro e uma câmara de aço inoxidável refrigerada a água. A evaporação do grafite foi realizada em atmosfera de gás hidrogênio, hélio ou ar. A presença de amônia ou hidreto de boro nesta atmosfera permitia a dopagem do grafeno com nitrogênio ou boro. À medida que o anodo de grafite era consumido com a descarga elétrica, a distância entre o anodo e o catodo era mantida constante. Ao término do processo a “fuligem”, constituída por grafeno, era coletada à temperatura ambiente (AKTAS; GOLOSNOY, 2018; LI et al., 2011). Mais recentemente, o grupo do Prof. James Tour da Universidade de Rice (Houston, EUA) demonstrou que é possível utilizar o método de arco elétrico de forma mais simplificada para sintetizar grafeno instantaneamente em grande escala, a partir de fontes de carbono de baixo custo como carvão vegetal e mineral, negro de fumo, resíduos de alimentos, de pneus de borracha e de plásticos. O método ficou conhecido

como “Aquecimento instantâneo pelo efeito Joule” (*Flash Joule heating* – FHJ) devido ao fenômeno físico que caracteriza o aquecimento gerado pela passagem da corrente elétrica. Neste processo modificado a fonte de carbono amorfo é compactada em um tubo de quartzo entre dois eletrodos e o sistema é operado à pressão ambiente para facilitar a desgaseificação. Os eletrodos podem ser de cobre, grafite ou outro material refratário condutivo. Uma descarga elétrica de alta voltagem aquece a fonte de carbono em temperaturas superiores a 3000K em menos de 100 ms, convertendo o carbono amorfo em grafeno com arranjo turboestrático, ou seja, com pequeno grau de ordem entre as camadas. Esse material tem sido denominado grafeno *flash* (*flash graphene* - FG). (Esses mesmos pesquisadores verificaram que essa baixa ordenação entre as várias camadas facilita a formação de compósitos com plásticos, metais, concretos e outros materiais de construção.) (LUONG et al., 1938; SUN et al., 2020; TOUR et al., 2020)

O pó de grafeno puro e altamente ordenado pode ser sintetizado continuamente na fase gasosa utilizando plasmas atmosféricos. Este processo de etapa única ocorre em condições ambientais, sem o uso de substratos, catalisadores, solventes ou ácidos. A produção de grafeno sintetizado na fase gasosa (GSG – *gas phase-synthesized graphene*) envolve o uso de um precursor contendo carbono como o etanol em um plasma de argônio gerado por micro-ondas. A produção de GSG foi alcançada pela primeira vez utilizando a tocha de plasma de micro-ondas de pressão atmosférica. Os precursores entram na região do plasma onde a energia de micro-ondas é absorvida pelos elétrons do plasma. Os elétrons do plasma transferem energia para partículas pesadas por meio de colisões elásticas e inelásticas na região do acoplador (região do plasma onde a energia de micro-ondas é absorvida). Os precursores que entram na região do acoplador são decompostos em fragmentos reativos menores, como C, H, H₂, C₂, C₂H₂ e CO. Esses fragmentos reativos então fluem para fora da região do acoplador e de menor intensidade do plasma (*plasma afterglow*), onde reagem para formar núcleos que crescem rapidamente em GSG. Todo o processo (entrega, decomposição e formação de GSG) ocorre em um período na ordem de 10⁻¹ segundos (DATO, 2018). Desde a publicação deste trabalho, reatores de plasma com projetos diferentes têm sido utilizados para síntese de GSG. Um exemplo é GSG produzido pela injeção de etanol em plasmas de micro-ondas

induzidos por ondas de superfície em condições atmosféricas, o TIAGO (*A torche à injection Axiale sur Guided'Ondes* – Uma tocha de injeção axial no guia de ondas) também pode gerar plasmas de argônio de pressão atmosférica que são capazes de gerar GSG (DATO, 2018).

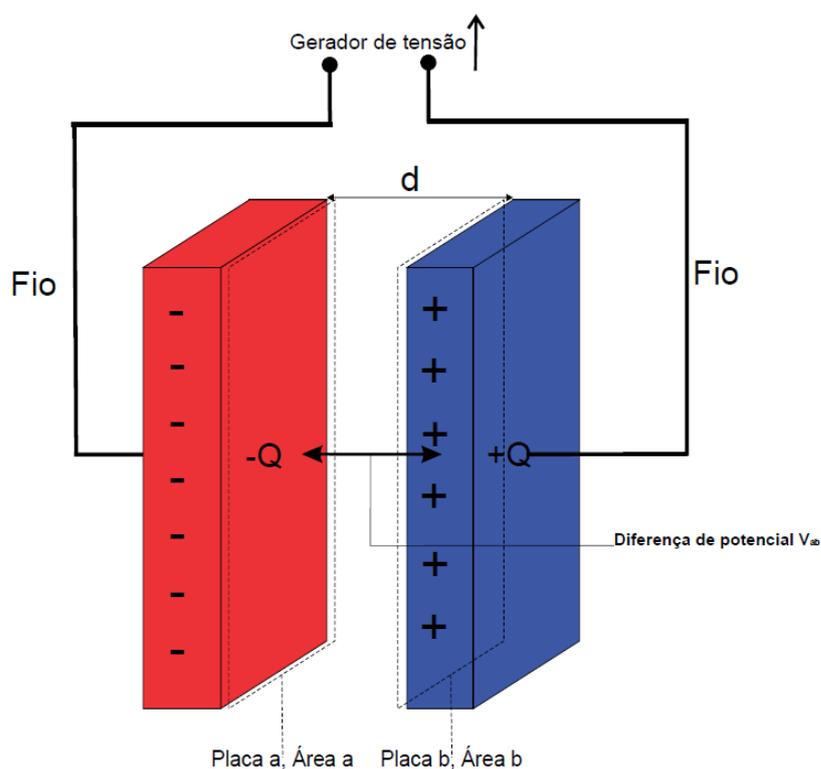
ANTONOVA et al., 2020, sintetizaram o grafeno aplicando a abordagem de plasma-químico baseada no uso de uma tocha de plasma de 40 kW DC com o canal de expansão do eletrodo de saída e a estabilização em vórtice do jato de plasma. Utilizaram hélio e argônio em uma faixa de pressão abaixo da atmosférica (150 a 500 Torr) e uma mistura de propano-butano, 65,35 % em massa, como fonte de carbono. O material obtido foi um pó de densidade aparente de $0,0001\text{g.cm}^{-3}$. Os autores sintetizaram o grafeno em plasma de hélio com adição da mistura propano-butano e observaram que esse método pode ser usado para obter uma suspensão aquosa de grafeno. A espessura de dimensão nanométrica (monocamada de 2nm) e a alta condutividade das camadas obtidas a partir dessas partículas são parâmetros muito importantes para o material obtido. No entanto as partículas sintetizadas no plasma de argônio são mais espessas, mais defeituosas e não condutoras.

Como já comentado, pesquisadores do IPEN-CNEN/SP propuseram método simples, barato e rápido para obter grafeno empregando um sistema de plasma a frio sobre vapor de reagentes orgânicos. Os autores concluíram por meio de caracterizações por microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X e espectroscopia Raman que o método assistido por plasma a frio permite a obtenção de nanoflocos de grafeno em uma única etapa. Esse produto é constituído por nanopartículas semicristalinas parcialmente enrugadas. As camadas ultrafinas transparentes e o espaçamento de 0,358nm com vacâncias na estrutura são propriedades que conferem ao material eficiência heterocatalítica, além de serem promissoras na produção de filmes finos para a construção de dispositivos optoeletrônicos. (COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, BR 10 2022 013421-9)

3.3 Capacitores

Capacitores, assim como as baterias, são dispositivos de armazenagem de energia com a diferença que baterias armazenam energia química enquanto nos capacitores a armazenagem é na forma elétrica. Um capacitor é constituído por dois eletrodos condutores elétricos separados por um isolante elétrico (ou dielétrico) (FRANCO, 2014). Os eletrodos, quando em equilíbrio, possuem cargas de mesmo módulo, mas em sinais opostos, ou seja, um capacitor com carga Q possui um eletrodo carregado de elétrons ($-Q$) e um eletrodo com falta de elétrons ($+Q$), como ilustrado na Figura 5:

Figura 5 – Esquema de um capacitor



Fonte: Modificado de (DESHPANDE, 2014).

Para carregar os eletrodos, estes são conectados a uma fonte de tensão por fios condutores. Uma vez carregados os fios podem ser desconectados e esse processo fornece uma diferença de potencial V_{ab} entre os condutores que é precisamente a voltagem da fonte de tensão. Quando se duplica o módulo da carga de cada condutor, duplica-se também em cada ponto a

densidade de carga, o campo elétrico e a diferença de potencial entre os condutores; no entanto, a razão entre a carga e a diferença de potencial não varia. Essa razão é denominada capacitância C do capacitor (YOUNG; FREEDMAN, 2016).

$$C = \frac{Q}{V_{ab}} \quad (1)$$

Onde:

C = capacitância (Farad)

Q = Módulo da carga de cada condutor

V_{ab} = Diferença de potencial entre os condutores (a possui carga +Q, b possui carga-Q)

Em alguns casos, o aumento da carga afeta mecanicamente o capacitor, fazendo com que sua capacitância varie. Neste caso, a capacitância é definida em termos de mudanças incrementais (DESHPANDE, 2014).

$$C = \frac{dQ}{dV} \quad (2)$$

Para um capacitor de placa paralela típico, C é proporcional à área (A) de cada eletrodo e à permissividade (ϵ) do dielétrico e inversamente proporcional à distância (D) entre os eletrodos, de modo que (LU, M. et al., 2013).

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

Onde:

ϵ_0 = permissividade do espaço livre

ϵ_r = constante dielétrica do material entre as placas

D = distância entre os eletrodos

C = capacitância

3.4 Supercapacitores

Em princípio, os supercapacitores funcionam de forma semelhante aos capacitores convencionais, no entanto, são utilizados eletrodos de alta área superficial específica e dielétricos de baixa espessura dando a eles capacitâncias específicas na ordem de centenas ou milhares de Farads (LU, M. et al., 2013). Os supercapacitores podem ser classificados, de acordo com o seu mecanismo de armazenagem de energia, em três tipos: Supercapacitores de dupla camada elétrica, pseudocapacitores e capacitores híbridos (DA SILVA, L. M. et al., 2020).

Supercapacitores de dupla camada elétrica (EDLC – *Electric double layer capacitor*) são dispositivos fabricados principalmente com materiais à base de carbono e armazenam energia por meio de um processo não faradaico que consiste no acúmulo de carga separada eletrostaticamente na dupla camada elétrica tendo como dielétrico a camada dipolo orientada. (DA SILVA, L. M. et al., 2020; SHUKLA et al., 2012; ZHANG, L.; ZHAO, 2009).

3.4.1 Dupla camada elétrica

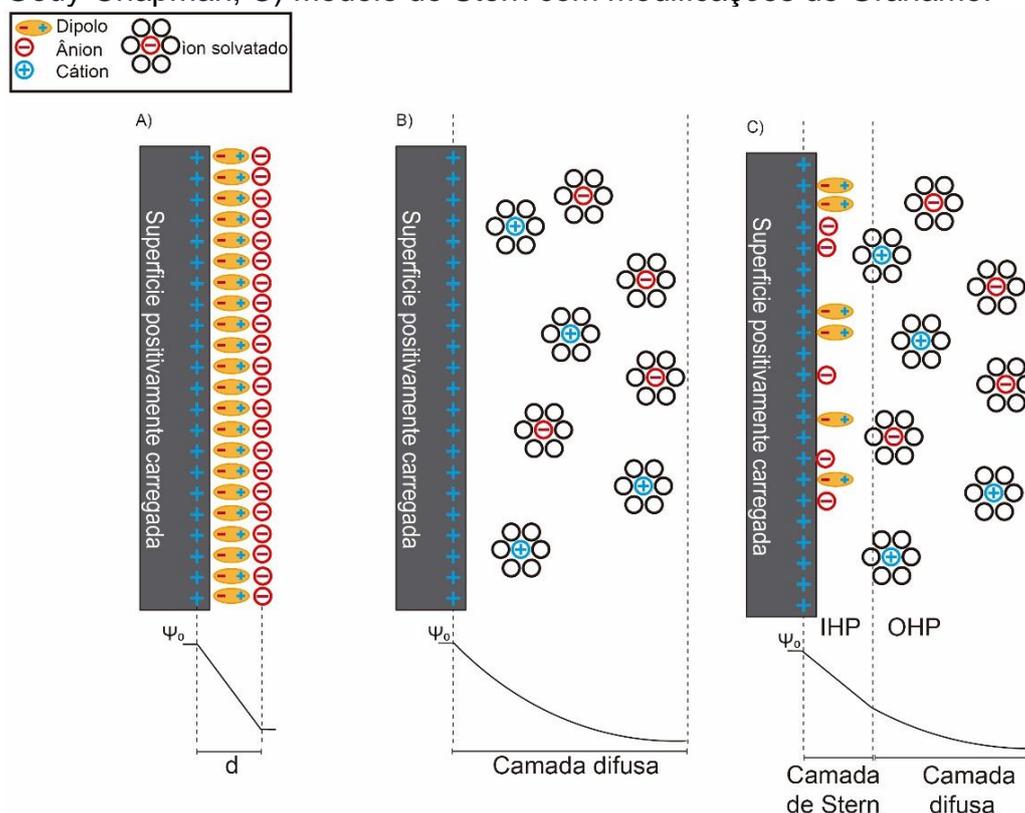
O primeiro modelo relatado que explica a dupla camada elétrica foi proposto no século XIX no trabalho de Helmholtz-Perrin. Este modelo propõe que duas camadas de cargas opostas se formam na interface eletrodo/eletrólito e são separadas pela distância (d) do raio atômico. Esta dupla camada elétrica não seria afetada por energia térmica devido à forte força eletrostática e o potencial varia inversamente com a distância de maneira linear entre as duas camadas o que caracteriza a capacitância constante nessa camada (BOCKRIS et al., 2002; DA SILVA, L. M. et al., 2020; ZHANG, L.; ZHAO, 2009).

Gouy e Chapman modificaram este modelo propondo que há uma camada difusa nesta interface que é influenciada pela distribuição dos íons do eletrólito bem como pela energia térmica e pelo tipo de íon contido. No entanto, este modelo não é preciso quando os íons próximos à superfície do eletrodo são levados em consideração. Como a capacitância varia inversamente com a distância de separação de duas matrizes de cargas, a capacitância nesta região era superestimada (DA SILVA, L. M. et al., 2020; ZHANG, L.; ZHAO, 2009)

Stern combinou os modelos de Helmholtz-Perrin e Gouy-Chapman demonstrando que há duas regiões de distribuição de íons distintas. A primeira camada, a mais próxima da superfície do eletrodo chamada de camada compacta

ou camada de Stern, é a camada onde os íons vão ser fortemente adsorvidos pelo eletrodo e a conhecida camada difusa de Gouy-Chapman. Grahame melhorou este modelo considerando a influência das espécies iônicas especificamente adsorvidas fazendo uma subdivisão na camada compacta que considera que mais próximo ao eletrodo (plano interno de Helmholtz IHP – Inner Helmholtz plane) são adsorvidos principalmente ânions não solvatados, seguido de uma camada de cátions fortemente solvatados (plano externo de Helmholtz OHP – Outer Helmholtz plane)(DA SILVA, L. M. et al., 2020; ZHANG, L.; ZHAO, 2009).

Figura 6 – Evolução do modelo clássico de dupla camada elétrica em uma superfície carregada positivamente. A) Modelo de Helmholtz-Perrin; B) Modelo de Gouy-Chapman; C) Modelo de Stern com modificações de Grahame.



Fonte: Modificado de (DA SILVA, L. M. et al., 2020; ZHANG, L.; ZHAO, 2009).

Böckris e Potter, em 1952, propuseram que a propriedade dipolar das moléculas de água poderia fazer com que essas moléculas formassem uma camada de água orientada no eletrodo o que poderia contribuir significativamente para o potencial na sua interface. Böckris, Devanathan e Müller (BDM) propuseram, em 1963, como essa camada orientada de moléculas de água

influência nas propriedades da dupla camada elétrica. Outros estudos baseados em medidas eletroquímicas e cálculos teóricos foram realizados por outros autores, no entanto o modelo eletrostático mais relevante atualmente para eletrodos planos foi o proposto por BDM (DA SILVA, L. M. et al., 2020).

Resumidamente, BDM conseguiram representar os fenômenos de adsorção super equivalentes para explicar como a orientação do dipolo da água influencia a capacitância geral levando em conta o valor real da permissividade relativa do local (ϵ_r), ou seja, a capacitância total é influenciada pela disposição dos dipolos na interface eletrodo/eletrólito.

Como é ilustrado na figura 7, a primeira camada de água é formada por dipolos orientados que correspondem a um dielétrico saturado ($\epsilon_L = 6$) e como a segunda camada de água é parcialmente orientada sua constante dielétrica estaria entre 6 e 78,4. Uma análise teórica detalhada revela que a constante dielétrica para essa camada é $\epsilon_H = 32$ (BOCKRIS et al., 2002). Essas duas camadas de dipolos de água dispostas em série formam dois capacitores de placas paralelas com duas permissividades relativas distintas. Portanto, na ausência de uma adsorção específica e considerando uma superfície plana imersa em um eletrólito concentrado ($>0,1$ M), a Capacitância (C) pode ser teoricamente calculada pela seguinte equação (AHMAD; ZHANG, 2020; BOCKRIS et al., 2002; DA SILVA, L. M. et al., 2020).

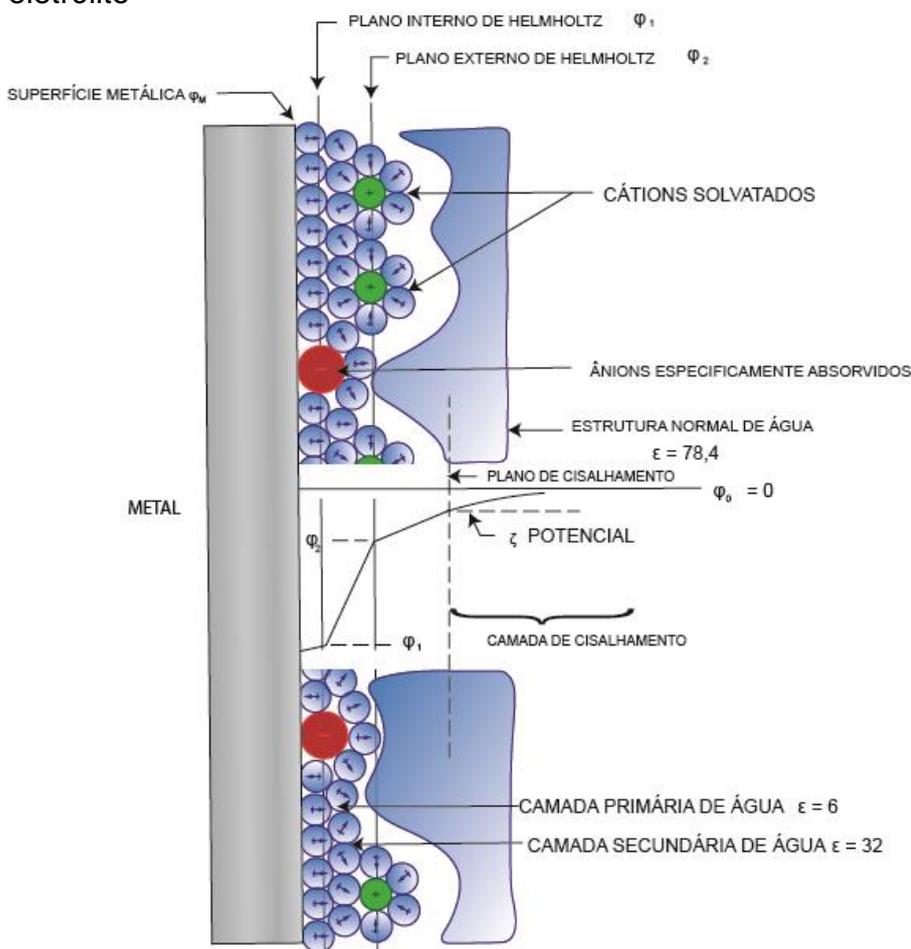
$$\frac{1}{C} = \frac{4\pi 2r_w}{\epsilon_L} + \frac{4\pi\sqrt{3r_w}}{\epsilon_H} + \frac{4\pi r_i}{\epsilon_H} \quad (4)$$

Onde:

$2r_w$ = Espessura da primeira camada de água

r_i = Raio do íon hidratado no OHP

Figura 7 – Esquema detalhado do modelo proposto por BDM da dupla camada elétrica onde o potencial (ϕ) varia da superfície metálica até o eletrólito



Fonte: Modificado de (DA SILVA, L. M. et al., 2020; HANSEN, 1983)

3.4.2 Pseudocapacitância

O mecanismo de armazenamento de energia que dá origem a pseudocapacitância é faradáico e envolve a passagem de carga pela dupla camada como no carregamento ou descarregamento de uma bateria, mas a capacitância surge por causa da relação entre a extensão da aceitação de carga (Δq) e a mudança de potencial (ΔV) (CONWAY, 1999).

Alguns processos diferentes podem resultar na pseudocapacitância, são eles: deposição subpotencial ou pseudocapacitância de adsorção, pseudocapacitância redox e pseudocapacitância de intercalação (DA SILVA, L. M. et al., 2020).

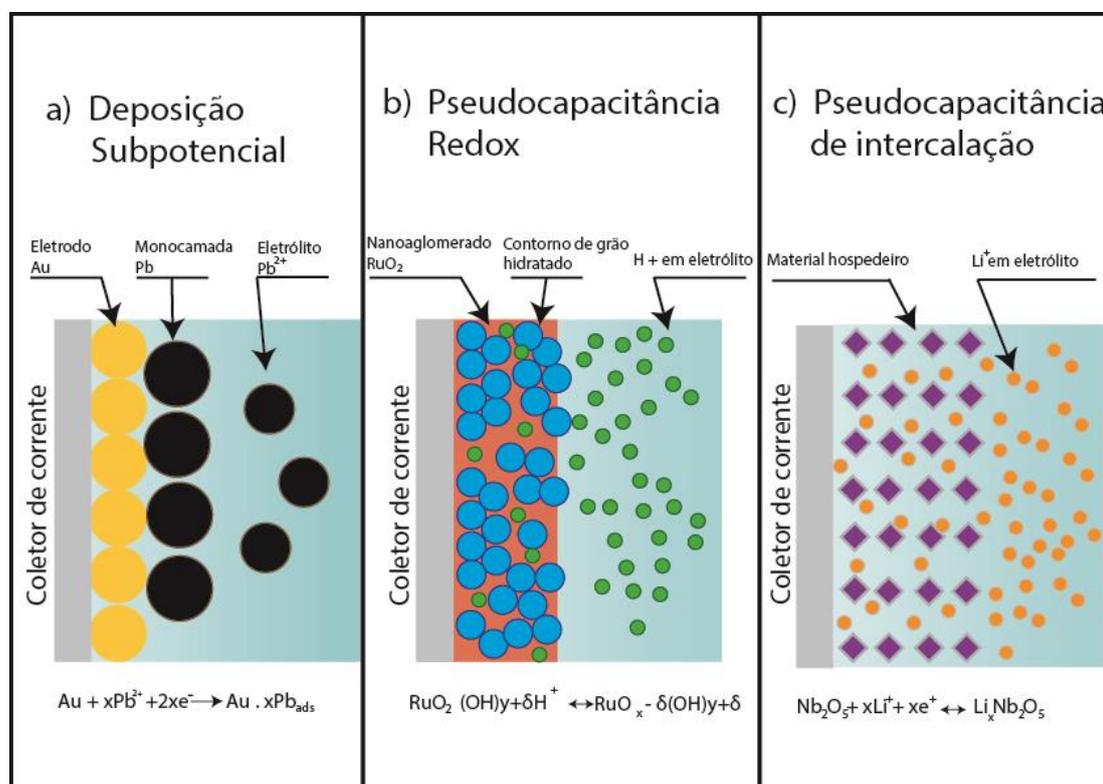
A deposição subpotencial ou pseudocapacitância de adsorção pode ser observada quando íons metálicos formam uma monocamada adsorvida em um

substrato metálico com potencial acima do potencial redox padrão. Um processo típico de pseudocapacitância de adsorção é verificado quando o chumbo é depositado na superfície de um substrato de ouro (DA SILVA, L. M. et al., 2020).

A pseudocapacitância redox ocorre quando íons adsorvidos na superfície ou próximos à superfície de um eletrodo de óxido metálico resultam na ocorrência de um processo faradaico (redox) como por exemplo a oxidação-redução do Ru(III)/Ru(IV) presente em eletrodos de dióxido de rutênio hidratado ($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (DA SILVA, L. M. et al., 2020).

A pseudocapacitância de intercalação ocorre quando os íons são inseridos nos canais ou camadas de um material redox-ativo sem alterar a estrutura cristalina do material e com um processo concomitante de transferência de carga como por exemplo a intercalação de íons Li^+ na estrutura de Nb_2O_5 ou MnO (DA SILVA, L. M. et al., 2020).

Figura 8 – Diferentes processos fundamentais resultando no surgimento de um comportamento pseudocapacitivo: a) deposição subpotencial, b) pseudocapacitância redox e c) pseudocapacitância de intercalação



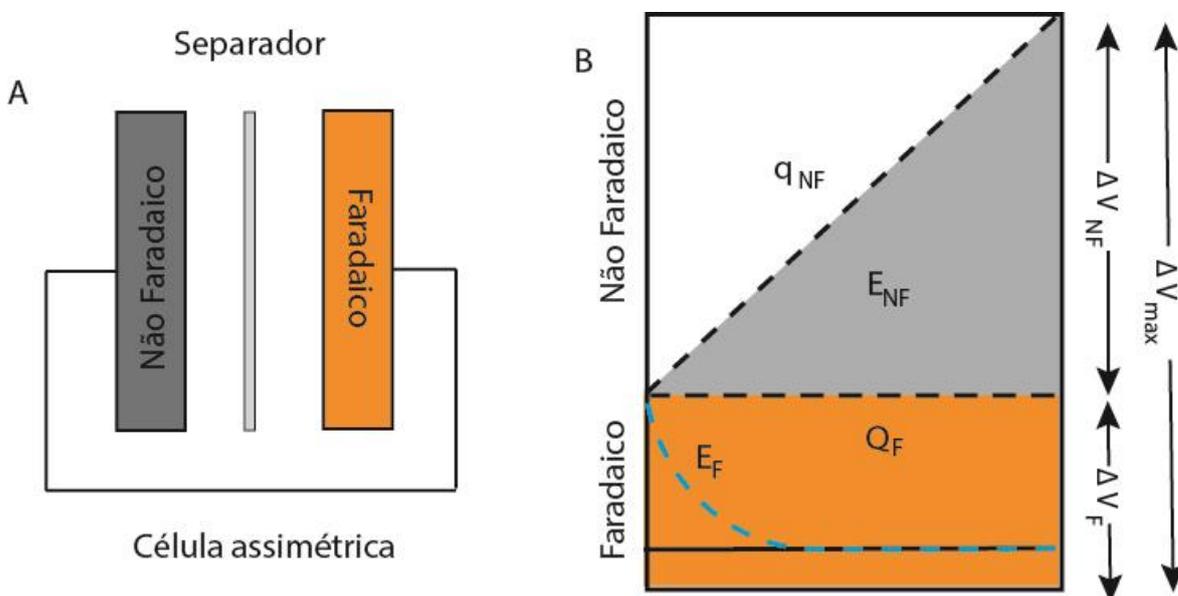
Fonte: Modificado de (DA SILVA, L. M. et al., 2020).

Um processo pseudocapacitivo pode se desenvolver quando há corrente de fuga através da estrutura da dupla camada elétrica onde as extensões de carga (q) estão em função do potencial do eletrodo (E) de modo que surge uma derivada dq/dE que é eletricamente indistinguível de uma capacitância verdadeira. Os processos distintos que causam o aparecimento de uma pseudocapacitância podem ser representados por uma expressão do tipo Nernst onde o potencial do eletrodo (E) está relacionado a mudanças na atividade química das espécies iônicas determinantes de potencial, ou seja, há uma relação funcional entre o potencial do eletrodo e a extensão da carga transferida durante os processos de adsorção/dessorção na interface eletrodo/eletrólito ou dentro da superfície interna do material (DA SILVA, L. M. et al., 2020).

Utilizar configurações de células assimétricas onde o cátodo e o ânodo trabalham em diferentes janelas de potencial durante os processos de carga e descarga em um supercapacitor pode aumentar significativamente a energia específica (E) preservando suas propriedades intrínsecas. Os supercapacitores assimétricos podem ser fabricados utilizando diferentes configurações como: dois eletrodos compostos de carbono, mas com massas e espessuras diferentes; dois eletrodos de carbono diferentes; ou utilizando materiais diferentes (eletrodo de dupla camada elétrica e outro de pseudocapacitância) (DA SILVA, L. M. et al., 2020).

Como é possível observar na figura 9, em um supercapacitor assimétrico um eletrodo não faradaico é ligado a um eletrodo faradaico. Para o eletrodo pseudocapacitor (faradaico) a tensão permanece constante durante os processos de oxidação e redução, enquanto no eletrodo não faradaico (EDLC) a tensão aumenta linearmente durante o processo de carregamento eletrostático. É importante que se utilize alta tensão de trabalho no eletrodo não faradaico no processo de carga para aumentar a energia armazenada em comparação com supercapacitores de eletrodos simétricos (DA SILVA, L. M. et al., 2020).

Figura 9 – (A) Esquema de um supercapacitor assimétrico (B) As diferentes contribuições de tensão e carga para cada tipo de eletrodo onde Q_{NF} , E_{NF} e ΔV_{NF} são respectivamente carga, energia e tensão para o eletrodo não faradaico e Q_F , E_F e ΔV_F são a carga, energia e tensão para o eletrodo faradaico.



Fonte: Modificado de (DA SILVA, L. M. et al., 2020; DUBAL et al., 2015).

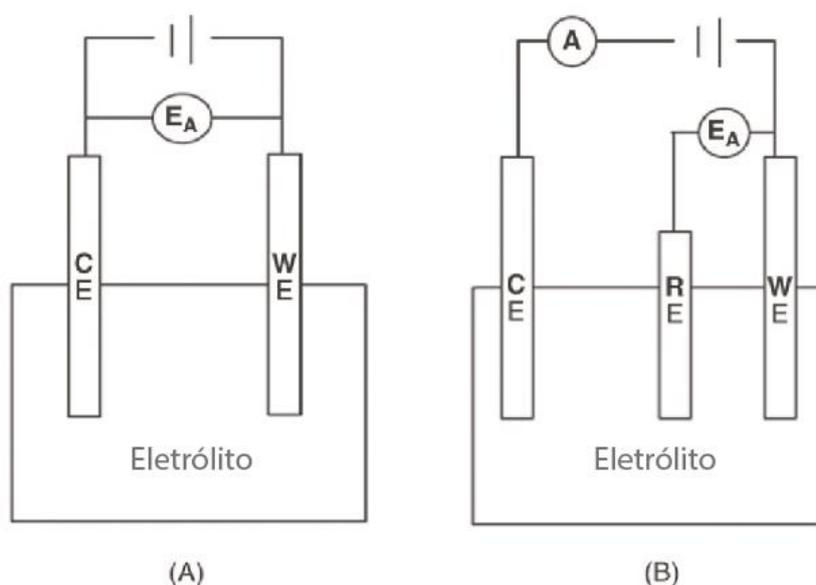
3.4.3 Caracterização de supercapacitores

Uma estação de trabalho eletroquímica é construída basicamente por três componentes: Gerador de sinal em forma de onda, potenciostato/galvanostato e um sistema de interface com o computador. Quando o usuário prepara todos os parâmetros de configuração no computador esses parâmetros são enviados para o gerador de sinal e para o potenciostato que manda o sinal para a célula eletroquímica e a medição é realizada. As técnicas eletroquímicas podem ser distinguidas pelas suas formas de onda, tais como técnicas transitórias: voltametria cíclica, cronopotenciometria e cronoamperometria; ou técnicas estacionárias como: espectroscopia de impedância eletroquímica e eletrodo de disco rotativo. Para a caracterização da célula eletroquímica podem ser aplicadas as configurações de dois ou três eletrodos (SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020).

Na figura 10 são ilustradas as configurações de células eletroquímicas de dois e três eletrodos. A célula de dois eletrodos consiste em um eletrodo de trabalho (WE – *working electrode*) onde ocorre a reação eletroquímica em estudo e um contra eletrodo (CE – *Conter electrode*) que age como a segunda parte da

célula. Nesse tipo de célula o contra eletrodo tem duas funções: a primeira é completar o circuito permitindo que a carga flua através da célula e também manter o potencial interfacial constante independentemente da corrente. No entanto, nesse sistema manter esses dois parâmetros estáveis é muito desafiador. O sistema de três eletrodos consiste em um eletrodo de trabalho, um contra eletrodo e um eletrodo de referência (RE – *Reference electrode*), a função do eletrodo de referência é atuar como uma referência na medição e controle do potencial do eletrodo de trabalho, sem passar nenhuma corrente. O eletrodo de referência deve ter um potencial eletroquímico constante em baixa densidade de corrente. Um dos eletrodos de referência mais utilizados em laboratório é o eletrodo de Ag/AgCl(SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020).

Figura 10 – (A) configuração de uma célula de dois (B) e três eletrodos



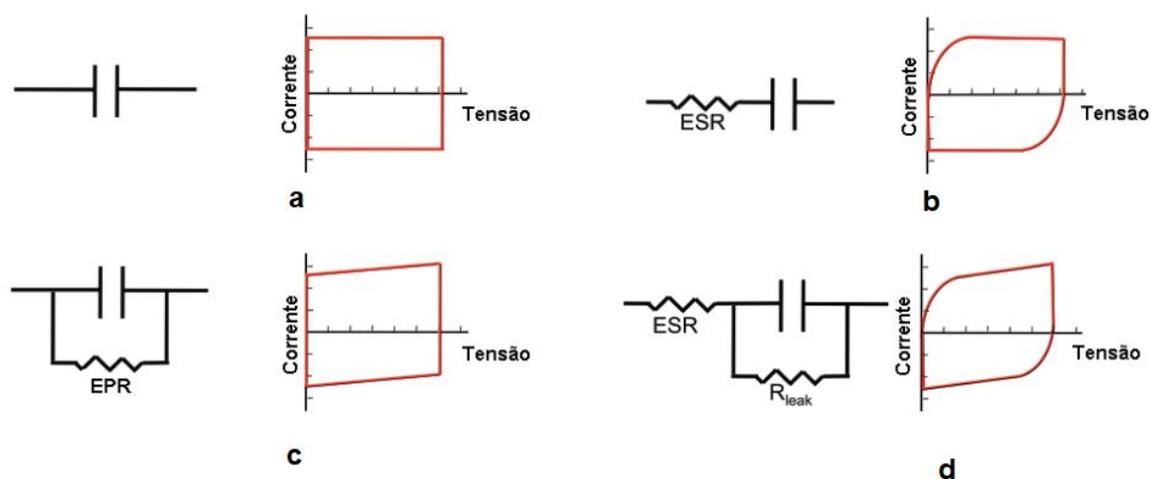
Fonte: adaptado de (SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020)

A voltametria cíclica é uma técnica comumente utilizada para obtenção de parâmetros elétricos e avaliação do desempenho de supercapacitores. Com esta técnica é possível determinar a capacitância desses dispositivos por meio da integração das curvas obtidas denominadas de voltamogramas (FARIA JUNIOR et al., 2021). Esta técnica que é utilizada para investigar o comportamento capacitivo e a estabilidade dos supercapacitores; consiste na aplicação de um potencial elétrico variável e cíclico no tempo em eletrodos que são imersos em um

eletrólito, enquanto se mede a corrente elétrica resultante ou a corrente elétrica de resposta. A correlação entre potencial elétrico aplicado aos eletrodos e corrente elétrica de resposta gera o voltamograma (FARIA JUNIOR et al., 2021). No entanto, existem vários fatores que podem causar desvios no que seria um voltamograma oriundo de um capacitor ideal. A ESR (*equivalent series resistance* – resistência equivalente em série) é introduzida em série com a capacitância ideal, sendo a mesma oriunda, principalmente da resistividade elétrica do material do eletrodo e da dificuldade dos íons solvatados do eletrólito em penetrar nos microporos. Com isso o tempo RC para atingir uma corrente elétrica capacitiva estável é alterado, portanto, esta aumenta vagarosamente até que se estabilize, como ilustrado na figura 11b (FARIA JUNIOR et al., 2021).

Outro tipo de resistência elétrica presente em um supercapacitor é chamada de EPR (*equivalent parallel resistance* – resistência equivalente em paralelo) que representa às reações redox indesejadas ou de autodescarga no interior do supercapacitor, o efeito da EPR é ilustrado na figura 11c (FARIA JUNIOR et al., 2021).

Figura 11 – Voltamograma cíclico de um supercapacitor ideal (a), da combinação entre um supercapacitor ideal e um resistor em série (b), de um supercapacitor ideal em paralelo com um resistor (c) e de um resistor em série com um resistor em paralelo com um capacitor



Fonte: (HUANG, 2013).

3.4.4 Eletrodos

O carvão ativado é atualmente o material mais utilizado como material ativo devido a sua alta área superficial específica ($1000 - 2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e baixo custo, a maioria dos dispositivos disponíveis comercialmente emprega eletrodos de carvão ativado e eletrólitos orgânicos, com tensão de operação de 2,7V e com uma capacitância específica de $100 - 120 \text{ F.g}^{-1}$ (SCIBIOH AULICE; VISWANATHAN, 2020).

Outro tipo de material à base de carbono que vem sendo amplamente estudado como eletrodos de supercapacitores é o grafeno e seus derivados, cuja área superficial específica teórica é de $2675 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Se essa área fosse totalmente utilizada poderia gerar uma dupla camada elétrica de capacitância de 550 F.g^{-1} (ZHAI et al., 2022). No entanto, como já mencionado nesse trabalho, cada fonte de carbono utilizada e abordagem de síntese de nanoestruturas de grafeno geram um material com características específicas (LEE et al., 2019). Atualmente, o método mais amplamente utilizado para produzir grafeno é a redução do óxido de grafeno (GO). No entanto, este método produz um material que tem tendência a aglomerar no processo de redução devido as fortes ligações $\pi-\pi$, e essa característica diminui a área superficial específica e, conseqüentemente, a capacitância específica máxima obtida com os supercapacitores produzidos com esse tipo de material (ZHAI et al., 2022).

Outro aspecto importante a ser levado em consideração ao sintetizar os nanomateriais à base de grafeno para utilização em supercapacitores é o tamanho e distribuição dos poros desse material. Em muitos casos uma grande concentração de microporos sub-nanometricos ($d_p < 1 \text{ nm}$) na superfície do eletrodo pode ser considerada inadequada para a fabricação de supercapacitores, uma vez que esses microporos são, em princípio, inativos para a formação de uma dupla camada elétrica onde o processo de armazenamento de carga deve ocorrer. Dessa forma, poros deste tamanho geralmente apresentam uma queda na capacitância em correntes de descarga superiores a 100 mA.cm^{-2} especialmente no caso de eletrólitos orgânicos. No entanto, outros estudos indicam que este comportamento pode variar com o uso de diferentes eletrólitos fazendo com que microporos ($d_p < 1 \text{ nm}$) aumentem a capacitância, ou seja, o controle do tamanho e distribuição dos poros dos materiais pode facilitar a

seleção de um eletrólito adequado para obter-se a máxima eficiência no armazenamento de energia (DA SILVA, L. M. et al., 2020).

Os principais métodos utilizados atualmente para criar poros em estruturas à base de grafeno são: ativação e oxidação química. A ativação química pode aumentar a área superficial específica consideravelmente, chegando até a aproximadamente $3100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ o que é maior que a área superficial específica teórica do grafeno ($2675 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Esta técnica pode prover poros com variação de tamanho entre 1 a 10 nm. Já a oxidação química cria uma estrutura mesoporosa na estrutura do grafeno conectando as camadas de grafeno o que pode também aumentar a área superficial específica significativamente (QI et al., 2022).

Outra forma amplamente empregada para melhorar a performance de supercapacitores à base de carbono é a dopagem do material com algum heteroatomo (N, B, S, P etc.) que melhora a performance de um supercapacitor principalmente porque adiciona propriedades pseudocapacitivas nele. O nitrogênio é o heteroatomo mais utilizado atualmente (QI et al., 2022).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para síntese do óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) e grafeno foram utilizados os seguintes reagentes:

- Grafite natural em flocos (procedência Sigma -Aldrich);
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) grau analítico,
- Ácido fosfórico (H_3PO_4) grau analítico,
- Permanganato de potássio ($KMnO_4$) grau analítico,
- Peróxido de hidrogênio 30%;
- Ácido clorídrico (HCl) 0,5 molar;
- Hidróxido de sódio (NaOH)
- Etanol grau analítico;
- Ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) grau analítico
- Brometo de cetil trimetil amônio (CTAB)
- Ureia grau analítico
- Ciclohexano grau analítico

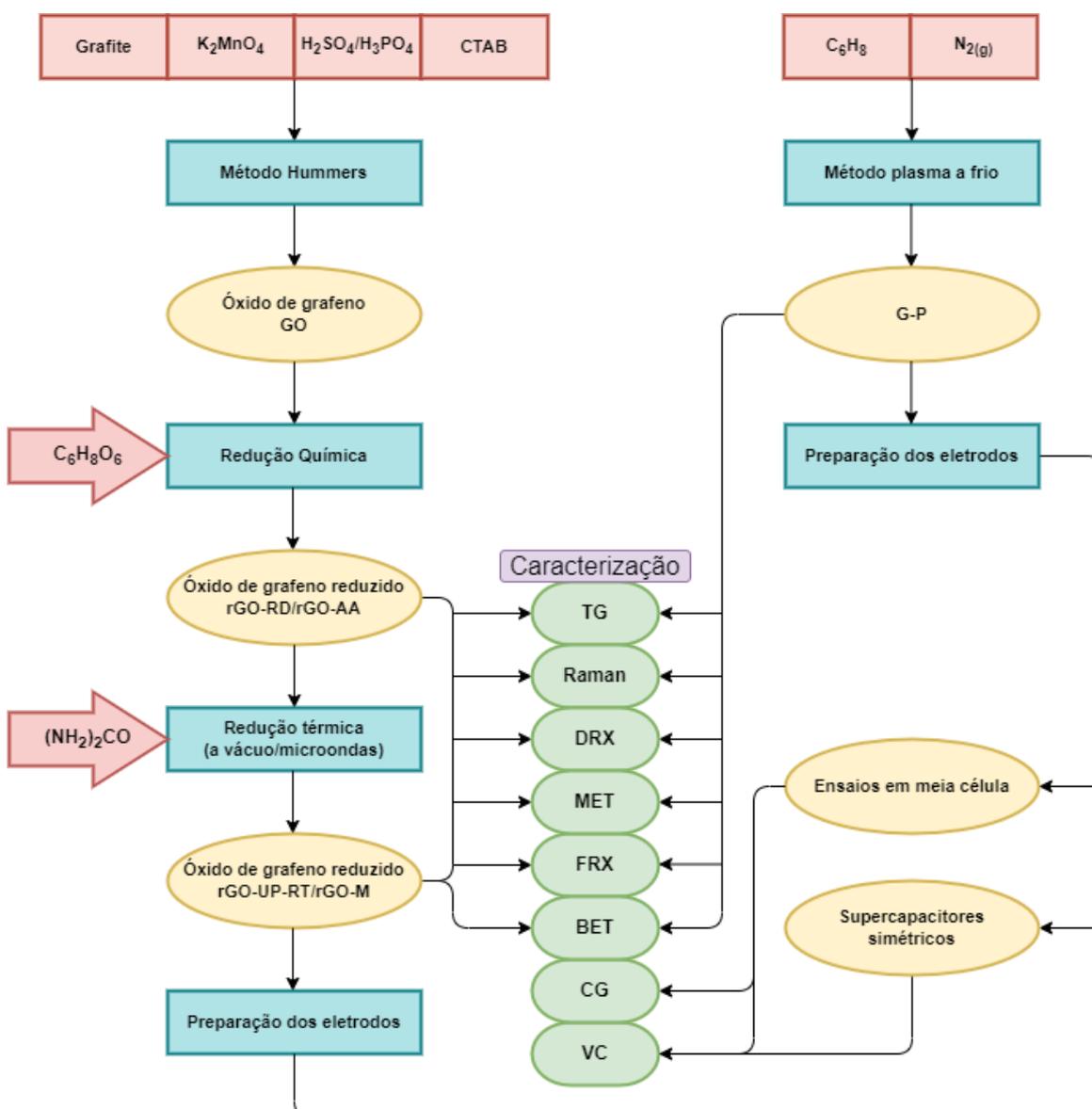
Para estudos eletroquímicos e de desempenho dos eletrodos:

- Solução de hidróxido de potássio (KOH) 1 e 6 molar;
- Carbono Vulcan XC-72-R (Cabot Corporation);
- Politetrafluoretileno (PTFE – 60% H_2O)
- Isopropanol (C_3H_8O)

4.2 Síntese das nanoestruturas à base de grafeno

Na Figura 12 é apresentado um fluxograma esquemático da metodologia empregada para a síntese de nanoestruturas de grafeno exploradas nesta dissertação, incluindo as etapas de redução do óxido de grafeno (GO) que complementam o método de Hummers bem como as caracterizações realizadas. Todas as amostras analisadas foram codificadas para o melhor entendimento ao longo do texto conforme demonstrado na Tabela 1

Figura 12 – Fluxograma esquemático da metodologia empregada para a síntese de nanoestruturas à base de grafeno



Fonte: Autor da dissertação

Tabela 1 – Codificação e descrição dos materiais sintetizados neste estudo e de origem comercial

Código da amostra	Descrição
rGO-AA	óxido de grafeno reduzido com ácido ascórbico
rGO - M	óxido de grafeno reduzido com ácido ascórbico e tratamento térmico em micro-ondas
rGO-MU	óxido de grafeno reduzido com ácido ascórbico e tratamento térmico em micro-ondas na presença de ureia
rGO-UP	óxido de grafeno reduzido com ácido ascórbico, sonicação em ultrassom de ponta
rGO-UP-M	óxido de grafeno reduzido com ácido ascórbico, sonicação em ultrassom de ponta e tratamento térmico em micro-ondas
rGO-UP-MU	óxido de grafeno reduzido com ácido ascórbico, sonicação em ultrassom de ponta e tratamento térmico em micro-ondas na presença de ureia
rGO-UP-RT	óxido de grafeno reduzido com ácido ascórbico, sonicação em ultrassom de ponta e tratamento térmico em forno a vácuo (300°C/30 min)
G-P	Grafeno preparado pelo método de plasma a frio
rGO-Co	Óxido de grafeno reduzido produzido pela Sigma-Aldrich Corporation Lot#MKCG392 código 777684-250mg
EDLC-Co	Supercapacitor à base de carvão ativado produzido pela empresa Kamcap de 1.0F e 5,5v

Fonte: Autor da dissertação

4.2.1 Esfoliação química do grafite e redução do óxido de grafeno

O óxido de grafeno foi preparado a partir do método de Hummers aprimorado por Marcano et al. (ABDOLHOSSEINZADEH et al., 2015; CORDEIRO, 2018; MARCANO et al., 2010), incluindo também a adição de surfactante CTAB (brometo de cetil trimetil amônio) (CORDEIRO, 2018). A redução do GO foi realizada segundo modificação sugerida por ABDOLHOSSEINZADEH et al. (2015).

Foi adicionado em um balão de 3 bocas: 360 mL de ácido sulfúrico, 40mL de ácido fosfórico, 3g de grafite e 18g de permanganato de potássio (este foi adicionado lentamente para evitar o superaquecimento da solução). No balão, foi acoplado um condensador de refluxo e um agitador de vidro. Este balão foi inserido em um equipamento de banho termostático ajustado em 40°C. O sistema foi aquecido agitado por 10 horas com pausas a cada duas horas para colocar o sistema em ultrassom por 5 minutos. Para ajustar o pH em 6, foi adicionado solução de NaOH mol. L⁻¹. Foi adicionado também 3g de surfactante CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio) dissolvidos em 150 mL de água destilada. Após a etapa de esfoliação/oxidação foi realizada a redução com ácido ascórbico (30g de ácido dissolvidos em 300 mL de água destilada). Esta reação foi conduzida a 95°C por uma hora. O material obtido foi filtrado a vácuo, lavado com água, HCl 1 mol. L⁻¹ e etanol e foi realizada a secagem em estufa.

Figura 13 – Aparato experimental utilizado para a oxidação do grafite



Fonte: Autor da dissertação

Com a finalidade de remoção de grupos funcionais presentes nas nanoestruturas de grafeno foram realizados procedimentos adicionais de redução térmica na amostra reduzida com ácido ascórbico, a qual também foi submetida à sonicação em ultrassom de ponta (Ultronique, modelo QR550W). Duas metodologias foram adotadas:

- Tratamento térmico a vácuo a 300 °C por 30 minutos (RIBEIRO, 2017).
- Tratamento térmico em forno de micro-ondas doméstico de 800 W (Panasonic) até ignição da amostra, mantida por cerca de 10 segundos. Nesta etapa de processo também se adicionou ureia à amostra inicial na proporção 2:1 (em massa) visando a dopagem da nanoestrutura de grafeno com nitrogênio de acordo com procedimento de (GOPALAKRISHNAN et al., 2013).

As codificações dessas amostras foram anteriormente descritas na Tabela 1.

4.2.2 Síntese de grafeno por plasma a frio

O grafeno foi sintetizado em uma única etapa pelo método de plasma a frio em um arranjo experimental desenvolvido por DE SOUZA et al. (2021). Em um reator de vidro o reagente ciclohexano foi submetido à ação de um arco elétrico em fluxo de nitrogênio até a ausência de fase líquida. O sólido obtido foi coletado e disperso em dimetilformamida (DMF) por sonicação por 15 minutos e mantido em repouso por 48 h. O sobrenadante foi coletado e submetido à secagem a 180 °C.

4.3 Preparação dos supercapacitores em concepção de célula simétrica

Para ser utilizado na preparação dos eletrodos dos supercapacitores foram utilizados como material ativo todos os materiais listados na Tabela 1. Todo procedimento descrito a seguir foi repetido para cada material.

Para a preparação dos supercapacitores primeiramente foram preparados os eletrodos: Foi diluído 64,5mg de politetrafluoretileno (PTFE 60% H₂O – Daklon 1) em álcool isopropílico (C₃H₈O). Após a diluição foi adicionado 12,5 mg de Vulcan XC-72-R (Cabot Corporation) no intuito de produzir um ligante

condutor. Esse ligante foi misturado com 100 mg de material ativo e toda a mistura foi colocada em estufa em aproximadamente 80°C até a secagem do álcool isopropílico.

Após a secagem, a mistura foi dividida em duas partes iguais e compactadas, uma de cada vez, com aplicação de 2 toneladas de carga (prensa Marcon MPH15) em uma matriz de metal com diâmetro de 14 mm por aproximadamente 5 minutos. Uma vez compactados em forma de disco os eletrodos foram colados em coletores de plástico fundido a um fio de níquel com cola condutora à base de prata e imersos em KOH 1M.

4.4 Preparação dos eletrodos para ensaios em meia célula

A concepção de medida elétricas em meia célula foi adotada para possibilitar o estudo de nanoestrutura de grafeno cuja quantidade de material sintetizada foi muito reduzida (caso da amostra G-P).

Para ser utilizado na preparação dos eletrodos dos supercapacitores foram utilizados como material ativo todos os materiais listados na Tabela 1 e o carbono Vulcan. Todo procedimento descrito a seguir foi repetido para cada material.

Foram adicionados em um béquer 25 mL de álcool isopropílico, 10 mg de material ativo, 1,2 mg de carbono Vulcan e 6,4 mg de PTFE. A solução foi colocada em ultrassom de ponta por 8 minutos em potência máxima para homogeneizar a mistura. Após esse processo a solução foi filtrada por um filtro Millipore HAWP04700 com auxílio de uma bomba de vácuo para a retirada de todo álcool isopropílico.

Após a secagem o material foi cuidadosamente retirado do filtro com uma espátula e colocado no porta eletrodo para ser caracterizado. O eletrólito utilizado foi o KOH 6M e um eletrodo de referência de Ag(AgCl) e como contra eletrodo foi utilizado Pt

4.5 Técnicas de caracterização

4.5.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi empregada para avaliação da decomposição das estruturas à base de grafeno em função da temperatura. As

análises foram realizadas em termobalança (Shimadzu, TGA 51H/TA-60WS) sendo que os parâmetros utilizados para essa análise foram:

- Gás de trabalho: Nitrogênio comercial ou argônio; vazão: 50mL/min
- Faixa de trabalho: temperatura ambiente a 900° C
- Taxa de aquecimento: 5°C/minuto

4.5.2 Fluorescência de raios X

A técnica de fluorescência de raios X foi empregada para determinação de impurezas presentes na amostra de óxido de grafeno reduzido (rGO) preparada após redução com ácido ascórbico. A análise foi realizada utilizando-se o equipamento ShimadzuEDX-720.

4.5.3 Difração de raios X

Esta técnica foi utilizada para a identificação do composto de carbono formado após a síntese (GO/rGO), bem como para calcular o espaçamento entre as camadas, o tamanho de cristalito e o número de camadas. As análises foram realizadas com o auxílio de dois equipamentos: Bruker D8 ADVANCE e Rigaku Miniflex II, ambos utilizando um tubo de cobre, fixando a faixa de dois theta de 5 a 90°.

O número médio de camadas de grafeno por domínio foi calculado a partir do alargamento de pico de DRX usando a combinação das equações de Scherrer e Bragg (SHARMA et al., 2017).

Para calcular a distância interplanar foi utilizada a lei de Bragg (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2018)

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \tag{5}$$

Onde:

λ = Comprimento de onda;

d = Distância interplanar;

θ = Ângulo de difração da reflexão.

Para calcular o tamanho do cristalito foi utilizada a equação de Scherrer (SHARMA et al., 2017):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6)$$

Onde:

D = Tamanho do cristalito;

K = Constante relacionada a forma do cristalito;

λ = Comprimento de onda;

θ = Metade do ângulo de difração correspondente ao espaçamento entre as camadas;

β = Largura total do pico de difração na metade da altura máxima.

O número médio de camadas de grafeno por domínio foi calculado a partir do alargamento de pico de DRX usando a combinação das equações de Scherrer e Bragg (SHARMA et al., 2017):

$$n = \left(\frac{D}{d} + 1\right) = \left(\frac{2Ktg\theta}{\beta} + 1\right) \quad (7)$$

4.5.4 Microscopia eletrônica de transmissão

A análise de microscopia eletrônica de transmissão foi empregada para avaliação da forma e dimensão das folhas das estruturas à base de grafeno, utilizando o equipamento JEM-2100, Jeol

4.5.5 Espectroscopia Raman

A análise de espectroscopia Raman foi empregada para verificar as mudanças estruturais nas nanoestruturas de grafeno após os processos de síntese. Para esta finalidade empregou-se o equipamento de espectroscopia Raman Horiba Scientific MacroRam com laser de 785 nm. A partir do espectro obtido é possível identificar a hibridização sp^2 (banda G) que aparece em número de onda próximo a 1580 cm^{-1} e a banda D relativa a defeitos estruturais de borda (1350 cm^{-1}). Outras bandas de interesse dessas estruturas ocorrem por volta de 2700 cm^{-1} (2D) e 3250 cm^{-1} (2D'). (MALARD et al., 2009) (LU, Z. et al., 2021).

4.5.6 Adsorção gasosa

A técnica de adsorção gasosa (BET Quantachrome, Nova 1000/1200) foi empregada para medida da área de superfície específica das nanoestruturas à base de grafeno.

4.5.7 Voltametria cíclica

Para a caracterização dos supercapacitores em concepção de célula simétrica à base de grafeno foi utilizado o equipamento Arbin BT-4 sendo operado pelo software de aquisição de dados MITS PRO 4.0. Foram feitos 5 ensaios de voltametria cíclica para cada velocidade de varredura, calculou-se a média dos valores obtidos a fim de obter um valor mais confiável. As velocidades de varredura definidas para este estudo foram: $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $3\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $8\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $13\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $15\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, $18\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Para a caracterização dos supercapacitores em concepção de célula assimétrica à base de grafeno foi utilizado o equipamento Parstat 3000a sendo operado pelo software de aquisição de dados VersaStudio. Foram feitos 5 ensaios de voltametria cíclica para cada velocidade de varredura, calculou-se a média dos valores obtidos a fim de obter um valor mais confiável. As velocidades de varredura definidas para este estudo foram: $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $100\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Para calcular a capacitância foi utilizada a equação 8 (FARIA JUNIOR et al., 2021)

$$C_{(VC)} = \frac{\int_{U(t_i)}^{U(t_f)} i[U(t)]dU(t)}{2v[U(t_f) - U(t_i)]} \quad (8)$$

Onde:

$C_{(VC)}$ é o valor da capacitância, em farad (F), obtido pelo método da área do voltamograma cíclico;

$U(t)$ é o potencial elétrico, em volt (V), aplicado aos terminais do supercapacitor eletroquímico a cada intervalo de tempo t, sendo, portanto, uma função dependente de t, sendo que $U(t)$ é programado no equipamento potenciostato;

$U(t_f)$ é o potencial elétrico aplicado aos terminais do supercapacitor eletroquímico ao final do tempo de medição t_f , em volt (V), sendo que normalmente $U(t_f)$ é o maior ou o menor potencial elétrico em módulo da janela de potencial elétrica utilizada;

$U(t_i)$ é o potencial elétrico aplicado nos terminais do supercapacitor eletroquímico ao início do tempo de medição t_i , em volts (V), sendo que normalmente $U(t_i)$ é o menor ou o maior potencial elétrico em módulo da janela de potencial, desta forma se $U(t_f)$ for o maior potencial elétrico em módulo da janela de potencial $U(t_i)$, será o menor potencial elétrico em módulo da janela de potencial e vice-versa;

t_f e t_i são, respectivamente, o tempo final e inicial de apuração da janela de potencial, ou, equivalentemente e respectivamente, o tempo de apuração de $U(t_f)$ e o tempo de apuração de $U(t_i)$;

$i[U(t)]$ é a intensidade da corrente elétrica em ampere (A), sendo que $i[U(t)]$ é uma função do potencial elétrico $U(t)$ aplicado aos terminais do supercapacitor eletroquímico a cada instante da geração do voltamograma; e

v é a taxa de variação do potencial elétrico em função do tempo, em volt por segundo ($V.s^{-1}$), também chamada de velocidade de varredura.

Para obter os valores de capacitância específica utilizou-se a equação ((9) (FARIA JUNIOR et al., 2021).

$$C_s = 4 \frac{C}{m} \quad (9)$$

Onde:

C_s é o valor de capacitância específica em farad por grama ($F.g^{-1}$);

C é a capacitância em farad (F) obtida pelo método da voltametria cíclica;

m é a soma das massas do material ativo contido nos dois eletrodos em gramas (g).

4.5.8 Ciclo Galvanostático

Foram realizados ensaios de Ciclo Galvanostático para uma segunda avaliação da capacitância nos supercapacitores avaliados em meia célula. Foi utilizado o potenciostato Parstat 3000a sendo operado pelo software de aquisição de dados VersaStudio. Foram realizados ensaios com densidade de corrente de 1,2 e 5 A. g^{-1} .

Para calcular a capacitância foi utilizada a equação (10) (SCIBIOH AULICE; VISWANATHAN, 2020).

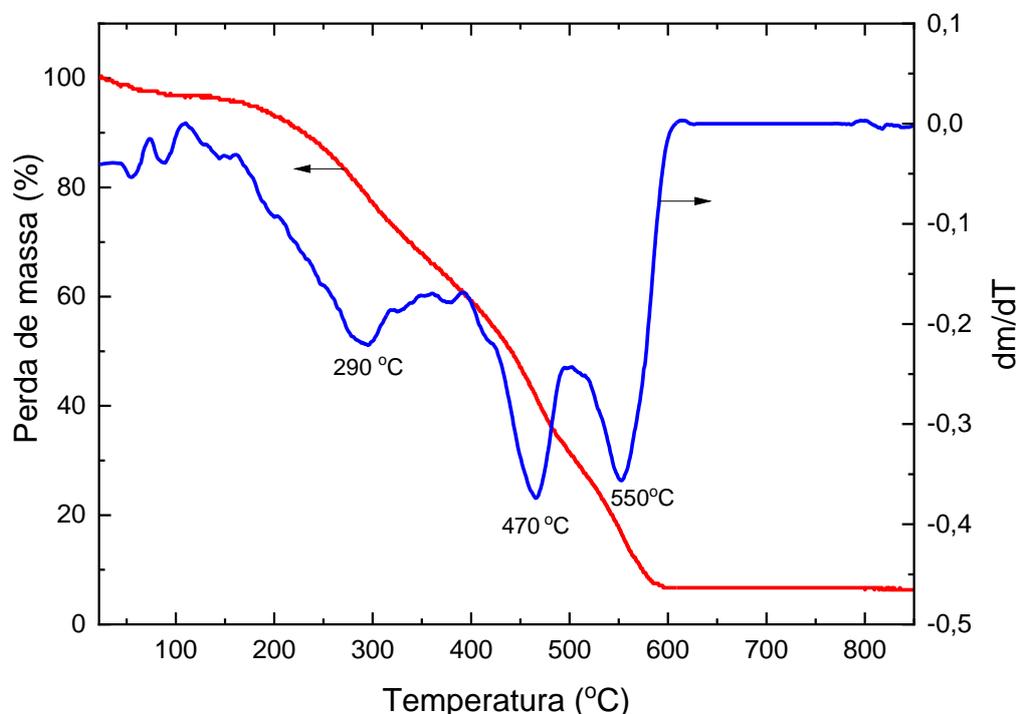
$$C = \frac{I \Delta T}{\Delta V} \quad (10)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 Caracterização das nanoestruturas à base de grafeno

(FARIVAR et al., 2021) demonstram em seu estudo que é possível aplicar esta técnica para controlar a qualidade de nanoestruturas à base de grafeno. A região de 0 a 100 °C é comumente associada à evaporação de água, de 100 a 360 °C é associada à decomposição de grupos funcionais contendo oxigênio e de 360 a 1000 °C à combustão do carbono. O pico de temperatura máxima atingida na curva DTG na região de decomposição do carbono varia consideravelmente de acordo com o tipo de material (grafite, GO, rGO), sendo que a decomposição do rGO e grafite ocorre próximo a de 536,5°C e 871°C, respectivamente. Com base nessas informações, os picos DTG da Figura 14 indicam que a amostra rGO-AA é constituída por uma mistura de GO e rGO.

Figura 14 – Curvas de TGA e DTG da amostra rGO-AA



Fonte: Autor da dissertação

A concentração de resíduo após o término da análise termogravimétrica é de aproximadamente 6,9% em massa. De acordo com os

resultados de análise de fluorescência de raios X da amostra rGO-AA, apresentados na Tabela 2, esse resíduo, em grande parte, é constituído por óxidos formados em decorrência dos reagentes químicos empregados no processo de esfoliação química de Hummers como, por exemplo, o permanganato de potássio e brometo de cetiltrimetilamônio. O enxofre também foi detectado na amostra rGO-AA, mas não permanece no resíduo sólido pois é eliminado na forma de SO_2 durante a análise termogravimétrica. A eliminação dessas impurezas torna-se difícil por lavagem devido ao caráter hidrofílico do óxido de grafeno.

Tabela 2 – Concentração de impurezas (%massa) na amostra rGO-AA determinada por fluorescência de raios X

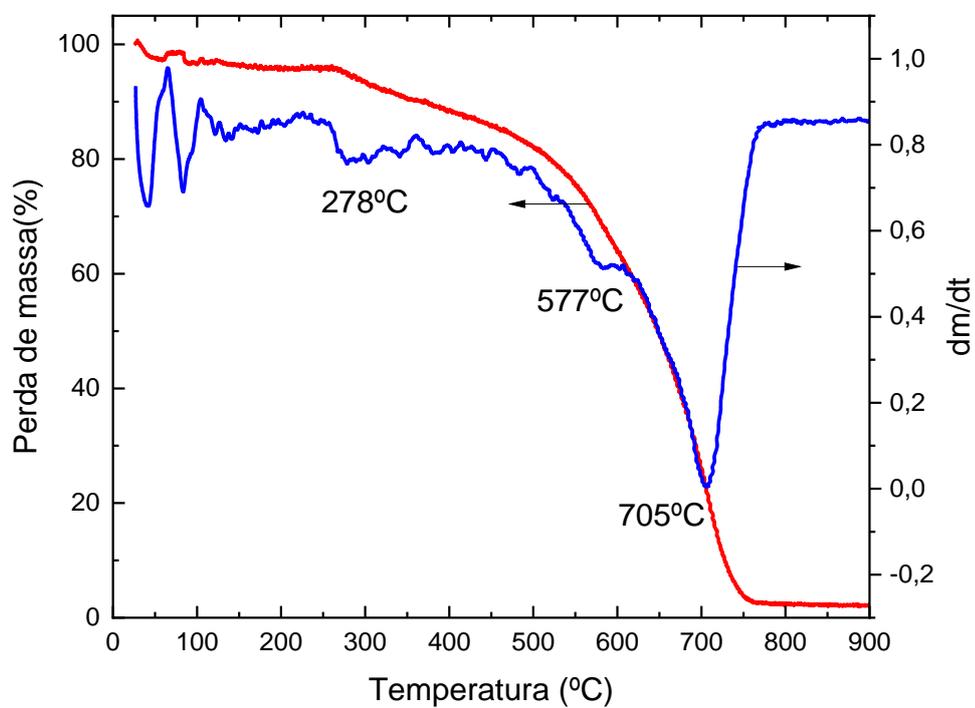
impureza	S	Mn_2O_7	P_2O_5	SiO_2	K_2O	Br_2O_3	CaO	Fe_2O_3	TiO_2	ZrO_2
(% em massa)	6,86	1,83	1,74	1,5	0,51	0,5	0,3	0,29	0,17	0,04

Fonte: Autor da dissertação

Resultados de análise térmica das amostras rGO-M e rGO-UP-RT também indicaram que foi possível eliminação dos grupos funcionais com o tratamento térmico, como ilustrado nas Figura 15 e Figura 16, em que a concentração de resíduo após a análise é de cerca de 2,25 em massa%

Na figura Figura 15 é possível observar um pico alongado na curva DTG na temperatura de ~ 705 °C, de acordo com (FARIVAR et al., 2021) esse pico pode ser associado ao grafeno ordenado de poucas camadas, já os picos de ~ 278 °C e ~ 577 °C podem ser associados à grupos funcionais contendo oxigênio. As formas sutis dos picos indicam que o tratamento por micro-ondas eliminou boa parte dos grupos funcionais e que o material consiste predominantemente de grafeno ordenado de poucas camadas (<10).

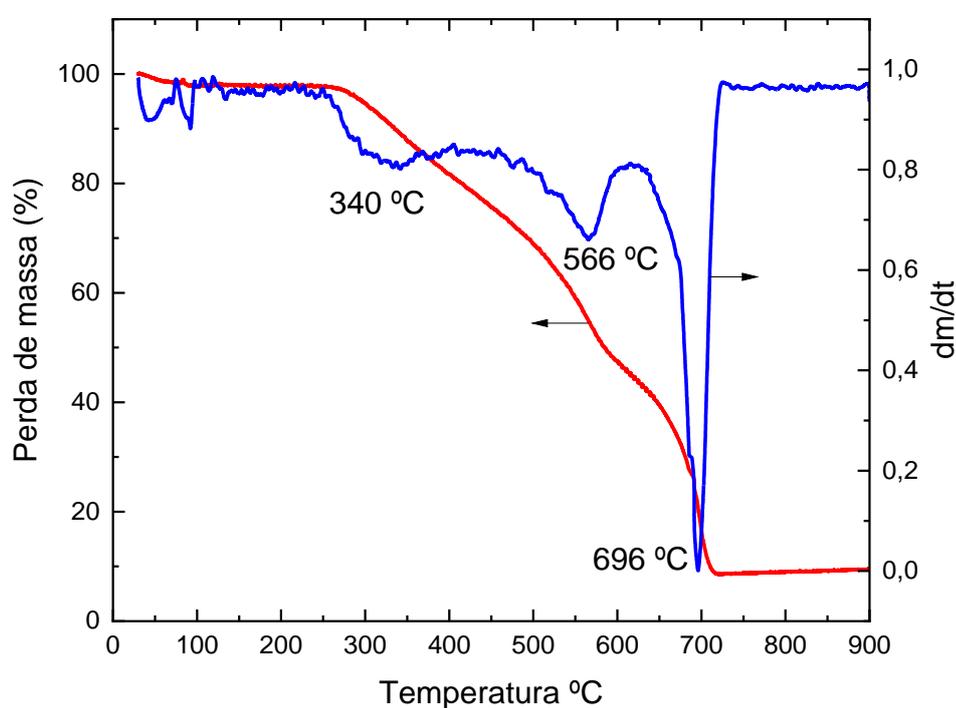
Figura 15 – Curvas de TGA e DTG da amostra rGO-M



Fonte: Autor da dissertação

De maneira análoga, na Figura 16 é possível observar, na curva de DTG, um pico em ~ 696 °C que é associado ao grafeno ordenado de poucas camadas (<10), e dois picos menos expressivos em ~ 340 °C e 566 °C que são associados aos grupos funcionais contendo oxigênio e a uma mistura de GO e rGO respectivamente (FARIVAR et al., 2021).

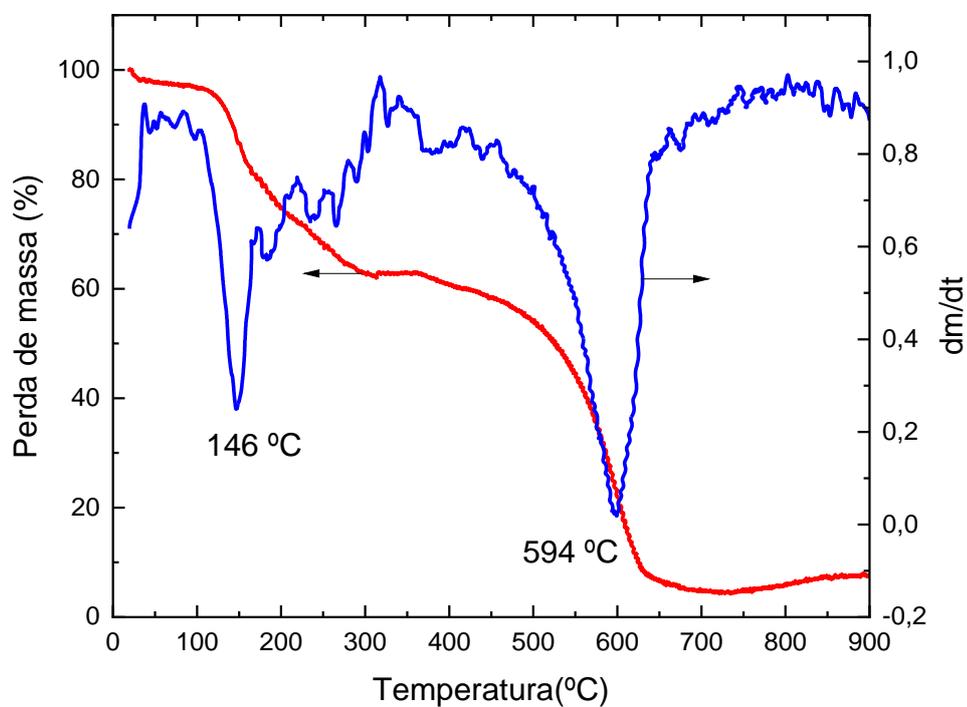
Figura 16 – Curvas de TGA e DTG da amostra rGO-UP-RT



Fonte: Autor da dissertação

A Figura 17 apresenta as curvas de TGA e DTG para a amostra rGO-MU, pode-se observar um pico de temperatura na curva de DTG de $\sim 146\text{ }^{\circ}\text{C}$ que pode ser associado com a presença de uréia na amostra. O pico de $\sim 594\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode ser associado a uma mistura de fases de GO e rGO (FARIVAR et al., 2021).

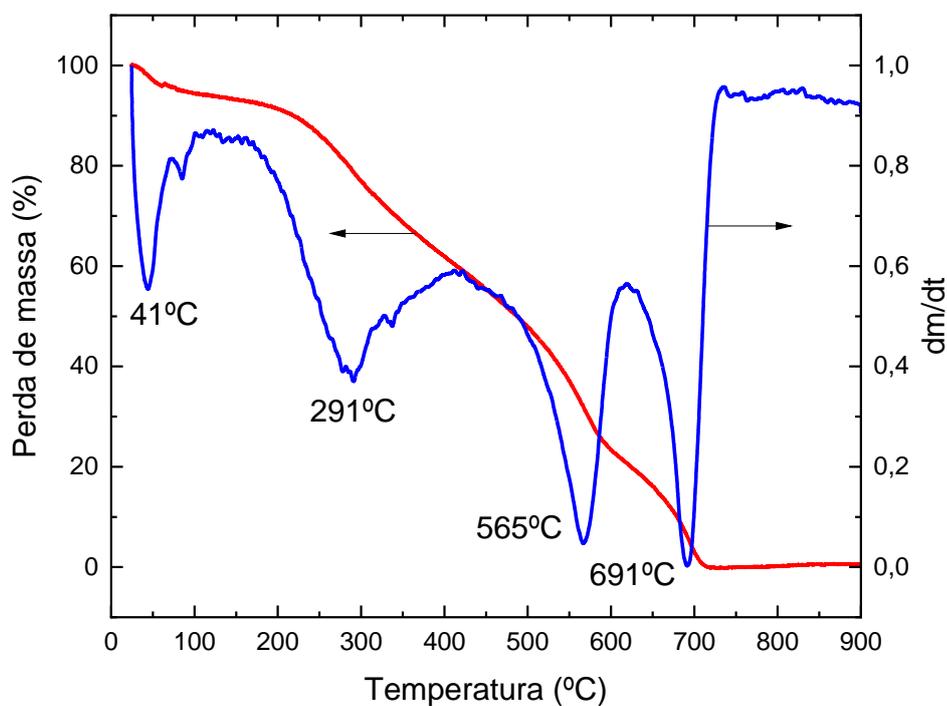
Figura 17 – Curvas de TGA e DTG da amostra rGO-MU



Fonte: Autor da dissertação

Na Figura 18 são observados quatro picos, o pico de $\sim 691^{\circ}\text{C}$ é associado ao grafeno ordenado de poucas camadas (<10), o pico de $\sim 565^{\circ}\text{C}$ é associado a uma mistura de fases GO e rGO, os picos de $\sim 41^{\circ}\text{C}$ e $\sim 291^{\circ}\text{C}$ são associados a evaporação de água e a degradação de grupos funcionais contendo oxigênio (FARIVAR et al., 2021b).

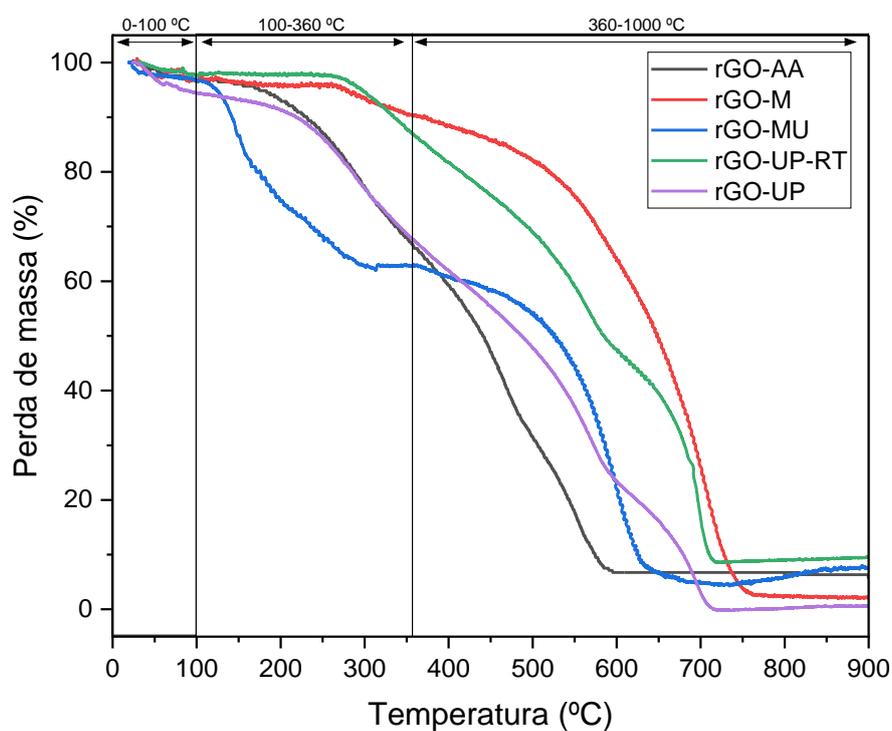
Figura 18 – Curvas de TGA e DTG da amostra rGO-UP



Fonte: Autor da dissertação

Na Figura 19 são apresentadas as curvas obtidas pela análise termogravimétrica realizada nas amostras rGO-AA, rGO-M, rGO-MU, rGO-UP-RT e rGO-UP. É possível observar 3 regiões com características de perda de massa: a região de 0 a 100°C é comumente associada a evaporação de água, de 100 a 360°C é associada a decomposição de grupos funcionais contendo oxigênio e de 360 a 1000°C a combustão do carbono.

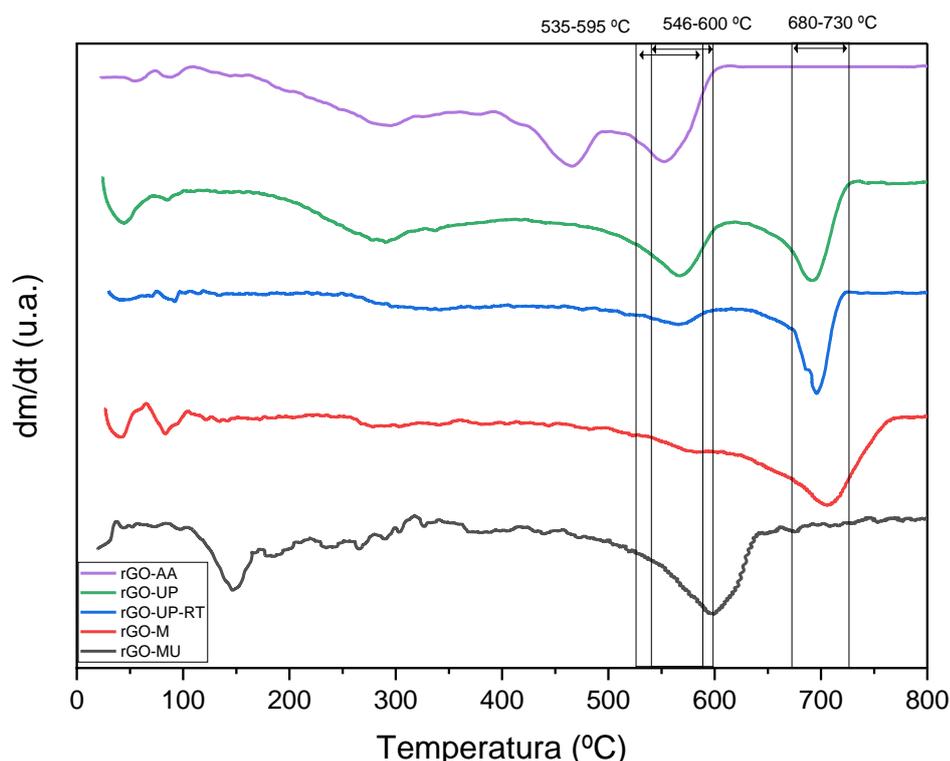
Figura 19 – Curvas de TGA obtidos das amostras sintetizadas



Fonte: Autor da dissertação.

Na Figura 20 é possível observar o efeito dos tratamentos nas amostras. Após a sonicação o material passou a apresentar um pico entre 680 e 730 °C, o que pode indicar que submeter a amostra ao processamento em ultrassom de ponta pode ser eficiente para obter grafeno com baixo número de camadas. A redução térmica foi efetiva para reduzir o GO presente na amostra como é possível observar pela diferença do pico entre 535 e 600 °C na amostra rGO-UP-RT. Por sua vez, observa-se a presença mais intensa de GO após o processamento em micro-ondas quando se adiciona ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), reagente este que contém oxigênio em sua composição.

Figura 20 –Curvas de DTG para as amostras sintetizadas

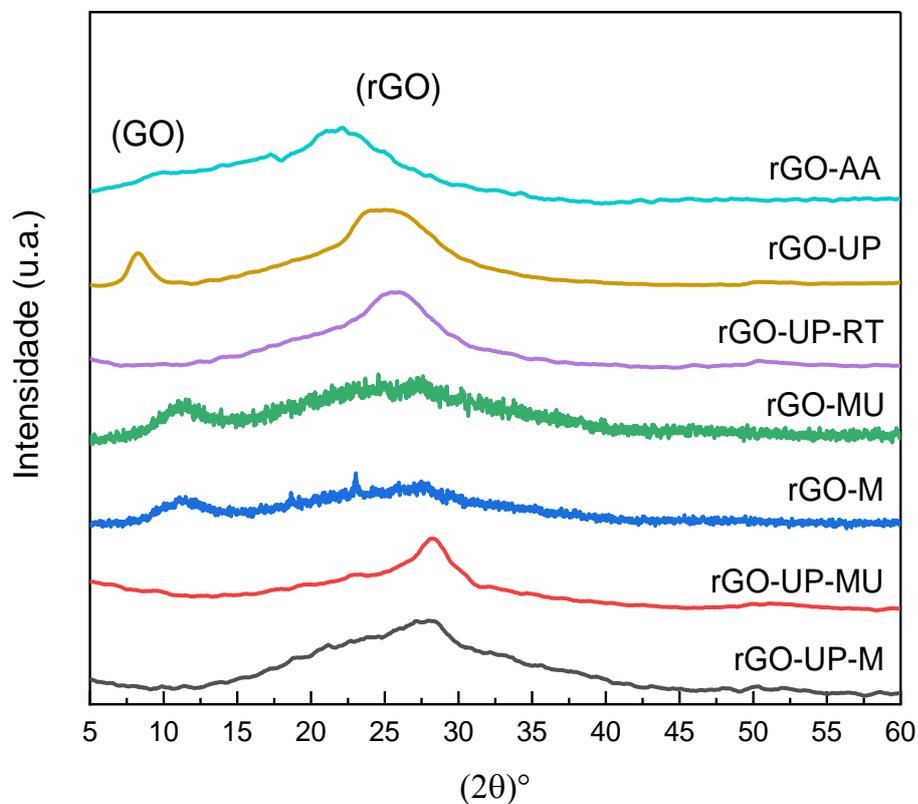


Fonte: Autor da dissertação

Os padrões de difração de raios X das amostras são apresentados na Figura 21. Verifica-se que a amostra rGO-AA é constituída por mistura das fases GO ($2\theta \cong 10^\circ$) e rGO ($2\theta \cong 23^\circ$) (EMIRU; AYELE, 2017; SHARON; SHARON, 2015). Na Tabela 3 são apresentados os valores de espaçamento entre as

camadas, tamanho de cristalito e número de camadas da amostra rGO-AA, os quais indicam que a fração constituída por GO apresenta maiores valores de tamanho de cristalito, espaçamento e número de camadas, comparativamente à fração de rGO. Com o procedimento adotado foi possível obter GO e rGO com 12 e 7 camadas, indicando que a esfoliação do grafite foi efetiva. Visando aumentar a eficiência do processo de redução e eliminação dos grupos funcionais optou-se pela adoção de procedimentos adicionais de redução, tais como o aquecimento por micro-ondas e a vácuo. As amostras (rGO-UP), (rGO-MU) e (rGO-M) também apresentaram um pico $2\theta \cong 10^\circ$ relativo à presença de GO. Os difratogramas das amostras (rGO-UP-M) e (rGO-UP-MU), se comparados com os das amostras (rGO-M) e (rGO-MU), indicam que se obteve sucesso na etapa de redução do GO por micro-ondas quando este é previamente submetido à sonicação. Este resultado é evidenciado pela ausência do pico $2\theta \cong 10^\circ$ e a presença dos picos $2\theta \cong 23^\circ$ que caracterizam o rGO (EMIRU; AYELE, 2017; SHARON; SHARON, 2015). A redução térmica também se mostrou eficaz para redução do GO, como nota-se no padrão de difração da amostra (rGO-UP-RT).

Figura 21 – Padrões de difração de raios X das amostras sintetizadas



Fonte: Autor da dissertação

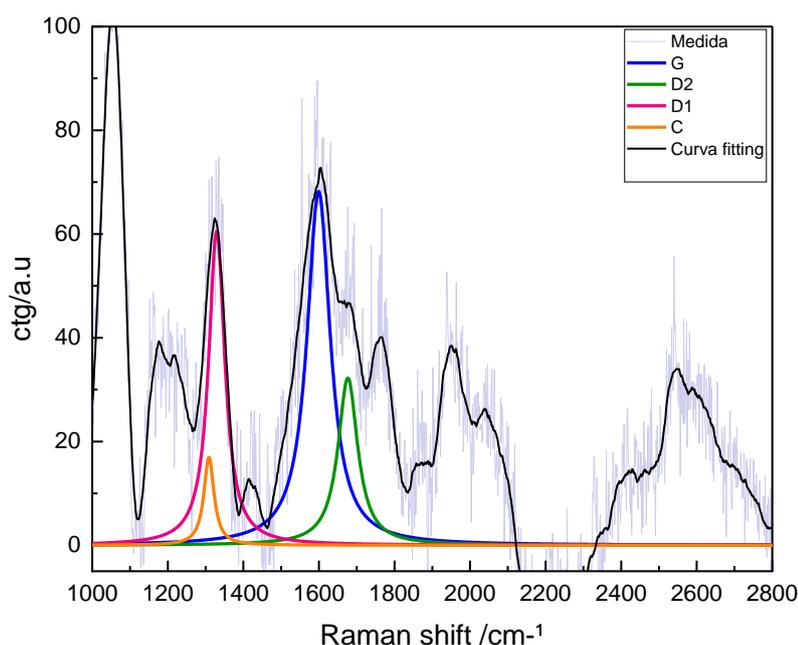
Tabela 3 – Resultados obtidos por difração de raios X de espaçamento entre as camadas da amostra RGO-AA

Código da amostra	Espaçamento entre as camadas (Å)		Tamanho de cristalito		Número de camadas	
			(Å)			
	GO	rGO	GO	rGO	GO	rGO
rGO -AA	7,74	3,82	94,8	28,15	12	7

Fonte: Autor da dissertação

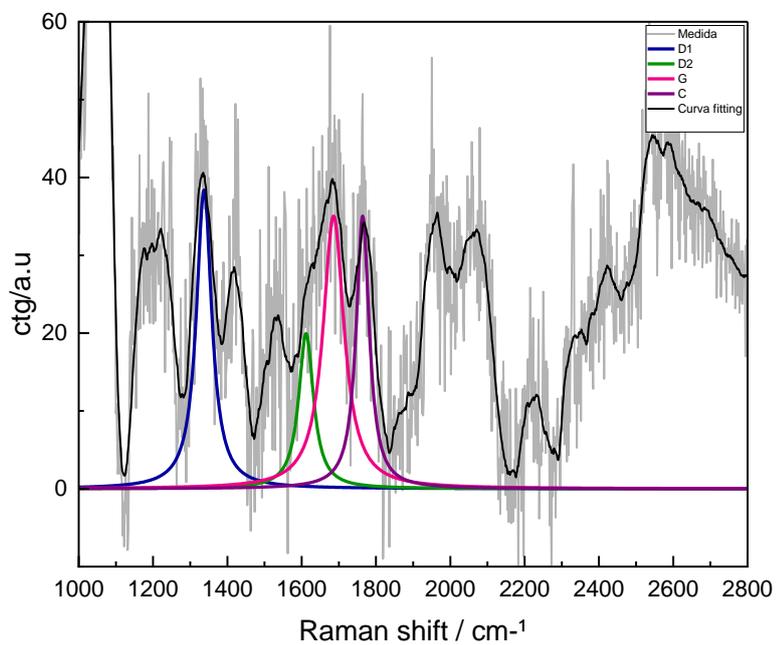
Nas Figura 22 até 26 são apresentados os espectros Raman para as respectivas amostras. De acordo com (LU, Z. et al., 2021) existem três picos característicos do grafeno, são eles: ~ 1331 , 1582 e 2658 cm^{-1} que são referentes as bandas D, G e 2D respectivamente. Também é possível observar a deconvolução dos picos que ilustram as regiões de baixa frequência (D1, D2, D3, D4 e G). As bandas D1 e G são comumente associadas aos tipos de defeitos estruturais e sua concentração nas camadas bem como o tamanho dos flocos de grafeno. As bandas D3 e D4 são geralmente relacionadas a frações amorfas e fragmentos de camadas superficiais de grafeno e o pico G é típico para todos os sistemas de carbono sp^2 .

Figura 22 – Espectro Raman da amostra de rGO-M



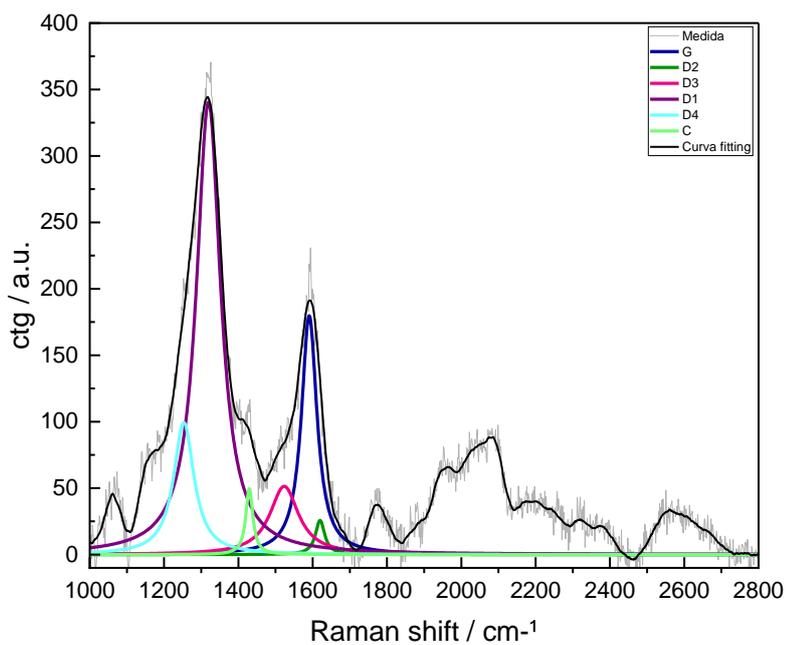
Fonte: Autor da dissertação

Figura 23 – Espectro Raman da amostra de rGO-MU



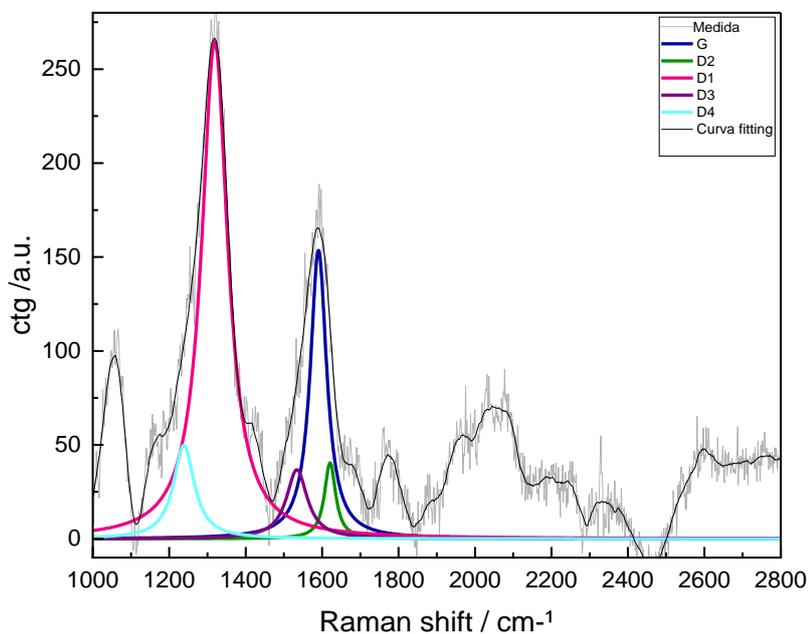
Fonte: Autor da dissertação

Figura 24 – Espectro Raman da amostra de rGO-UP



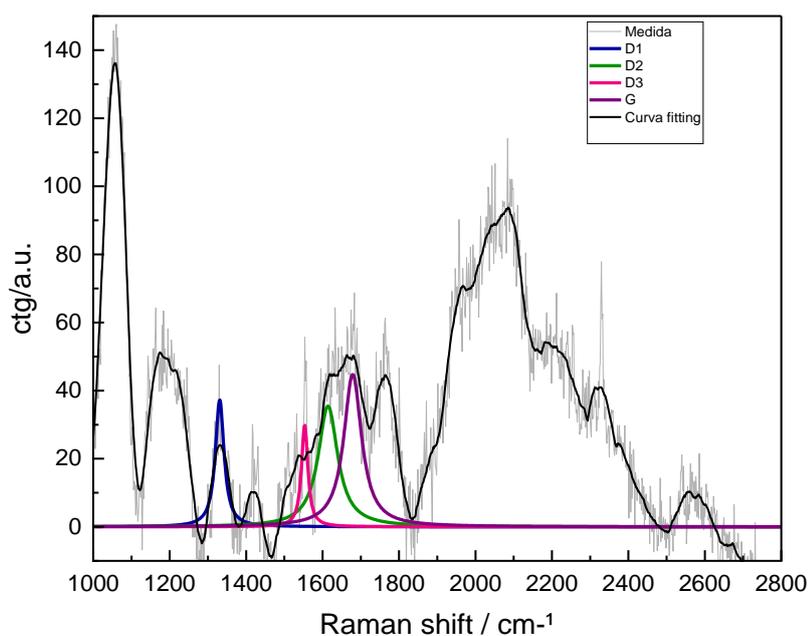
Fonte: Autor da dissertação

Figura 25 – Espectro Raman da amostra de rGO-UP-M



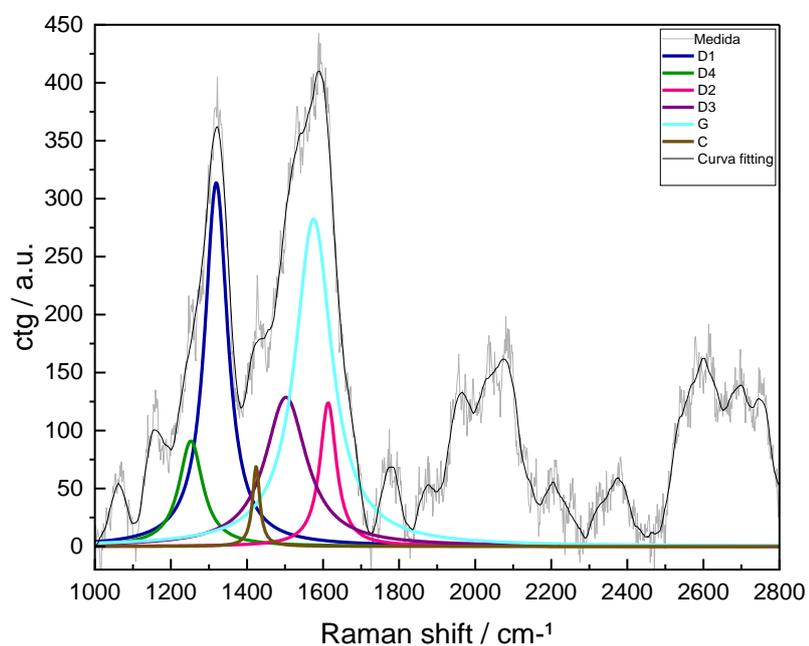
Fonte: Autor da dissertação.

Figura 26 – Espectro Raman da amostra de rGO-UP-MU



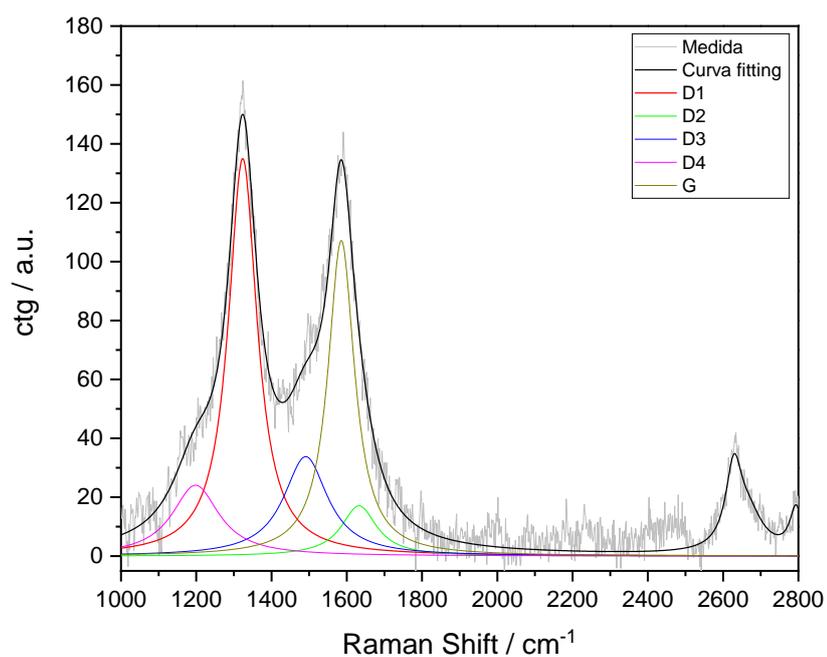
Fonte: Autor da dissertação

Figura 27 – Espectro Raman da amostra de rGO-UP-RT



Fonte: Autor da dissertação

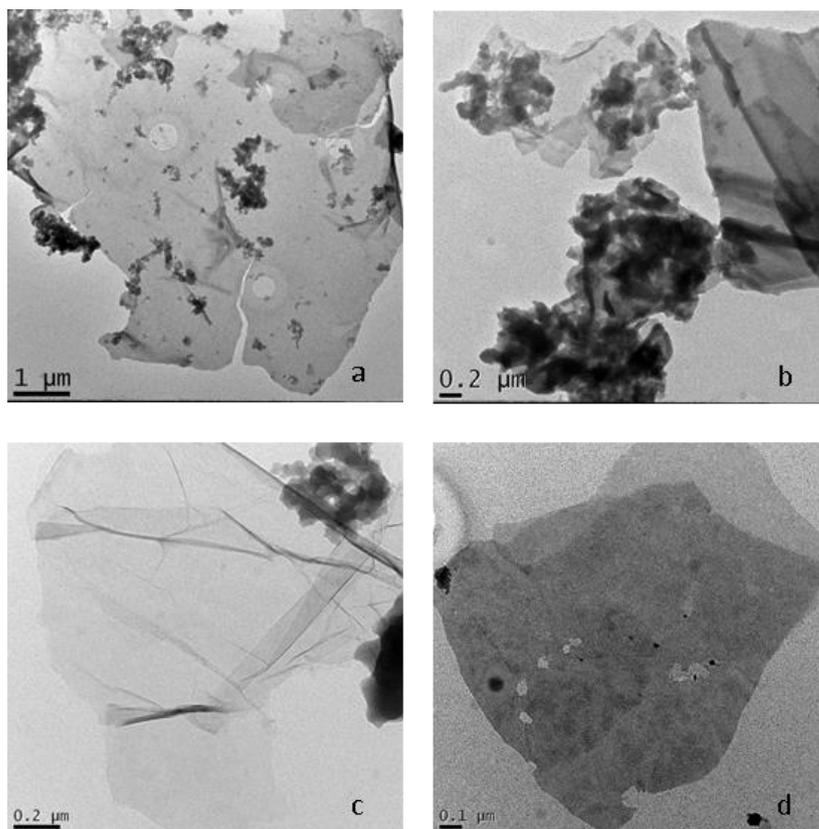
Figura 28 – Espectro Raman da amostra G-P



Fonte: De Souza et al. (2022)

As micrografias das amostras rGO-AA e rGO-M, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, são apresentadas na Figura 29. Observa-se, pela transparência da folha (Figura 29 a), que o processo químico adotado foi efetivo para esfoliação do grafite. As partículas que permaneceram sobre as folhas (Figura 29 b) provavelmente são decorrentes dos subprodutos da reação não eliminados nos processos de lavagem, conforme já mencionado no resultado de análise química desta amostra (Tabela 2). As partículas de impurezas também estão presentes na amostra rGO-M submetida ao aquecimento por micro-ondas (Figura 29 c), verificou-se também que foram gerados defeitos (buracos) nesta amostra decorrente do processo de ignição (Figura 29 d). Pode-se ressaltar também que, devido à pequena espessura, as folhas apresentam tendência ao enrugamento e dobradura.

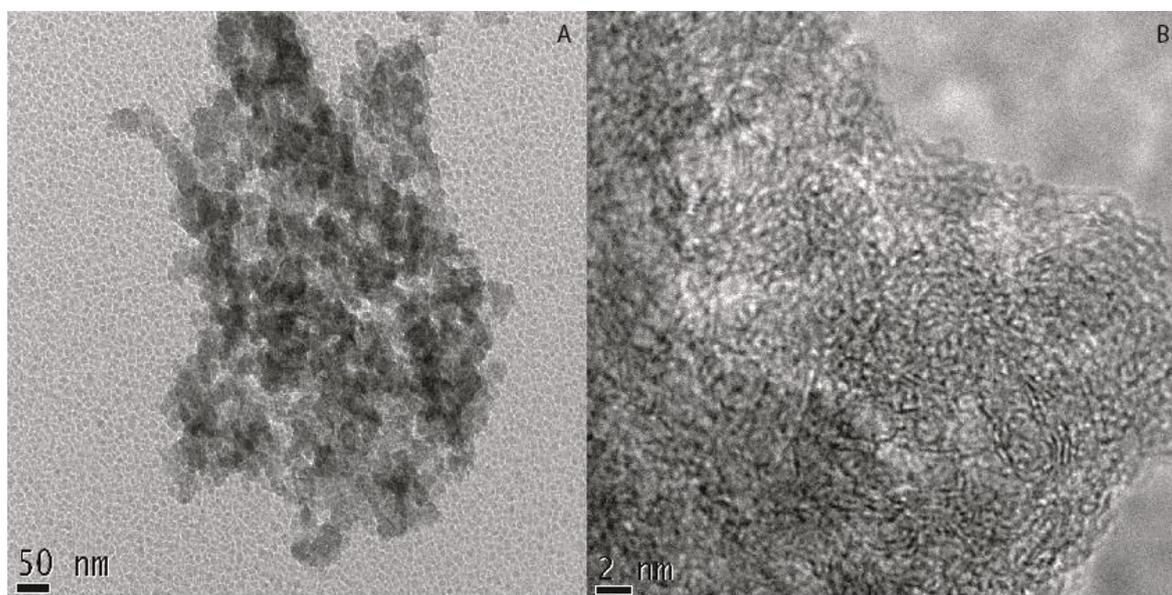
Figura 29 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das amostras rGO-AA (a e b) e rGO-M (c e d)



Fonte: Autor da dissertação

São apresentadas duas imagens da amostra G-P obtidas por MET em diferentes resoluções. Na Figura 30a é possível observar nanoflocos de grafeno transparentes com alguns nanômetros de tamanho. Também é possível observar regiões mais escuras o que pode indicar uma tendência à aglomeração e empilhamento desses nanoflocos de grafeno. Figura 30b pode-se observar que esses nanoflocos de grafeno não são perfeitamente planos e apresentam a tendência ao enrugamento, ocasionando diferentes níveis de transparência na imagem.

Figura 30 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da amostra G-P

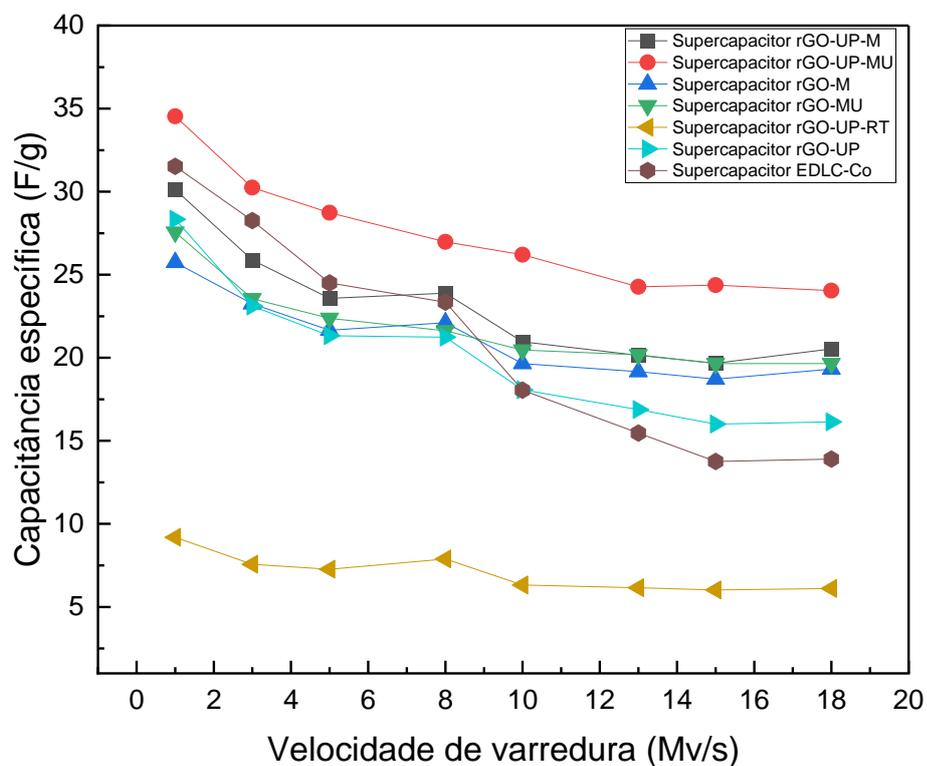


Fonte: Autor da dissertação.

As medidas de área de superfície específica foram realizadas para as nanoestruturas rGO-AA, rGO-UP-M e rGO-UP-MU. No caso da amostra rGO-AA, o resultado obtido foi inferior ao limite de detecção do equipamento. Cabe ressaltar que a amostra analisada ficou armazenada por dois anos, o que pode ter provocado reempilhamento das folhas previamente esfoliadas. O tratamento em micro-ondas da amostra rGO-AA foi realizado no mesmo dia da análise de BET, sendo os valores de área de superfície específica obtidos 39,93 e 72,80 $\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ respectivamente para as amostras rGO-UP-M e rGO-UP-MU. Esses resultados indicam que a sonicação e redução em micro-ondas, na ausência ou presença de ureia, propiciam aumento da área superficial, embora esses valores ainda seja inferiores ao da amostra de rGO comercial avaliada neste estudo ($450 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

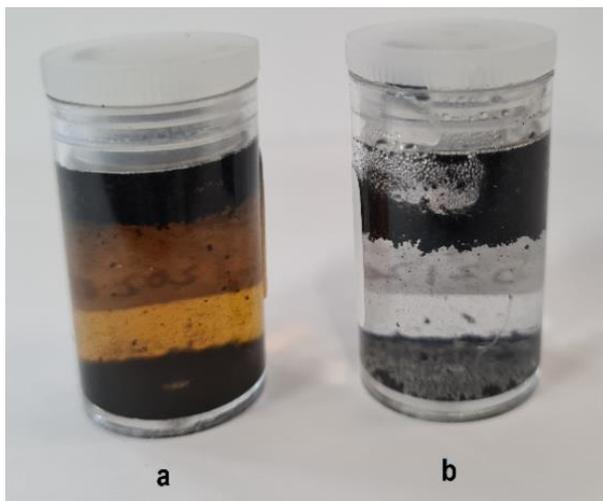
Na Figura 31 são apresentadas as curvas de capacitância específica das amostras preparadas neste estudo e de um supercapacitor comercial em função da velocidade de varredura empregada no ensaio de voltametria cíclica (montagem simétrica dos eletrodos). Cabe ressaltar que a amostra rGO-AA não pode ser caracterizada devido à desintegração do eletrodo em meio de KOH. O excesso de grupos funcionais nesta amostra provavelmente contribuiu para esse comportamento, observa-se na Figura 32 que o rGO-AA em KOH (amostra “a”) possui uma coloração amarelada, enquanto o RGO-UP-M na mesma solução (amostra “b”) não apresenta coloração, essa diferença reforça a hipótese da presença de grupos funcionais antes dos processos de redução térmica (PARK et al., 2008; RAJAGOPALAN; CHUNG, 2014).

Figura 31 – Capacitância específica em função da velocidade de varredura dos supercapacitores, cujos eletrodos foram preparados com as amostras sintetizadas de nanoestruturas de grafeno, e de uma célula do supercapacitor comercial à base de carvão ativado.



Fonte: Autor da dissertação

Figura 32 – Amostras de rGO -AA (a) e rGO -UP-M (b) imersas em KOH 1M



Fonte: Autor da dissertação

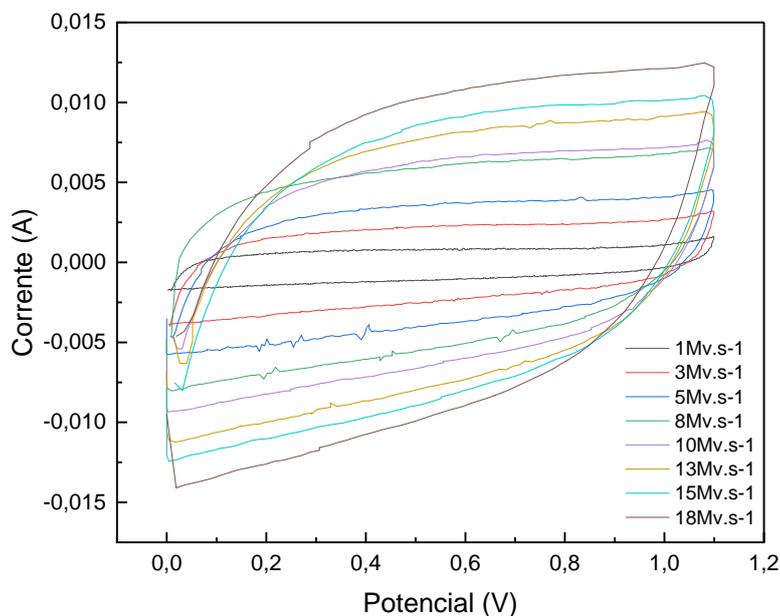
É possível observar que os supercapacitores preparados com as nanoestruturas de grafeno tiveram mais estabilidade de capacitância em relação à velocidade de varredura, no entanto obteve-se resultados muito abaixo do esperado se comparados com os resultados de capacitância de $112,50 \text{ F.g}^{-1}$ (Tabela 4 do material de referência (rGO-Co)). A literatura indica que valores superiores a 100 F.g^{-1} podem ser obtidos a partir de materiais à base de nanoestruturas de grafeno (LAKRA et al., 2021). Duas hipóteses que podem ser consideradas para explicar os baixos valores de capacitância atingidos:

- (a) As nanoestruturas sintetizadas não apresentam valores elevados de área superficial como esperado. Segundo (FARNEZE, 2019) as nanoestruturas de grafeno sintetizadas pelo método de Hummers modificado podem atingir valores de área superficial de $68 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ sendo que a aglomeração pode diminuir esse valor. O valor de área superficial específica do rGO comercial obtido por essa análise é de $450 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ("Reduced graphene oxide - 250MG, 500MG size", [S.d.]);
- (b) A metodologia de medida de capacitância de eletrodos paralelos leva em consideração as propriedades do dispositivo como um todo, não individualizando a influência do material do eletrodo.

Mesmo não tendo sido atingidos valores elevados de capacitância, pode-se observar, na Figura 31, que a amostra rGO-UP-MU foi a propiciou os maiores valores de capacitância, indicando que o a sonicação e a dopagem com nitrogênio sob a ação do aquecimento por micro-ondas auxiliam para o aumento da capacitância.

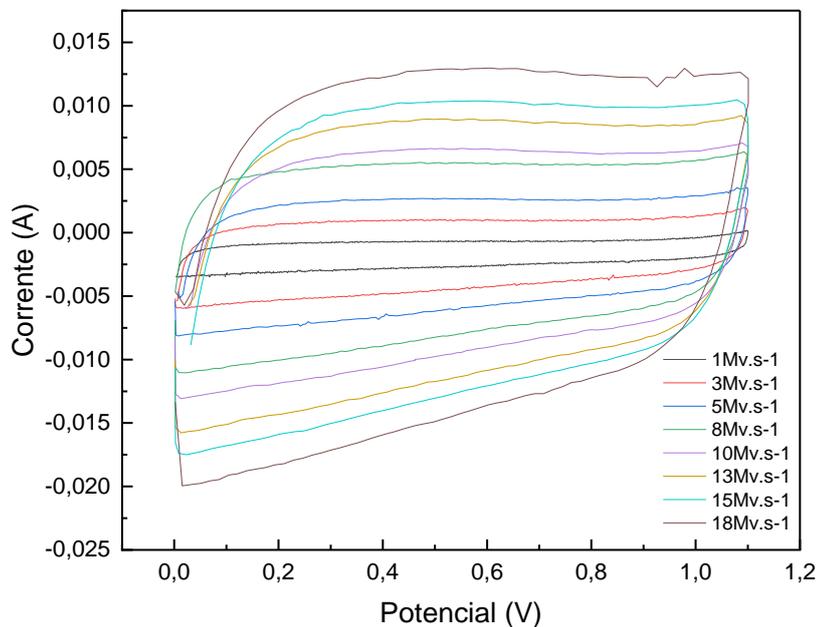
Nas Figura 33 a 39 são apresentados todos os voltamogramas cíclicos obtidos dos ensaios com os supercapacitores simétricos. É possível observar a variação no formato do voltamograma com o aumento na velocidade de varredura. Como já comentado neste trabalho o voltamograma de um supercapacitor ideal é perfeitamente retangular. Suas curvaturas são associadas ao ESR e EPR que são as resistências internas e reações redox indesejadas respectivamente.

Figura 33 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o supercapacitor simétrico fabricado com a amostra de rGO-UP variando a taxa de varredura.



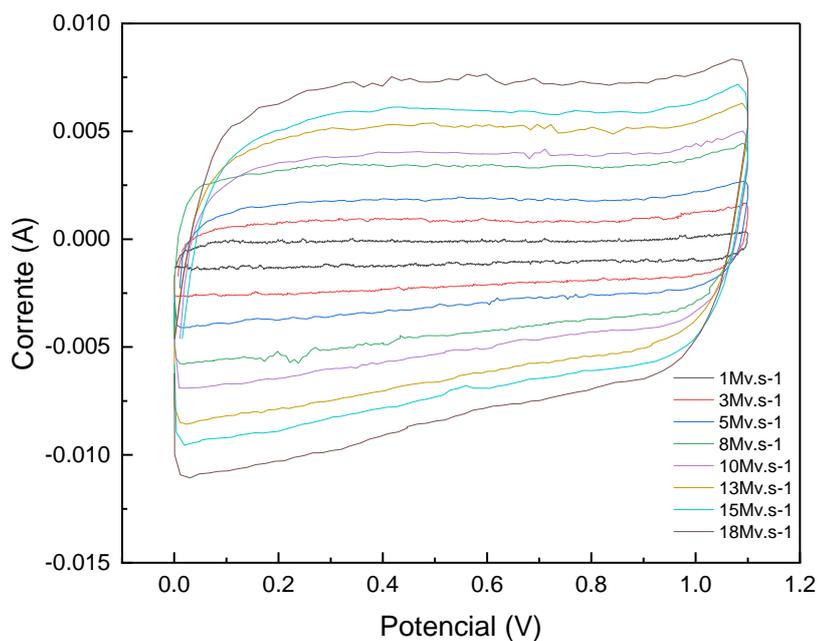
Fonte: Autor da dissertação

Figura 34 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o supercapacitor simétrico fabricado com a amostra de rGO-M variando a taxa de varredura.



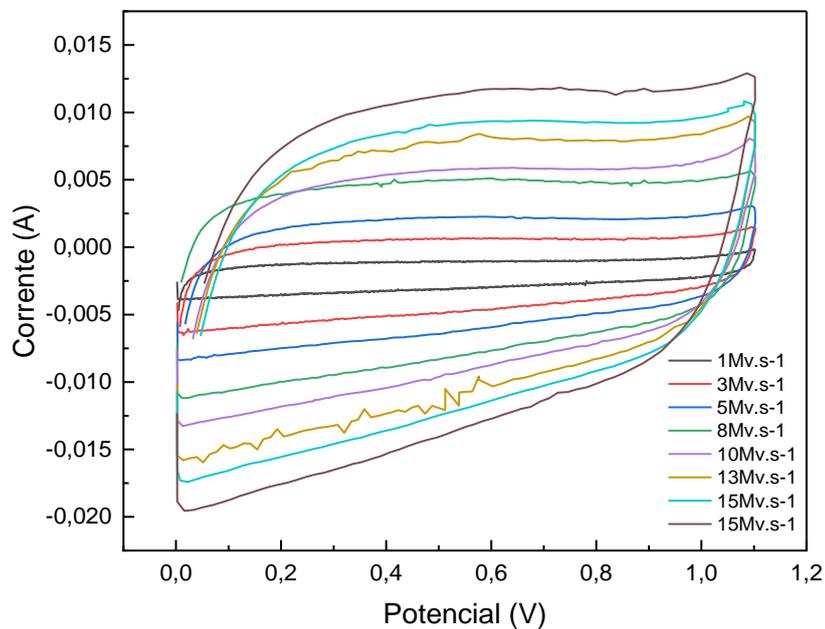
Fonte: Autor da dissertação

Figura 35 – Voltamograma cíclicos obtidos para o supercapacitor simétrico fabricado com a amostra de rGO-UM variando a taxa de varredura.



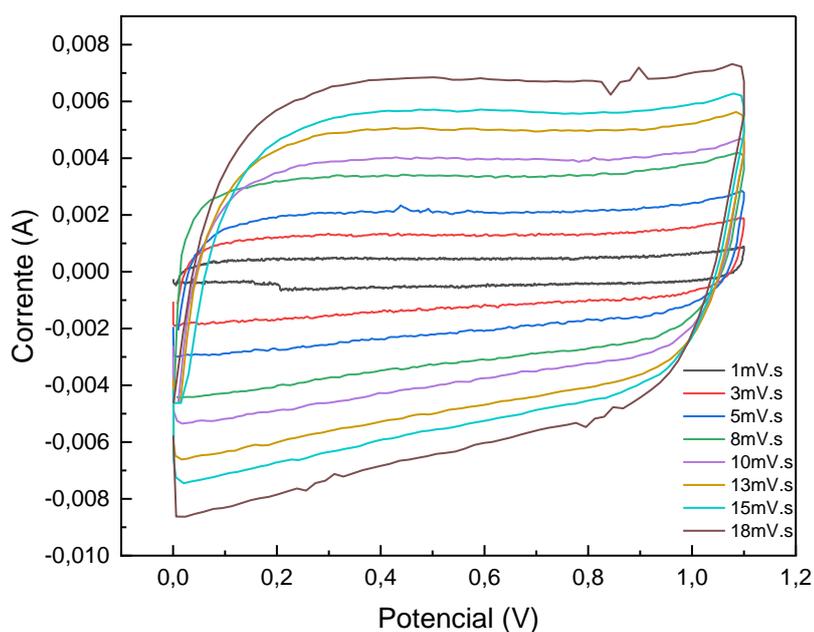
Fonte: Autor da dissertação

Figura 36 – Voltamograma cíclicos obtidos para o supercapacitor simétrico fabricado com a amostra de rGO-UP-M variando a taxa de varredura.



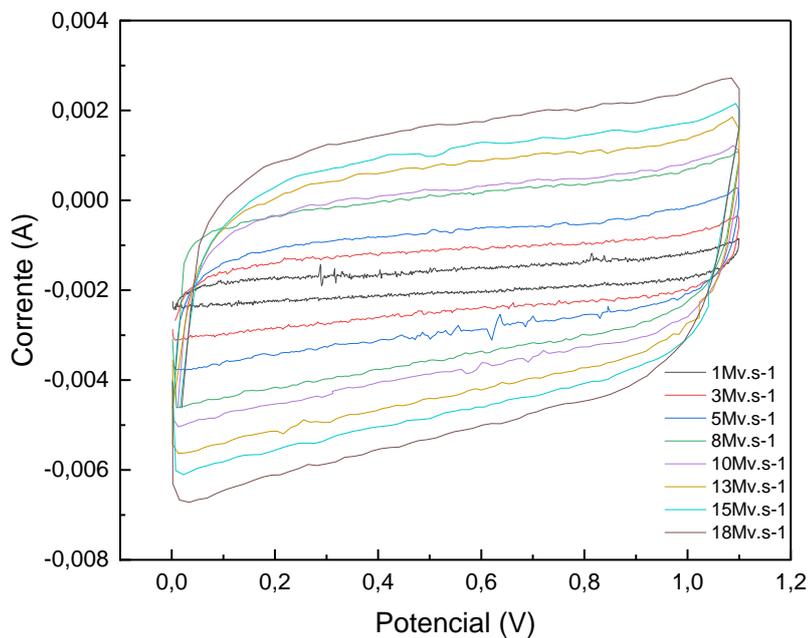
Fonte: Autor da dissertação

Figura 37 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o supercapacitor simétrico fabricado com a amostra de rGO-UP-UM variando a taxa de varredura.



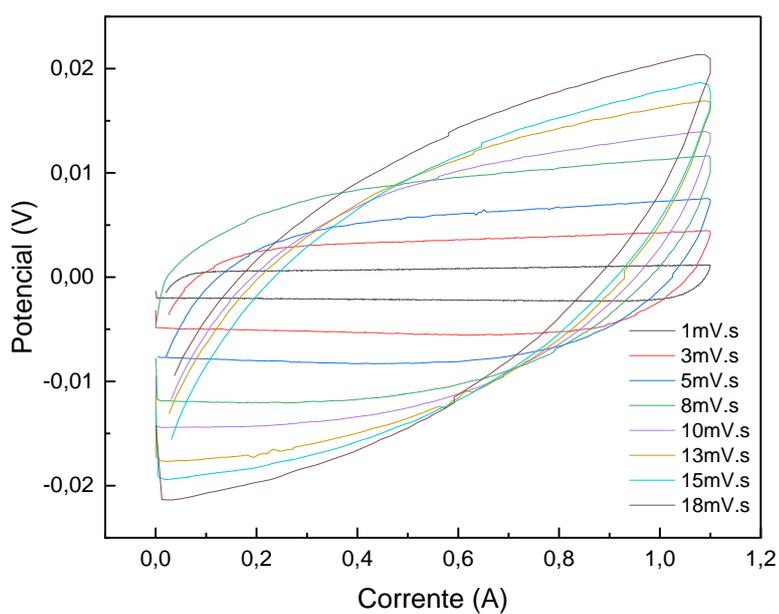
Fonte: Autor da dissertação

Figura 38 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o supercapacitor simétrico fabricado com a amostra de rGO-UP-RT variando a taxa de varredura.



Fonte: Autor da dissertação

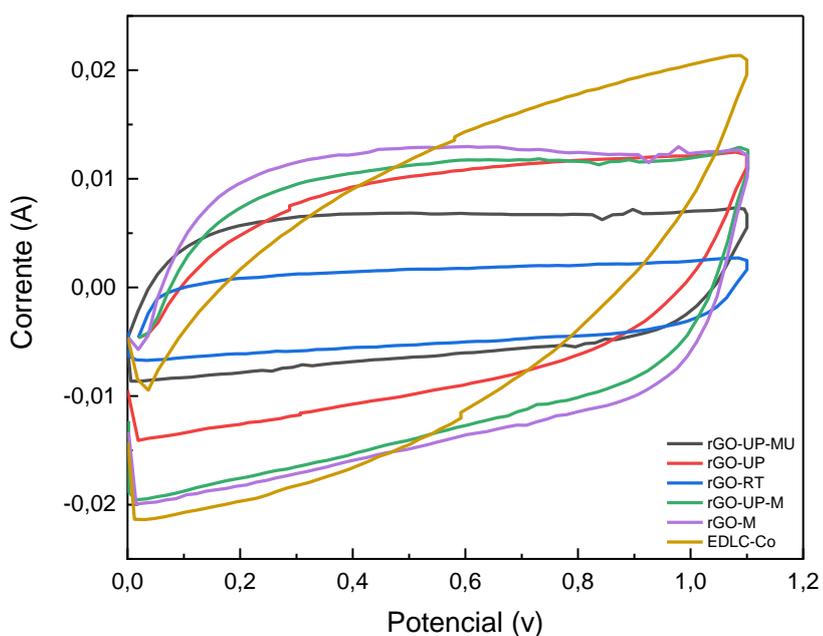
Figura 39 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o supercapacitor comercial variando a taxa de varredura.



Fonte: Autor da dissertação

Na Figura 40, os voltamogramas cíclicos dos supercapacitores preparados com as nanoestruturas de grafeno sintetizadas são comparados ao voltamograma de um supercapacitor comercial à base de carvão ativado para uma velocidade de varredura selecionada (18 mv.s^{-1}). Pode-se observar que os supercapacitores à base de nanoestruturas de grafeno apresentaram um voltamograma que se aproxima mais do formato do voltamograma de um supercapacitor ideal (retangular) (ELESSAWY et al., 2019; GOPALAKRISHNAN et al., 2013).

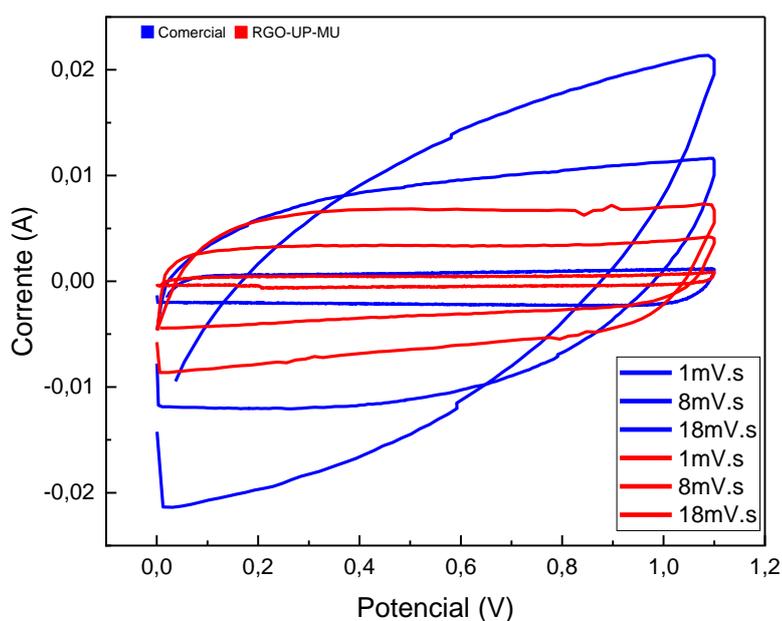
Figura 40 – Curvas obtidas por meio da técnica de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 18 mv.s^{-1} dos eletrodos preparados com as nanoestruturas de grafeno sintetizadas e de um supercapacitor comercial



Fonte: Autor da dissertação

Nos voltamogramas da Figura 41 as influências da EPR e da ESR são mais evidentes. À medida que a velocidade de varredura aumenta a área do voltamograma do supercapacitor comercial tende a ficar mais ovalada o que pode indicar a existência de reações redox indesejadas ou de autodescarga no interior do supercapacitor e implica na redução da capacitância (FARIA JUNIOR et al., 2021). Em comparação, na velocidade mais alta (18 mV.s^{-1}) o supercapacitor rGO-UP-MU apresenta menor influência das EPR e ESR à medida em que a velocidade de varredura aumenta.

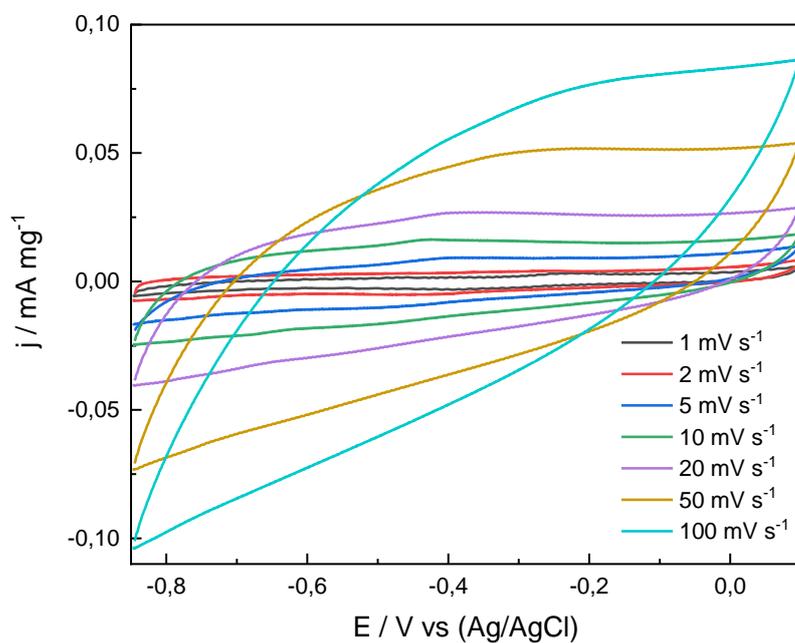
Figura 41 – Voltamogramas em função da velocidade de varredura dos supercapacitores comercial e de rGO-UP-MU



Fonte: Autor da dissertação

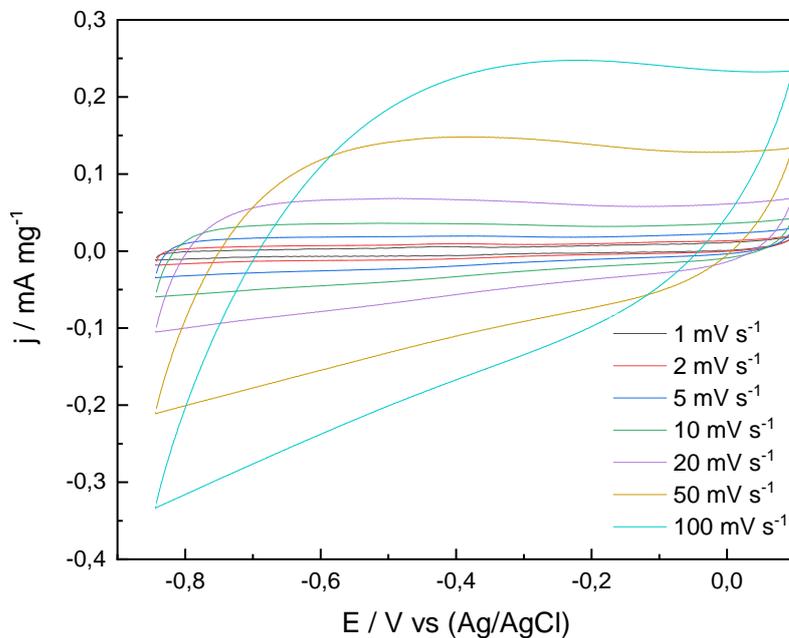
Nas Figura 42 a 46 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos nos ensaios em meia célula utilizando como eletrodo de referência o eletrodo de Ag/AgCl e contra eletrodo Pt. Como nos eletrodos simétricos, é possível observar a variação do formato do voltamograma à medida que a taxa de varredura aumenta e também as influências do ESR e EPR.

Figura 42 – Voltamograma cíclico obtido dos ensaios em meia célula com Vulcan



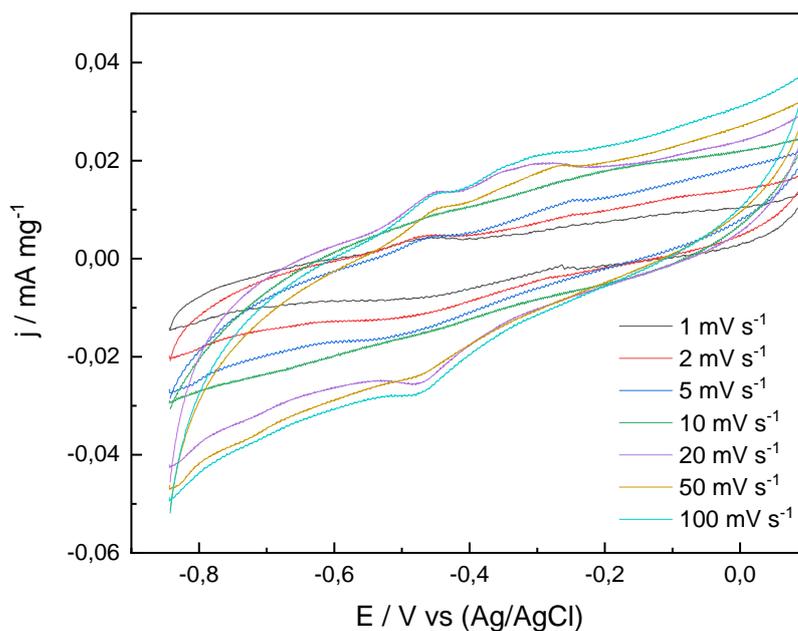
Fonte: Autor da dissertação

Figura 43 – Voltamograma cíclico obtido dos ensaios em meia célula com eletrodo fabricado com rGO-Co



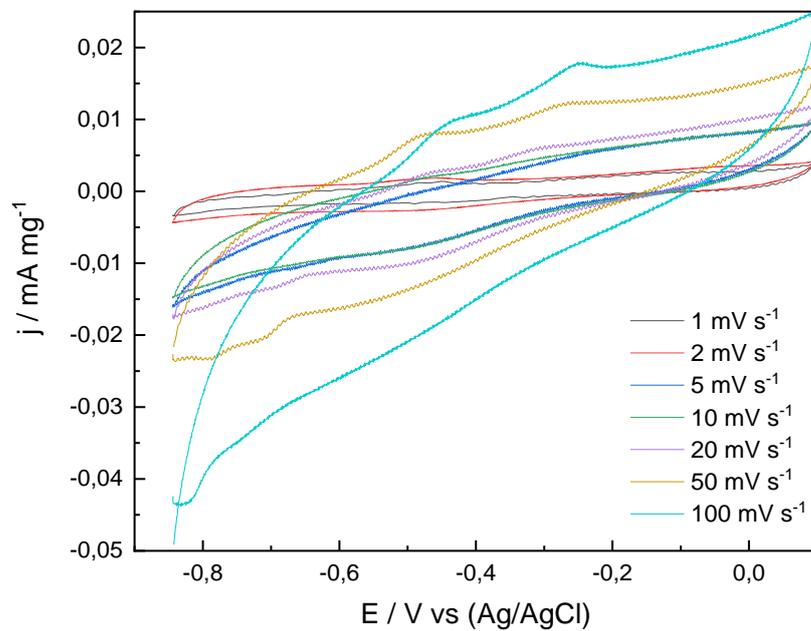
Fonte: Autor da dissertação

Figura 44 – – Voltamograma cíclico obtido dos ensaios em meia célula com eletrodo fabricado com rGO-UP-M.



Fonte: Autor da dissertação

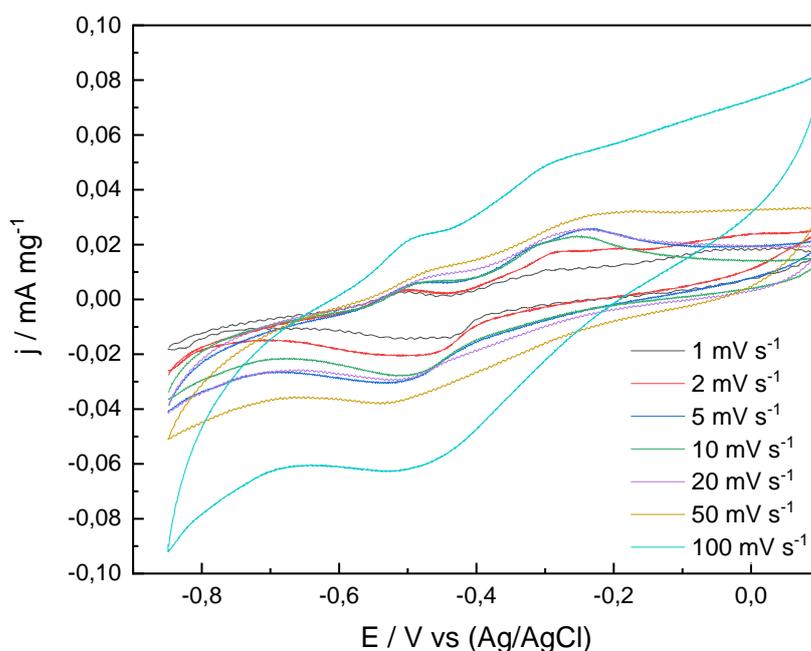
Figura 45 – Voltamograma cíclico obtido dos ensaios em meia célula com eletrodo fabricado com rGO-UP-UM.



Fonte: Autor da dissertação

Na Figura 46 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos nos ensaios em meia célula com eletrodo fabricado com o material G-P, em taxas de varredura até $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ele apresenta dois picos característicos de reações de oxidação e redução, o que sugere um comportamento pseudocapacitivo para este material em taxas de varredura mais altas esses picos ficam distorcidos (SCIBIOH AULICE; VISWANATHAN, 2020; XIE et al., 2018).

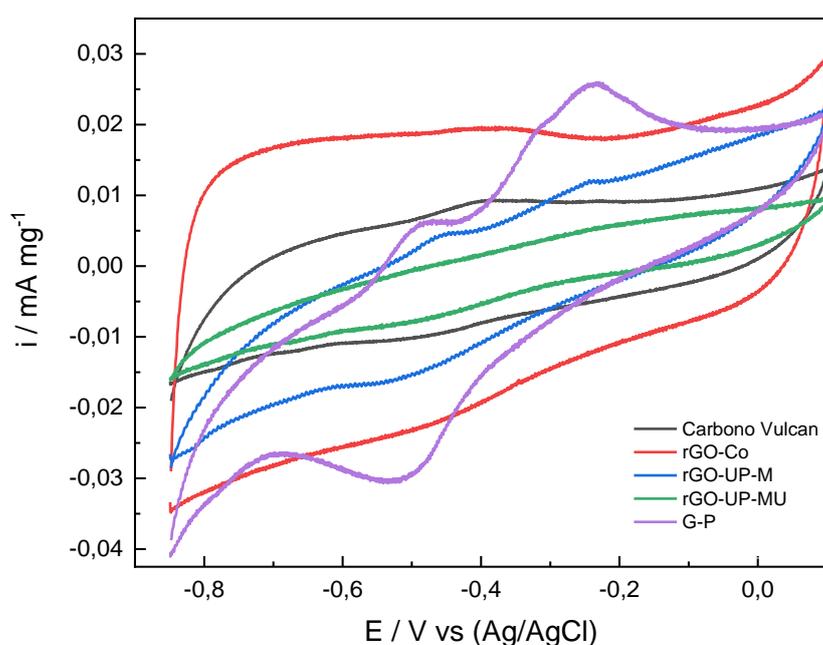
Figura 46 – – Voltamograma cíclico obtido dos ensaios em meia célula com eletrodo fabricado G-P



Fonte: Autor da dissertação

Na Figura 47 são apresentados os voltamogramas obtidos de todos os ensaios em meia célula realizados neste trabalho em uma taxa de varredura de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. É possível observar que o material que mais se aproxima do supercapacitor ideal (voltamograma retangular) é o grafeno comercial. A maior área do voltamograma deste material também sugere que os valores de capacitância são mais elevados.

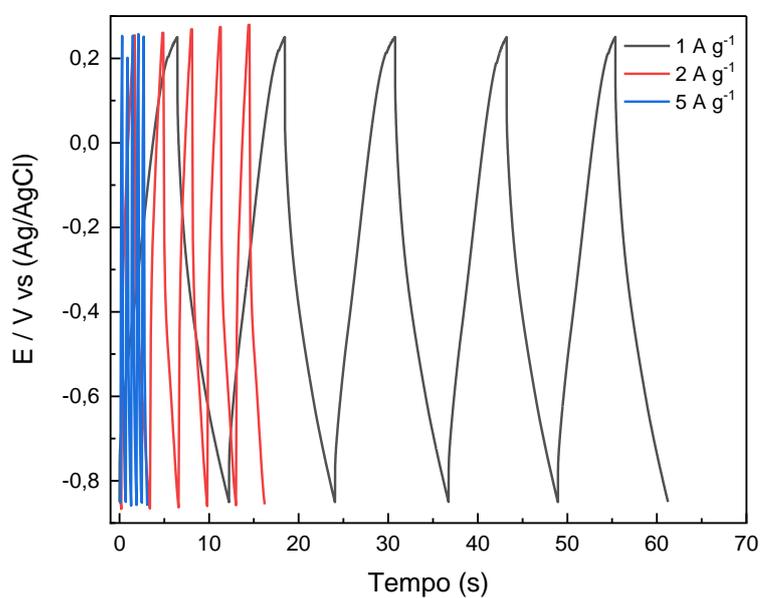
Figura 47 – Voltamogramas cíclicos obtidos dos ensaios em meia célula com taxa de varredura a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$



Fonte: Autor da dissertação

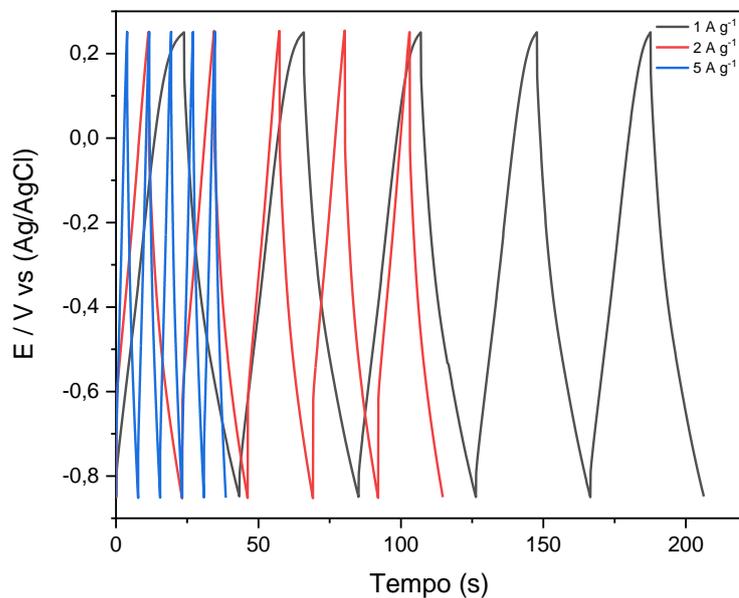
São apresentados nas Figura 48 a 52 os resultados dos ensaios de ciclo galvanostático para os materiais comerciais e sintetizados, em três densidades de correntes 1, 2 e 5 A.g^{-1} . É possível observar que à medida que a densidade de corrente aumenta o tempo de análise diminui.

Figura 48 – Curvas de carga e descarga obtidas por ciclos galvanostáticos nos ensaios em meia célula fabricado com o carbono Vulcan



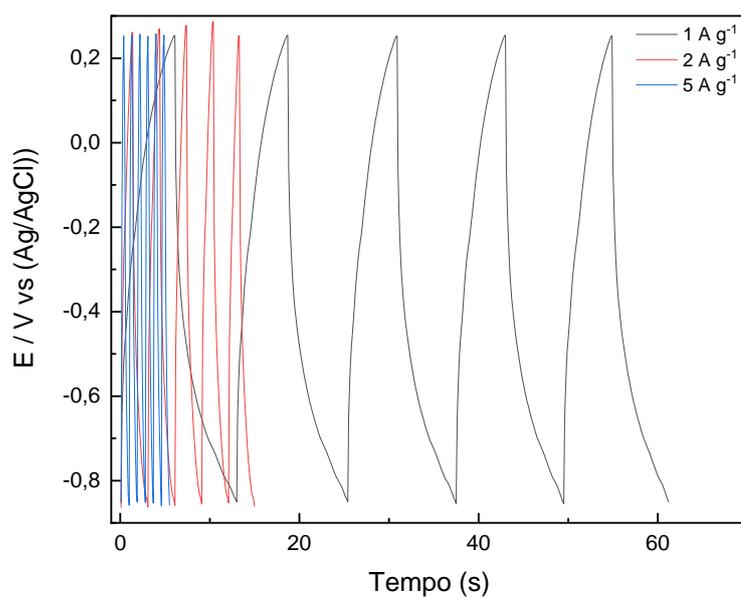
Fonte: Autor da dissertação

Figura 49 – Curvas de carga e descarga obtidas por ciclos galvanostáticos nos ensaios em meia célula fabricado com o rGO-Co.



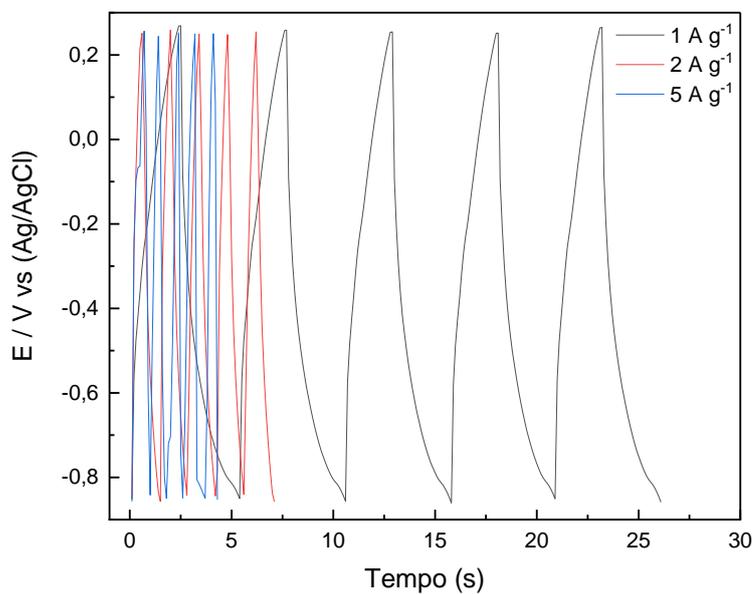
Fonte: Autor da dissertação

Figura 50 – Curvas de carga e descarga obtidas por ciclos galvanostáticos nos ensaios em meia célula fabricado com o rGO-UP-M



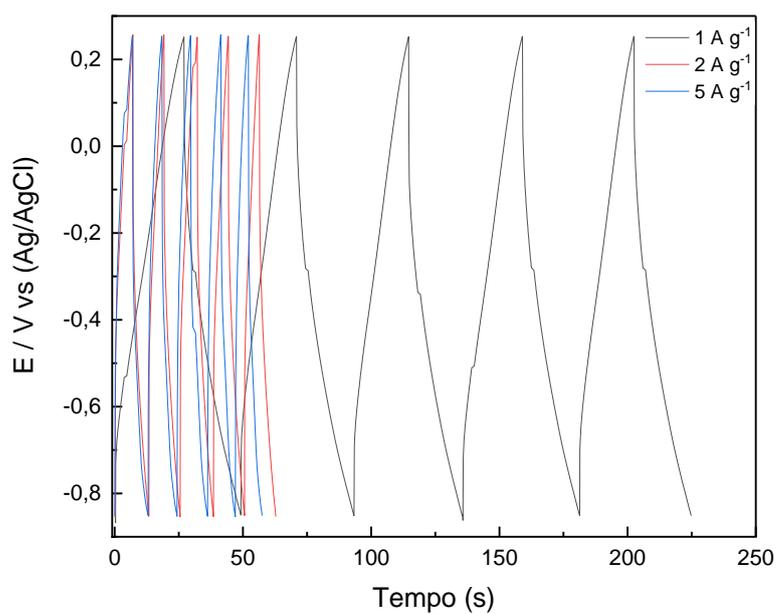
Fonte: Autor da dissertação

Figura 51 – Curvas de carga e descarga obtidas por ciclos galvanostáticos nos ensaios em meia célula fabricado com o rGO-UP-MU



Fonte: Autor da dissertação

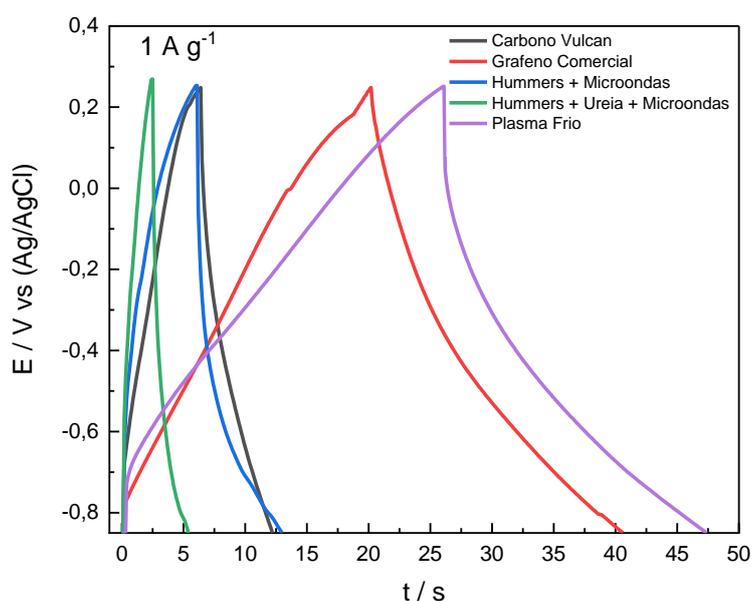
Figura 52 – Curvas de carga e descarga obtidas por ciclos galvanostáticos nos ensaios em meia célula fabricado com o G-P



Fonte: Autor da dissertação

Na Figura 53 – Curvas de carga e descarga obtidas por ciclos galvanostáticos para a densidade de corrente 1 A.g^{-1} para todos os materiais utilizados nos são apresentadas as curvas de carga e descarga por ciclos galvanostáticos para todos os supercapacitores estudados em meia célula (densidade de corrente 1 A.g^{-1}). Observa-se que na mesma densidade de corrente os materiais se comportaram de maneira distinta. Os supercapacitores à base de grafeno comercial e obtido pelo método de plasma frio demoraram mais tempo para carregar e descarregar por completo, o que indica uma maior capacitância nos materiais (SCIBIOH AULICE; VISWANATHAN, 2020; XIE et al., 2018).

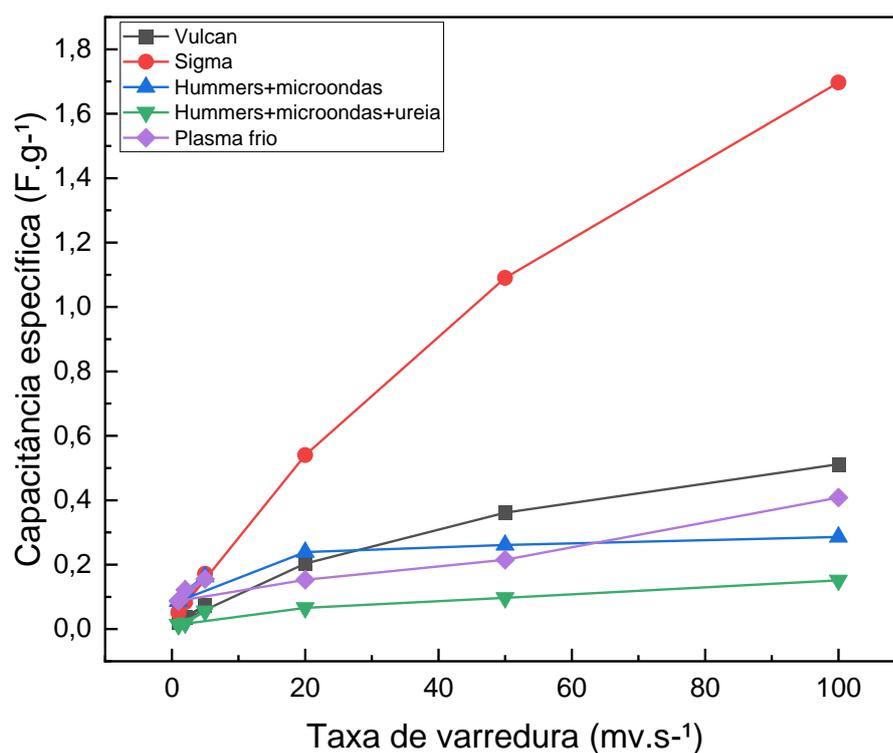
Figura 53 – Curvas de carga e descarga obtidas por ciclos galvanostáticos para a densidade de corrente 1 A.g^{-1} para todos os materiais utilizados nos ensaios em meia célula.



Fonte: Autor da dissertação

Na Figura 54 são apresentados os resultados de capacitância específica em função da velocidade de varredura. Nota-se que a capacitância é diretamente proporcional à velocidade de varredura. Isso se deve provavelmente ao aumento do fluxo de íons nas taxas de varredura mais altas (ATAHERIAN et al., 2017). Verificou-se também que materiais sintetizados tiveram capacitância muito inferior se comparado com o material comercial, fato este que provavelmente é devido ao elevado valor de área superficial do material comercial (cerca de $450 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), como já comentado anteriormente.

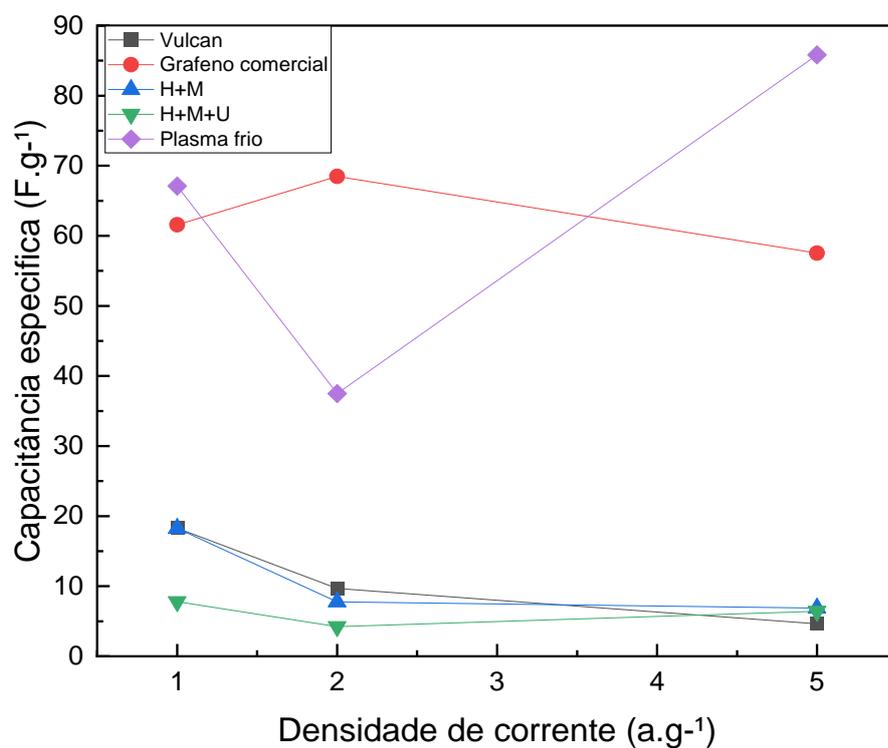
Figura 54 – Resultados de capacitância específica obtidos dos ensaios de voltametria cíclica em função da taxa de varredura realizados em meia célula.



Fonte: Autor da dissertação

Na Figura 55 são apresentados os resultados de capacitância específica obtidos pelo método do ciclo galvanostático. É possível observar que sob corrente constante a amostra G-P apresenta valores de capacitância maiores que o grafeno comercial.

Figura 55 – Resultados de capacitância específica, obtidos pelo método de ciclo galvanostático, dos ensaios em meia célula em função da taxa de varredura.



Fonte: Autor da dissertação

Na Tabela 4 são representados todos os resultados ilustrados na Figura 31 – Capacitância específica em função da velocidade de varredura dos supercapacitores, cujos eletrodos foram preparados com as amostras sintetizadas de nanoestruturas de grafeno, e de uma célula do supercapacitor comercial à base de carvão ativado.

Tabela 4 – Resultados de capacitância específica, obtidos pelo método de voltametria cíclica, dos supercapacitores simétricos na configuração de dois eletrodos, em função da velocidade de varredura

Velocidade de varredura (Mv.s ⁻¹)	Supercapacitor							
	RGO-UP-M	RGO-UP-MU	RGO-M	RGO-MU	GF	UP-RT	UP	Comercial
	Cs (F/g)	Cs (F/g)	Cs (F/g)	Cs (F/g)	Cs (F/g)	Cs (F/g)	Cs (F/g)	Cs (F/g)
18	20,53	24,04	19,32	19,66	8,43	6,11	16,15	13,9
15	19,68	24,37	18,71	19,65	8,32	6,02	16	13,76
13	20,14	24,28	19,17	20,18	8,38	6,16	16,88	15,47
10	20,96	26,2	19,65	20,47	8,68	6,32	18,07	18,05
8	23,89	26,98	22,11	21,63	9,88	7,89	21,24	23,34
5	23,58	28,73	21,66	22,38	9,52	7,27	21,33	24,51
3	25,88	30,24	23,25	23,55	10,28	7,56	23,12	28,25
1	30,12	34,53	25,74	27,57	12,44	9,19	28,34	31,53

Fonte: Autor da dissertação

Para efeito de comparação, são apresentados, na Tabela 5 – Valores de capacitância específica em função da velocidade de varredura para o supercapacitor à base de RGO comercial, os valores de capacitância específica em função da velocidade de varredura para o supercapacitor à base de RGO comercial, com elevado valor de área de superfície específica ($450 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

Tabela 5 – Valores de capacitância específica em função da velocidade de varredura para o supercapacitor à base de RGO comercial

	Supercapacitor RGO comercial
Velocidade Varredura (Mv.s-1)	Cs (F/g)
8	87,67
5	93,32
3	99,69
1	112,5

Fonte: Autor da dissertação

6 CONCLUSÕES

A síntese de nanoestruturas à base de grafeno por esfoliação química do grafite e posterior etapa de redução com ácido ascórbico foi bem-sucedida para obtenção de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com 12 e 7 camadas, respectivamente. No entanto, os subprodutos são difíceis de serem removidos por lavagem, conduzindo à presença de impurezas nas nanoestruturas, tais como enxofre e óxidos de manganês decorrentes da utilização de reagentes químicos, como ácido sulfúrico e permanganato de potássio. As etapas de reduções térmicas via microondas e forno a vácuo se mostraram eficientes para a remoção dos grupos funcionais ainda contidos no material após a redução química, especialmente quando as nanoestruturas são submetidas previamente à sonicação.

Os supercapacitores à base dos nanomateriais de grafeno foram avaliados por voltametria cíclica e demonstraram grande estabilidade quando comparados com supercapacitores de carbono ativado. A dopagem com ureia se mostrou eficiente para aumentar a capacitância desses dispositivos.

Os resultados de capacitância dos supercapacitores à base de nanoestruturas de grafeno se mostraram baixos em relação ao RGO comercial, isto pode estar associado à possibilidade de aglomeração das nanoestruturas de grafeno diminuindo a sua área superficial específica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDOLHOSSEINZADEH, S.; ASGHARZADEH, H.; KIM, H. S. Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. **Scientific Reports**, v. 5, , 2015.
- AGARWAL, V.; ZETTERLUND, P. B. Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review. **Chemical Engineering Journal**, v. 405, , 1 fev. 2021. . Acesso em: 12 jul. 2022.
- AHMAD, T.; ZHANG, D. A critical review of comparative global historical energy consumption and future demand: The story told so far. **Energy Reports**, v. 6, p. 1973–1991, 1 nov. 2020.
- AKTAS, I. S.; GOLOSNOY, I. PRODUCTION OF GRAPHENE BY ARC-DISCHARGE SYNTHESIS. **The IRES International Conference**, p. 36–39, 2018. . Acesso em: 24 ago. 2022.
- ATAHERIAN, F.; WANG, Y.; TABEL-AOUL, A.; MOHAMEDI, M. High Capacitance and Cycle-Life Performance of a Binder-Free Supercapacitor Nanocomposite Electrode by Direct Growth of Manganese Oxide Nanostructures on Carbon Nanotubes. **ChemElectroChem**, v. 4, n. 8, p. 1924–1931, 1 ago. 2017.
- BOCKRIS, O. J.; REDDY, A. K. N.; GAMBOA-ALDECO, M. **Modern Electrochemistry Fundamentals of Electrodicts**. Second, Boston: Kluwer Academic Publisher, 2002.
- BOKHARI, S. W.; SIDDIQUE, A. H.; SHERRELL, P. C.; YUE, X.; KARUMBIAIAH, K. M.; WEI, S.; ELLIS, A. V.; GAO, W. Advances in graphene-based supercapacitor electrodes. **Energy Reports**, v. 6, p. 2768–2784, 2020.
- BRODIE, B. C. On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 149, p. 249–259, 31 dez. 1859.
- CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering - An Introduction**. 10. ed., Hoboken: John Wiley & Sons, 2018. v. 1.
- RIBEIRO, Q. de A. C. **Estudo Do Processo De Redução Térmica Em Vácuo Do Óxido De Grafeno Visando À Obtenção De Matéria-Prima Para Supercapacitor**. 2017. 61 p. Tese (doutorado em Tecnologia nuclear) -Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2017. Disponível em: <http://e-journal.usd.ac.id/index.php/LLT%0Ahttp://jurnal.untan.ac.id/index.php/jpdpb/article/viewFile/11345/10753%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.sbspro.2015.04.758%0Awww.iosrjournals.org>
- CHANG, R.; OVERBY, J. **GENERAL CHEMISTRY- The essential concepts**. 6. ed., New York: McGraw-Hill, 2012.
- CONWAY, B. E. **Electrochemical Supercapacitors**. Ottawa: Springer US, 1999. 685 p. . Acesso em: 18 set. 2020.

- CORDEIRO, G. L. ***Síntese e processamento de óxido de grafeno reduzido: abordagens no desenvolvimento de eletrocatalisadores suportados para oxidação de etanol.*** 2018. 1–123 p. Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.
- DA SILVA, L. M.; CESAR, R.; MOREIRA, C. M. R.; SANTOS, J. H. M.; DE SOUZA, L. G.; PIRES, B. M.; VICENTINI, R.; NUNES, W.; ZANIN, H. Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials. ***Energy Storage Materials***, v. 27, p. 555–590, 1 maio. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.015>. Acesso em: 16 mar. 2022.
- DATO, A. Graphene synthesized in atmospheric plasmas-A review. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.470>
- DE SILVA, K. K. H.; HUANG, H. H.; JOSHI, R. K.; YOSHIMURA, M. Chemical reduction of graphene oxide using green reductants. ***Carbon***, v. 119, p. 190–199, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.025>
- DESHPANDE, R. P. ***Capacitors***. 1. ed., New Delhi: McGraw-Hill Education, 2014. 352 p.
- DUBAL, D. P.; GOMEZ-ROMERO, P.; SANKAPAL, B. R.; HOLZE, R. Nickel cobaltite as an emerging material for supercapacitors: An overview. ***Nano Energy***, v. 11, p. 377–399, 1 jan. 2015.
- ELESSAWY, N. A.; EL NADY, J.; WAZEER, W.; KASHYOUT, A. B. Development of High-Performance Supercapacitor based on a Novel Controllable Green Synthesis for 3D Nitrogen Doped Graphene. ***Scientific Reports***, v. 9, n. 1, p. 1–10, 1 dez. 2019.
- EMIRU, T. F.; AYELE, D. W. Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production. ***Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences***, v. 4, n. 1, p. 74–79, 2017.
- FARIA JUNIOR, R. N.; CASINI, J. C. S.; FERNANDEZ, A. P. R. ***Supercapacitor: Conceitos básicos, materiais e métodos.*** São Paulo: [s.n.], 2021. 241 p.
- FARIVAR, F.; YAP, P. L.; HASSAN, K.; TUNG, T. T.; TRAN, D. N. H.; POLLARD, A. J.; LOSIC, D. Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight against “Fake graphene” materials. ***Carbon***, v. 179, p. 505–513, 2021. a.
- FARIVAR, F.; YAP, P. L.; HASSAN, K.; TUNG, T. T.; TRAN, D. N. H.; POLLARD, A. J.; LOSIC, D. Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight against “Fake graphene” materials. ***Carbon***, v. 179, p. 505–513, 1 jul. 2021. b.
- FARNEZE, Elaine. C. ***Síntese de suportes de eletrocatalisadores para aplicação em células a combustível poliméricas alimentadas por álcoois: óxido de índio dopado com estanho (ITO), óxido de estanho dopado com antimônio (ATO) e óxido de grafeno reduzido (rGO).*** 2019. 116 p. Tese (doutorado em Tecnologia nuclear) -Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2019.

FERNÁNDEZ-MERINO, M. J.; GUARDIA, L.; PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; SOLÍS-FERNÁNDEZ, P.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, p. 6426–6432, 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>

FRANCO, J. R. **Caracterização Eletroquímica de Material Ativo de Eletrodo de Supercapacitor Baseado em Nanocompósito de Nanotubos de Carbono e Óxido de Níquel**. 2014. 112 p. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, 2014.

GAO, J.; LIU, F.; LIU, Y.; MA, N.; WANG, Z.; ZHANG, X. Environment-Friendly Method To Produce Graphene That Employs Vitamin C and Amino Acid. *Chem. Mater*, v. 22, p. 2213, 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>

GHANY, N. A. A.; ELSHERIF, S. A.; HANDAL, H. T. Revolution of Graphene for different applications: State-of-the-art. *Surfaces and Interfaces*, v. 9, n. August, p. 93–106, 2017.

GOPALAKRISHNAN, K.; GOVINDARAJ, A.; RAO, C. N. R. Extraordinary supercapacitor performance of heavily nitrogenated graphene oxide obtained by microwave synthesis. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, n. 26, p. 7563–7565, 2013.

HANSEN, W. N. **THE EMERSED DOUBLE LAYER**. J. Electroanal. Chem[S.I.]: Elsevier Sequoia S.A, 1983.

HUANG, P. On-chip micro-supercapacitors based on nano-structured carbon materials. p. 113, 2013.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, n. 6, p. 1339, 1 mar. 1958.

INIESTRA-GALINDO, M. G.; PÉREZ-GONZÁLEZ, J.; BALMORI-RAMÍREZ, H. M.; FLORES-ESPERILLA, A. L. Role of trapped water in the microwave assisted reduction and exfoliation of graphene oxide. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, v. 17, n. 2, p. 445–453, 2018.

JUNG, I.; FIELD, D. A.; CLARK, N. J.; ZHU, Y.; YANG, D.; PINER, R. D.; STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; GEISLER, H.; VENTRICE, C. A.; RUOFF, R. S. Reduction Kinetics of Graphene Oxide Determined by Electrical Transport Measurements and Temperature Programmed Desorption. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, p. 18480–18486, 2009. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>

KAUR, M.; KAUR, M.; SHARMA, V. K. Nitrogen-doped graphene and graphene quantum dots: A review on synthesis and applications in energy, sensors and environment. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 259, p. 44–64, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.07.001>

KRÄTSCHMER, W.; LAMB, L. D.; FOSTIROPOULOS, K.; HUFFMAN, D. R. Solid C60: a new form of carbon. *Nature*, v. 347, , 27 set. 1990.

- KUMAR, N.; SALEHIYAN, R.; CHAUKE, V.; JOSEPH BOTLHOKO, O.; SETSHEDI, K.; SCRIBA, M.; MASUKUME, M.; SINHA RAY, S. FlatChem, 2021. . [S.I.]: Elsevier B.V.
- LAKRA, R.; KUMAR, R.; SAHOO, P. K.; THATOI, D.; SOAM, A. A mini-review: Graphene based composites for supercapacitor application. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 133, n. September, p. 108929, 2021.
- LEE, X. J.; HIEW, B. Y. Z.; LAI, K. C.; LEE, L. Y.; GAN, S.; THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; RIGBY, S. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 98, p. 163–180, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.10.028>
- LI, N.; WANG, Z.; SHI, Z. Synthesis of Graphenes with Arc-Discharge Method. *Physics and Applications of Graphene - Experiments*, 19 abr. 2011. Disponível em: undefined/state.item.id. Acesso em: 24 ago. 2022.
- LIM, J. Y.; MUBARAK, N. M.; ABDULLAH, E. C.; NIZAMUDDIN, S.; KHALID, M.; INAMUDDIN. Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals — A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 66, p. 29–44, 2018.
- LU, M.; BEGUIN, F.; FRACKOWIAK, E. *Supercapacitors : Materials, Systems, and Applications*. Singapore: Wiley- VCH, 2013. 539 p.
- LU, Z.; WANG, C.; CHEN, X.; SONG, M.; XIA, W. Effects of buffer gas on N-doped graphene in a non-thermal plasma process. *Diamond and Related Materials*, v. 118, , 1 out. 2021.
- LUONG, D. X.; BETS, K. V; ALGOZEEB, W. A.; STANFORD, M. G.; KITTRELL, C.; CHEN, W.; SALVATIERRA, R. V; REN, M.; MCHUGH, E. A.; ADVINCULA, P. A.; WANG, Z.; BHATT, M.; GUO, H.; MANCEVSKI, V.; SHAHSAVARI, R.; YAKOBSON, B. I.; TOUR, J. M. Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis. *Nature*, v. 577, p. 647, 1938. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41586-020-1938-0>
- MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L. B.; LU, W.; TOUR, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010.
- NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 22 out. 2004.
- PARK, S.; AN, J.; PINER, R. D.; JUNG, I.; YANG, D.; VELAMAKANNI, A.; NGUYEN, S. B. T.; RUOFF, R. S. Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets. *Chemistry of Materials*, v. 20, n. 21, p. 6592–6594, 2008.

PENG-GANG, R.; DING-XIANG, Y.; TAO CHEN; ZHONG-MING, L. Temperature dependence of grapheneoxide reduced by hydrazine hydrate. **Nanotechnology**, 2011.

QI, B.; REN, K.; LIN, Y.; ZHANG, S.; WEI, T.; FAN, Z. Particuology, 1 jan. 2022. . [S.I.]: Elsevier B.V.

RAJAGOPALAN, B.; CHUNG, J. S. Reduced chemically modified graphene oxide for supercapacitor electrode. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 1–10, 2014.

Reduced graphene oxide - 250MG, 500MG size. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/777684>. Acesso em: 24 ago. 2022.

REN, S.; RONG, P.; YU, Q. Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: A concise review. **Ceramics International**, v. 44, n. 11, p. 11940–11955, 2018.

SCIBIOH AULICE, M.; VISWANATHAN, B. **Materials for supercapacitor applications**. [S.I.]: Royal Society of Chemistry, 2020. v. 1. 400 p.

SCIBIOH, M. A.; VISWANATHAN, B. Characterization methods for supercapacitors. **Materials for Supercapacitor Applications**. [S.I.]: Elsevier, 2020. p. 315–372.

SHARMA, R.; CHADHA, N.; SAINI, P. Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v. 55, n. 9, p. 625–629, 2017.

SHARON, M.; SHARON, M. **Graphene – An Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications**. Beverly: John Wiley & Sons, 2015.

SHUKLA, A. K.; BANERJEE, A.; RAVIKUMAR, M. K.; JALAJAKSHI, A. Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets. **Electrochimica Acta**, v. 84, p. 165–173, 1 dez. 2012. . Acesso em: 16 mar. 2022.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S. B. T.; RUOFF, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558–1565, jun. 2007. . Acesso em: 12 jul. 2022.

STAUDENMAIER, L. Method for the preparation of the graphite acid. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 2, p. 1481–1487, 1898.

SUN, Z.; HU, Y.; SUN, [Z; HU, H. Ultrafast, Low-Cost, and Mass Production of High-Quality Graphene. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.202002256>.

- TOUR, James, Mitchell; LUONG, Duy, X.; KITTRELL, Wilbur, Carter; CHEN, Weiyin. **FLASH JOULE HEATING SYNTHESIS METHOD AND COMPOSITIONS THEREOF**. Acesso em: 24 ago. 2022.
- TU, N. D. K.; CHOI, J.; PARK, C. R.; KIM, H. Remarkable Conversion Between n- and p-Type Reduced Graphene Oxide on Varying the Thermal Annealing Temperature. 2015. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- WHITENER, K. E.; SHEEHAN, P. E. Graphene synthesis. **Diamond and Related Materials**, v. 46, p. 25–34, 2014.
- XIE, J.; YANG, P.; WANG, Y.; QI, T.; LEI, Y.; LI, C. M. Journal of Power Sources, 2018. [S.l: s.n.]. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.090>. Acesso em: 09 jun. 2021.
- XU, H.; MA, L.; JIN, Z. Nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterizations and energy applications. **Journal of Energy Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 146–160, 1 jan. 2018. . Acesso em: 24 ago. 2022.
- XU, J.; WU, C.; ZHOU, Y.; XIE, X.; HUANG, K. Advances in Microwave-Assisted Production of Reduced Graphene Oxide. **Front. Chem**, v. 7, p. 355, 2019. Disponível em: www.frontiersin.org
- YAN, Y.; NASHATH, F. Z.; CHEN, S.; MANICKAM, S.; LIM, S. S.; ZHAO, H.; LESTER, E.; WU, T.; PANG, C. H. Synthesis of graphene: Potential carbon precursors and approaches. **Nanotechnology Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1284–1314, 2020.
- YIN, K.; LI, H.; XIA, Y.; BI, H.; SUN, J.; LIU, Z.; SUN, L. Thermodynamic and Kinetic Analysis of Low-temperature Thermal Reduction of Graphene Oxide Citation. **Nano-micro LETTERS**, p. 51–55, 2011. Disponível em: www.nmletters.org
- YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **FÍSICA III- Eletromagnetismo**. Santa Bárbara: PEARSON, 2016. 338 p.
- ZHAI, Z.; ZHANG, L.; DU, T.; REN, B.; XU, Y.; WANG, S.; MIAO, J.; LIU, Z. A review of carbon materials for supercapacitors. **Materials & Design**, v. 221, p. 111017, set. 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0264127522006396>
- ZHANG, J.; YANG, H.; SHEN, G.; CHENG, P.; ZHANG, J.; GUO, S. Reduction of graphene oxide vial-ascorbic acid. **Chemical Communications**, v. 46, n. 7, p. 1112–1114, 2010.
- ZHANG, L.; ZHAO, X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 9, p. 2520–2531, 19 ago. 2009.
- ZHU, Y.; MURALI, S.; STOLLER, M. D.; VELAMAKANNI, A.; PINER, R. D.; RUOFF, R. S. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. **Carbon**, v. 48, n. 7, p. 2118–2122, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.02.001>

ZHU, Y.; QU, B.; ANDREEVA, D. V.; YE, C.; NOVOSELOV, K. S. Graphene standardization: The lesson from the East. *Materials Today*, v. 47, n. August, p. 9–15, 2021.

ZOU, X.; HAO, J.; QIANG, Y.; XIANG, B.; LIANG, X.; SHEN, H. An intermittent microwave-exfoliated non-expansive graphite oxide process for highly-efficient production of high-quality graphene. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 565, p. 288–294, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.01.039>

8 PUBLICAÇÃO EM ANAIS DE EVENTO

SILVA, D. V; USSUI, V (in memorian); DE SOUZA, R. F. B.; NETO, A Oliveira; OTUBO, L; FARIA JÚNIOR, R N; LAZAR, D R R. ***Síntese de nanoestruturas de grafeno por esfoliação química de grafite para aplicação em eletrodos de supercapacitores.*** CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 65-66. 6-9 de junho, 2022 Águas de Lindóia, SP.

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

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