



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

Estudo das nanoestruturas e características físico-químicas do óxido de grafeno reduzido termicamente com hidrogênio visando aplicações em supercapacitores com eletrólitos aquosos e eutéticos

GABRIEL SOUZA GALDINO

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

Orientador:

Prof. Dr. Rubens Nunes de Faria Jr.

Coorientadora:

Profa. Dra. Solange Kazumi Sakata

São Paulo
2021

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

**Estudo das nanoestruturas e características físico-químicas do óxido de grafeno
reduzido termicamente com hidrogênio visando aplicações em supercapacitores
com eletrólitos aquosos e eutéticos**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

GABRIEL SOUZA GALDINO

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

Orientador:

Prof. Dr. Rubens Nunes de Faria Jr.

Coorientadora:

Profa. Dra. Solange Kazumi Sakata

**São Paulo
2021**

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

Como citar:

GALDINO, G. S. **Estudo das nanoestruturas e características físico-químicas do óxido de grafeno reduzido termicamente com hidrogênio visando aplicações em supercapacitores com eletrólitos aquosos e eutéticos**. 2022. 118 f. Tese (Doutorado 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).

<p>Galdino, Gabriel Souza</p> <p>Estudo das nanoestruturas e características físico-químicas do óxido de grafeno reduzido termicamente com hidrogênio visando aplicações em supercapacitores com eletrólitos aquosos e eutéticos / Gabriel Souza Galdino; orientador Rubens Nunes de Faria Junior; co-orientadora Solange Kazumi Sakata. -- São Paulo, 2022.</p> <p>118 f.</p> <p>Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2022.</p> <p>1. supercapacitores . 2. redução do óxido de grafeno. 3. eletrólitos solventes eutéticos. I. Faria Junior, Rubens Nunes de, orient. II. Sakata, Solange Kazumi, co-orient. III. Título.</p>

Agradecimentos

Agradeço ao Professor e Orientador Dr. Rubens Nunes de Faria Junior, pela paciência e o suporte prestado a mim no decorrer deste trabalho.

Agradeço a Professora Dra. Solange Kazumi Sakata pela coorientação neste trabalho.

Agradeço ao Dr. Rafael Henrique Lazzari Garcia pelas análises de raios X e ao Dr. Glauson Aparecido Ferreira pelas análises de microscopia eletrônica.

Agradeço ao Dr. Renato Altobelli Antunes pelas análises de XPS e a Universidade Federal do ABC pela disponibilidade.

Agradeço a aluna MSc. Ester Miranda do Laboratório de Espectroscopia Vibracional Hans Stammreich do Instituto de Química da USP, pelas análises de Espectrometria Raman e disponibilidade.

Agradeço a Elisabeth e Dr. Samir Somessari e o pessoal do irradiador de feixe de elétrons.

Aos colegas Tiago Moura, Pedro Vitor Duarte da Cruz, Wallison Casimiro Rodrigues e Jorge Costa Filho Silva Filho que auxiliaram ao decorrer deste trabalho e por sua amizade.

À toda equipe do Laboratório de Baterias, Supercapacitores e Células Fotovoltaicas à base de grafeno do CECTM.

À toda equipe do Laboratório de Nanomateriais à Base de Grafeno do CETER.

A todos os colegas dos demais centros do IPEN que direta ou indiretamente ajudaram na realização deste trabalho.

A minha esposa Mayara pela paciência no desenvolvimento deste trabalho.

A todos de minha família pelo companheirismo.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN) pela oportunidade concedida.

Aos órgãos de pesquisa e fomento que financiam a infraestrutura para realização de pesquisas.

RESUMO

GALDINO, Gabriel Souza. **Estudo das nanoestruturas e características físico-químicas do óxido de grafeno reduzido termicamente com hidrogênio visando aplicações em supercapacitores com eletrólitos aquosos e eutéticos.** 2021 **118P**. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Neste trabalho apresenta-se o processo de redução do óxido de grafeno utilizando hidrogênio por meio do processo HDDR com a finalidade de obter nanomaterial para aplicação em supercapacitores. A caracterização química e microestrutural foi realizada por meio das seguintes técnicas: microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios X, espectroscopia Raman e caracterização elétrica realizada no analisador elétrico Arbin BT-4. Verificou-se a eficiência na redução por meio de alterações das variáveis do processo e das técnicas de caracterização microestrutural e caracterização elétrica. Com os resultados da redução via processo HDDR modificado, foi obtido um valor de capacitância elétrica específica a partir de uma voltametria de baixa velocidade de $128 \pm 7 \text{Fg}^{-1}$ que, em comparação com o material comercial da Sigma Aldrich reduzido via processo químico, têm-se o valor da capacitância para mesmas condições de $124 \pm 7 \text{Fg}^{-1}$. Realizou-se a dopagem com metal de transição paládio que não demonstrou a mesma eficiência elétrica dentro do processo de deposição via feixe de elétrons, objeto que deve ser levado um maior estudo. Também foi realizado um estudo com o uso de eletrodos comerciais e eletrólitos solventes eutéticos baseados em aceitadores de hidrogênio (ácido láctico e ureia) e doadores de hidrogênio (nicotinamida, alanina, acetato de amônia, acetato de sódio e cloreto de colina), com proporções molares definidas que permitem um aumento do valor de potencial elétrico e aplicações em temperaturas mais elevadas, obtendo capacitância específica da ordem de $150 \pm 8 \text{Fg}^{-1}$ para baixa velocidade de avaliação em 2mVs. Por fim, foi realizada a implementação de eletrodos de óxido de grafeno reduzido via processo HDDR aplicados com eletrólitos eutéticos.

Palavras Chaves: supercapacitores, redução do óxido de grafeno, eletrólitos solventes eutéticos.

ABSTRACT

GALDINO, Gabriel Souza. **Study of nanostructures and phycochemical characteristics of graphene oxide thermally reduced with hydrogen aiming applications in supercapacitors with eutectic and aqueous electrolytes.** 2021 **118P**. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

This work presents the process of reducing graphene oxide using hydrogen by means of the HDDR process to obtain a nanomaterial for application supercapacitor. In the chemical and microstructural characterization was performed using the following techniques: high resolution scanning electron microscopy (SEM-FEG), dispersive energy spectroscopy (EDS), X-ray diffraction, Raman spectroscopy and electrical characterization performed on the Arbin BT-4. The efficiency in the reduction was verified through alterations of the process variables and techniques for microstructural and electrical characterization. From the results of the reduction via modified HDDR process, a specific electrical capacitance was obtained from a low speed voltammetry of $128 \pm 7 \text{ Fg}^{-1}$, that in comparison with the commercial material of Sigma Aldrich reduced via chemical process, the value of capacitance for the same condition is $124 \pm 7 \text{ Fg}^{-1}$. Doping was carried out with palladium transition metal which did not demonstrate the same electrical efficiency within the electron beam deposition process, an object that should be further studied. A study was also carried out using commercial electrodes and eutectic solvent electrolytes based on hydrogen acceptors (lactic acid and urea) and hydrogen donors (nicotinamide, alanine, ammonium acetate, sodium acetate and choline chloride), with proportions defined molars that provided an increase in the value of electrical potential and applications at higher temperatures, obtaining specific capacitance in the order of $150 \pm 8 \text{ Fg}^{-1}$ for low evaluation speed in 2mVs. Finally, the implementation of reduced graphene oxide electrodes via HDDR process applied with eutectic electrolytes was performed.

Keywords: Supercapacitors, reduction graphene oxide, deep eutectic solvents.

Sumário

RESUMO	5
ABSTRACT	6
1 INTRODUÇÃO.....	17
2 OBJETIVOS	20
3 REVISÃO DA LITERATURA	21
3.1 Supercapacitores	21
3.1.1 Perspectiva histórica	22
3.1.2 Estrutura interna do supercapacitor.....	24
3.1.3 Propriedades Elétricas em Supercapacitores	24
3.2 Óxido de grafeno	28
3.3 Redução do óxido de grafeno	29
3.4 Adição de metais de transição	31
3.5 Processo de Hidrogenação, Desproporção, Dessorção e Recombinação (HDDR)	33
3.6 Solventes eutéticos	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1 Produção do óxido de grafeno via método Hummers modificado	37
4.1.1 Redução do óxido de grafeno via processo alto vácuo.....	37
4.2 Processo de redução do óxido de grafeno em hidrogênio	38
4.3 Técnicas de caracterização dos pós de óxido de grafeno reduzido via processo HDDR	40
4.3.1 Microscopia de varredura por emissão de campo (MEV-FEG-DS)	40
4.3.2 Difração de raios X	40
4.3.4 Espectrometria Raman	40
4.4 Montagem dos eletrodos com óxido de grafeno reduzido	41
4.5 Preparação da solução do eletrólito de hidróxido de potássio	42
4.6 Caracterização elétrica	42
4.7 Método para determinação da capacitância	42
4.8 Preparação da solução de eletrólitos eutéticos	44

4.9	Deposição de metal por feixe de elétrons	45
4.10	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	46
4.11	Espectroscopia de fotoelétrons excitados (XPS).....	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	Resultados para redução de material produzido.....	47
5.1.1	Análise termogravimétrica.....	49
5.1.2	Considerações da produção de óxido de grafeno método Hummers.....	53
5.2	Parametrização do processo HDDR modificado.....	54
5.3	Análise microestrutural das amostras após redução térmica	57
5.3.1	Redução por processo HDDR modificado.....	57
5.3.2	Redução a vácuo e deposição de paládio.....	60
5.3.3	Análise de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	61
5.4	Difratogramas de raios X	63
5.4.1	Estimativa do tamanho de cristalito e do número de camadas.....	66
5.5	Resultados da Espectrometria Raman.....	67
5.6	Resultados de espectroscopia de fotoelétrons excitados XPS.....	68
5.6.1	Amostra óxido de grafeno comercial <i>Nanografi</i>	69
5.6.2	Amostra óxido de grafeno reduzido.....	71
5.7	Resultados de Caracterização Elétrica	83
5.7.1	Material reduzido via processo HDDR modificado	83
5.7.2	Eletrólitos solventes eutéticos.....	88
5.7.3	Deposição de paládio no material reduzido	99
5.7.4	Resultados de espectroscopia de Impedância eletroquímica em eletrólitos eutéticos	100
5.7.5	Eletrólito eutético aplicado em óxido de grafeno reduzido via processo HDDR	104
6	CONCLUSÃO	108
	Referências.....	110
	Lista de Publicações e Eventos Científicos	117
	Sugestões para trabalhos futuros	118

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Comparação das tecnologias de armazenamento de energia eletroquímica.	18
Tabela 2 – Comparação supercapacitores e baterias.	22
Tabela 3 – Proporção dos eletrólitos solventes eutéticos DES.	44
Tabela 4 – Posição dos picos de difração de raios X em função da temperatura de redução do óxido de grafeno.	48
Tabela 5 – Resultados para análise de EDS para óxido de grafeno reduzido em 200°C composição %massa e %atômica.	61
Tabela 6 – Resultados para análise de EDS para óxido de grafeno reduzido com deposição de paládio: composição %massa e %atômica.	63
Tabela 7 – Tamanho de cristalito e quantidade de camadas das amostras de OG/OGR.	67
Tabela 8 – Relação ID/IG.	68
Tabela 9 - Determinação quantitativa % atômico para amostra de óxido de grafeno Nanografi por XPS.	69
Tabela 10 – Determinação quantitativa % atômico por XPS, para amostra de óxido de grafeno reduzido com pressão hidrogênio de 0,5bar, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C	72
Tabela 11 – Espectro survey obtida por XPS de amostras de óxido de grafeno reduzido pressão de hidrogênio 0,25bar, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.	75
Tabela 12 – Espectro survey obtido por XPS de amostras de óxido de grafeno reduzido pressão de hidrogênio 0,25bar, 5 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.	78
Tabela 13 – Espectro survey de amostras de óxido de grafeno reduzido em vácuo, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.	81
Tabela 14 – Medidas de capacitância específica das amostras de RGO obtidas por HDDR e parâmetros como: temperatura máxima de 250°C, 10 minutos de exposição em temperatura e com uma pressão de 0,25 bar de hidrogênio.	84
Tabela 15 – Medidas de capacitância específica das amostras de RGO obtidas por HDDR e parâmetros como: temperatura máxima de 200°C, 15 minutos de exposição em temperatura e com uma pressão de 0,25 bar de hidrogênio.	85

Tabela 16 – Medidas de capacitância específica das amostras de RGO obtidas por HDDR e parâmetros como: temperatura máxima de 200°C, 10 minutos de exposição em temperatura e com uma pressão de 0,25 bar de hidrogênio.	86
Tabela 17 – Medidas de capacitância específica das amostras de RGO obtidas por HDDR e parâmetros como: temperatura máxima de 200°C, 5 minutos de exposição em temperatura e com uma pressão de 0,25 bar de hidrogênio.	87
Tabela 18 – Condutividade dos eletrólitos solventes eutéticos (DES) em temperatura ambiente.	88
Tabela 19 – Capacitância específica dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: composição do eletrólito 7 mol ácido láctico e 1 mol cloreto de colina para o potencial de 1,1V.	89
Tabela 20 – Capacitância específica dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: composição do eletrólito 7 mol ácido láctico e 1 mol cloreto de colina para o potencial de 1,3V.	89
Tabela 21 – Capacitância específica dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: composição do eletrólito 7 mol ácido láctico e 1 mol cloreto de colina para o potencial de 1,5V.	89
Tabela 22 – Capacitância específica dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: composição do eletrólito 7 mol ácido láctico e 1 mol cloreto de colina para o potencial de 1,7V.	90
Tabela 23 – Capacitância específica dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: composição do eletrólito 7 mol ácido láctico e 1 mol acetato de amônia para o potencial de 1,1V.	91
Tabela 24 – Capacitância específica dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: composição do eletrólito 7 mol ácido láctico e 1 mol acetato de amônia para o potencial de 1,5V.	91
Tabela 25 – Capacitância específica dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: composição do eletrólito 7 mol ácido láctico e 1 mol ácido aminoacético para o potencial de 1,1V.	92
Tabela 26 – Capacitância específica dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: composição do eletrólito 7 mol ácido láctico e 1 mol ácido aminoacético para o potencial de 1,5V.	93
Tabela 27 – Capacitância específica dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: composição do eletrólito 7 mol ácido láctico e 1 mol alanina para o potencial de 1,1V.	94

Tabela 28 – Capacitância específica dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: composição do eletrólito 7 mol ácido láctico e 1 mol nicotinamida para o potencial de 1,1V e 1,5V.	95
Tabela 29 – Capacitância específica dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: composição do eletrólito 7 mol ácido láctico e 1 mol nicotinamida para o potencial de 1,9V.	96
Tabela 30 – Composição do eletrólito 2 mol uréia e 1 mol cloreto de colina para temperatura ambiente.	97
Tabela 31 – Capacitância específica para eletrodos de óxido de grafeno reduzidos via processo HDDR com temperatura máxima de 200°C, 5 minutos de exposição em temperatura e com uma pressão de 0,25 bar de hidrogênio e deposição de paládio via feixe de elétrons com dose de 288kGy.	100
Tabela 32 – Capacitância específica de eletrodos de óxido de grafeno reduzido termicamente, eletrólito 2 mol ureia 1 mol cloreto de colina.	105

Lista de Figuras

Figura 1 – Sistema de Energia Híbrido com Supercapacitores e Baterias.	18
Figura 2 – Classificação para diferentes tipos de supercapacitores.	22
Figura 3 – Cronologia histórica dos supercapacitores.	23
Figura 4 – Estrutura de supercapacitor.	24
Figura 5 – Voltamograma cíclico de (a) supercapacitor ideal. (b) supercapacitor ideal em paralelo a um resistor. (c) resistor em série com um resistor em paralelo com um supercapacitor.	26
Figura 6 – (a) Circuito elétrico equivalente de Randle. (b) Resposta em um diagrama de Nyquist.	27
Figura 7 – Estruturas baseadas no grafeno: fulereno, nanotubo e grafite.	28
Figura 8 – Esquema do processo de síntese para fabricação do óxido de grafeno e redução química.	30
Figura 9 – Diagrama de fases representando o ponto eutético de 2 componentes A e B.	34
Figura 10 – Fórmula química dos compostos dos eletrólitos eutéticos doadores e aceitadores de hidrogênio.	35
Figura 11 – Diagrama de blocos do trabalho desenvolvido.	36
Figura 12 – Sistema de redução de óxido de grafeno constituído por: bomba mecânica (A), bomba difusora (B), vaso de pressão (C) e forno resistivo (D).	38
Figura 13 – Materiais empregados para redução do óxido de grafeno: (a) cadinho de aço inox. (b) frasco de vidro incolor graduado. (c) tela de aço inox.	39
Figura 14 – Sistema de redução de óxido de grafeno constituído por: bomba mecânica (A), controlador PID do forno resistivo. (B), vaso de pressão (C).	39
Figura 15 – Representação de montagem de eletrodos de supercapacitor.	41
Figura 16 – Supercapacitor (A), conexões dos eletrodos no Arbin (B), Arbin BT4 (C) e PC-IBM para aquisição dos dados elétricos (D).	42
Figura 17 – Sólidos em preparo com temperatura de 90°C e em rotação de 400 rpm.	45
Figura 18 – (a) Feixe de Elétrons. (b) Béquer com amostra a ser irradiada.	46
Figura 19 – Difractogramas de raios X de amostras com óxido de grafeno produzidas e reduzidas em alto vácuo.	48
Figura 20 – Difractogramas de raios X de amostras com óxido de grafeno reduzido em alto vácuo e deposição do metal paládio.	49

Figura 21 – Curva termogravimétrica de óxido de grafeno obtido por meio do método Hummers modificado.	50
Figura 22 – Curva termogravimetria de óxido de grafeno obtido por meio do método Hummers modificado, reduzido em alto vácuo na temperatura de 200°C.	51
Figura 23 – Curva termogravimetria de óxido de grafeno obtido por meio do método Hummers modificado, reduzido em alto vácuo na temperatura de 400°C.	51
Figura 24 – Curva termogravimetria de óxido de grafeno obtido por meio do método Hummers modificado, reduzido em alto vácuo na temperatura de 600°C.	52
Figura 25 – Curva termogravimetria de óxido de grafeno obtido por meio do método Hummers modificado, reduzido em alto vácuo na temperatura de 200°C com deposição do paládio via feixe de elétrons.	52
Figura 26 – Amostra oxidada que não apresentou resultados elétricos.	53
Figura 27 – Curva característica de aquecimento do processo HDDR modificado.	54
Figura 28 – Diagrama referente ao controle das variáveis do processo de redução.	56
Figura 29 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de óxido de grafeno reduzida com patamar máximo de 200°C (a) e (b) com 5 minutos de exposição em cada patamar e 0,25 bar de hidrogênio. (c) e (d) com 5 minutos de exposição em cada patamar 0,5 bar de hidrogênio e (e) (f) 10 minutos exposição em cada patamar 0,25 e 0,5.	58
Figura 30 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de óxido de grafeno de uma camada reduzida via processo HDDR.	59
Figura 31 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de óxido de grafeno de uma camada reduzida via processo HDDR, em detalhes.	59
Figura 32 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de óxido de grafeno com redução em alto vácuo e deposição do metal paládio.	60
Figura 33 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de óxido de grafeno com redução em alto vácuo em temperatura de 200°C e deposição do metal paládio.	60
Figura 34 – Micrografia em MEV-FEG do óxido de grafeno com redução em alto vácuo e deposição do metal paládio, com identificação dos pontos de análise da técnica EDS.	61
Figura 35 – Espectro de EDS obtido para óxido de grafeno reduzido com deposição de paládio, detalhe (a) ponto 1, (b) ponto 2, (c) ponto 3 e (d) ponto 4.	62

Figura 36 – Difratoogramas de raios X: (a) Óxido de grafeno comercial Nanografi. (b) óxido de grafeno reduzido comercial Sigma Aldrich padrão de referência.	64
Figura 37 – Difratoogramas de raios X das amostras do óxido de grafeno reduzido obtidas no processo de redução HDDR com variações de pressão, tempo e massa.	65
Figura 38 – Detalhamento do pico de difração de raios X da reflexão do plano 002 das amostras de OG submetidas a redução por HDDR.....	66
Figura 39 – Espectro Raman para amostras de óxido de grafeno reduzido.	68
Figura 40 – Espectro survey obtido por XPS de amostras de óxido de grafeno comercial Nanografi	69
Figura 41 – Espectroscopia de emissão de fotoelétrons de raios X C1s do óxido de grafeno Nanografi.	70
Figura 42 – Espectroscopia de emissão de fotoelétrons de raios X O1s do óxido de grafeno Nanografi.	71
Figura 43 – Espectro survey obtido de amostras de óxido de grafeno reduzido pressão de hidrogênio 0,5bar, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.....	72
Figura 44 – Espectroscopia de emissão de fotoelétrons de raios X C1s do óxido de grafeno reduzido pressão de hidrogênio 0,5bar, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.....	73
Figura 45 – Espectroscopia de emissão de fotoelétrons de raios X O1s do óxido de grafeno reduzido pressão de hidrogênio 0,5bar, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.....	74
Figura 46 – Espectro survey obtido por XPS de amostras de óxido de grafeno reduzido pressão de hidrogênio 0,25bar, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.	75
Figura 47 – Espectroscopia de emissão de fotoelétrons de raios X C1s do óxido de grafeno reduzido pressão de hidrogênio 0,25bar, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.....	76
Figura 48 – Espectroscopia de emissão de fotoelétrons de raios X O1s do óxido de grafeno reduzido pressão de hidrogênio 0,25bar, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.....	77
Figura 49 – Espectro survey obtido por XPS de amostras de óxido de grafeno reduzido pressão de hidrogênio 0,25bar, 5 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.	78

Figura 50 – Espectroscopia de emissão de fotoelétrons de raios X C1s do óxido de grafeno reduzido pressão de hidrogênio 0,25bar, 5 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.....	79
Figura 51 – Espectroscopia de emissão de fotoelétrons de raios X O1s do óxido de grafeno reduzido pressão de hidrogênio 0,25bar, 5 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.....	80
Figura 52 – Espectro survey de amostras de óxido de grafeno reduzido em vácuo, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.....	81
Figura 53 – Espectroscopia de emissão de fotoelétrons de raios X C1s do óxido de grafeno reduzido em vácuo, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.....	82
Figura 54 – Espectroscopia de emissão de fotoelétrons de raios X O1s do óxido de grafeno reduzido em vácuo, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.....	82
Figura 55 – Curvas de voltametria da amostra de GOR obtida por HDDR temperatura máxima de 250°C, 10 minutos de exposição em temperatura e com uma pressão de 0,25 bar de hidrogênio.....	84
Figura 56 – Curvas de voltametria da amostra de GOR obtida por HDDR temperatura máxima de 200°C, 15 minutos de exposição em temperatura e com uma pressão de 0,25 bar de hidrogênio.....	85
Figura 57 – Curvas de voltametria da amostra de GOR obtida por HDDR temperatura máxima de 200°C, 10 minutos de exposição em temperatura e com uma pressão de 0,25 bar de hidrogênio.....	86
Figura 58 – Curvas de voltametria da amostra de GOR obtida por HDDR temperatura máxima de 200°C, 5 minutos de exposição em temperatura e com uma pressão de 0,25 bar de hidrogênio.....	87
Figura 59 – Curvas de voltametria dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: com velocidade de 2mVs para o eletrólito 7 mol de ácido láctico com 1 mol de cloreto de colina.....	90
Figura 60 – Curvas de voltametria dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: com velocidade de 2mVs para o eletrólito 7 mol de ácido láctico com 1 mol de acetado de amônia.	92
Figura 61 – Curvas de voltametria dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: com velocidade de 2mVs para o eletrólito 7 mol de ácido láctico com 1 mol de ácido aminoacético.....	93

Figura 62 – Curvas de voltametria dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: com velocidade de 2mVs para o eletrólito 7 mol de ácido láctico com 1 mol de alanina.	94
Figura 63 – Ciclo galvanostático para o eletrólito 7 mol de ácido láctico com 1 mol de alanina.	95
Figura 64 – Curvas de voltametria dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: com velocidade de 2mVs para o eletrólito 7 mol de ácido láctico com 1 mol de nicotinamida.	96
Figura 65 – Ciclo galvanostático para o eletrólito 7 mol de ácido láctico com 1 mol de nicotinamida.	97
Figura 66 – Curvas de voltametria dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: para o eletrólito 2 mol de ureia com 1 mol de cloreto de colina com potencial de 1,7V.	98
Figura 67 — Ciclo galvanostático para o eletrólito 2 mol de ureia com 1 mol de cloreto de colina com potencial de 1,1V.	99
Figura 68 – Curvas de voltametria com eletrodos produzidos após deposição do metal de transição de paládio.	100
Figura 69 – Curvas de espectrometria de impedância de eletrodos de carbono com uso de eletrólito eutético composto por 7 mol de ácido láctico e 1 mol de aminoacético.	101
Figura 70 – Curvas de espectrometria de impedância de eletrodos de carbono com uso de eletrólito eutético composto por 7 mol de ácido láctico e 1 mol de nicotinamida.	102
Figura 71 – Curvas de espectrometria de impedância de eletrodos de carbono com uso de eletrólito eutético composto por 7 mol de ácido láctico e 1 mol de cloreto de colina.	103
Figura 72 – Curvas de espectrometria de impedância de eletrodos de carbono com uso de eletrólito eutético composto por 2 mol de ureia e 1 mol de cloreto de colina.	104
Figura 73 – Curvas de voltametria com velocidade 2mVs, eletrodos de óxido de grafeno reduzido, com uso de eletrólito eutético composição 2 mol ureia 1mol cloreto de colina e potencial de 1,5V.	105
Figura 74 – Curvas de espectroscopia eletroquímica do óxido de grafeno reduzido com eletrólito eutético. (a) em temperatura ambiente e (b) 50°C	106
Figura 75 – Eletrodo de Óxido de Grafeno imerso em eletrólito eutético.	107

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, estudos relacionados a aplicações para armazenamento de energia têm sido intensamente realizados, entre as aplicações têm-se as baterias, células a combustível e supercapacitores.

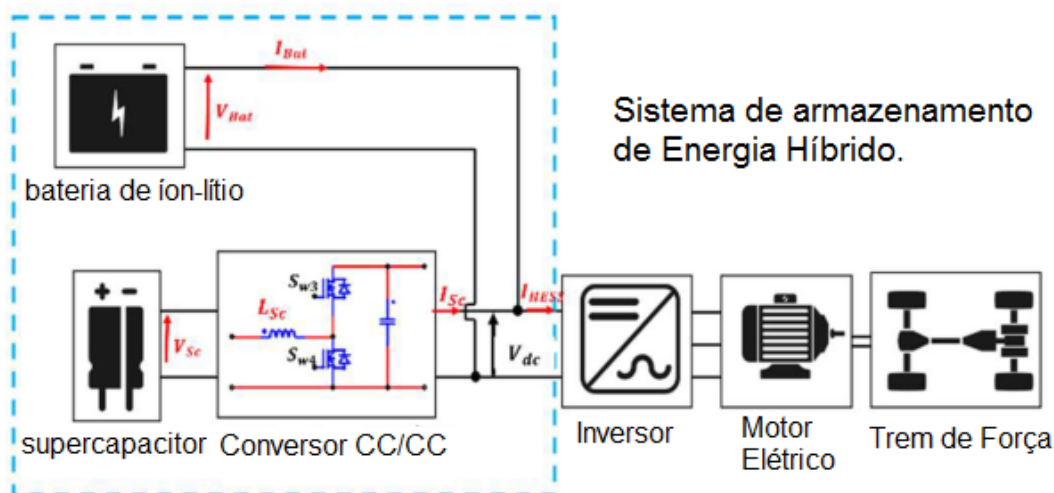
Entre os principais parâmetros estudados cita-se a confiabilidade, segurança do sistema, vida útil, potência e energia específica (GONZÁLEZ, GOIKOLEA, *et al.*, 2016).

Entre as aplicações destacam-se a implementação de supercapacitores, em sistemas para fornecimento de energia ininterrupta (UPS), dispositivos eletrônicos de potência, sistemas de armazenamento de energia renovável, sistema de estocagem de energia e no uso de veículos elétricos que atuam na aceleração, regeneração e recuperação da energia absorvida pelo sistema de frenagem dos veículos (ZHAO e BURKE, 2021).

O uso dos supercapacitores torna-se atrativo em relação a outras tecnologias devido ao seu tamanho reduzido em função do seu desempenho, vida útil elevada e melhoria das propriedades elétricas dos sistemas para maior controle que, conseqüentemente, leva a uma diminuição da manutenção e do custo (ZHANG, HU, *et al.*, 2018).

Como exemplo, o uso de sistemas de controle em veículos elétricos faz com que uma maior eficiência seja obtida com a sincronia das baterias estacionárias e os supercapacitores. Na Figura 1 apresenta-se o sistema de controle para veículos elétricos. Nota-se que o sistema é composto por uma bateria de íon lítio, responsável pelo armazenamento, e pelo supercapacitor utilizado como uma fonte de alimentação auxiliar para o controle eletrônico da carga e descarga devido a fonte de fornecimento de energia externa (MESBAHI, BARTHOLOMEUS, *et al.*, 2021).

Figura 1 – Sistema de Energia Híbrido com Supercapacitores e Baterias.



Fonte: Adaptado de (MESBAHI, BARTHOLOMEUS, *et al.*, 2021)

As baterias elétricas possuem uma capacidade de armazenamento de energia específica de 100.000 J/kg e a potência específica abaixo de 100 W/kg. Os capacitores, ao contrário das baterias, possuem a energia específica cerca de 100 J/kg e uma potência específica elevada de 1.000.000 W/kg (CHRISTEN e CARLEN, 2000)

A potência específica dos supercapacitores está associada à taxa de trabalho do sistema, ou seja, o consumo de energia por segundo. Um maior número de ciclos de carga e descarga (até 100.000 ciclos) e uma alta eficiência coulombiana são algumas das características que apresentam vantagem, conforme demonstrado na Tabela 1 (LEWANDOWSKI e GALINSKI, 2007).

Tabela 1 – Comparação das tecnologias de armazenamento de energia eletroquímica.

Características	Capacitor	Supercapacitor	Bateria
Energia específica (Wh/kg)	<0,1	1-10	10-100
Potência específica (W/kg)	10000	500-10000	<1000
Tempo de descarga	10 ⁻⁶ para 10 ⁻³	s para min.	0,3-3h
Tempo de carga	10 ⁻⁶ para 10 ⁻³	s para min.	1-5h
Eficiência Coulombiana (%)	Cerca de 100	85-98	70-85
Vida de ciclo	quase infinito	>500000	cerca de 1000

Fonte: (PANDOLFO e HOLLENKAMP, 2006)

O uso de materiais a base de carbono, no caso óxido de grafeno reduzido, possuem uma alta porosidade e área superficial. A eficiência da redução

térmica do óxido de grafeno em relação as condições elétricas são umas das características estudadas neste trabalho para melhoria dos supercapacitores, além da proposta de deposição de metais de transição e a troca de eletrólitos aquosos para eletrólitos solventes eutéticos.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho consistem em:

- i. Avaliação da redução do óxido de grafeno comercial utilizando o hidrogênio e controlando as variáveis presentes no processo, sendo temperatura, pressão do gás, tempo de exposição a atmosfera de hidrogênio e a massa do material.
- ii. A caracterização do material reduzido foi realizada via técnicas de caracterização química, microestrutural e elétrica.
- iii. Apresenta-se a dopagem com metais de transição via feixe de elétrons e caracterização por meio de técnicas de caracterização química, microestrutural e elétrica.
- iv. Aplicação de eletrólitos eutéticos para aplicações em temperaturas do ambiente até 80°C, em eletrodos comerciais, combinado com a elevação do potencial elétrico até o limite de 2V.
- v. Aplicação do material reduzido na melhor condição obtida para aplicação do melhor eletrólito eutético obtido neste trabalho.

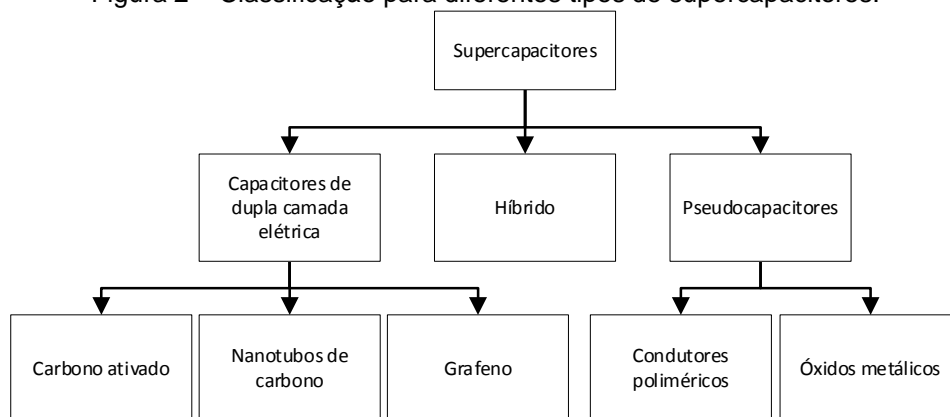
3 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção apresenta-se os fundamentos referentes ao tema deste trabalho. Na seção 3.1 apresenta-se aspectos gerais dos supercapacitores, a perspectiva histórica, propriedades eletroquímicas e propriedades elétricas na avaliação de desempenho dos supercapacitores. Na seção 3.2 apresenta-se os aspectos referente ao óxido de grafeno, utilizado como base de eletrodos. A seção 3.3 trata da redução do óxido de grafeno pelo processo HDDR modificado, para melhoria nas condições da redução térmica. Na seção 3.4 apresenta-se a deposição de metais de transição. Na seção 3.5 apresenta o processo HDDR, e por fim, na seção 3.6 refere-se a aplicação de eletrólitos eutéticos.

3.1 Supercapacitores

Os supercapacitores podem ser divididos em duas categorias: capacitores de dupla camada elétrica e pseudocapacitores. Um supercapacitor de dupla camada elétrica possui uma interface eletrólito/eletrodo que envolve principalmente materiais à base de carbono com uma elevada área superficial. Os pseudocapacitores possuem na estrutura do eletrodo materiais como polímeros condutores ou metal óxido e usam mecanismos faradaicos para armazenamento de cargas, conforme estrutura apresentada na Figura 2 (CHEE, LIM, *et al.*, 2016).

Figura 2 – Classificação para diferentes tipos de supercapacitores.



Fonte: (GONZÁLEZ, GOIKOLEA, et al., 2016)

Na Tabela 2 são apresentadas principais propriedades como o mecanismo de estocagem, armazenamento de energia, taxa de carga e limitação em relação aos ciclos de vida dos supercapacitores e baterias.

Tabela 2 – Comparação supercapacitores e baterias.

Parâmetro	Supercapacitor	Bateria
Mecanismo de estocagem	Físico	Químico
Armazenamento de energia	limitada (área superficial)	alta (estocagem)
Taxa de carga	alta, mesmo que a descarga	cinética limitada
Limitação de ciclos de vida	reações colaterais	mecânica estável, reversibilidade química

Fonte: (MILLER e SIMON, 2008)

3.1.1 Perspectiva histórica

Na Figura 3 apresenta-se a cronologia histórica do desenvolvimento dos supercapacitores.

Iniciando os estudos em meados do ano de 1740 com a experiência denominada “garrafa de Leyden”, o cientista Ewald Georg von Kleist buscou meios de armazenamento de energia em garrafa de vidro. (ZHAO e BURKE, 2020)

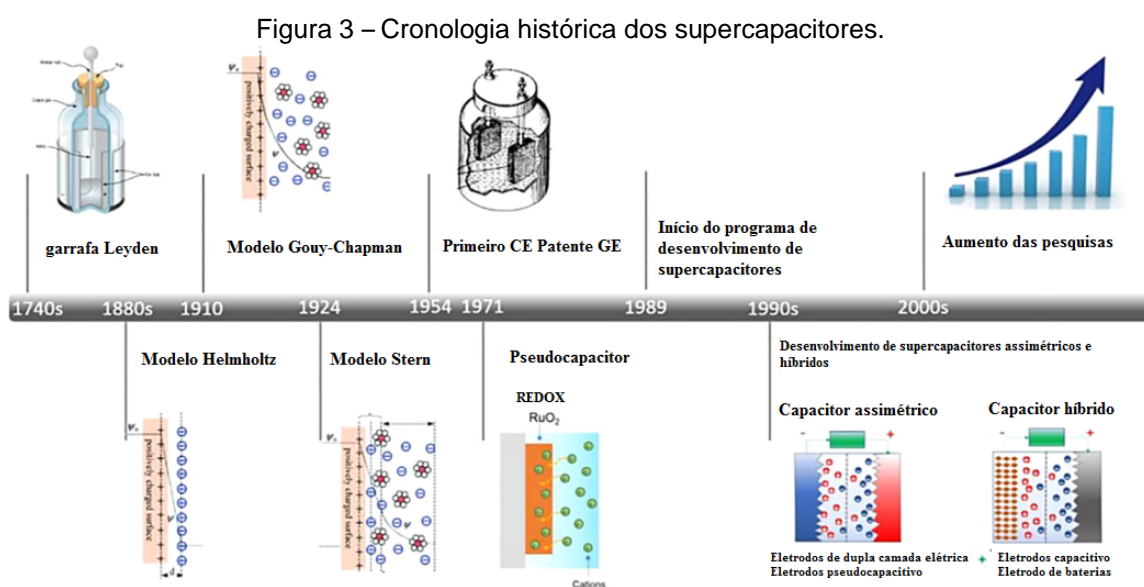
No ano de 1853, Helmholtz defendeu que na superfície do eletrodo ocorre o mecanismo de formação de uma dupla camada elétrica. O campo elétrico da dupla camada elétrica formada gera um potencial elétrico em razão da difusão de íons nos poros dos eletrodos (ZHAO e BURKE, 2020).

Em meados de 1910 Gouy Chapman e Stern propõem que a distribuição de íons próximos à superfície carregada relaciona a carga ao potencial elétrico da superfície. A camada mais próxima denominada camada de Stern é representada pelos íons adsorvidos, e outra composta pelos outros íons mais difusos, formando uma camada difusa (HENSTRIDGE, DICKINSON e COMPTON, 2010).

Em 1957 ocorreu a publicação da patente pela *GE-General Electric* que fabricou eletrodos porosos que formam dupla camada elétrica e em 1971 ocorrem aplicações em memórias de computadores pela *NEC-Nippon Electric Corporation* utilizando a denominação supercapacitores. (ZHAO e BURKE, 2020)

Em 1971 ocorreu o desenvolvimento do pseudocapacitor, com o uso do óxido de rutênio nos eletrodos. (ZHAO e BURKE, 2020)

Após o ano de 1989 iniciaram-se estudos dos eletrodos para o aumento da capacitância específica (Fg^{-1}) e aumento do potencial elétrico da célula (V). O uso de eletrólitos líquidos iônicos, além do desenvolvimento de estrutura híbrida e assimétrica com uso de eletrodos de carbono e de outros materiais com possibilidades no aumento de potencial e, conseqüentemente, aumento de carga armazenada (ZHAO e BURKE, 2020).

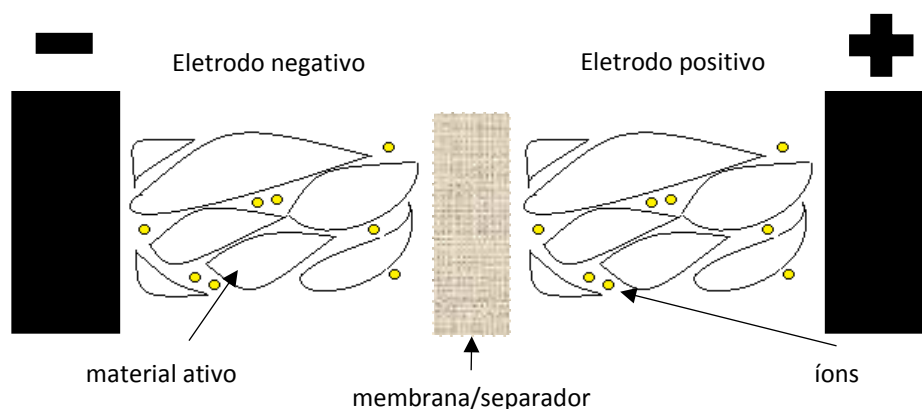


Fonte: (ZHAO e BURKE, 2020)

3.1.2 Estrutura interna do supercapacitor

A estrutura dos supercapacitores é composta por dois eletrodos isolados por um separador de membrana impregnado com eletrólito. A função do separador é permitir a condução de íons, presentes no eletrólito, impedindo o contato elétrico entre eletrodos. O armazenamento de energia ocorre pela formação de dupla camada elétrica na interface entre os eletrodos e eletrólito.

Figura 4 – Estrutura de supercapacitor.



Fonte: Adaptado (ZHANG, HU, *et al.*, 2018)

3.1.3 Propriedades Elétricas em Supercapacitores

O conceito de capacitores eletroquímicos de dupla camada baseia-se na utilização do mecanismo de armazenamento de carga na interface eletrodo/eletrólito. As cargas positivas e negativas estão dispostas uma na outra em uma distância extremamente pequena na interface de contato entre as diferentes fases (o material ativo sólido e a interface eletrólito líquido).

Um sistema destes capacitores compreende dois eletrodos polarizáveis, e a carga acumulada (capacitância) na interface eletrodo / eletrólito é calculada a seguir pela equação 1 (ENDO, TAKEDA, *et al.*, 2001):

$$C = \frac{\epsilon}{4\pi\delta} \int dS \quad (1)$$

Onde: ϵ é a constante dielétrica do eletrólito usado, δ é a distância entre a interface do eletrólito e o íon e S é a área superficial do eletrodo.

Recentemente, o cálculo da capacitância específica foi realizado via integração na área sob uma curva de voltametria cíclica (CV) de acordo com a equação 2.

$$C_m = k \frac{\int i}{ms} \quad (2)$$

onde C_m é a capacitância específica em Farad por grama, integral de i é área integrada da curva CV, m é a massa do eletrodo em gramas, s é a taxa de varredura do CV conduzida e k é uma constante ($k = 2$ se a massa de um único eletrodo for usada e $k = 4$ se a massa de ambos os eletrodos for levada em conta).

Da mesma forma, a capacitância específica pode ser obtida a partir da inclinação da curva de descarga do mecanismo de carga / descarga no ciclo galvanostático conforme identificada pela equação 3 (VIDHYADHARAN, ZAIN, *et al.*, 2014).

$$C_m = k \frac{it}{\Delta v \cdot m} \quad (3)$$

onde i é a corrente, t é o tempo decorrido durante a descarga, Δv é o potencial de trabalho total (menos a queda de tensão) e m é a massa dos materiais do eletrodo.

A equação relativa a voltametria cíclica, apresentada na equação 2, é utilizada para investigar o comportamento capacitivo e a estabilidade com o uso dos diferentes materiais ativos e eletrólitos com diferentes potenciais. Essa técnica consiste na aplicação de um potencial que varia cíclico no tempo, medindo a corrente elétrica de resposta. A correlação entre o potencial aplicado e a corrente elétrica gera o voltamograma, ou seja, um gráfico de corrente versus potencial (FERNANDEZ, 2016).

Com a interpretação dos voltamogramas é possível avaliar se houve mudanças nos parâmetros elétricos, ou mudanças na reação eletroquímica.

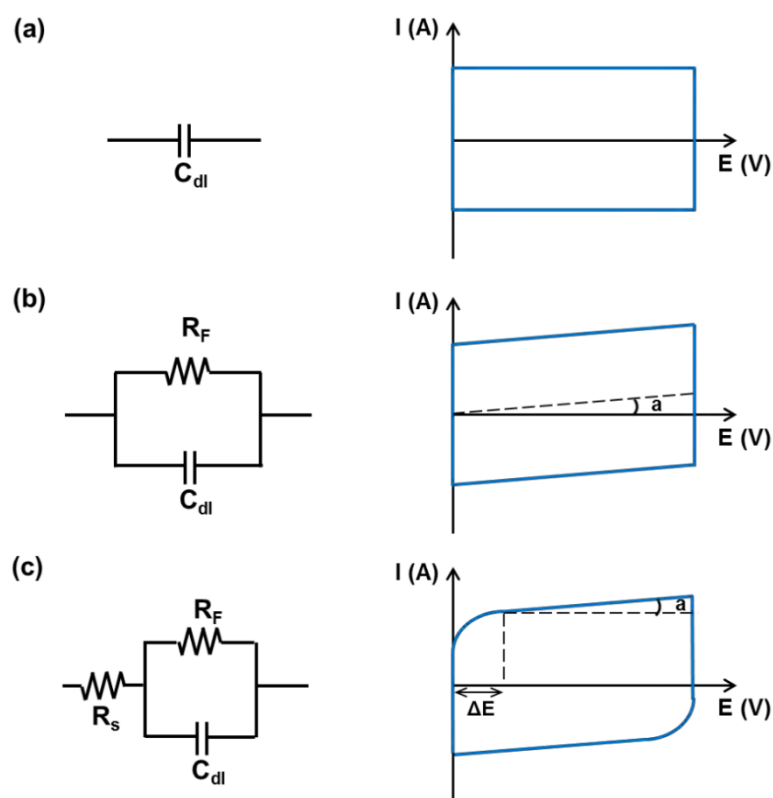
Na Figura 5a apresenta um voltamograma de supercapacitor ideal. Nota-se que na literatura a taxa de varredura dV/dt é constante, logo, a corrente deverá se manter constante, obtendo um gráfico retangular (HUANG, 2013).

Na Figura 5b apresenta uma resistência em paralelo em relação ao supercapacitor. A resistência é interpretada como o efeito das reações redox, indesejada, ou ainda, efeito da autodescarga no interior do supercapacitor. A

inclinação visualizada no gráfico representa esta resistência de fuga (resistência em paralelo equivalente ou EPR) (HUANG, 2013).

Na Figura 5c apresenta-se o voltamograma com associação dos efeitos da resistência em série (resistência em série equivalente ou ESR) e da resistência em paralelo, tais efeitos podem ser associados à distribuição dos poros em eletrodos porosos (HUANG, 2013).

Figura 5 – Voltamograma cíclico de (a) supercapacitor ideal. (b) supercapacitor ideal em paralelo a um resistor. (c) resistor em série com um resistor em paralelo com um supercapacitor.



Fonte: Adaptado (HUANG, 2013).

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica que também é utilizada para caracterização elétrica de supercapacitores. A investigação por meio dessa ferramenta permite verificar o comportamento global do sistema, ou seja, verificar as características elétricas da interface eletrodo/solução de modo detalhado (LASIA, 1999).

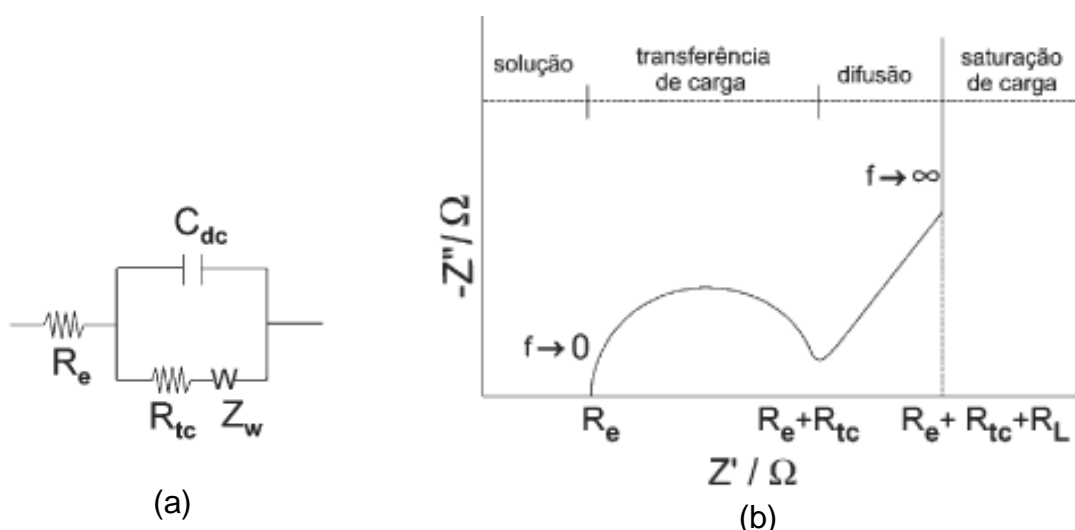
Determinação dos parâmetros elétricos, capacitância, resistência equivalente em série (ESR) e resistência equivalente em paralelo (EPR), bem como a determinação da capacitância específica (Fg^{-1}) do supercapacitor, podem ser obtidos via software computacional e ajuste de um circuito elétrico equivalente.

Na Figura 6a apresenta-se um circuito elétrico equivalente de Randle composto de uma resistência (R_e), associada em série com um par resistor/capacitor ($R_{tc}C_{dc}$), onde a chamada resistência a transferência de carga (R_{tc}) em série com um elemento de fase constante (Z_w) (LASIA, 1999; MEI, MUNTESHARI, *et al.*, 2018).

Na Figura 6b apresenta-se o diagrama de Nyquist onde o eixo das ordenadas corresponde ao eixo de impedância imaginária (Z''), enquanto o eixo das abscissas, corresponde ao eixo de impedância real (Z') (LASIA, 1999; MEI, MUNTESHARI, *et al.*, 2018).

Nesse diagrama apresentada uma separação de três regiões distintas, um semicírculo associado a transferência de cargas, uma reta com inclinação de 45° associada a difusão iônica e uma outra reta com inclinação de 90° associada a saturação todos em relação ao eixo das abscissas (LASIA, 1999; MEI, MUNTESHARI, *et al.*, 2018).

Figura 6 – (a) Circuito elétrico equivalente de Randle. (b)Resposta em um diagrama de Nyquist.



Fonte: Adaptado (LASIA, 1999; MEI, MUNTESHARI, *et al.*, 2018)

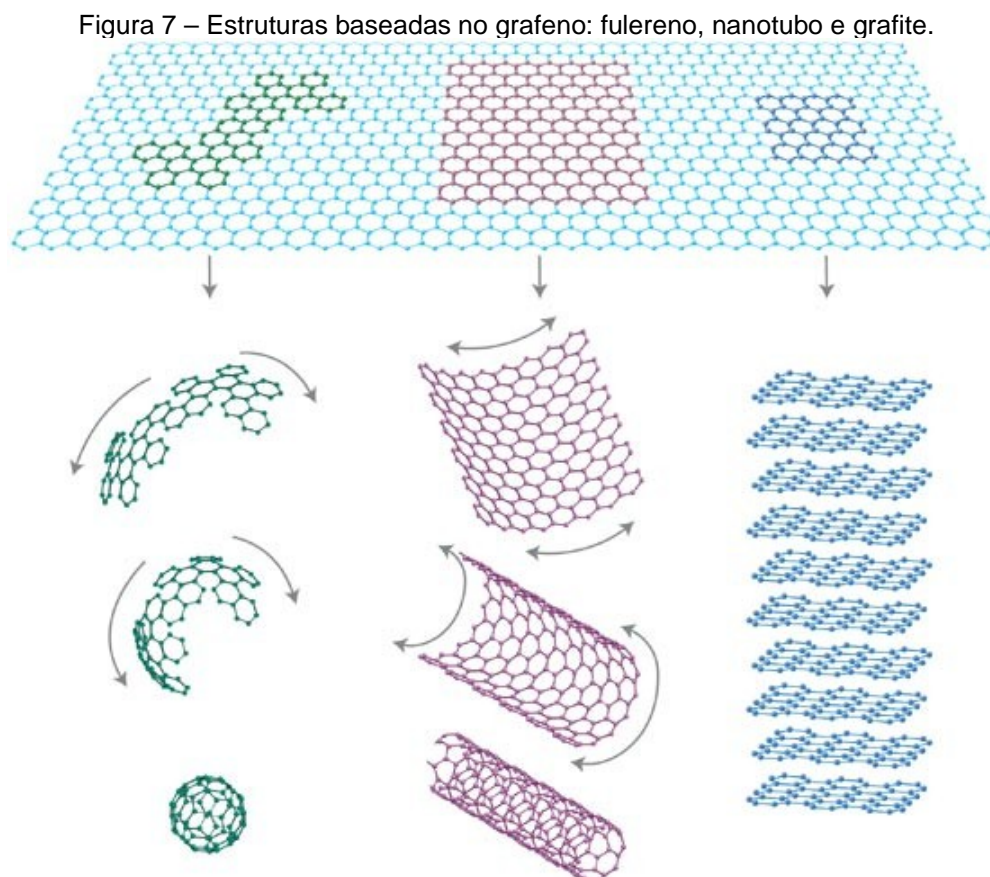
O desempenho real de um dispositivo de supercapacitor é frequentemente medido pela densidade de potência e densidade de energia do sistema. Em geral, a densidade de energia específica (E) é definida como a quantidade de energia armazenada por unidade peso de um dispositivo em particular, enquanto a densidade de potência específica (P) está diretamente relacionada à taxa na qual a energia pode ser transferida do dispositivo. Ambos são

comumente usados para caracterizar e comparar os desempenhos eletroquímicos de diferentes dispositivos de supercapacitores. A densidade de energia e a densidade de potência de um sistema / dispositivo eletroquímico pode ser calculadas a partir dos perfis de voltametria cíclica e perfis de carga / descarga.

3.2 Óxido de grafeno

O grafeno (G) foi descoberto em 2004 por Andre Geim e Konstantin Novoselov (NOVOSELOV, GEIM, *et al.*, 2004), um dos alótropos do carbono elementar, é composto por uma monocamada plana de átomos de carbono, graças à hibridização sp^2 dos orbitais de carbono dispostos em estrutura estável em temperatura ambiente. O termo grafeno foi recomendado internacionalmente para substituir o termo camadas de grafite (SONG, TAN, *et al.*, 2017).

A Figura 7 apresenta as nanoestruturas possíveis serem construídas a partir do grafeno.



Fonte: (GEIM e NOVOSELOV, 2007)

O óxido de grafite possui camada estrutural similar ao grafite, porém o plano de átomos de carbono no óxido de grafite contém grupos de oxigênio, que expandem a distância entre as camadas de carbono. Essas camadas oxidadas podem ser esfoliadas, por exemplo, por ultrassom em água, resultando uma ou algumas camadas de átomos de carbono, como no grafeno, porém, neste caso, o material recebe o nome de óxido de grafeno (OG), além de outras técnicas existentes (COMPTON e NGUYEN, 2010).

A propriedade mais atraente do OG é que este material pode ser parcialmente reduzido em grafeno pela remoção dos grupos de oxigênio e a recuperação da estrutura. O material reduzido do OG recebe o nome de óxido de grafeno reduzido (OGR) (LIU e PENG, 2017).

A meta internacional para os estudos de redução do óxido de grafeno é produzir um material idêntico ao grafeno obtido a partir da esfoliação mecânica direta de camadas individuais de grafite, tanto na estrutura quanto nas propriedades. Os grupos funcionais residuais e os defeitos alteram drasticamente a estrutura dos planos de carbono, conforme relatos da literatura (SOKOLOV, MOROZOV, *et al.*, 2014).

3.3 Redução do óxido de grafeno

A redução do óxido de grafeno em pressões baixas ou em atmosfera de argônio e hidrogênio foi relatada na literatura (YANG, ARUNA, *et al.*, 2009; WANG, ZHI e MÜLLEN, 2008; GAO, ALEMANY, *et al.*, 2009; BECERRIL, MAO, *et al.*, 2008).

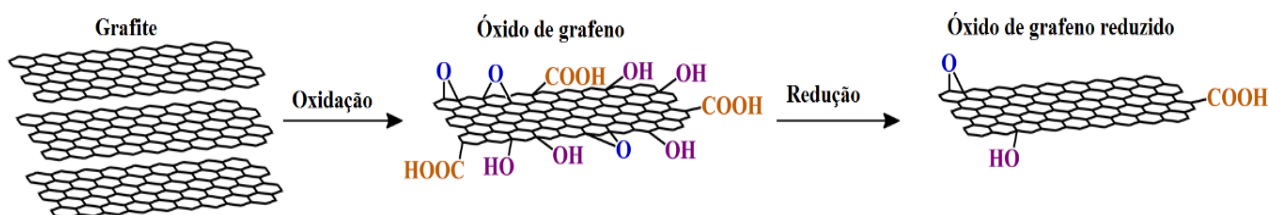
A óxido de grafeno também pode ser produzido pelas técnicas: esfoliação micromecânica altamente ordenada do grafite, crescimento epitaxial e deposição química a vapor (CVD) (PEI e CHENG, 2012).

O óxido de grafeno é uma rede semi aromática de átomos de carbono sp^2/sp^3 intermitentemente contendo oxigênio. Os grupos funcionais incluem hidroxil (OH), epóxi (C-O-C), espécies de carbonil (C=O) e carboxil (COOH), com OH e C-O-H sendo os grupos dominantes nos planos basais do óxido de grafeno. (LERF, HE, *et al.*, 1998)

A remoção dos grupos funcionais citados resulta em óxido de grafeno reduzido (OGR), um análogo químico do grafeno (GAO, JANG e NAGASE, 2010).

Na Figura 8 apresenta-se o processo desde esfoliação química até o processo de redução.

Figura 8 – Esquema do processo de síntese para fabricação do óxido de grafeno e redução química.



Fonte: Adaptado (OLIVEIRA, BRAGA, *et al.*, 2018)

O método Hummers pode produzir do óxido de grafeno com excelente estrutura e propriedades, porém, para a produção do grafeno de baixo custo e em grande escala, estas técnicas tornam-se ineficientes. Como resultado, a utilização do óxido de grafite com baixo custo para produção e posterior redução tem chamado a atenção na pesquisa e desenvolvimento do grafeno, especialmente no que diz respeito a aplicações em grande escala. (GEIM e NOVOSELOV, 2007)

A redução de óxido de grafeno resulta em diferentes propriedades que, por sua vez, afetam os dispositivos que utilizam, no caso deste estudo, os supercapacitores.

Embora o objetivo final da redução seja alcançar o grafeno perfeito, os contínuos esforços das pesquisas têm chegado próximo, com diferentes métodos de síntese (KIM, ZHAO, *et al.*, 2009; SAKAMOTO, HEIJST, *et al.*, 2009; GENGLER, SPYROU e RUDOLF, 2010), físicos e químicos (PEI e CHENG, 2012; HUANG, QI, *et al.*, 2012), podendo ocasionar mudanças na estrutura e propriedades. Algumas mudanças podem ser diretamente observadas no efeito do processo de redução do óxido de grafeno.

A presença de regiões com carbono sp^2 e sp^3 (desordenado/oxidado) e defeitos são identificados em estudos relacionados à redução do óxido de grafeno. Observa-se que devido complexidade química e a funcionalidade do oxigênio presente no óxido de grafeno ocorre uma melhoria da capacitância elétrica, com sua redução, além da distribuição não homogênea do carbono sp^2 dentro da estrutura (PAREDES, VILLAR-RODIL, *et al.*, 2009).

A mudança de cor do amarelo-marrom para preto em solução é uma característica visível da redução do óxido de grafeno (BOTAS, ÁLVAREZ, *et al.*, 2013).

O processo HDDR (hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação) foi extensivamente utilizado para produção de ímãs à base de terras raras e metais de transição com e sem dopantes (NAKAYAMA, TAKESHITA, *et al.*, 1994). Faria e outros autores estudaram a influência de vários dopantes nas propriedades destes materiais e no processo HDDR, aplicados em materiais magnéticos (GALEGO, SERNA e FARIA, 2014).

Wang e outros autores alcançaram a redução de um filme de óxido de grafeno via tratamento térmico (≤ 1100 °C) com proteção da atmosfera em fluxo de gás (Ar/H₂) (WANG, ZHI e MÜLLEN, 2008). A mudança de cor do castanho claro ao cinzento claro da película OG em quartzo indicou a formação de óxido de grafeno reduzido (OGR). Gao e outros autores, também reportaram o efeito da redução térmica via fluxo de gás e alta temperatura (1100 °C) (GAO, ALEMANY, *et al.*, 2009). Além de detalhar o experimento, realizaram experimentos com outras rotas de redução. Para redução em alta temperatura utilizaram fluxo de 1,3 litro/min de Argônio com 15% em volume de H₂.

3.4 Adição de metais de transição

A adição de óxidos de metais de transição ou hidróxidos com variável de valência, tais como NiO (óxido de níquel), Co₃O₄ (óxido de cobalto), MnO₂ (dióxido de manganês), Ni(OH)₂ (hidróxido de níquel) e Co(OH)₂ (hidróxido de cobalto), podem proporcionar uma maior densidade de energia para os supercapacitores. (SONG, TAN, *et al.*, 2017)

Esses materiais podem armazenar energia de dois modos: eletrostaticamente e eletroquimicamente como aplicações em supercapacitores (DAR, NAIKOO, *et al.*, 2015).

Para adição do cobre, de acordo com a literatura, para filmes finos de óxido de cobre poroso foram obtidos capacitância de 36 Fg⁻¹ e para filmes finos de multicamadas de óxido de cobre valores de 43 Fg⁻¹ de capacitância para ambos os estudos foram usados eletrólito de sulfato de sódio (Na₂SO₄) em 1M. Para nanoestruturas de óxido de cobre verificou-se a capacitância de 133,6 Fg⁻¹ com

eletrólito de hidróxido de potássio (KOH) em 6M. No entanto, a capacitância de CuO é menor do que outros óxidos de metais de transição e exibiu performances ciclismo instáveis. A estratégia para obter sucesso seria a combinação dos óxidos de cobre nos supercapacitores com o intuito de reduzir o custo e oferecer um desempenho satisfatório no armazenamento de energia. Para o compósito GN/macroCuO demonstrou-se resultados para uma capacidade máxima específica de 417 Fg^{-1} , densidade de energia de 58 Wh/kg e densidade de potência de $17,85 \text{ kW/kg}$. Os supercapacitores fabricados com o compósito exibiram excelente ciclo de vida com 91,4% da capacidade inicial retido após 1000 ciclos (DAR, NAIKOO, *et al.*, 2015).

Antimônio foi introduzido como dopante em materiais para baterias secundárias (recarregáveis) e terciárias (células a combustível) nos estudos a sua adição teve como objetivo evitar aumento do volume dos eletrodos negativos durante a carga e descarga dos ciclos e aumentar a capacitância das baterias. Os átomos de antimônio podem aumentar a condutividade elétrica, a estabilidade mecânica e a concentração de elétrons livres. Os estudos recentes indicam que a química de antimônio pode desempenhar um papel crucial nos novos sistemas de armazenamento de energia (CISZEWSKI, MIANOWSKI, *et al.*, 2014).

A introdução do antimônio em supercapacitores demonstrou em estudo feito por Mateusz *et. al.* um aumento da capacitância para 286 Fg^{-1} e maior estabilidade cíclica, uma vez que pela teoria o antimônio apresenta propriedades mecânicas como sua área de superfície de até $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ e módulo de Young de 1 TPa , além de uma condutividade térmica 5000 W/mK que são propriedades que influenciam diretamente a capacitância (CISZEWSKI, MIANOWSKI, *et al.*, 2014).

Trabalhos recentes mostraram que o composto de nanopartículas de grafeno de paládio pode ser um material de eletrodo eficiente em aplicações de armazenamento de energia em supercapacitores. Esses supercapacitores baseados em Pd mostraram propriedades notáveis com uma capacitância específica máxima de 637 Fg^{-1} e também exibiram excelente ciclo de vida com 91,4% da capacitância específica inicial retida após 10000 ciclos (DAR, GIRI, *et al.*, 2016).

3.5 Processo de Hidrogenação, Desproporção, Dessorção e Recombinação (HDDR)

O processo HDDR (hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação) foi extensivamente utilizado para produção de ímãs à base de terras raras e metais de transição com e sem dopantes.

O processo consiste na sequência das quatro etapas apresentadas.

Hidrogenação – material exposto ao gás hidrogênio em vaso de pressão com controle da pressão.

Desproporção – elevação da temperatura até o limite definido no ensaio, apresentado na seção de resultados.

Dessorção – estabilização na temperatura em um patamar definido por determinado período, definido no ensaio, apresentado na seção de resultados.

Recombinação – Diminuição até a temperatura ambiente para realização de vácuo e retirada do material do vaso de pressão.

No início a fabricação de ímãs de terras raras foi proposto pela primeira vez no processo HD por (HARRIS, EVANS e NYHOLM, 1979). Esta patente refere-se principalmente a ímãs do tipo SmCo e Sm₂Co₁₇, mas geralmente é aplicável a qualquer liga metálica de transição de terras raras capaz de absorver quantidades significativas de hidrogênio. Naturalmente, assim que ímãs do tipo NdFeB foram relatados em 1983 um número de investigações foram iniciadas para avaliar o comportamento de absorção de hidrogênio desses novos materiais.

Faria e outros autores estudaram a influência de vários dopantes nas propriedades destes materiais e no processo HDDR (GALEGO, SERNA e FARIA, 2014). O uso de tais materiais mostrou-se um método eficiente com muitas aplicações potenciais não só nestes materiais, mas também em outros campos. O processo HDDR para a redução do óxido de grafeno teve início nos estudos e mostrou-se bastante promissor (CASINI, FERNANDEZ e OLIVEIRA, 2015).

Entre as estratégias de redução do óxido o processo de exposição a fluxo de gases pode ser uma das rotas promissoras para obtenção do grafeno reduzido em grandes quantidades, havendo estudos de forma contínua nestes mecanismos de redução e sendo estratégia do experimental deste trabalho.

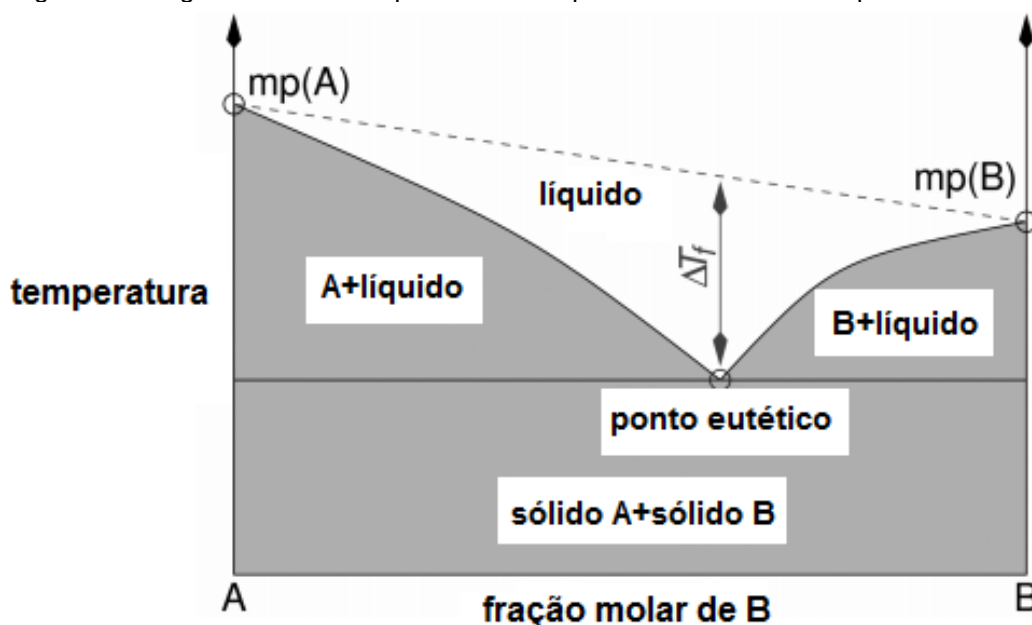
3.6 Solventes eutéticos

Uma nova base de solventes denominado solventes eutéticos profundos (*DES- Deep Eutectic Solvents*) refere-se a mistura de um sal haleto hidrogênio aceitador identificado pela sigla (*HBA-Hydrogen Bond Acceptor*) e uma ligação de hidrogênio doador identificado pela sigla (*HBD-Hydrogen Bond Donor*) para produzir um líquido (ABBOTT, HARRIS, *et al.*, 2011).

O solvente eutético profundo é uma mistura que tem ponto de fusão bem inferior ao de qualquer um dos seus componentes puros (DIAS, 2016).

Como pode ser observado na Figura 9, nota-se a composição binária A e B. Com a mistura ideal, interação dos solventes eutéticos e elevando-se a temperatura necessária para a fusão dos sólidos (A e B), obtém-se a viscosidade necessária para um líquido iônico. Dependendo da composição e proporção molar têm-se a composição eutética próxima da temperatura ambiente.

Figura 9 – Diagrama de fases representando o ponto eutético de 2 componentes A e B.



Fonte: Adaptado (SMITH, ABBOTT e RYDER, 2014)

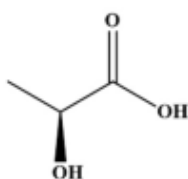
O interesse no uso de solventes eutéticos se deve ao fato de serem ambientalmente corretos, apresentarem um custo baixo, possuem propriedades químicas capazes de dissolverem alguns óxidos metálicos e abrem novas aplicações para reações de transferência de elétrons. Além de propriedades como alta condutividade, viscosidade, tensões superficiais e menor pressão de vapor em

relação a outros solventes, que são de grande importância para aplicações em supercapacitores (ABO-HAMAD, HAYYAN, *et al.*, 2015).

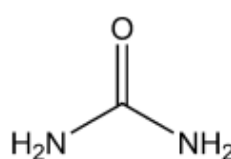
Na Figura 10 apresenta-se a fórmula química dos eletrólitos eutéticos estudados neste trabalho. O uso da combinação do ácido láctico e ureia como ligação de hidrogênio doador combinado com os sais aceitadores de hidrogênio se deve a relatos da melhoria no processamento de óxidos metálicos e capacidade de solvatar óxidos (ABBOTT, CAPPER, *et al.*, 2006).

Figura 10 – Fórmula química dos compostos dos eletrólitos eutéticos doadores e aceitadores de hidrogênio.

HBD- Ligação Hidrogênio Doador

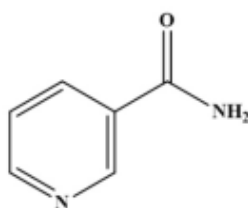


Ácido Láctico

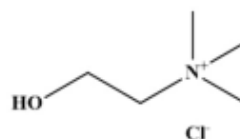


Ureia

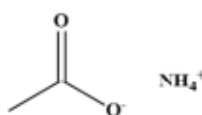
HBA- Ligação de Hidrogênio Aceitador



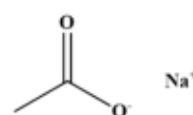
Nicotinamida



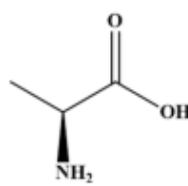
Cloreto de Colina



Acetato de amônia



Acetato de sódio



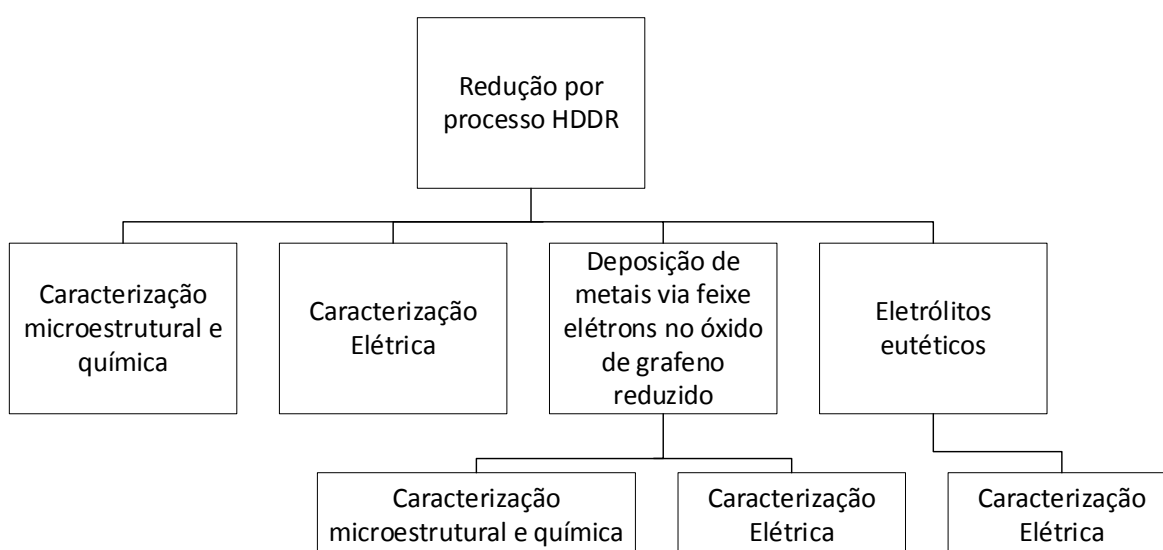
Alanina

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção descreve-se o procedimento experimental de trabalho com a divisão em treze subseções. Na primeira subseção apresenta-se o processo de obtenção do óxido de grafeno obtido pelo método Hummers modificado. Nesta etapa preliminar foram realizados ensaios de redução por processo térmico a vácuo e que não foram seguidos na sequência do trabalho.

A Figura 11 apresenta-se as etapas do procedimento experimental apresentada nas subseções subsequentes do trabalho. Na primeira parte descreve-se o processo de redução do óxido de grafeno pelo processo HDDR. Na segunda parte apresenta-se a descrição da caracterização química, microestrutural e elétrica e desenvolvimento do estudo com eletrólitos eutéticos. Na terceira parte é apresentado o estudo da caracterização elétrica após a deposição dos metais de transição e ensaio dos eletrodos com óxido de grafeno reduzido com eletrólitos solventes eutéticos.

Figura 11 – Diagrama de blocos do trabalho desenvolvido.



Fonte: Autor da tese.

4.1 Produção do óxido de grafeno via método Hummers modificado

Na etapa inicial deste trabalho optou-se pela produção do óxido de grafeno. Ele foi sintetizado utilizando o método Hummers modificado e consistiu em mistura de 3 g de grafite em pó da marca Merck (99%), 3 g de nitrato de sódio (NaNO_3) da Merck e 140 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4), a temperatura abaixo de 10°C .

Em seguida foi adicionado gradualmente 18 g de permanganato de potássio (KMnO_4) da Sigma Aldrich e a temperatura ficou mantida em torno de 10°C por uma hora. Após este período, 240 mL de água deionizada foram adicionados lentamente e a solução mantida sob agitação a 100°C .

Ao final da reação, foram adicionados 100 mL de água deionizada, seguido por 10 mL de peróxido de hidrogênio 30% (H_2O_2), Sigma Aldrich.

O produto foi lavado com água deionizada, NaOH (1M) e HCl (1M) até obter o valor 7 de pH. O óxido de grafeno foi separado em uma centrífuga em alta rotação por volta de 12000 rpm por 15 minutos até haver a deposição ao fundo do frasco, repetindo o procedimento.

As amostras de óxido de grafeno foram dispersas em etanol e esfoliadas por uma hora e secas em temperatura de 40°C .

4.1.1 Redução do óxido de grafeno via processo alto vácuo

Para a realização da redução por meio de um sistema que atinge vácuo ($\sim 10^{-6}$ mbar), denominado alto vácuo, foi preenchido o cadinho de aço inox 306L, com uma massa aproximada de (0,200 g \pm 0,02), que foi mensurada em uma balança semi-analítica. Inseriu-se tal material em uma retorta, conectando-se a um sistema de vácuo constituído por uma bomba mecânica modelo SB63 e uma bomba difusora. Selecionou-se a temperatura com variações de 200°C , 400°C e 600°C , com uma taxa de aquecimento de 5°Cmin^{-1} , em um forno resistivo em patamar por 1 hora para realização da redução, conforme Figura 12. (RIBEIRO, 2017)

Figura 12 – Sistema de redução de óxido de grafeno constituído por: bomba mecânica (A), bomba difusora (B), vaso de pressão (C) e forno resistivo (D).



Fonte: Autor da tese.

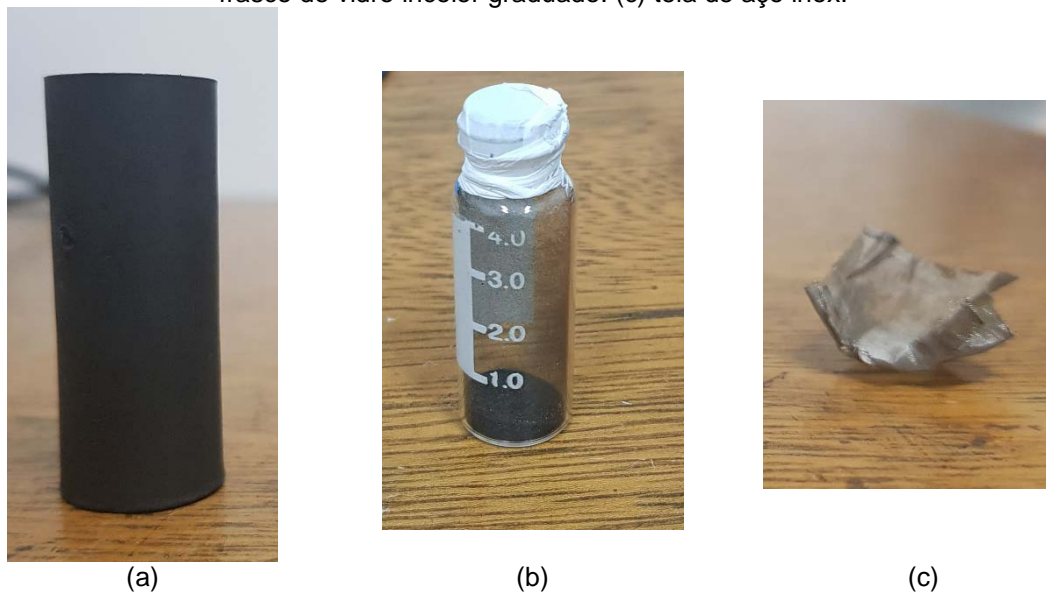
4.2 Processo de redução do óxido de grafeno em hidrogênio

Na sequência do trabalho optou-se pelo uso do óxido de grafeno comercial da marca *Nanografi*.

Com o óxido de grafeno comercial iniciou o processo de redução por exposição ao hidrogênio em sistema controlado, a massa de óxido de grafeno comercial foi mensurada em uma balança semi-analítica.

Em seguida, o material foi inserido em um frasco vidro graduado incolor e envolvido em uma tela de aço inox, com intuito de não haver dispersão do material no vaso de pressão. Na sequência dentro de um cadinho de aço inox 306L e inserido em um vaso de pressurização fabricado também em aço inox 316L, conforme demonstrado na Figura 13.

Figura 13 – Materiais empregados para redução do óxido de grafeno: (a) cadinho de aço inox. (b) frasco de vidro incolor graduado. (c) tela de aço inox.



Fonte: Autor da tese.

Com a inserção do conjunto apresentado na Figura 13, acoplou-se o vaso de pressurização a um sistema de vácuo ($\sim 10^{-2}$ mbar), o sistema é constituído por uma bomba mecânica da marca Edwards modelo E2M2, conforme demonstrado na Figura 14.

Figura 14 – Sistema de redução de óxido de grafeno constituído por: bomba mecânica (A), controlador PID do forno resistivo. (B), vaso de pressão (C).



Fonte: Autor da tese.

Com o vácuo ($\sim 10^{-2}$ mbar), o vaso de pressão foi colocado em um forno e injetado o gás hidrogênio à uma pressão de 2×10^5 Pa (2 bar) e iniciado o processo, conforme ilustrado.

4.3 Técnicas de caracterização dos pós de óxido de grafeno reduzido via processo HDDR

4.3.1 Microscopia de varredura por emissão de campo (MEV-FEG-DS)

Para análise microestrutural das amostras de óxido de grafeno reduzido foi utilizado um microscópio de varredura por emissão de campo da marca Jeol, modelo JSM 6701F.

4.3.2 Difração de raios X

Para a realização das medidas, utilizou-se um difratômetro marca Bruker D8 Advance 3kW, equipado com tubo de radiação de cobre, goniômetro de 250mm, monocromador de grafite e detector de cintilação. A potência utilizada no tubo é de 40kV e 30mA (comprimento de onda $\lambda = 1,5406$ Å) com variação angular de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ com taxa de varredura de 1° min^{-1} . A identificação da quantidade de camadas foram feitas via software do fabricante e com base nas informações da literatura, citadas ao decorrer deste trabalho.

4.3.4 Espectrometria Raman

Para análise espectrometria Raman utilizou-se Microscópio Raman confocal inVia™ da marca Marca: Renishaw, Laser: laser diodo HPNIR785, a energia do laser nominal: 150 mW e a energia do laser na amostra: 80 mW. A deconvolução dos espectros foi realizada utilizando o software Fityk e determinado a partir dos dados amostrados.

4.3 Montagem dos eletrodos com óxido de grafeno reduzido

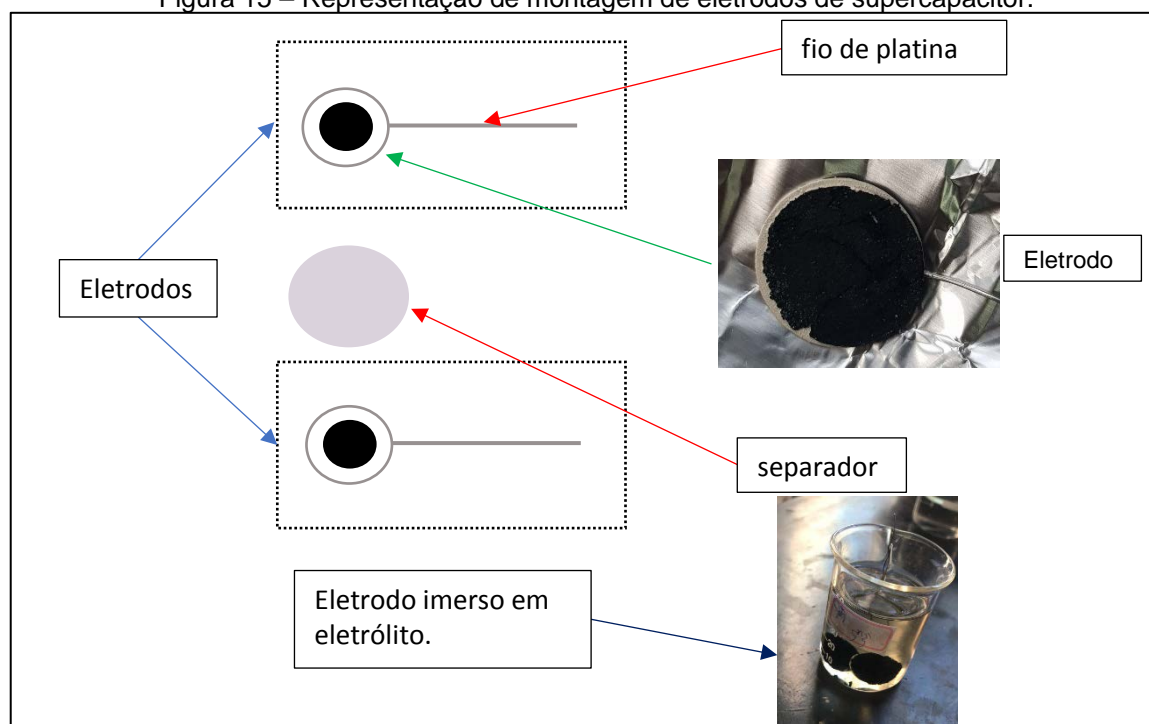
Cerca de 100 mg de óxido de grafeno reduzido por processo HDDR modificado foi misturado com 12,5 mg de negro de fumo da marca Vulcan XC-72-R (Cabot Corporation) e 64 mg de politetrafluoroetileno (PTFE com 60% H₂O: ~40 mg de PTFE). (DYWILI, 2014)

Na sequência, foi utilizado o álcool isopropílico (isopropanol; C₃H₈O) f como meio diluente durante a homogeneização da mistura. O Vulcan XC-72-R foi misturado primeiramente com o PTFE para formar um ligante condutor e posteriormente o óxido de grafeno reduzido com metal de transição, paládio, foi adicionado à mistura.

Durante a etapa de homogeneização a mistura foi sempre mantida em isopropanol, que foi posteriormente evaporado em estufa (~60°C).

A mistura já seca foi prensada (2 t) em uma matriz de metal duro ($\Phi=10$ mm) por 2 minutos. Estes eletrodos com 100 mg de material ativo foram aderidos em um coletor de corrente de aço inoxidável utilizando cola condutora de prata. Os supercapacitores foram montados utilizando papel poroso para filtragem como separador dos eletrodos que foram mantidos juntos com cliques após 24 horas de imersão no eletrólito. O coletor de corrente de aço inoxidável provido com fio de platina (fixado com solda ponto), conforme apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Representação de montagem de eletrodos de supercapacitor.



Fonte: Autor da tese.

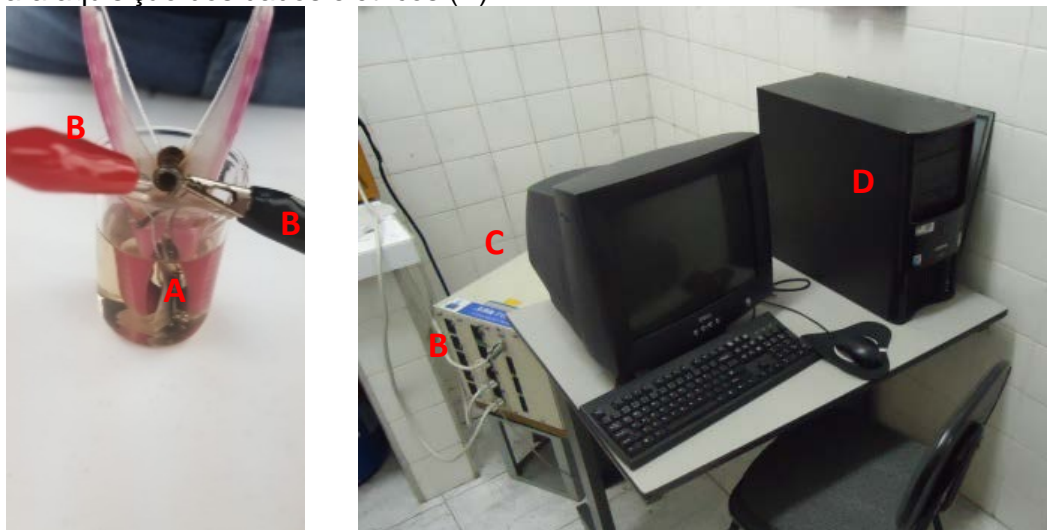
4.4 Preparação da solução do eletrólito de hidróxido de potássio

Para o ensaio dos eletrodos montados com óxido de grafeno reduzido, conforme descrição da secção 4.1 deste capítulo, foram utilizadas a solução de 1 mol L⁻¹ preparadas com KOH (99,9 %).

4.6 Caracterização elétrica

Logo após a montagem dos supercapacitores foram realizados os ensaios elétricos, ou seja, o ciclo de voltametria e ciclo galvanostático. Na Figura 16 está demonstrada a conexão do supercapacitor junto ao equipamento Arbin BT-4 conectado ao PC-IBM para operar o programa de aquisição de dados MITS PRO 4.0.

Figura 16 – Supercapacitor (A), conexões dos eletrodos no Arbin (B), Arbin BT4 (C) e PC-IBM para aquisição dos dados elétricos (D).



Fonte: Autor da tese.

4.7 Método para determinação da capacitância

A capacitância foi calculada utilizando os resultados dos ensaios de voltametria cíclica, por meio de uma integral da área determinada pela curva corrente versus tensão elétrica, proporcional a duas vezes a taxa de varredura ou velocidade da voltametria vezes a variação de potencial elétricos que é dada pela equação 4 (BEGUIN e FRACKIWIAK, 2013).

$$C = \frac{\int_{v_i}^{v_f} i(V) dV}{2v(V_f - V_i)} \quad (4)$$

A capacitância específica (Fg^{-1}) está relacionada com a quantidade de carga elétrica efetivamente armazenada no supercapacitor por unidade de massa. Utilizou-se a massa média de dois eletrodos e a capacidade do supercapacitor para o cálculo da capacitância específica do óxido de grafeno reduzido (STOLLER e RUOFF, 2010).

A capacitância foi determinada, também, utilizando o método de descarga de corrente constante, com base na curva de descarga, conforme revisão teórica. Os supercapacitores foram carregados em valores não excedendo o potencial máximo (1,1 V) e, em seguida, descarregada com uma corrente constante. Neste método, a capacitância é calculada utilizando a equação 5 (CASINI, FERNANDEZ e OLIVEIRA, 2015).

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

A variação de tempo $t_2 - t_1$ é medido, durante a qual o potencial entre os supercapacitores diminui de 80 % a 40 % do potencial de carga ($V_1 = 0,88 V_{m\acute{a}x}$ e $V_2 = 0,44 V_{m\acute{a}x}$) e I é a corrente constante de descarga de 1,2 mA. O valor da capacitância de cada eletrodo é o dobro da capacitância determinada para o supercapacitor (composto por duas duplas camadas elétricas). (CASINI, FERNANDEZ e OLIVEIRA, 2015).

A capacitância específica é dada em função da capacitância do eletrodo dividido pela média da massa de material ativo presente em um eletrodo. A densidade de corrente por eletrodo utilizada é da ordem de 20 mAg^{-1} ($1,0 \text{ mA}/0,05 \text{ g}$). (CASINI, FERNANDEZ e OLIVEIRA, 2015).

A resistência interna de um supercapacitor é especificada pela resistência em série equivalente (ESR). A ESR representa a soma da resistividade dos componentes do supercapacitor (eletrodos de grafeno, eletrólito e coletor de corrente). A melhoria na eficiência do supercapacitor está associada à diminuição da ESR, sendo que, a maior contribuição para o valor da ESR vem do próprio óxido de grafeno. O método de medição mais comum é denominado "interrupção da corrente", no qual se mede a variação da tensão no momento da interrupção. A

ESR é calculada, então, pela equação 6 (CASINI, FERNANDEZ e OLIVEIRA, 2015).

$$ESR = \frac{V_f - V_i}{I} \quad (6)$$

4.8 Preparação da solução de eletrólitos eutéticos

Para preparação dos eletrólitos solventes eutéticos foram utilizados a proporção molar em função dos sólidos.

Os seguintes sólidos em suas proporções apresentadas na Tabela 3 foram utilizados de acordo com sua função, aceitador ou doador de hidrogênio.

Tabela 3 – Proporção dos eletrólitos solventes eutéticos DES.

HBD (<i>Hydrogen Bond Donor</i>) Doador de ligação de hidrogênio	HBA (<i>Hydrogen Bond Acceptors</i>) Aceitador de ligação de hidrogênio
Ácido láctico (7 mol)	Acetato de amônia (1 mol) Acetato de sódio (1 mol) Alanina (1 mol) Aminoacético (1 mol)
Ureia (2 mol)	Nicotinamida (1 mol) Cloreto colina (1 mol) Cloreto colina (1 mol)

Fonte: (GEORGANTZI, LIOLIOU, *et al.*, 2017) (ABO-HAMAD, HAYYAN, *et al.*, 2015)

Todos os eletrólitos em seu preparo foram mantidos em rotação de 400 rpm a uma temperatura de 90°C por 45 minutos para homogeneização da solução, realizando a medição de condutividade após realização do procedimento, conforme Figura 17 (ZHONG, TANG, *et al.*, 2020).

Figura 17 – Sólidos em preparo com temperatura de 90°C e em rotação de 400 rpm.



Fonte: Autor da tese.

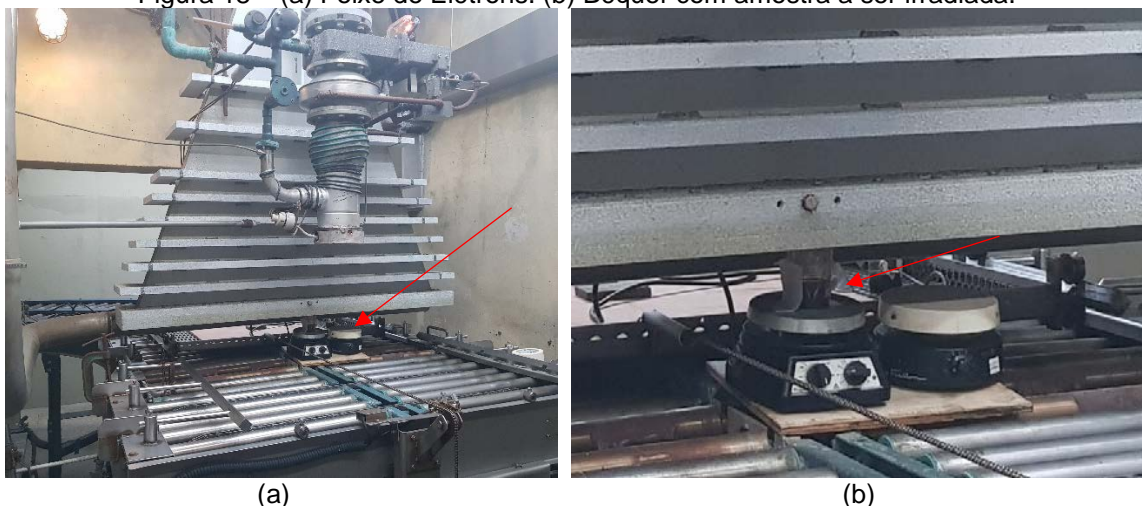
4.9 Deposição de metal por feixe de elétrons

Para deposição do paládio foi utilizado o acelerador de elétrons com esteira transportadora de produtos de modelo DC 1500/25/4 – JOB188, o mesmo possui energia de 1,5MeV, corrente de feixe de 25mA, faixa de varredura de 48 polegadas (1,20m), potência de 150kW e potência máxima de feixe de 37,5kW.

Antes de realizar a deposição do metal foram preparados 2 béqueres, cada um com 50mg de óxido de grafeno reduzido (preparados previamente) e adicionados 15ml de álcool isopropílico e 15ml de água deionizada. Com essa mistura e após colocar as amostras em ultrassom por meia hora, foi adicionado 25 mg de nitrato de paládio e injetado nitrogênio no béquer. No momento da irradiação a dose aplicada foi de 288kGy.

A Figura 18 apresenta o acelerador de elétrons utilizado para deposição de metais de transição nas amostras reduzida previamente.

Figura 18 – (a) Feixe de Elétrons. (b) Béquer com amostra a ser irradiada.



Fonte: Autor da tese.

4.10 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Para os eletrodos com eletrólitos solventes eutéticos foram realizadas medidas de impedâncias com o eletrodo comercial e a melhor condição de redução pelo processo determinado e apresentado na etapa de resultados. O equipamento utilizado foi Potenciostato PAR – 273A da Princeton Applied Research.

Com essa técnica de caracterização é possível estudar o comportamento global do sistema com as diferentes cinéticas que ocorrem, fornecendo características elétrica da interface eletrodo/solução com detalhamento (LASIA, 1999).

4.11 Espectroscopia de fotoelétrons excitados (XPS)

O espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) utilizado para análise é da marca ThermoFisher Scientific, modelo K-alpha+. O equipamento encontra-se instalado no laboratório das centrais experimentais multiusuário da Universidade Federal do ABC, ele permite a realização de análise de amostras sólidas, em pó ou densificadas, permitindo a identificação de elementos químicos (exceto He e H) e seus estados de oxidação em camadas superficiais.

A penetração da radiação é da ordem de 10 nm. O equipamento conta com feixe de íons de argônio para compensação de carga e para experimentos de perfil de concentração dos elementos em função da espessura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

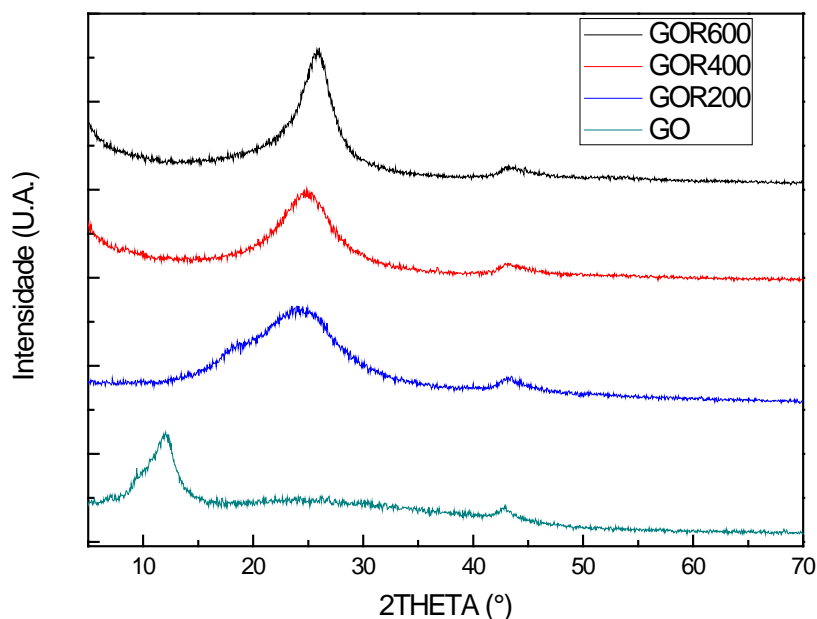
Nesta seção apresentam-se os resultados obtidos no roteiro experimental e a respectiva discussão. Na seção 5.1 resultados preliminares do processo de obtenção do óxido de grafeno obtido pelo método Hummers modificado. Na seção 5.2 definições do processo de redução via processo HDDR modificado. Na seção 5.3 avaliação microestrutural por microscopia eletrônica. Na seção 5.4 difratogramas de raios X e estimativa do tamanho de partículas e quantidade de camadas. Na seção 5.5 espectroscopias Raman. Na seção 5.6 espectroscopias de fotoelétrons excitados XPS e na seção 5.7 resultados elétricos.

5.1 Resultados para redução de material produzido

Na Figura 19 apresenta-se os difratogramas do óxido de grafeno reduzido em alto vácuo em temperaturas de 200°C, 400°C, 600°C e óxido de grafeno sem a redução. Nota-se que ocorre um deslocamento do ângulo quando ocorre a redução identificando o deslocamento dos planos basais.

Na Tabela 4 identifica-se o deslocamento para as diferentes temperaturas de redução e os planos identificados (002) e (100), para os respectivos ângulos (KRISHNAMOORTHY, VEERAPANDIAN, *et al.*, 2013).

Figura 19 – Difratomogramas de raios X de amostras com óxido de grafeno produzidas e reduzidas em alto vácuo.



Fonte: Autor da tese.

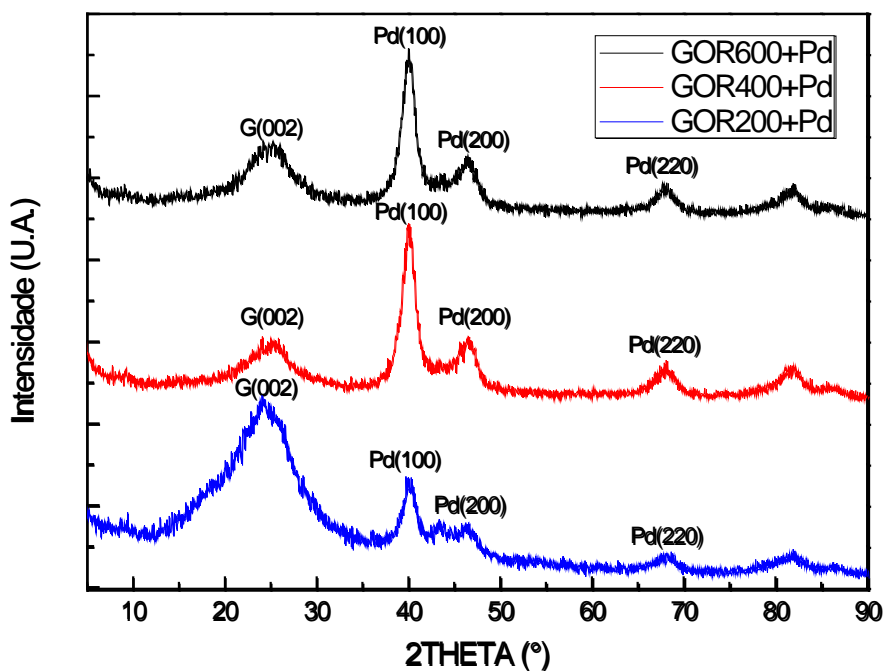
Tabela 4 – Posição dos picos de difração de raios X em função da temperatura de redução do óxido de grafeno.

Temperatura (°C)	Plano Cristalográfico	
	(002)	(100)
óxido de grafeno	12,05	42,57
200	23,80	43,5
400	24,85	43,2
600	26,00	43,2

Fonte: Autor da tese.

Na Figura 20 apresenta-se difratogramas com a deposição do metal de transição paládio. O metal foi depositado em diferentes temperaturas de redução utilizando a irradiação de elétrons como para preparar os nanomateriais que são aplicados em supercapacitores (HONGKUN e CHAO, 2011). Na Tabela 5 identifica-se os planos cristalográficos característicos do metal de transição depositado (100), (200) e (220), com seus respectivos ângulos (JCPDS card 05-0681.).

Figura 20 – Difratomogramas de raios X de amostras com óxido de grafeno reduzido em alto vácuo e deposição do metal paládio.



Fonte: Autor da tese.

Tabela 5 – Posição dos picos de difração de raios X de acordo com a temperatura de redução com a deposição do paládio.

Temperatura (°C)	Plano Cristalográfico			
	G(002)	Pd(100)	Pd(200)	Pd(220)
200	24,05	39,75	46,25	68,20
400	25,00	40,05	46,45	67,75
600	25,25	40,05	46,45	67,70

Fonte: Autor da tese.

5.1.1 Análise termogravimétrica

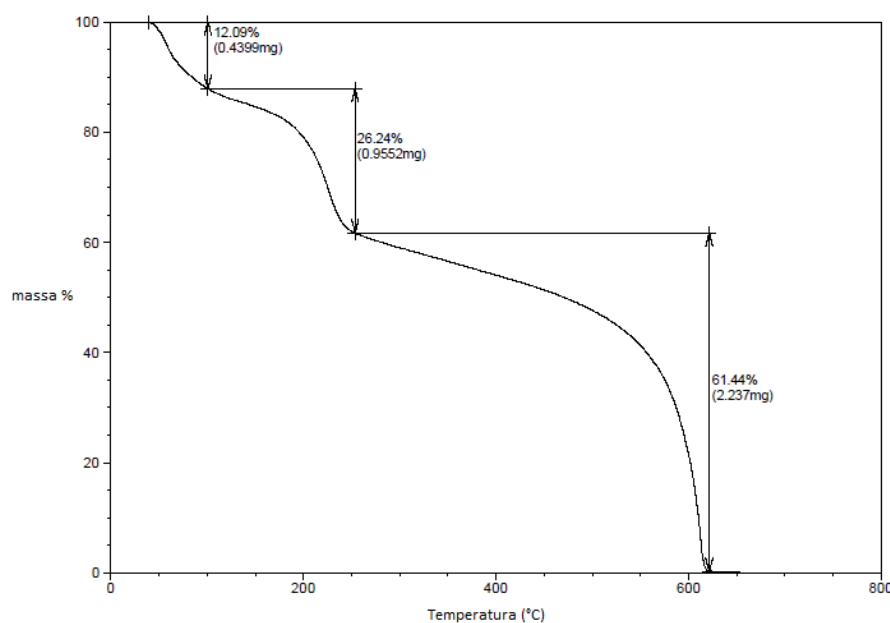
Na Figura 21 apresenta-se o resultado da análise termogravimétrica da amostra de óxido de grafeno obtido por meio do método Hummers modificado. Nota-se uma perda de massa em 12,09% na primeira faixa de temperatura em torno de 80°C – 100°C, referente a água adsorvida. Na faixa de temperatura de 180°C – 250°C houve uma segunda perda de massa de 26,24% referente aos grupos

oxigenados (hidroxila, carbonilas, epóxi grupos e carboxilatos) (PEI e CHENG, 2012; FARIVAR, YAP, *et al.*, 2021).

Nas Figuras 22, 23 e 24 apresentam-se os resultados da análise termogravimétrica para as temperaturas de 200°C, 400°C e 600°C reduzidas em alto vácuo, observa-se uma redução gradativa da primeira faixa, referente a água. Nota-se que para temperatura de 200°C foi o resultado mais estável em relação ao segundo estágio referente aos grupos oxigenados (hidroxila, carbonilas, epóxi grupos e carboxilatos) (PEI e CHENG, 2012; CONG, CHOU, *et al.*, 2020).

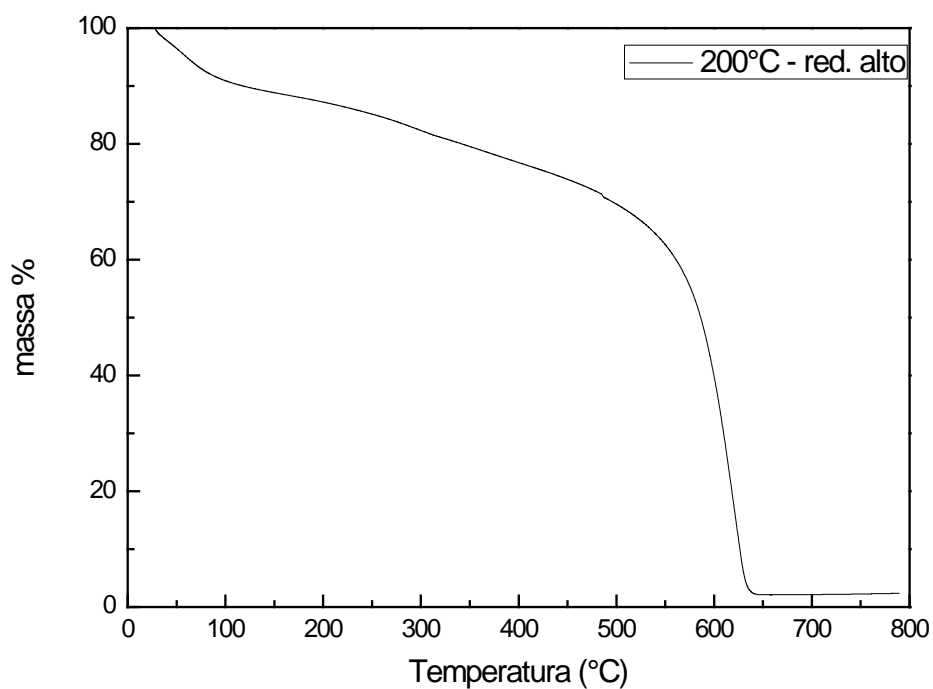
Na Figura 25 foi identificado a presença de massa após a análise, resultando a perda até a casa de 20%, referente ao paládio depositado no material.

Figura 21 – Curva termogravimétrica de óxido de grafeno obtido por meio do método Hummers modificado.



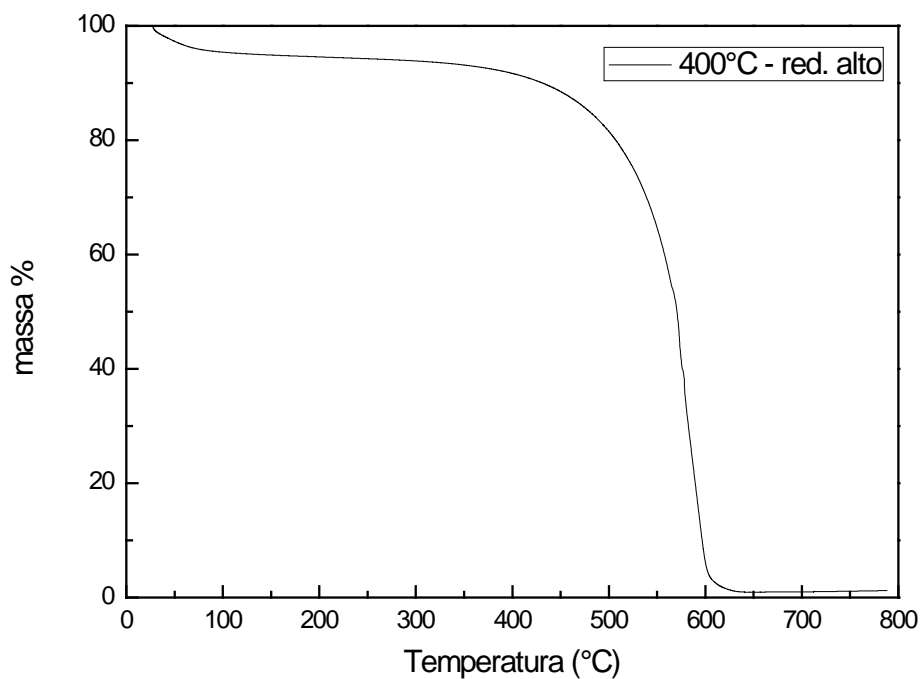
Fonte: Autor da tese.

Figura 22 – Curva termogravimetria de óxido de grafeno obtido por meio do método Hummers modificado, reduzido em alto vácuo na temperatura de 200°C.



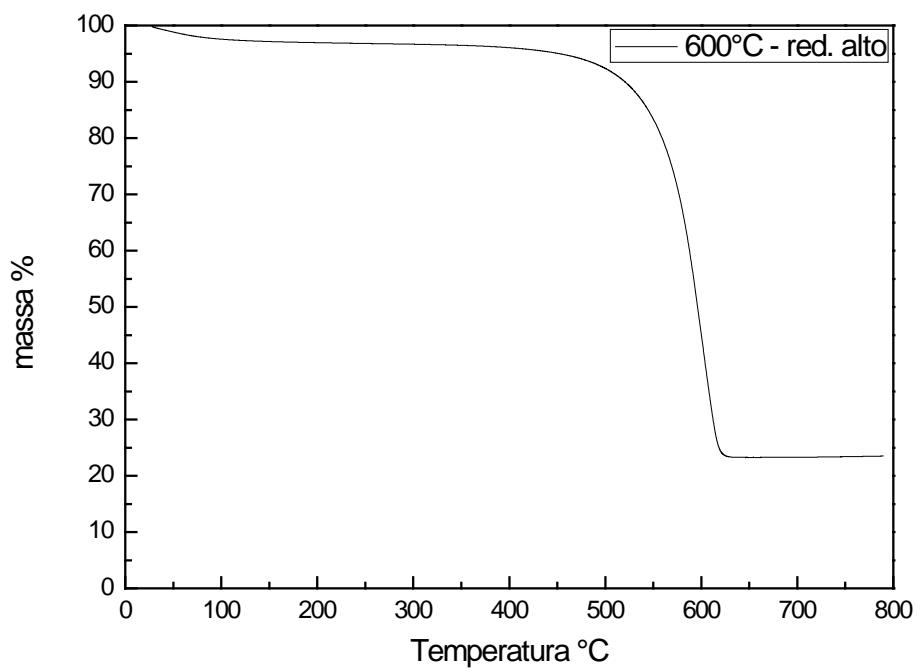
Fonte: Autor da tese.

Figura 23 – Curva termogravimetria de óxido de grafeno obtido por meio do método Hummers modificado, reduzido em alto vácuo na temperatura de 400°C.



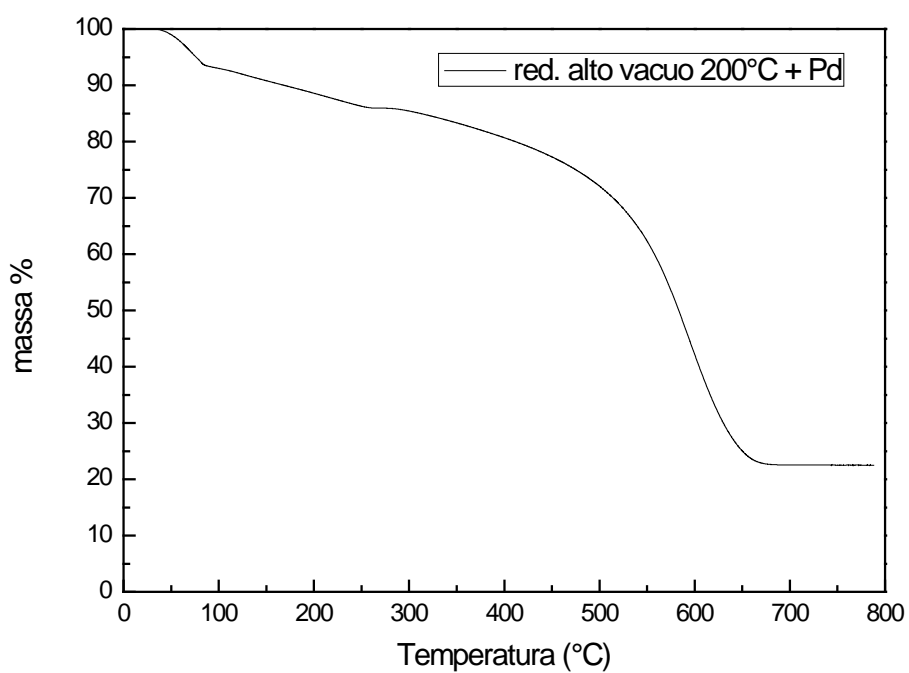
Fonte: Autor da tese.

Figura 24 – Curva termogravimetria de óxido de grafeno obtido por meio do método Hummers modificado, reduzido em alto vácuo na temperatura de 600°C.



Fonte: Autor da tese.

Figura 25 – Curva termogravimetria de óxido de grafeno obtido por meio do método Hummers modificado, reduzido em alto vácuo na temperatura de 200°C com deposição do paládio via feixe de elétrons.



Fonte: Autor da tese.

5.1.2 Considerações da produção de óxido de grafeno método Hummers

Em razão da oxidação das amostras e redução acima dos valores verificados na literatura, conforme avaliação nas análises termogravimétricas, optou-se por outra sequência no trabalho experimental, com o uso de amostras comerciais estudando especificamente o aspecto da redução do óxido de grafeno e influência do hidrogênio.

Na Figura 26 apresenta imagem da ocorrência de problemas da oxidação das amostras.

Figura 26 – Amostra oxidada que não apresentou resultados elétricos.



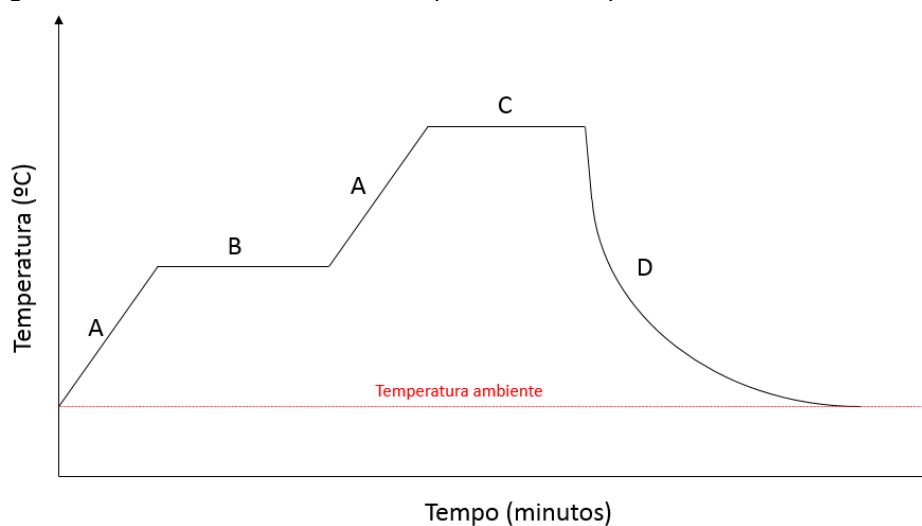
Fonte: Autor da tese.

5.2 Parametrização do processo HDDR modificado

Conforme a Figura 27 demonstra-se o processo de redução adaptado a partir do processo HDDR utilizado para fabricação de imãs. (CASINI, FERNANDEZ e OLIVEIRA, 2015)

As variáveis indicadas no gráfico referem-se as indicações do forno que foi programado, sempre partindo da temperatura ambiente, seguindo para a rampa de aquecimento que está identificada pela letra “A”, ou seja, refere-se à velocidade ou taxa de aquecimento, as letras “B” e “C” são caracterizadas pelo tempo de exposição ao gás com os patamares de temperatura e temperatura fixa, respectivamente, e por fim, a letra “D” com o forno desligado ocorre a queda gradativa da temperatura com o sistema em vácuo.

Figura 27 – Curva característica de aquecimento do processo HDDR modificado.



Fonte: Autor da tese.

Conforme diagrama de Pareto apresentado na Figura 28, nota-se a trajetória para a busca da redução e variações das variáveis obtidas ao decorrer do procedimento experimental, observou-se nos primeiros ensaios expansões do material proveniente do controle do processo.

As indicações em azul indicam as variações do processo e o vermelho como a melhor condição obtida, a descrição das variáveis segue na sequência.

- a) Temperatura máxima de operação no forno.

A temperatura de operação para os experimentos foram de 450°C, 300°C, 250°C e 200°C. Com a melhor condição de operação na faixa de 200°C.

b) Pressão de atmosfera de hidrogênio em volume conhecido.

No sistema apresentado na seção 4.1 foram realizados experimentos com pressões de 1 bar, 500mbar e 250mbar. Obtendo a melhor condição de operação para 250mbar de exposição ao hidrogênio até o término do 2 estágio de exposição.

c) Velocidade de aquecimento.

A velocidade de aquecimento para os patamares de temperatura foram 10°C/min, 5°C/min e 3°C/min. A melhor condição se apresentou para a velocidade mais baixa de aumento da temperatura.

Ao decorrer dos experimentos observou-se que com as velocidades de aquecimento mais alta notou-se uma grande expansão volumétrica do material, fato observado na literatura conforme relatado em (CHEN, 2016) (DOWNS, 2013).

d) Tempo de exposição do Hidrogênio.

O tempo de exposição ao hidrogênio definido como o tempo em que a amostra ficou em temperatura exposta com a atmosfera controlada de hidrogênio. Foram avaliadas os tempos de 15 minutos, 10 minutos e 5 minutos, com a melhor condição para o menor tempo de exposição.

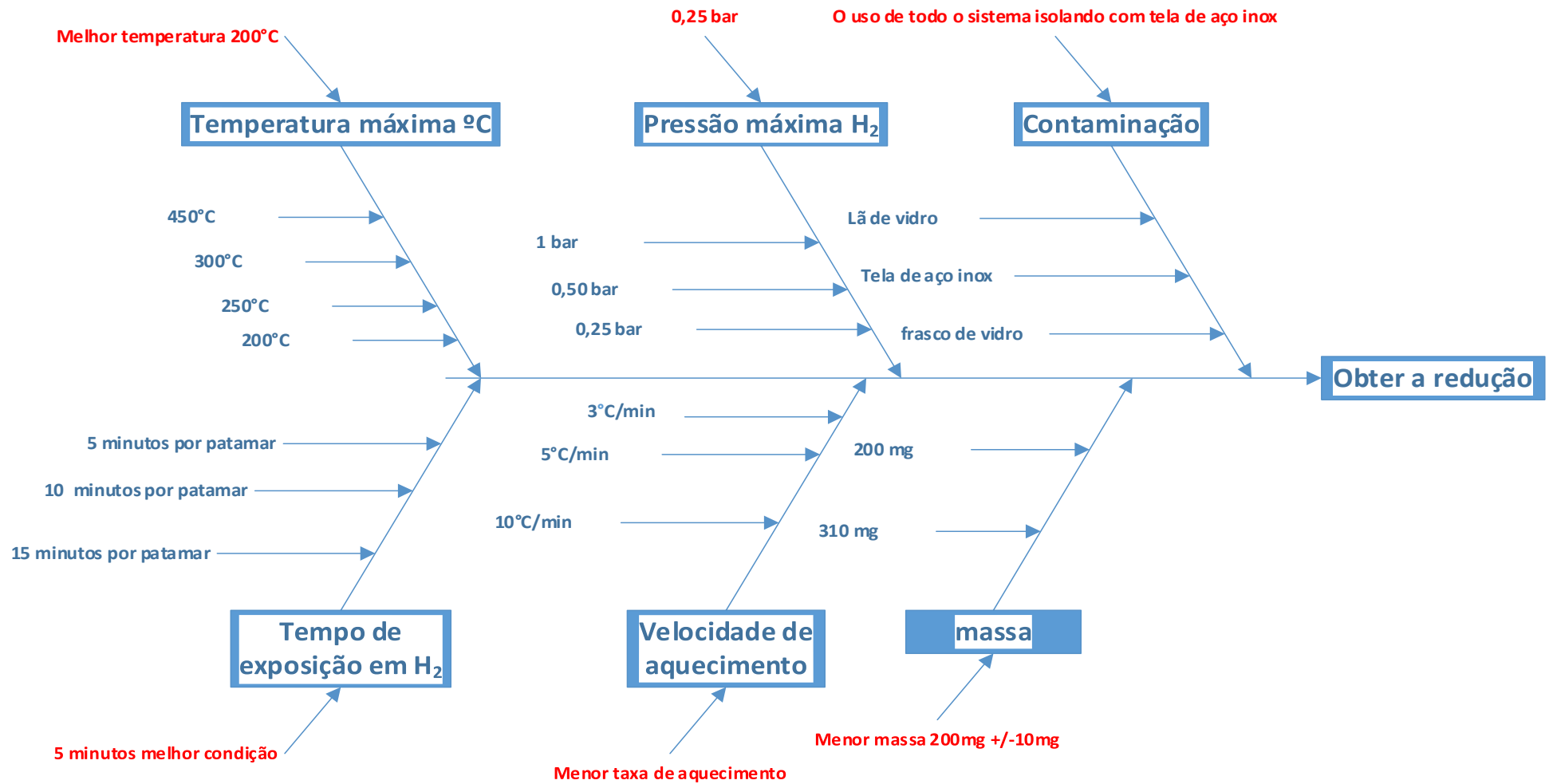
e) Contaminação proveniente do sistema de armazenamento.

O controle de exposição do material consistiu no controle do sistema que armazena sem que houvesse contaminação. Utilizou-se um frasco de vidro com material depositado no seu interior, todo o invólucro envolvido com tela de aço inox com abertura de 44 μ m (ABNT325) e lã de vidro para evitar o escape do material no sistema de vácuo.

f) Controle da massa do material dentro do processo.

Observou-se que para massa de 310mg não obteve redução do óxido de grafeno, apresentando resultados somente com 200mg.

Figura 28 – Diagrama referente ao controle das variáveis do processo de redução.

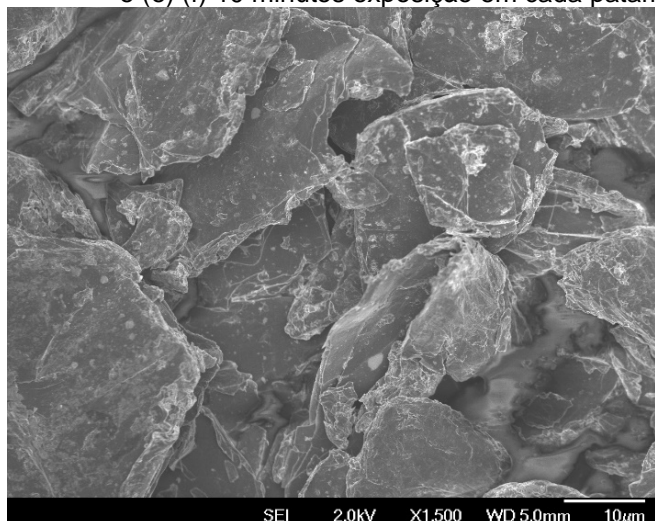


5.3 Análise microestrutural das amostras após redução térmica

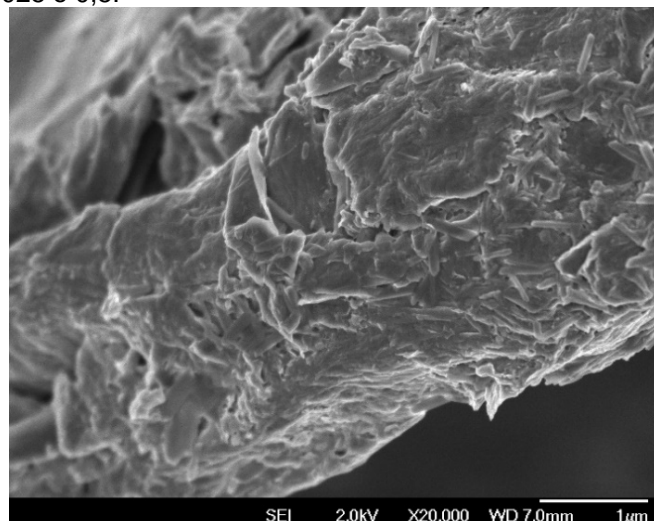
5.3.1 Redução por processo HDDR modificado.

Na Figura 29 apresenta-se micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG) do material obtido a partir da redução do óxido de grafeno conforme processo identificado na seção 4.2. As alterações em relação a micrografia se devem ao tempo de exposição a temperatura no patamar máximo de 200°C. Observa-se nas Figuras 29 (d), (e), (f) a presença maior de rugas em relação a Figuras 29 (a) e (b) que possuem menor pressão menor de hidrogênio, ou seja, 0,25 bar em relação a pressão de 0,50 bar. A tensão angular entre as ligações dos átomos de carbono durante o processamento do material nas Figuras 29 (e) e (f) que possuem maior tempo de exposição do gás observa-se uma orientação desordenada das folhas do grafeno. Com pressões mais baixas e tempo reduzido observa-se folhas mais finas e ordenadas demonstrando que houve a redução térmica (RAI, BHUJEL, *et al.*, 2020).

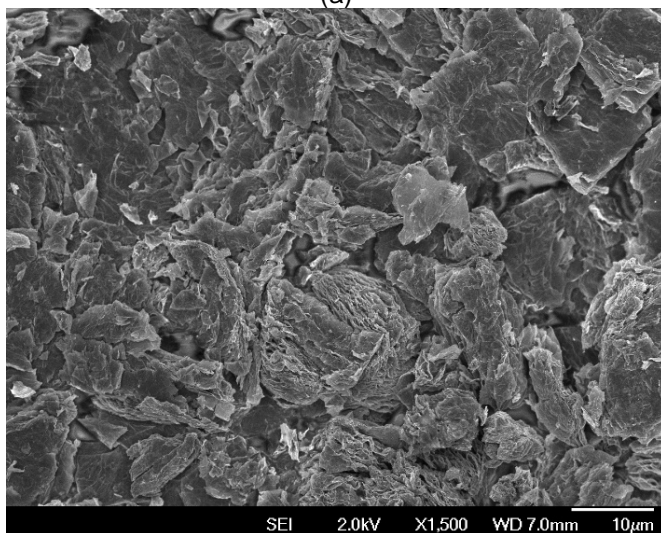
Figura 29 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de óxido de grafeno reduzida com patamar máximo de 200°C (a) e (b) com 5 minutos de exposição em cada patamar e 0,25 bar de hidrogênio. (c) e (d) com 5 minutos de exposição em cada patamar 0,5 bar de hidrogênio e (e) (f) 10 minutos exposição em cada patamar 0,25 e 0,5.



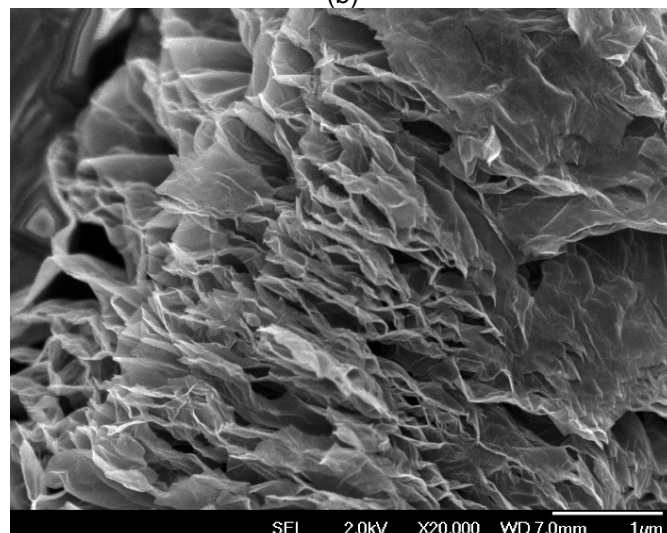
(a)



(b)



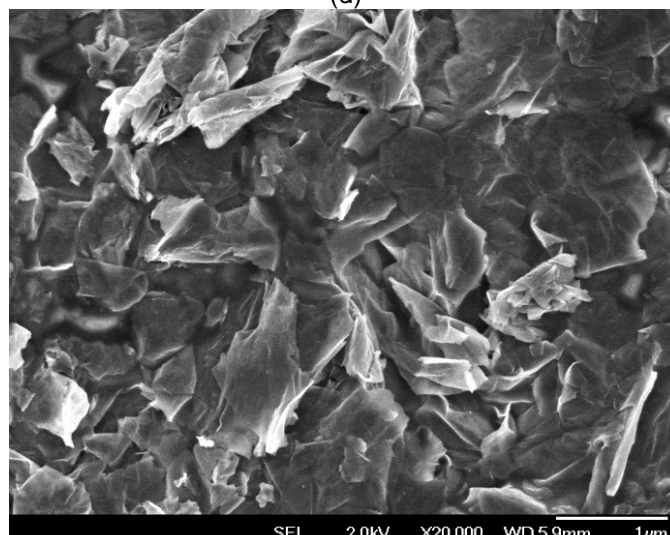
(c)



(d)



(e)

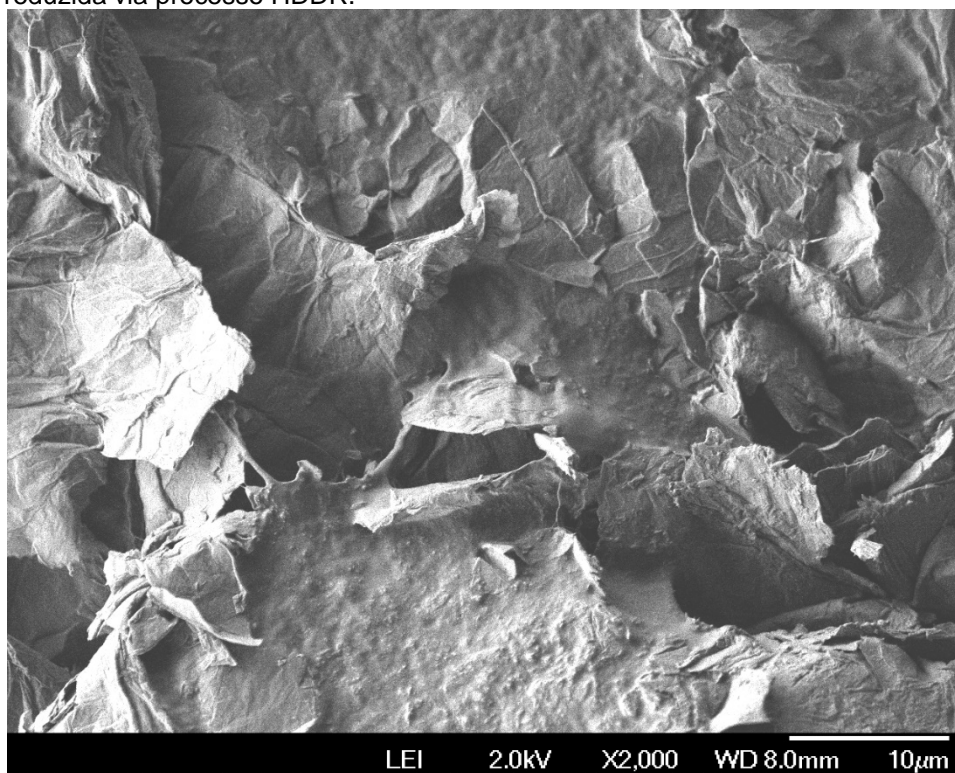


(f)

Fonte: Autor da tese.

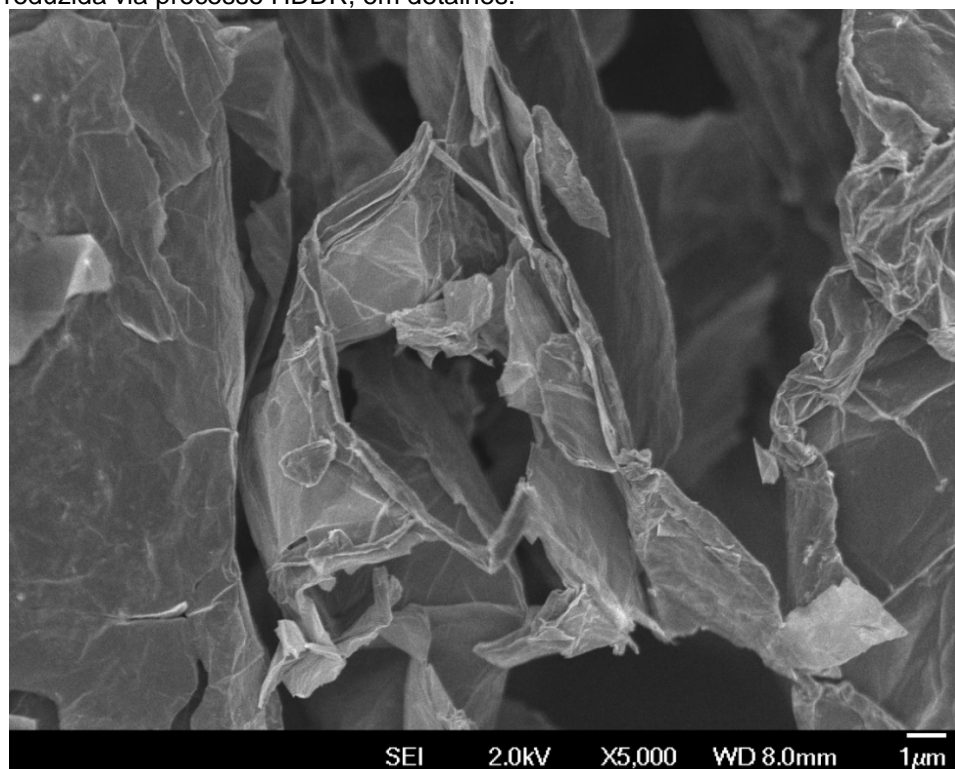
Nas Figuras 30 e 31 são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) do óxido de grafeno de uma camada reduzido via processo HDDR.

Figura 30 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de óxido de grafeno de uma camada reduzida via processo HDDR.



Fonte: Autor da tese.

Figura 31 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de óxido de grafeno de uma camada reduzida via processo HDDR, em detalhes.

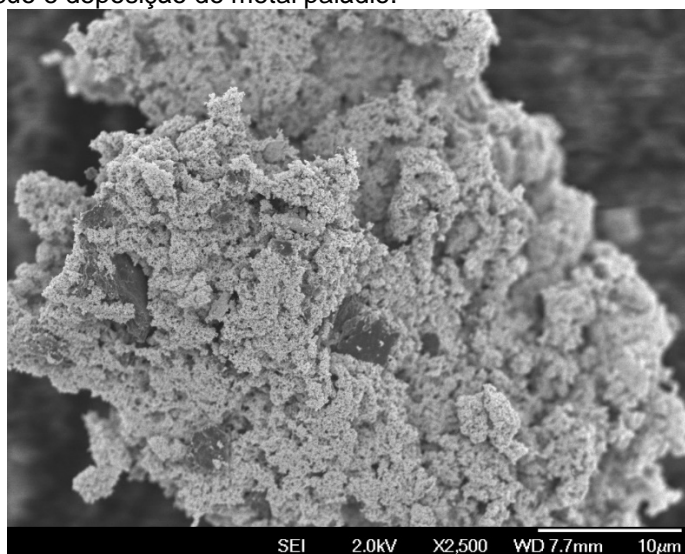


Fonte: Autor da tese.

5.3.2 Redução a vácuo e deposição de paládio.

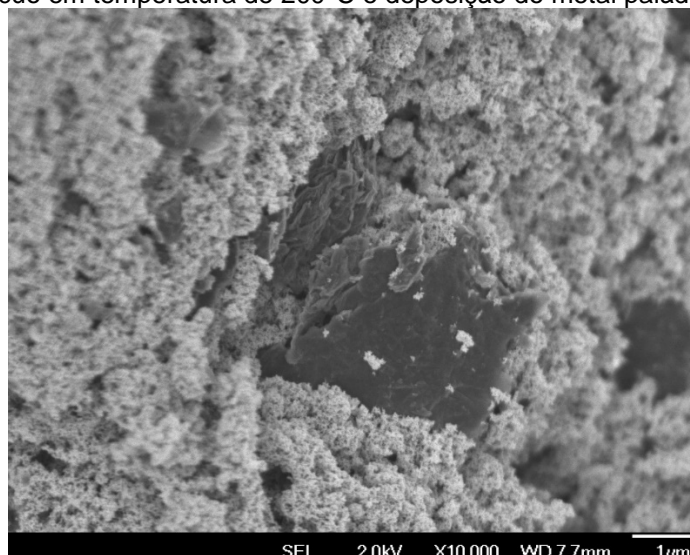
Nas Figuras 32 e 33 são apresentadas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura MEV-FEG. O material analisado consiste em amostras reduzidas via redução em sistema de alto vácuo que foram obtidas pelo método Hummers modificado em laboratório, item apresentado na seção 4.1. e após a obtenção das amostras irradiadas por feixe de elétrons, conforme descrição da seção 4.11. Nota-se a presença da deposição do paládio nas respectivas micrografias, rugas e saliências devido a deposição do material (KU, KIM, *et al.*, 2010).

Figura 32 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de óxido de grafeno com redução em alto vácuo e deposição do metal paládio.



Fonte: Autor da tese.

Figura 33 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de óxido de grafeno com redução em alto vácuo em temperatura de 200°C e deposição do metal paládio.



Fonte: Autor da tese.

5.3.3 Análise de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

Na Tabela 5 apresenta-se análise qualitativa da composição em percentual atômico e percentual peso por meio da técnica de espectroscopia por energia dispersiva da amostra de óxido de grafeno reduzido em temperatura definida de 200°C.

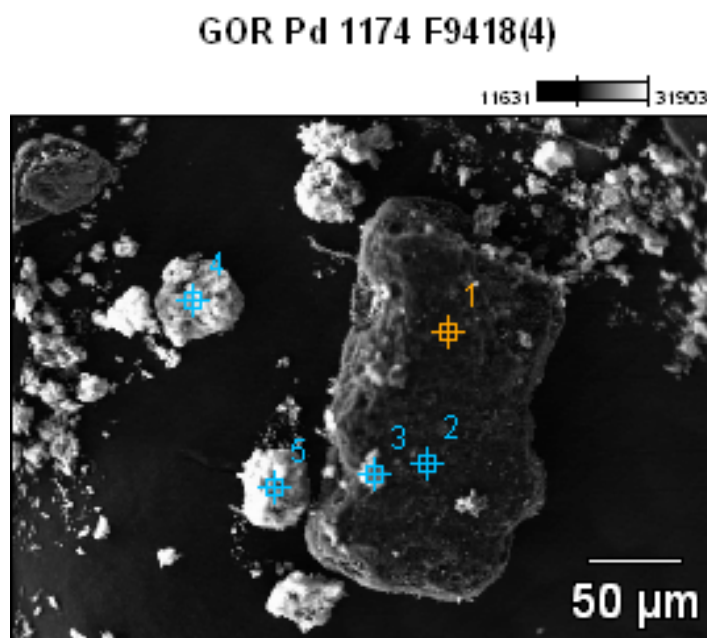
Tabela 5 – Resultados para análise de EDS para óxido de grafeno reduzido em 200°C composição %massa e %atômica.

Composição	%massa	%atômica
C	55,50	62,42
O	44,50	37,58

Na Figura 34 são indicados os pontos identificados para realização da análise qualitativa da composição em percentual atômico e percentual massa por meio da técnica de espectroscopia por energia dispersiva.

Na Figura 35 são apresentados os espectros da análise para cada região identificada na Figura 34 e a Tabela 6 apresentam os resultados obtidos por meio da espectroscopia. Observa-se que a presença em maior percentual nos pontos 3, 4 e 5.

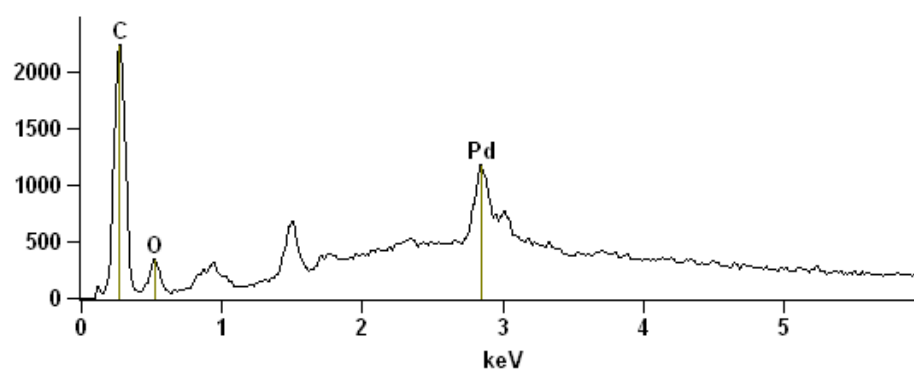
Figura 34 – Micrografia em MEV-FEG do óxido de grafeno com redução em alto vácuo e deposição do metal paládio, com identificação dos pontos de análise da técnica EDS.



Fonte: Autor da tese.

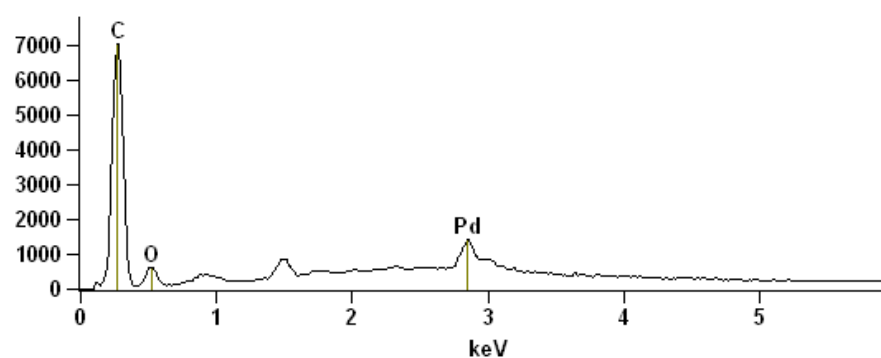
Figura 35 – Espectro de EDS obtido para óxido de grafeno reduzido com deposição de paládio, detalhe (a) ponto 1, (b) ponto 2, (c) ponto 3 e (d) ponto 4.

Full scale counts: 2241 GOR Pd 1174 F9418(4)_pt1



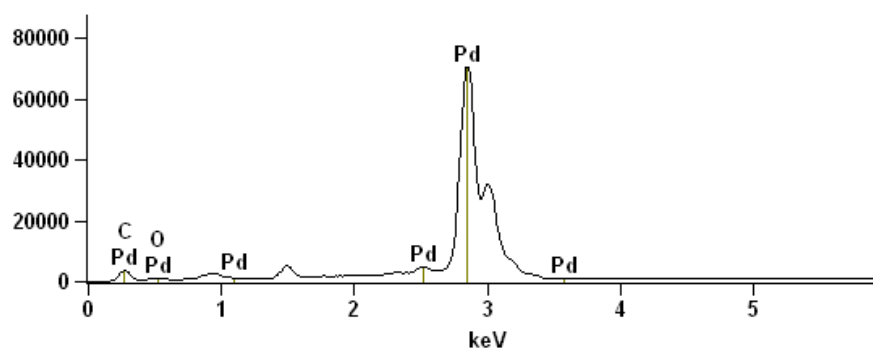
(a)

Full scale counts: 7018 GOR Pd 1174 F9418(4)_pt2



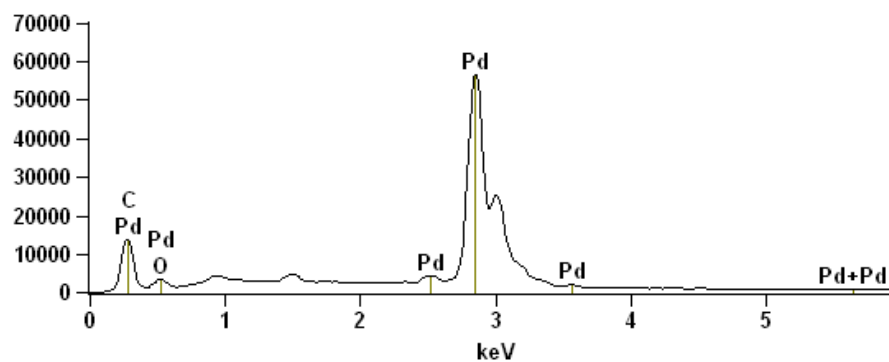
(b)

Full scale counts: 70164 GOR Pd 1174 F9418(4)_pt3



(c)

Full scale counts: 56375 GOR Pd 1174 F9418(4)_pt4



(d)

Fonte: Autor da tese.

Tabela 6 – Resultados para análise de EDS para óxido de grafeno reduzido com deposição de paládio: composição %massa e %atômica.

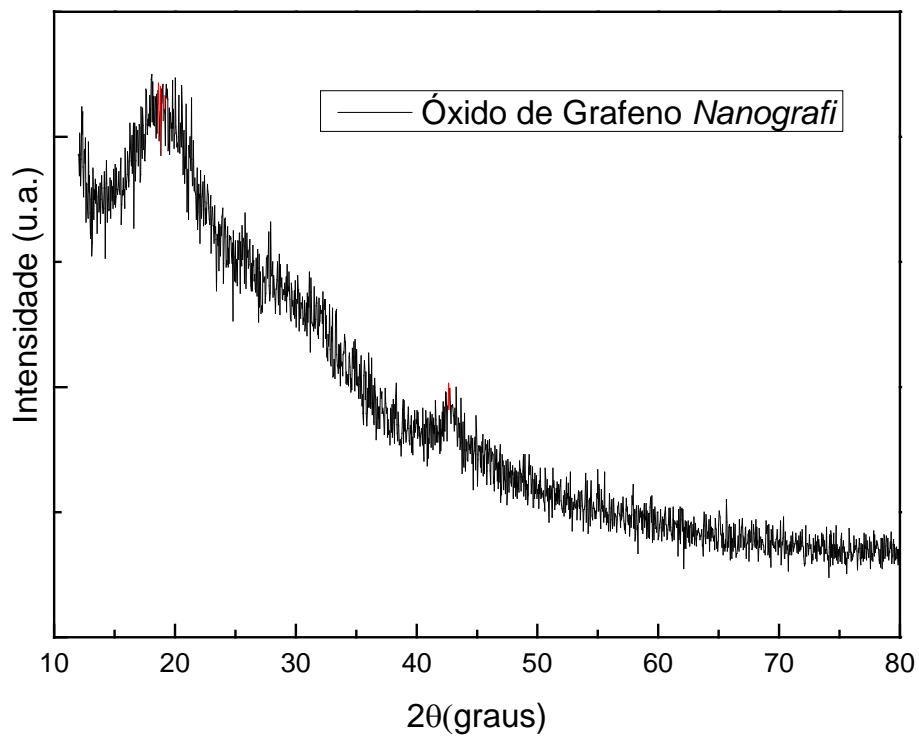
Composição	%massa			%atômica		
	C	O	Pd	C	O	Pd
OGR-Pd						
Ponto 1	59,59	20,90	19,51	76,91	20,25	2,84
Ponto 2	75,01	15,88	9,11	85,27	13,56	1,17
Ponto 3	4,60	5,04	90,36	24,73	20,36	54,90
Ponto 4	18,39	8,03	73,58	56,19	18,43	25,38
Ponto 5	7,88	7,25	84,86	34,41	23,77	41,82

Fonte: Autor da tese.

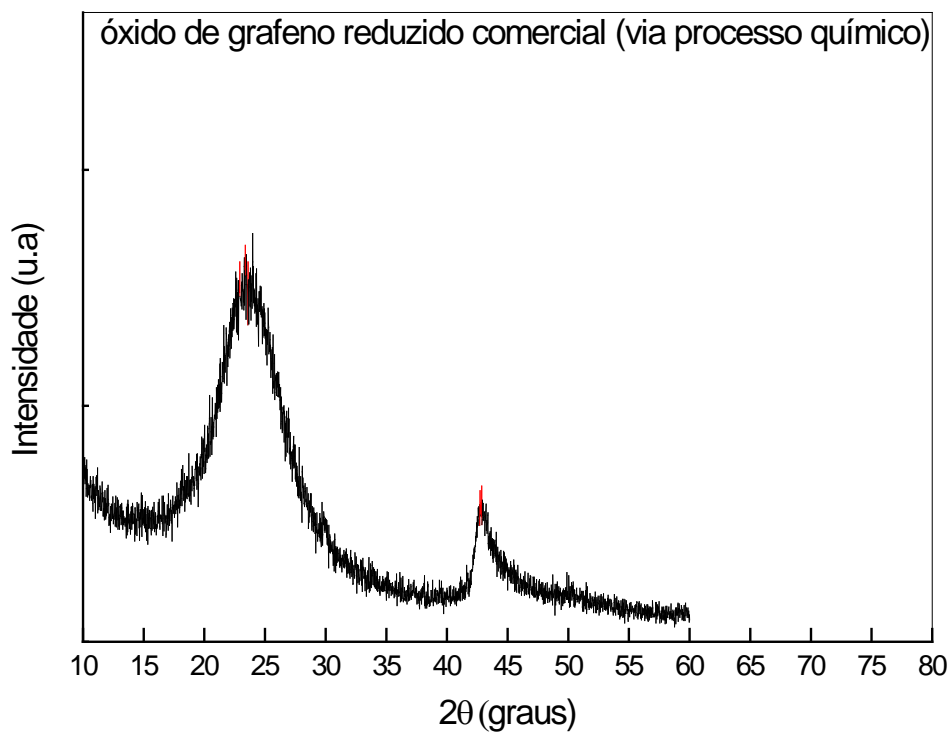
5.4 Difratoformas de raios X

Na Figura 36a apresenta-se o difratograma de raios X do óxido de grafeno, comercial da empresa *Nanografi*. Na Figura 36b apresenta-se o óxido de grafeno reduzido via processo químico, comercial da empresa Sigma Aldrich utilizado como padrão de referência para as análises realizadas com material reduzido via processo HDDR.

Figura 36 – Difratoogramas de raios X: (a) Óxido de grafeno comercial Nanografi. (b) óxido de grafeno reduzido comercial Sigma Aldrich padrão de referência.



(a)



(b)

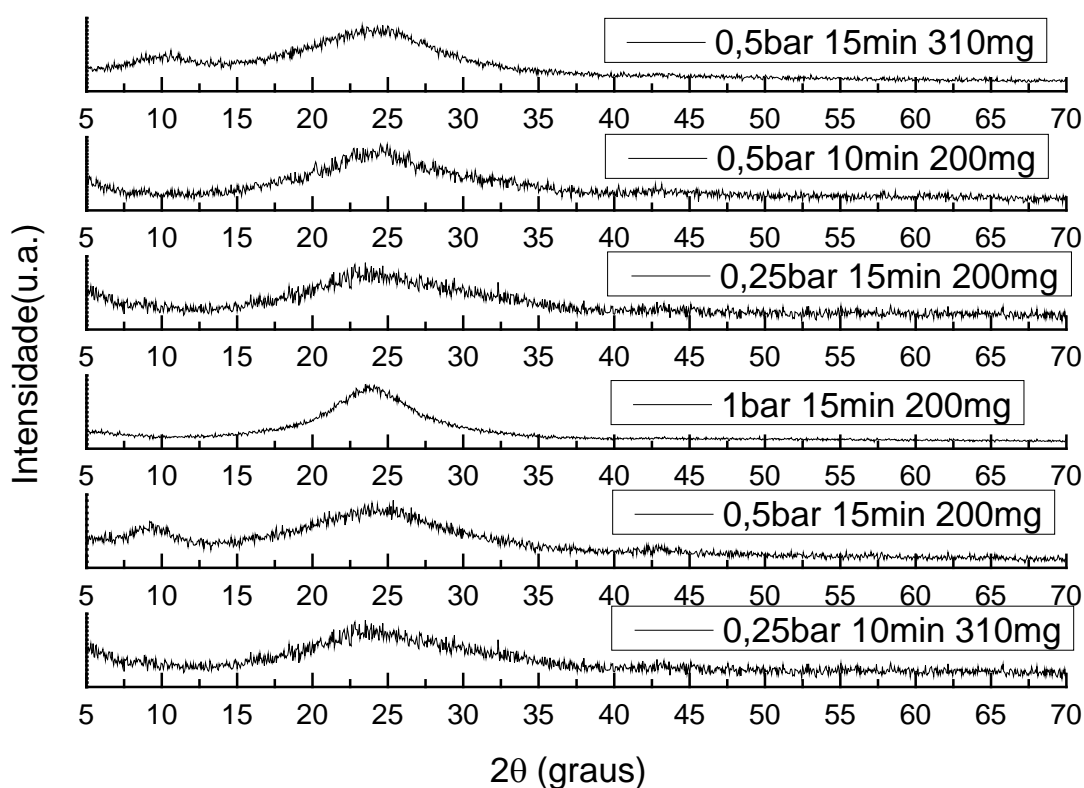
Fonte: Autor da tese.

Na Figura 37 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras de OGR para a temperatura limite do patamar de 200°C.

Foram alteradas as variáveis do processo que envolve pressão de gás hidrogênio, tempo exposição ao gás nos patamares definidos conforme apresentado na Figura 27 pela letra “B” e “C” e alterações na massa do material.

Identificou-se que com o aumento da pressão de gás hidrogênio ocorre uma diminuição na intensidade do pico característico do óxido de grafeno, no ângulo $2\theta = 10,8^\circ$. E um aumento da intensidade do pico no ângulo $2\theta = 25^\circ$, ou seja, uma maior intensidade no pico que caracteriza o plano 002, característica da redução e eliminação dos grupos funcionais. A massa menor, no caso 200 mg demonstraram resultados mais efetivos nos ensaios elétricos e influenciaram na contagem de camadas presentes do material apresentada na seção posterior.

Figura 37 – Difratogramas de raios X das amostras do óxido de grafeno reduzido obtidas no processo de redução HDDR com variações de pressão, tempo e massa.



Fonte: Autor da tese.

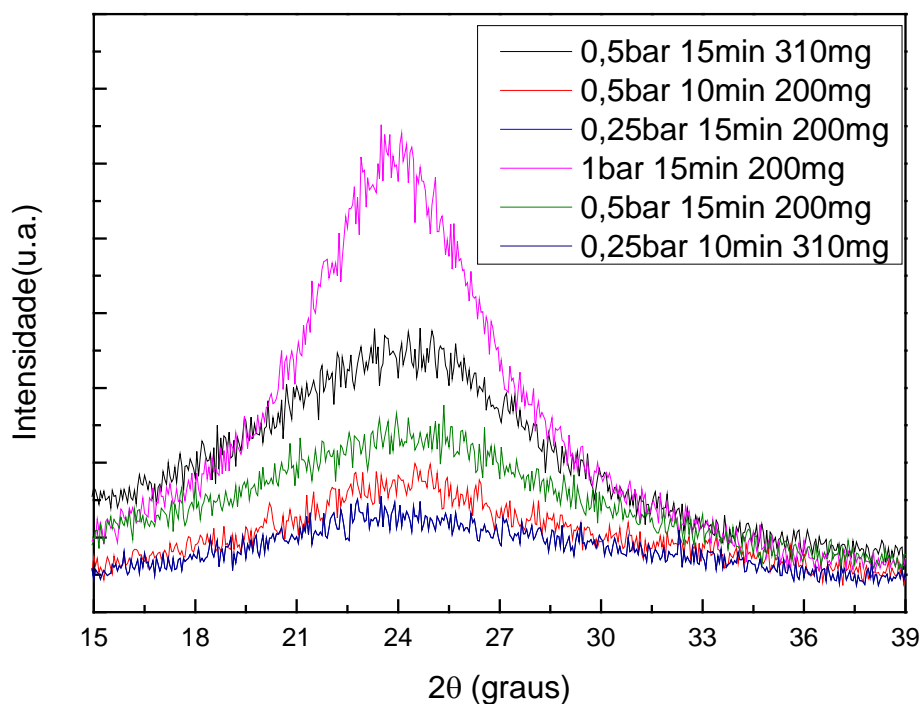
5.4.1 Estimativa do tamanho de cristalito e do número de camadas

Na Figura 38 são apresentadas as regiões dos difratogramas em que relaciona a largura dos picos de difração com o tamanho de cristalito referente material comercial da Sigma Aldrich reduzido via processo químico e os materiais obtidos a partir do processo HDDR deste trabalho.

A partir dos dados obtidos pelo software do difratômetro de raios X, determinou-se o tamanho de cristalito e a quantidade de camadas existentes no material, apresentados na Tabela 7.

Para a determinação dos valores foi utilizada a equação de Scherrer e parâmetros do ângulo de Bragg, além do coeficiente FWHM (*Full width at half maximum*), identificado como largura da meia altura do pico e determinado pelo meio corte do pico, sendo o valor deste coeficiente 0,9. Para o coeficiente IB (largura do meio pico), determinou-se pelo centro de gravidade do pico, sendo o valor deste coeficiente 1,0, conforme indicado na literatura. (SHARMA, CHADHA e SAIN, 2017).

Figura 38 – Detalhamento do pico de difração de raios X da reflexão do plano 002 das amostras de OG submetidas a redução por HDDR.



Fonte: Autor da tese.

Tabela 7 – Tamanho de cristalito e quantidade de camadas das amostras de OG/OGR.

Amostra/ condição de obtenção	Tamanho de Cristalito		Quantidade de Camadas	
	FWHM k=0,9	IB k=1	FWHM k=0,9	IB k=1
Óxido de grafeno nanografi (comercial)	56,20	45,49	7,12=8	5,66=6
0,5bar 15min 310mg	12,39	13,99	3,35=4	3,77=4
0,5bar 10min 200mg	13,94	15,33	3,80=4	4,18=5
0,25bar 15min 200mg	8,87	10,86	2,47=3	3,08=4
1bar 15min 200mg	15,41	15,63	4,16=5	4,27=5
0,5bar 15min 200mg	15,49	14,79	4,27=5	4,11=5
0,25bar 10min 310mg	11,62	11,44	3,24=4	3,25=4
Padrão Sigma Aldrich reduzido	13,47	13,94	3,62=4	3,72=4

Fonte: Autor da tese.

5.5 Resultados da Espectrometria Raman

Na Figura 39 são apresentados os resultados de espectroscopia Raman do óxido de grafeno comercial *Nanografi* e as amostras reduzidas pelo processo HDDR modificado e o padrão comercial da Sigma Aldrich reduzido via processo químico.

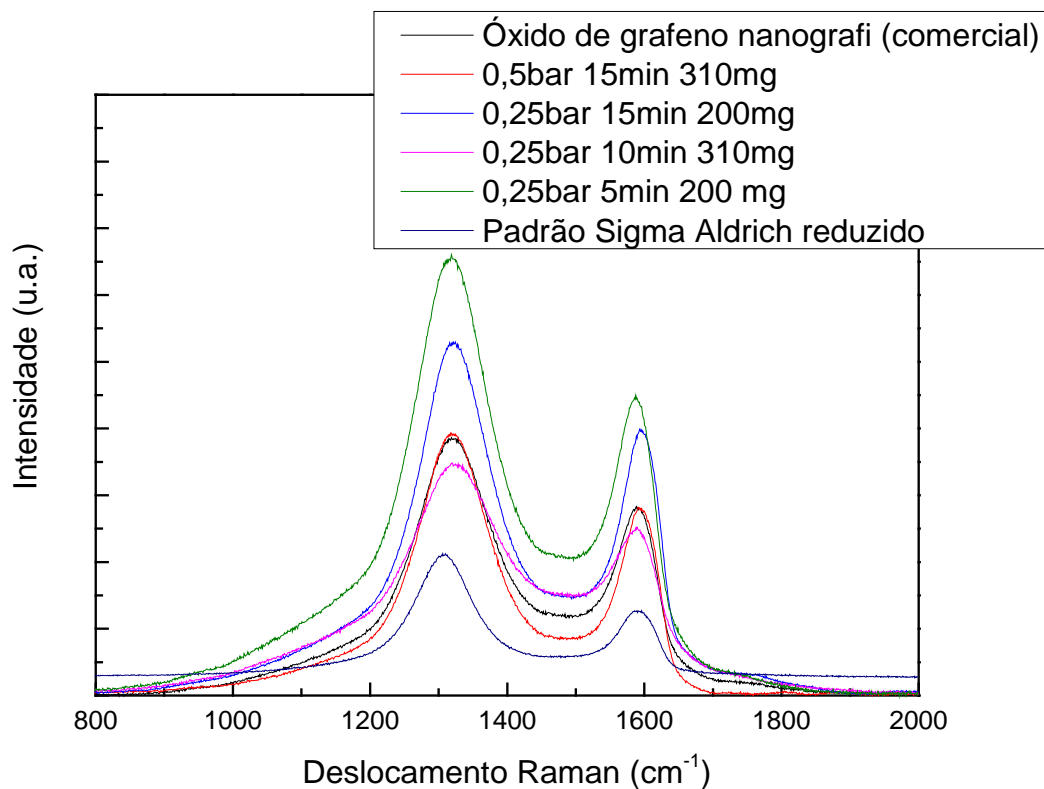
Na Tabela 8 apresenta-se as razões das intensidades (ID/IG), nota-se que para o óxido de grafeno houve um aumento na relação de intensidades, conforme modificação dos parâmetros de redução e obtendo melhores características elétricas, aproximando com a relação determinada para amostra padrão da Sigma Aldrich.

Conforme citado na literatura para índices maiores que 2, nota-se que pode estar relacionado a uma alta densidade de defeitos (DIAZ, HOLGADO, *et al.*, 2017).

O aumento da intensidade D pode ter relação com o processo de oxidação e redução térmica (NGQALAKWEZI, NKAZI, *et al.*, 2019).

A indicação da diminuição no tamanho dos domínios do plano sp² estão correlacionados aos defeitos e desordens do carbono (WANG, ZHOU e DU, 2016).

Figura 39 – Espectro Raman para amostras de óxido de grafeno reduzido.



Fonte: Autor da tese.

Tabela 8 – Relação ID/IG.

Amostras	ID/IG
Óxido de grafeno nanografi (comercial)	2,37
0,5bar 15min 310mg	2,57
0,25bar 15min 200mg	2,52
0,25bar 10min 310mg	2,58
0,25 bar 5min 200 mg	2,74
Padrão Sigma Aldrich reduzido	2,92

Fonte: Autor da tese.

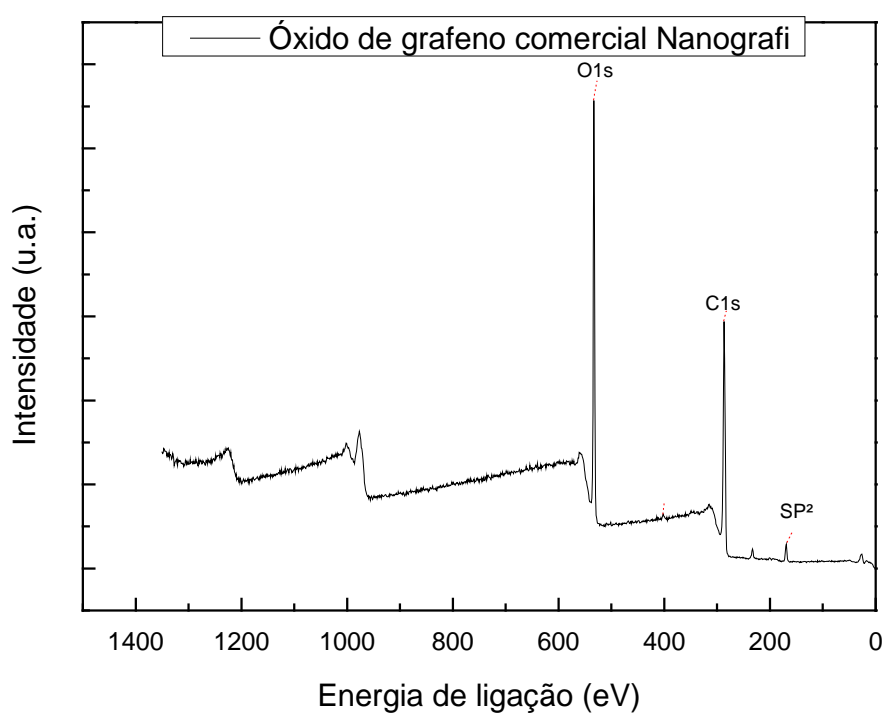
5.6 Resultados de espectroscopia de fotoelétrons excitados XPS

Nesta subseção são apresentados os resultados da análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados XPS, assim como determinação do percentual atômico de carbono e oxigênio e avaliação dos grupos funcionais presentes.

5.6.1 Amostra óxido de grafeno comercial *Nanografi*

A Figura 40 apresenta o espectro com os resultados da análise de óxido de grafeno comercial, nas quais o espectro survey apresentou linha de energias de ligação em 532,99eV para ligação de oxigênio e 286,62eV para ligação de carbono. Para análise quantitativa obtida a partir do software Avantage da composição atômica de carbono e oxigênio apresenta os dados da Tabela 9.

Figura 40 – Espectro survey obtido por XPS de amostras de óxido de grafeno comercial *Nanografi*



Fonte: Autor da tese.

Tabela 9 - Determinação quantitativa % atômico para amostra de óxido de grafeno *Nanografi* por XPS.

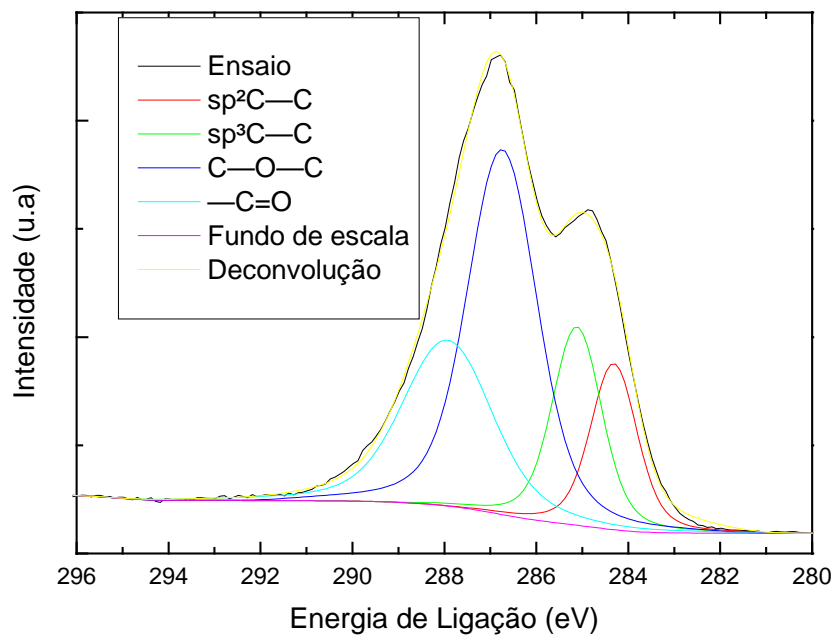
Identificação do pico	Pico	FWHM eV	%atômico
C1s	286,62	4,48	63,47
O1s	532,99	3,04	34,48
S2p	169,34	3,35	2,05

Fonte: Autor da tese.

Na Figura 41 e 42 apresentadas as deconvoluções resultantes da amostra de óxido de grafeno *Nanografi*. Observa-se na Figura 41 as seguintes resultantes em percentual atômico para o carbono: sp²C—C (13,38%), sp³C—C (16,96%) em

anéis aromáticos, grupo funcional epóxidos C—O—C (43,92%) e carboxil —C=O (25,73%) (CHEN, XU, *et al.*, 2014) (GUPTA, KUMAR, *et al.*, 2017).

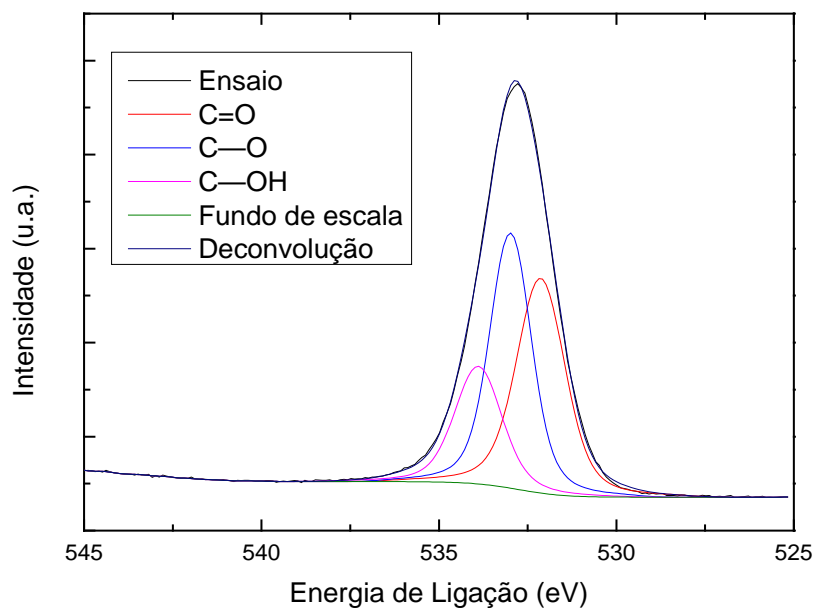
Figura 41 – Espectroscopia de emissão de fotoelétrons de raios X C1s do óxido de grafeno *Nanografi*.



Fonte: Autor da tese.

Na Figura 42, para o oxigênio, tem os seguintes resultados em percentual atômico: ligação dupla de oxigênio ao carbono C=O (39,25%), ligação simples do oxigênio ao carbono (39,89%) e ligação simples do carbono na hidroxila C-OH (20,89%) (M. SLOBODIAN, LYTVYN, *et al.*, 2018).

Figura 42 – Espectroscopia de emissão de fotoelétrons de raios X O1s do óxido de grafeno *Nanografi*.



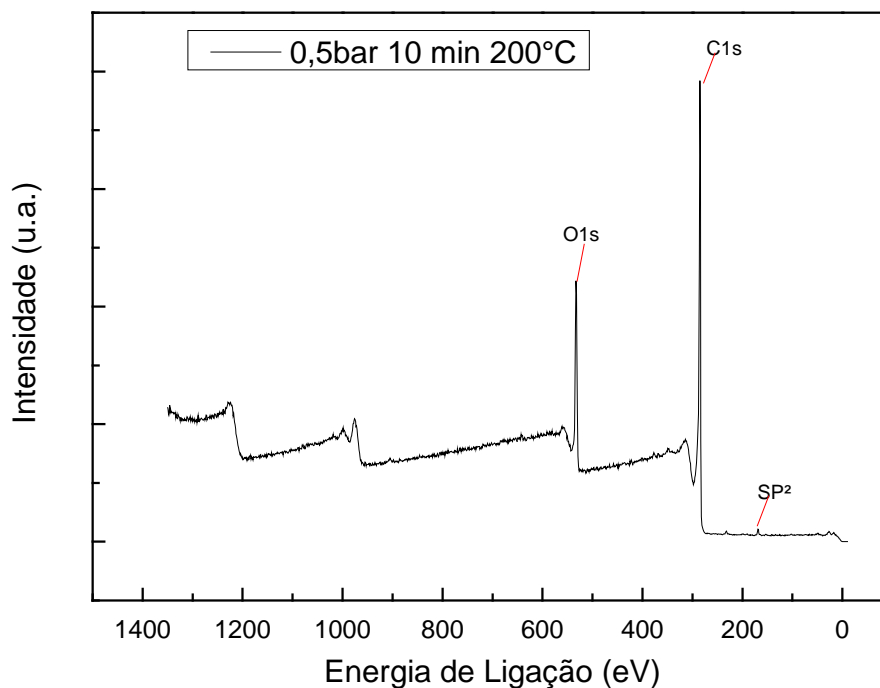
Fonte: Autor da tese.

5.6.2 Amostra óxido de grafeno reduzido

- a) Pressão de 0,5 bar, 10 minutos nos patamares e limite de 200°C.

Na Figura 43 é apresentado o espectro com os resultados da análise de óxido de grafeno reduzido, nas quais o espectro survey apresentou linha de energias de 532,61eV para ligação de oxigênio e 285,05eV para ligação de carbono. A análise quantitativa obtida a partir do software Advantage da composição atômica de carbono e oxigênio é apresentada na Tabela 10.

Figura 43 – Espectro survey obtido de amostras de óxido de grafeno reduzido pressão de hidrogênio 0,5bar, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.



Fonte: Autor da tese.

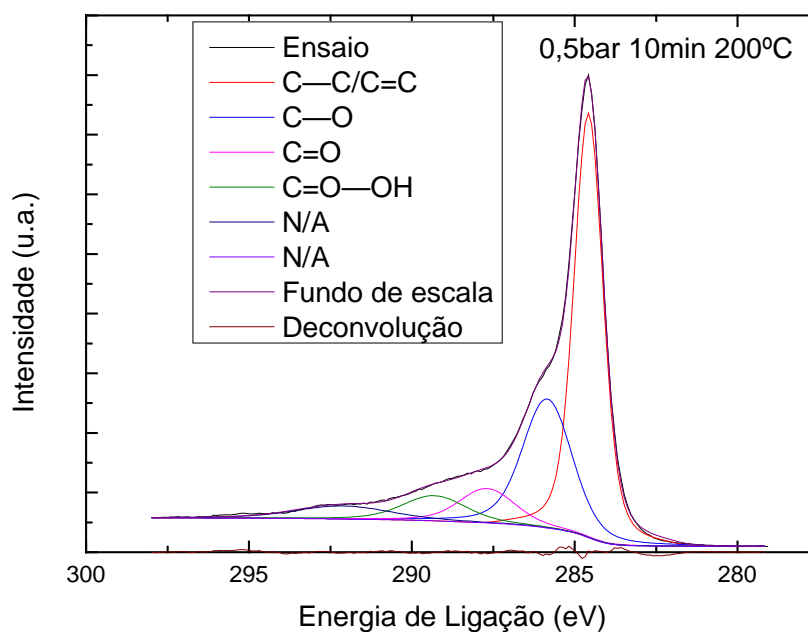
Tabela 10 – Determinação quantitativa % atômico por XPS, para amostra de óxido de grafeno reduzido com pressão hidrogênio de 0,5bar, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C

Identificação do pico	Pico	FWHM eV	%atômico
C1s	285,05	2,96	82,36
O1s	532,61	4,03	16,97
S2p	168,75	2,97	0,67

Fonte: Autor da tese.

Nas Figuras 44 e 45 são apresentadas as deconvoluções resultantes da amostra de óxido de grafeno reduzido com pressão de hidrogênio de 0,5 bar, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C. Observa-se, na Figura 44, as seguintes resultantes em percentual atômico para o carbono: pico de carbono alifático e grafite C=C/C-C (52,47%), ligação dupla de oxigênio ao carbono C=O (8,16%) e ligação simples do oxigênio ao carbono (27,24%). Com o tratamento térmico ocorre transformação da ligação dupla em ligação simples enquanto existe a presença do carboxilato (O—C=O) (M. SLOBODIAN, LYTVYN, *et al.*, 2018) (GUPTA, KUMAR, *et al.*, 2017).

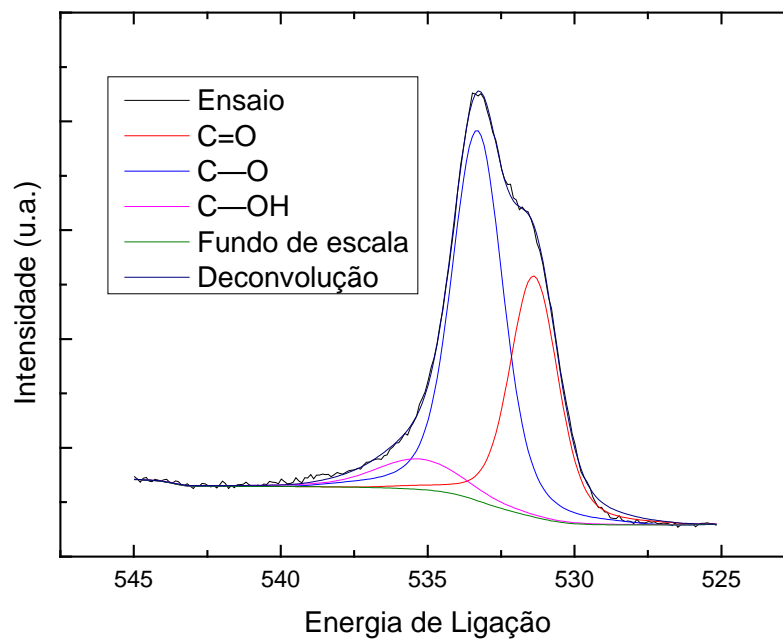
Figura 44 – Espectroscopia de emissão de fotoelétrons de raios X C1s do óxido de grafeno reduzido pressão de hidrogênio 0,5bar, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.



Fonte: Autor da tese.

Na Figura 45 para o oxigênio tem-se os seguintes resultados em percentual atômico: ligação dupla de oxigênio ao carbono C=O (35%), ligação simples do oxigênio ao carbono (56,97%) e ligação simples do carbono na hidroxila C-OH (8,03%) (GUPTA, KUMAR, *et al.*, 2017).

Figura 45 – Espectroscopia de emissão de fotoelétrons de raios X O1s do óxido de grafeno reduzido pressão de hidrogênio 0,5bar, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.

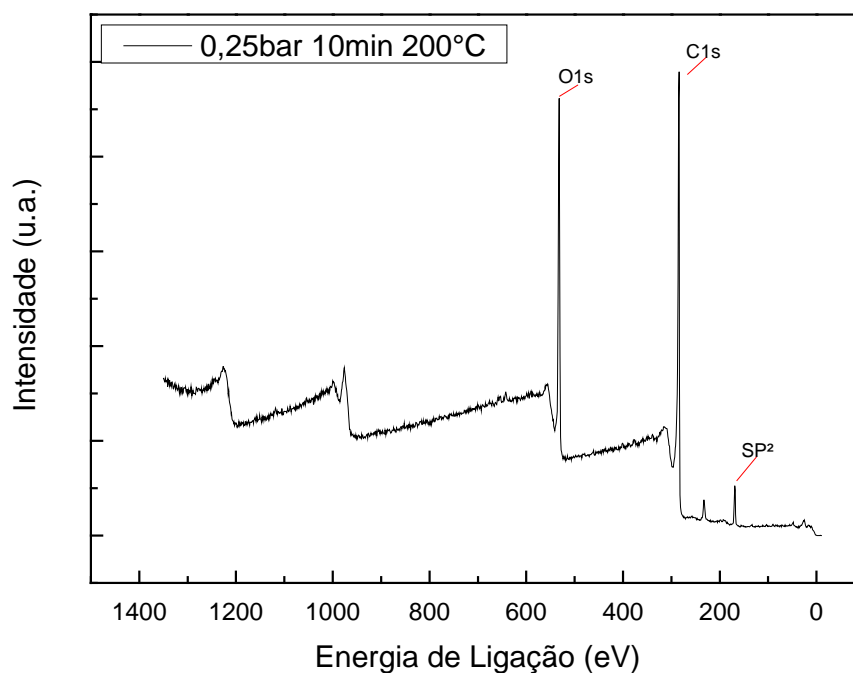


Fonte: Autor da tese.

b) Pressão de 0,25 bar, 10 minutos nos patamares e limite de 200°C.

Na Figura 46 apresenta-se os resultados da análise de espectroscopia XPS, nas quais o espectro survey apresentou linha de energias de ligação em 532,16eV para ligação de oxigênio e 284,54eV para ligação de carbono. A análise quantitativa obtida a partir do software Advantage da composição atômica de carbono e oxigênio é apresentada na Tabela 11.

Figura 46 – Espectro survey obtido por XPS de amostras de óxido de grafeno reduzido pressão de hidrogênio 0,25bar, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.



Fonte: Autor da tese.

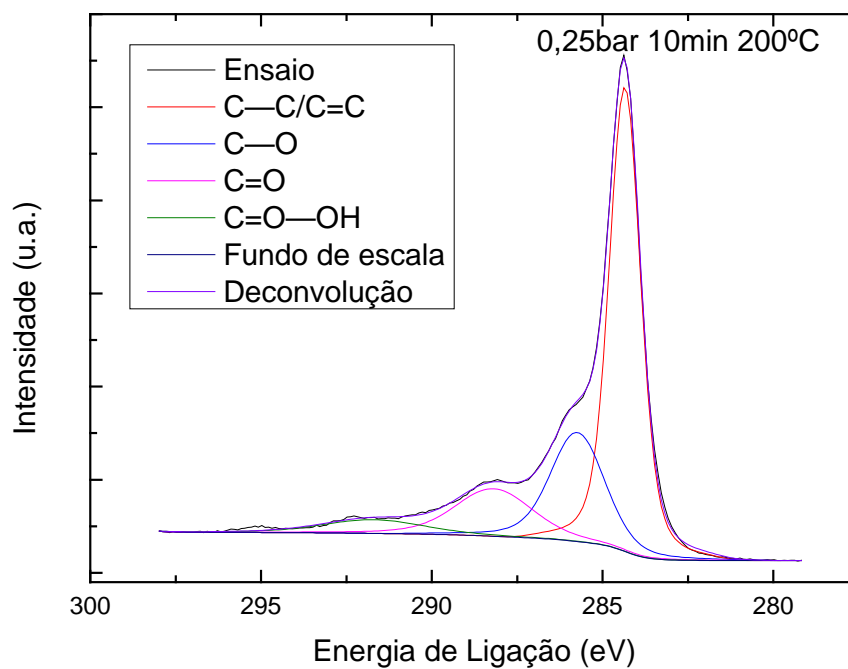
Tabela 11 – Espectro survey obtida por XPS de amostras de óxido de grafeno reduzido pressão de hidrogênio 0,25bar, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.

Identificação do pico	Pico	FWHM eV	%atômico
C1s	284,54	1,62	72,17
O1s	532,16	3,4	24,81
S2p	168,9	2,89	3,02

Fonte: Autor da tese.

Nas Figuras 47 e 48 são apresentadas as deconvoluções resultantes da amostra de óxido de grafeno reduzido com pressão de hidrogênio de 0,25 bar, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C. Observa-se na Figura 47 as seguintes resultantes em percentual atômico para o carbono: pico de carbono alifático e grafite C=C/C-C (57,15%), ligação dupla de oxigênio ao carbono C=O (14,41%) e ligação simples do oxigênio ao carbono (23,03%). Com o tratamento térmico ocorre transformação da ligação dupla em ligação simples enquanto existe a presença do carboxilato (O—C=O) (M. SLOBODIAN, LYTVYN, *et al.*, 2018; GUPTA, KUMAR, *et al.*, 2017).

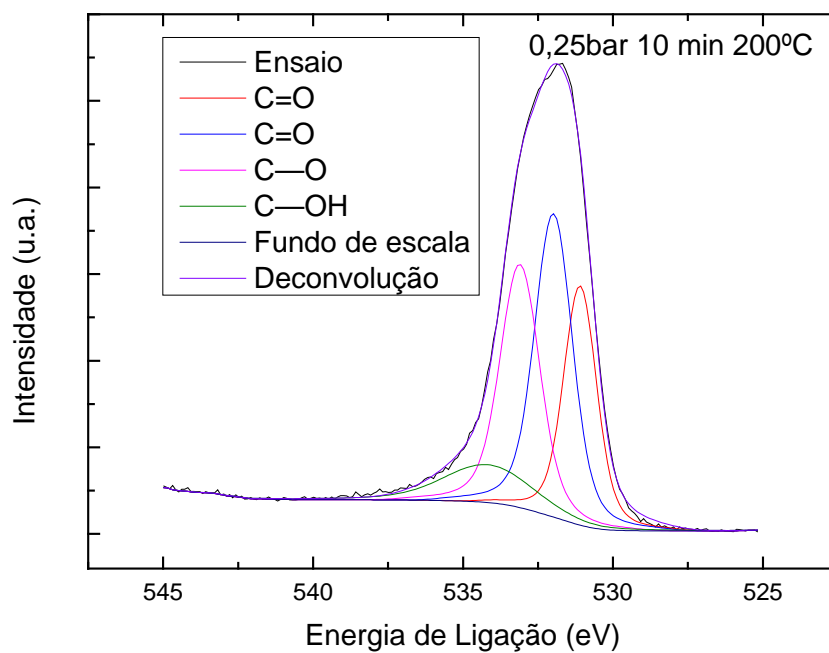
Figura 47 – Espectroscopia de emissão de fotoelétrons de raios X C1s do óxido de grafeno reduzido pressão de hidrogênio 0,25bar, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.



Fonte: Autor da tese.

Na Figura 48, para o oxigênio, tem os seguintes resultados em percentual atômico: ligação dupla de oxigênio ao carbono C=O (24,43%), ligação simples do oxigênio ao carbono (35,4%) e ligação simples do carbono na hidroxila C-OH (29,82%) (GUPTA, KUMAR, *et al.*, 2017).

Figura 48 – Espectroscopia de emissão de fotoelétrons de raios X O1s do óxido de grafeno reduzido pressão de hidrogênio 0,25bar, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.

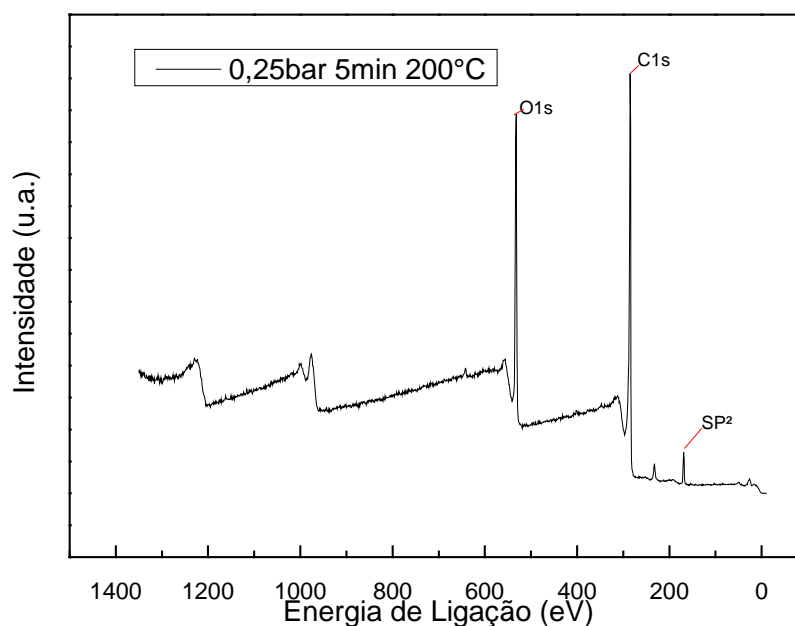


Fonte: Autor da tese.

c) Pressão de 0,25 bar, 5 minutos nos patamares e limite de 200°C.

Na Figura 49 apresenta-se o espectro com os resultados da análise de óxido de grafeno reduzido, nas quais o espectro survey apresentou linha de energias em 532,16eV para ligação de oxigênio e 284,54eV para ligação de carbono. Para análise quantitativa obtida a partir do software Avantage da composição atômica de carbono e oxigênio apresenta os dados da Tabela 12.

Figura 49 – Espectro survey obtido por XPS de amostras de óxido de grafeno reduzido pressão de hidrogênio 0,25bar, 5 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.



Fonte: Autor da tese.

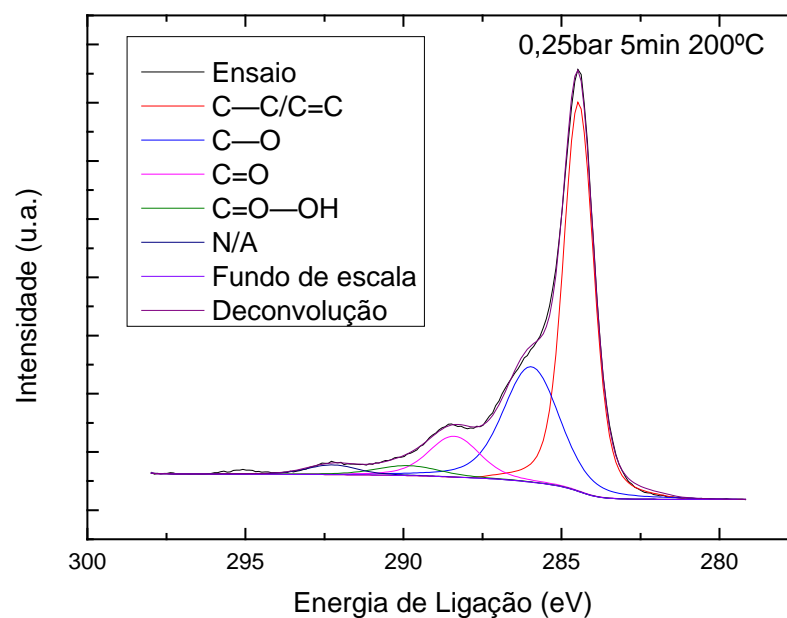
Tabela 12 – Espectro survey obtido por XPS de amostras de óxido de grafeno reduzido pressão de hidrogênio 0,25bar, 5 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.

Identificação do pico	Pico	FWHM eV	%atômico
C1s	285,04	3,03	73,42
O1s	532,33	3,46	23,96
S2p	168,98	2,91	2,62

Fonte: Autor da tese.

Nas Figuras 50 e 51 são apresentadas as deconvoluções resultantes da amostra de óxido de grafeno reduzido com pressão de hidrogênio de 0,25 bar, 5 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C. Observa-se na Figura 50 as seguintes resultantes em percentual atômico para o carbono: pico de carbono alifático e grafite C=C/C-C (54,81%), ligação dupla de oxigênio ao carbono C=O (30,17%) e ligação simples do oxigênio ao carbono (9,76%). Com o tratamento térmico ocorre transformação da ligação dupla em ligação simples enquanto existe a presença do carboxilato (O—C=O) (M. SLOBODIAN, LYTVYN, *et al.*, 2018) (GUPTA, KUMAR, *et al.*, 2017).

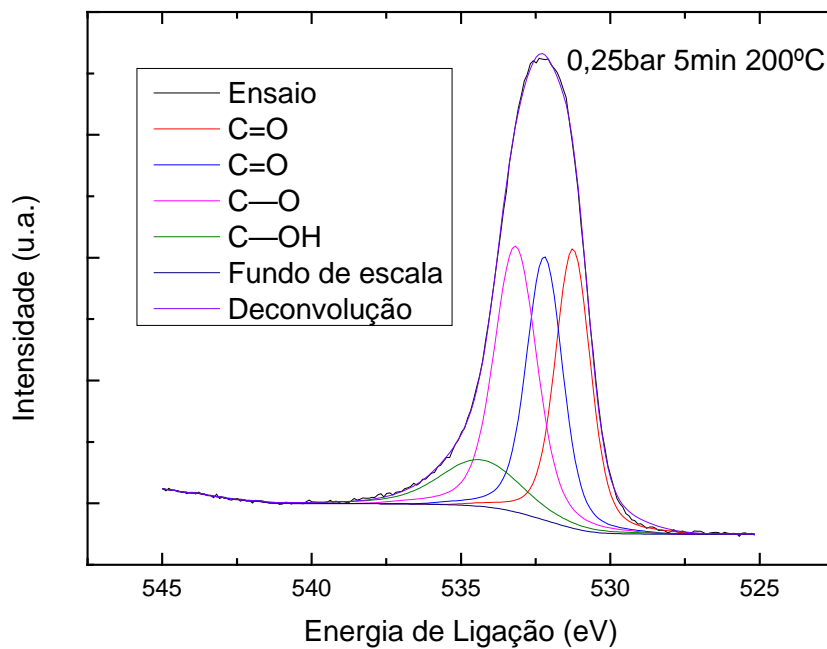
Figura 50 – Espectroscopia de emissão de fotoelétrons de raios X C1s do óxido de grafeno reduzido pressão de hidrogênio 0,25bar, 5 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.



Fonte: Autor da tese.

Na Figura 51, para o oxigênio, tem-se os seguintes resultados em percentual atômico: ligação dupla de oxigênio ao carbono C=O (28,46%), ligação simples do oxigênio ao carbono (27,59%) e ligação simples do carbono na hidroxila C-OH (32,94%) (GUPTA, KUMAR, *et al.*, 2017; DiEZ, SLIWA, *et al.*, 2015)

Figura 51 – Espectroscopia de emissão de fotoelétrons de raios X O1s do óxido de grafeno reduzido pressão de hidrogênio 0,25bar, 5 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.

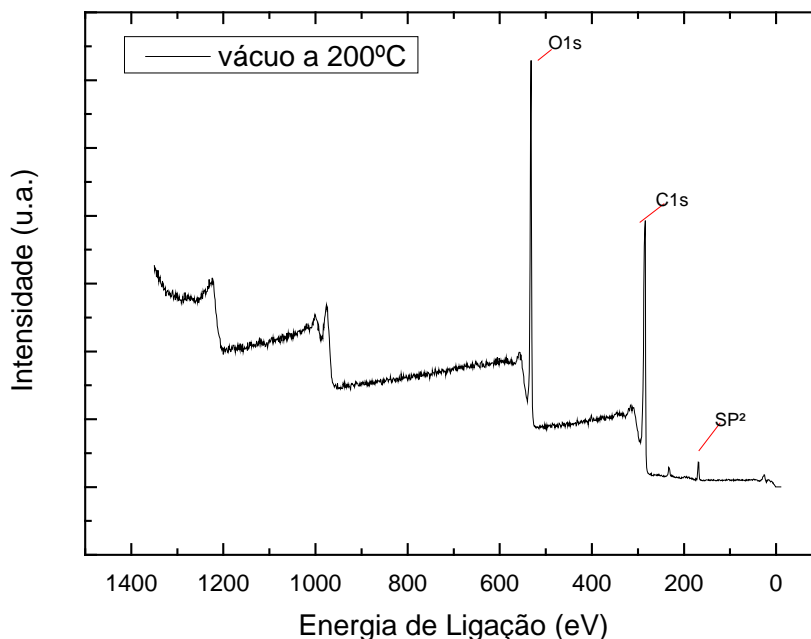


Fonte: Autor da tese.

d) Em vácuo, 10 minutos nos patamares e limite de 200°C.

Na Figura 52 apresenta-se o espectro com os resultados da análise de óxido de grafeno reduzido, nas quais o espectro survey apresentou linha de energias de ligação em 532,24eV para ligação de oxigênio e 285,21eV para ligação de carbono. A análise quantitativa obtida a partir do software Advantage da composição atômica de carbono e oxigênio apresenta na Tabela 13.

Figura 52 – Espectro survey de amostras de óxido de grafeno reduzido em vácuo, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.



Fonte: Autor da tese.

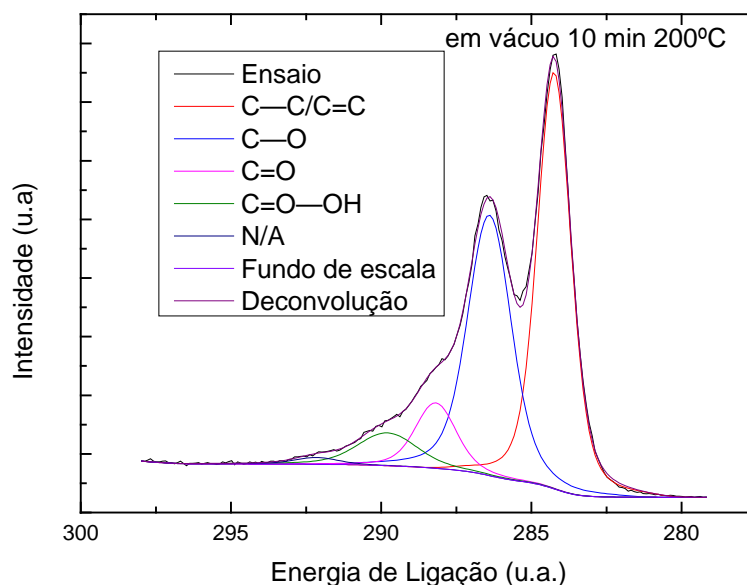
Tabela 13 – Espectro survey de amostras de óxido de grafeno reduzido em vácuo, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.

Identificação do pico	Pico	FWHM eV	%atômico
C1s	285,21	4,44	67,82
O1s	532,24	3,29	30,17
S2p	168,98	1,92	2,01

Fonte: Autor da tese.

Nas Figuras 53 e 54 são apresentadas as deconvoluções resultantes da amostra de óxido de grafeno reduzido em vácuo, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C. Observa-se, na Figura 53, os seguintes resultados em percentual atômico para o carbono: pico de carbono alifático e grafite C=C/C-C (46,29%), ligação dupla de oxigênio ao carbono C=O (37,47%) e ligação simples do oxigênio ao carbono (8,78%). Com o tratamento térmico ocorre transformação da ligação dupla em ligação simples enquanto existe a presença do carboxilato (O—C=O) (M. SLOBODIAN, LYTVYN, *et al.*, 2018; GUPTA, KUMAR, *et al.*, 2017)

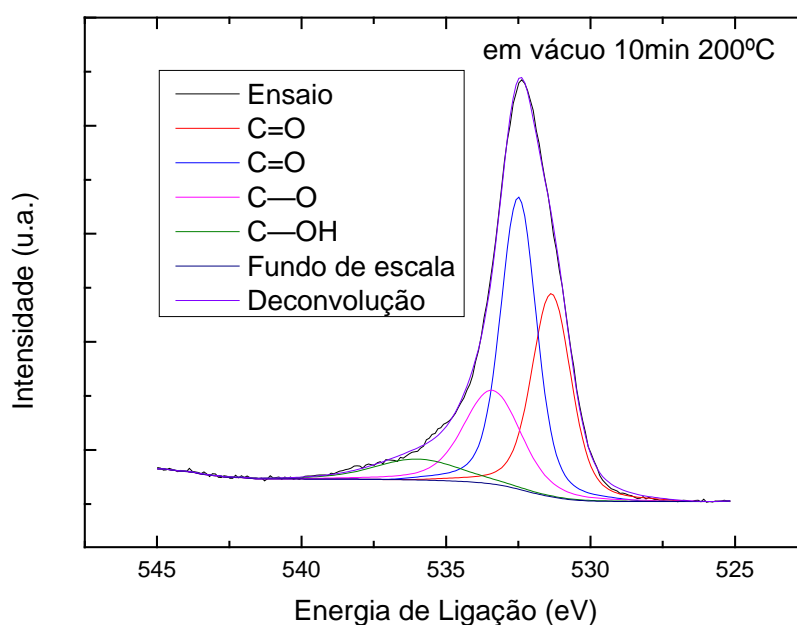
Figura 53 – Espectroscopia de emissão de fotoelétrons de raios X C1s do óxido de grafeno reduzido em vácuo, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.



Fonte: Autor da tese.

Na Figura 54, para o oxigênio, tem-se os seguintes resultados em percentual atômico: ligação dupla de oxigênio ao carbono C=O (31,19%), ligação simples do oxigênio ao carbono (40,75%) e ligação simples do carbono na hidroxila C-OH (21,04%) (GUPTA, KUMAR, *et al.*, 2017).

Figura 54 – Espectroscopia de emissão de fotoelétrons de raios X O1s do óxido de grafeno reduzido em vácuo, 10 minutos de patamares e temperatura limite de 200°C.



Fonte: Autor da tese.

A redução pico de carbono alifático e grafite C=C/C-C resultou em melhoria nos resultados elétricos. A proporção de redução de oxigênio em percentual atômica de 34,46% para 23,96% demonstrou a melhor condição de redução. O valor de redução de oxigênio foi próximo ao estabelecido pelo óxido de grafeno comercial da Sigma Aldrich que possui seu percentual atômico $\leq 22\%$ e a proporção de carbono com diferença menor 2% com a melhor condição de redução proposta neste trabalho.

5.7 Resultados de Caracterização Elétrica

Os resultados elétricos foram subdivididos em cinco segmentos.

Primeira parte com a análise elétrica dos eletrodos reduzidos por processo HDDR com eletrólito aquoso de hidróxido de potássio para 1 molar (KOH 1M), mantendo o potencial abaixo do valor de 1,23V. (KIM, HONG, *et al.*, 2014)

Segunda parte com a análise elétrica com eletrodos comerciais de carbono aplicados em eletrólitos solventes eutéticos.

Terceira parte a análise elétrica da deposição de paládio em OGR por feixe de elétrons.

5.7.1 Material reduzido via processo HDDR modificado

Os eletrodos produzidos conforme descrição na seção 4.6 foram ensaiados com o potencial máximo de 1,1V e obtido os resultados elétricos conforme Tabelas 14 a 17 e nas Figuras 55 a 58.

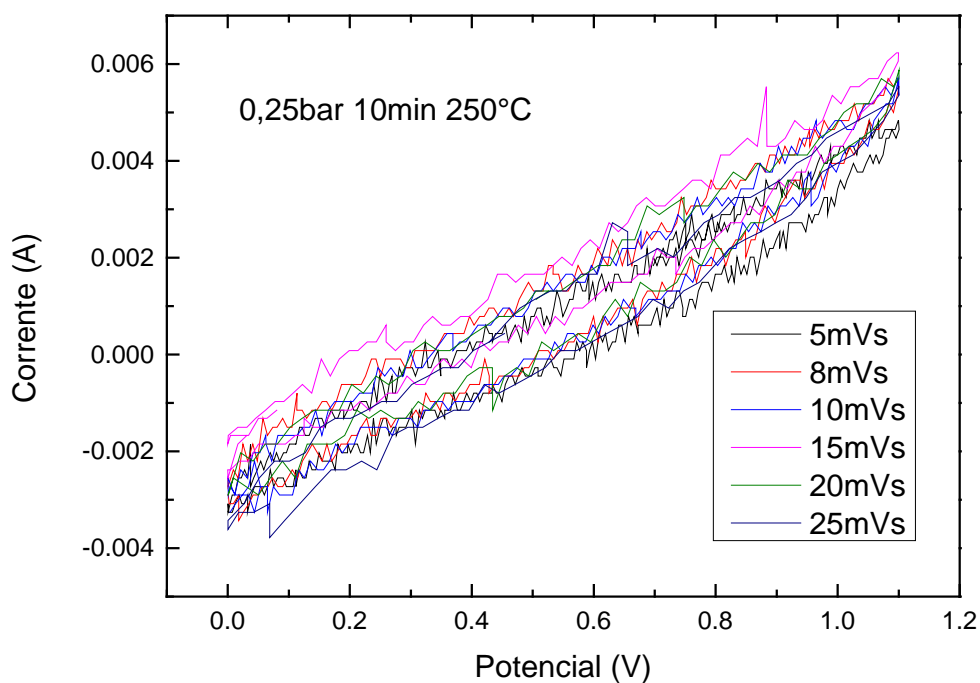
As velocidades foram alteradas 2mVs à 60mVs, para algumas velocidades não foram apresentados resultados elétricos, conforme apresenta os resultados da sequência.

Tabela 14 – Medidas de capacitância específica das amostras de RGO obtidas por HDDR e parâmetros como: temperatura máxima de 250°C, 10 minutos de exposição em temperatura e com uma pressão de 0,25 bar de hidrogênio.

Velocidade (mVs)	Capacitância específica (F/g)
2mVs	13 ±1
5mVs	6±1
8mVs	4±1
10mVs	3±1
15mVs	2±1
20mVs	1±1
25mVs	1±1

Fonte: Autor da tese.

Figura 55 – Curvas de voltametria da amostra de GOR obtida por HDDR temperatura máxima de 250°C, 10 minutos de exposição em temperatura e com uma pressão de 0,25 bar de hidrogênio.



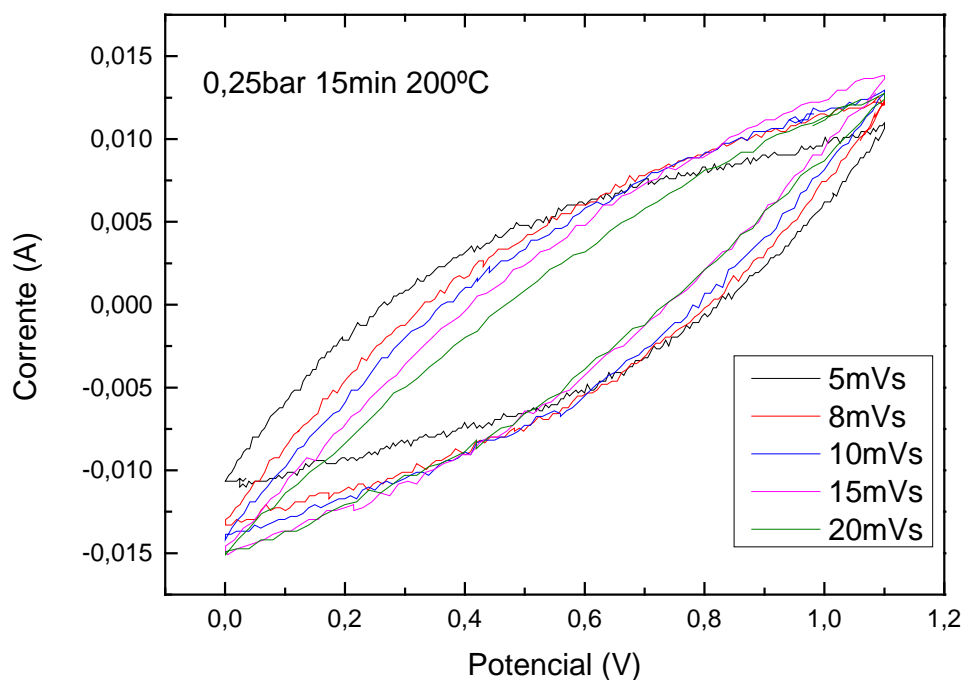
Fonte: Autor da tese.

Tabela 15 – Medidas de capacitância específica das amostras de RGO obtidas por HDDR e parâmetros como: temperatura máxima de 200°C, 15 minutos de exposição em temperatura e com uma pressão de 0,25 bar de hidrogênio.

Velocidade (mVs)	Capacitância específica (F/g)
5mVs	39±2
8mVs	24±2
10mVs	19±1
15mVs	10±1
20mVs	7±1

Fonte: Autor da tese.

Figura 56 – Curvas de voltametria da amostra de GOR obtida por HDDR temperatura máxima de 200°C, 15 minutos de exposição em temperatura e com uma pressão de 0,25 bar de hidrogênio.



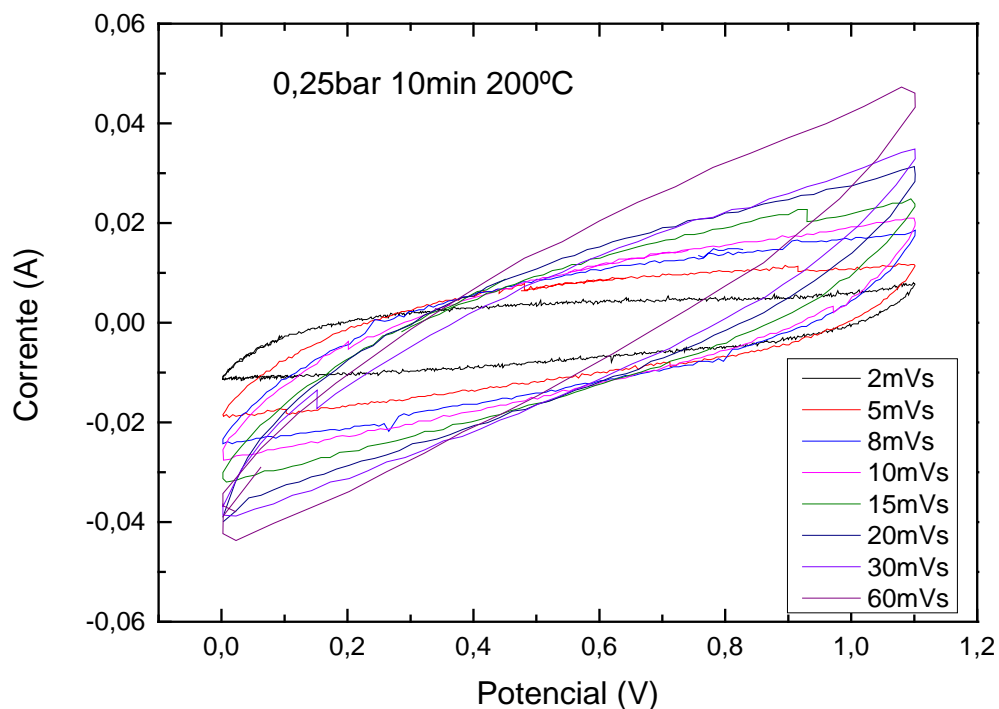
Fonte: Autor da tese.

Tabela 16 – Medidas de capacitância específica das amostras de RGO obtidas por HDDR e parâmetros como: temperatura máxima de 200°C, 10 minutos de exposição em temperatura e com uma pressão de 0,25 bar de hidrogênio.

Velocidade (mVs)	Capacitância específica (F/g)
2mVs	124±6
5mVs	80±4
8mVs	57±3
10mVs	51±3
15mVs	33±2
20mVs	26±1
30mVs	16±1
60mVs	9±1

Fonte: Autor da tese.

Figura 57 – Curvas de voltametria da amostra de GOR obtida por HDDR temperatura máxima de 200°C, 10 minutos de exposição em temperatura e com uma pressão de 0,25 bar de hidrogênio.



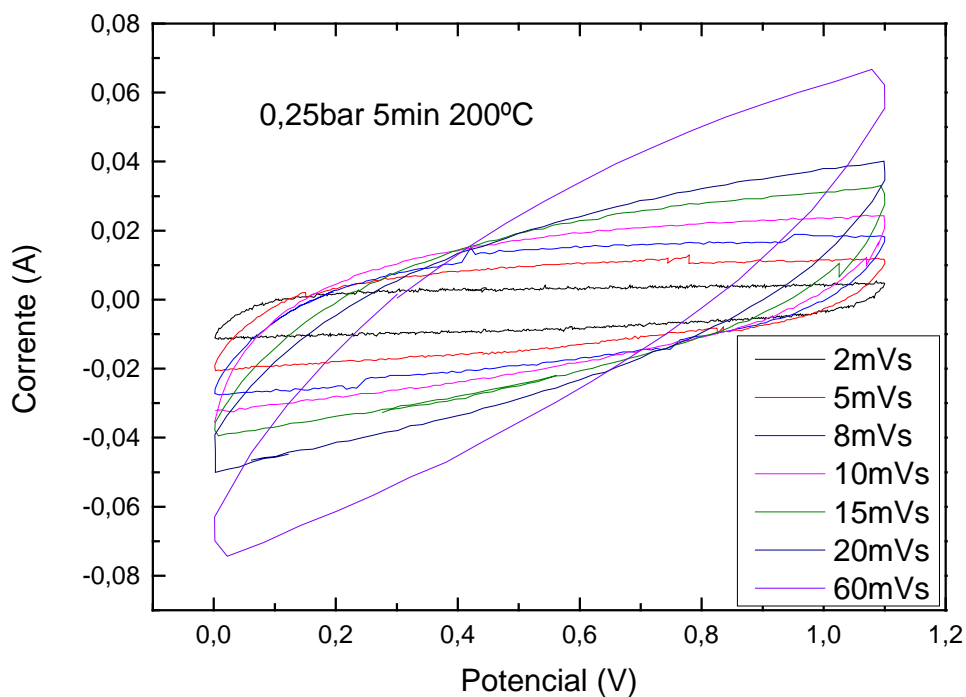
Fonte: Autor da tese.

Tabela 17 – Medidas de capacitância específica das amostras de RGO obtidas por HDDR e parâmetros como: temperatura máxima de 200°C, 5 minutos de exposição em temperatura e com uma pressão de 0,25 bar de hidrogênio.

Velocidade (mVs)	Capacitância específica (F/g)
2mVs	128±6
5mVs	98±5
8mVs	80±4
10mVs	76±4
15mVs	68±4
20mVs	50±3
60mVs	19±1

Fonte: Autor da tese.

Figura 58 – Curvas de voltametria da amostra de GOR obtida por HDDR temperatura máxima de 200°C, 5 minutos de exposição em temperatura e com uma pressão de 0,25 bar de hidrogênio.



Fonte: Autor da tese.

Observa-se que para baixas velocidades, velocidade de 2mVs, foram obtidas as maiores capacitâncias elétricas, sendo o maior valor de 128±6 Fg⁻¹. Em

comparação, o eletrodo produzido com óxido de grafeno reduzido da Sigma Aldrich foi obtido o valor de capacitância de $124 \pm 6 \text{ Fg}^{-1}$.

5.7.2 Eletrólitos solventes eutéticos

Na Tabela 18 são apresentadas a condutividade dos eletrólitos solventes eutéticos em temperatura ambiente. Observou-se que com o aumento da temperatura a condutividade também aumentava, em consequência do aumento de energia do sistema, o que acaba ocasionando um vencimento das barreiras energéticas de interações intermoleculares com maior facilidade. (BRUNETTI, 2008)

Tabela 18 – Condutividade dos eletrólitos solventes eutéticos (DES) em temperatura ambiente.

Composição HBD/HBA	Condutividade em S (Siemens)
7 mol ácido láctico/ 1 mol acetato de amônia	1,385mS
7 mol ácido láctico/ 1 mol acetato de sódio	2,770mS
7 mol ácido láctico/ 1 mol alanina	0,658mS
7 mol ácido láctico/ 1 mol aminoacético	0,741mS
7 mol ácido láctico/ 1 mol nicotinamida	0,615mS
7 mol ácido láctico/ 1 mol cloreto colina	3,18mS
2 mol ureia/ 1 mol cloreto colina	3,16mS

Fonte: Autor da tese.

Nos resultados elétricos nota-se que com o aumento do potencial elétrico e aplicação de temperatura ocorre um aumento da capacidade elétrica.

Os eletrodos utilizados para os ensaios de todos os eletrólitos eutéticos foram os eletrodos comerciais de carbono ativado. Para reprodução e um padrão determinado.

Nas Tabelas 19 a 22 são apresentados os resultados de capacitância com o uso de solução de eletrólito eutético com a proporção 7 mol de ácido láctico com 1 de mol de cloreto de colina.

Tabela 19 – Capacitância específica dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: composição do eletrólito 7 mol ácido láctico e 1 mol cloreto de colina para o potencial de 1,1V.

Velocidade (mVs)	Capacitância específica (F/g)	
	Temperatura ambiente	50°C
2mVs	19,05±1	31±2
5mVs	2±1	15±1
8mVs	3±1	9±1
10mVs	2±1	7±1
15mVs	2±1	5±1
20mVs	2±1	4±1
25mVs	5±1	3±1

Fonte: Autor da tese.

Tabela 20 – Capacitância específica dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: composição do eletrólito 7 mol ácido láctico e 1 mol cloreto de colina para o potencial de 1,3V.

Temperatura	Velocidade (mVs)	Capacitância específica (F/g)
ambiente	2mVs	29±1
ambiente	5mVs	11±1
ambiente	8mVs	6±1
ambiente	10mVs	1±1
ambiente	15mVs	3±1
ambiente	20mVs	2±1

Fonte: Autor da tese.

Tabela 21 – Capacitância específica dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: composição do eletrólito 7 mol ácido láctico e 1 mol cloreto de colina para o potencial de 1,5V.

Velocidade (mVs)	Capacitância específica (F/g)	
	Temperatura ambiente	80°C
2mVs	21±1	43±2
5mVs	11±1	4±1
8mVs	6±1	27±1
10mVs	4±1	13±1
15mVs	3±1	1±1
20mVs	1±1	3±1
25mVs	1±1	2±1

Fonte: Autor da tese.

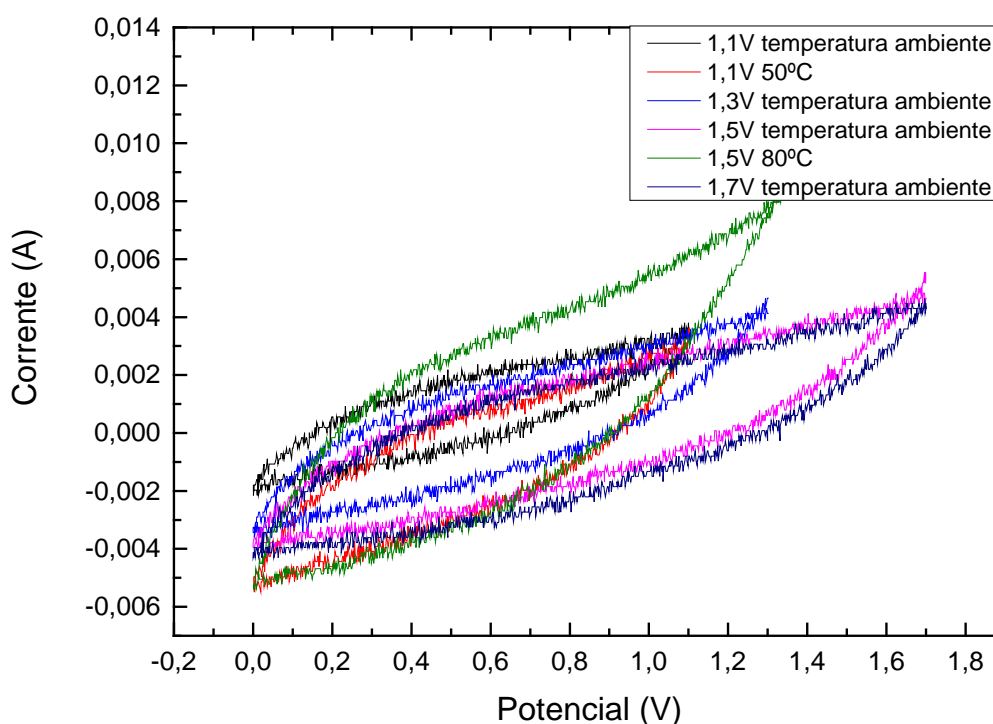
Tabela 22 – Capacitância específica dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: composição do eletrólito 7 mol ácido láctico e 1 mol cloreto de colina para o potencial de 1,7V.

Temperatura	Velocidade (mVs)	Capacitância específica (F/g)
ambiente	2mVs	31±2
ambiente	8mVs	6±1
ambiente	10mVs	5±1
ambiente	25mVs	1±1

Fonte: Autor da tese.

Na Figura 59 é apresentado o resultado do ensaio de voltametria da melhor condição para eletrólito 7 mol de ácido láctico e 1 de mol de cloreto de colina para velocidade baixa de 2mVs. Os ensaios realizados com potenciais acima de 1,7V não apresentaram resultados elétricos satisfatórios, além de iniciarem a deterioração do eletrólito.

Figura 59 – Curvas de voltametria dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: com velocidade de 2mVs para o eletrólito 7 mol de ácido láctico com 1 mol de cloreto de colina.



Fonte: Autor da tese.

Nas Tabelas 23 e 24 são apresentados os resultados de capacitância específica com o uso de solução de eletrólito eutético com a proporção 7 mol de ácido láctico com 1 de mol de acetato de amônia.

Tabela 23 – Capacitância específica dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: composição do eletrólito 7 mol ácido láctico e 1 mol acetato de amônia para o potencial de 1,1V.

Velocidade (mVs)	Capacitância específica (F/g)		
	Temperatura ambiente	50°C	80°C
2mVs	19±1	54±3	86±5
5mVs	8±1	24±2	--
8mVs	5±1	14±1	--
10mVs	4±1	11±1	--
15mVs	3±1	8±1	--
20mVs	2±1	6±1	--
25mVs	2±1	4±1	--

Fonte: Autor da tese.

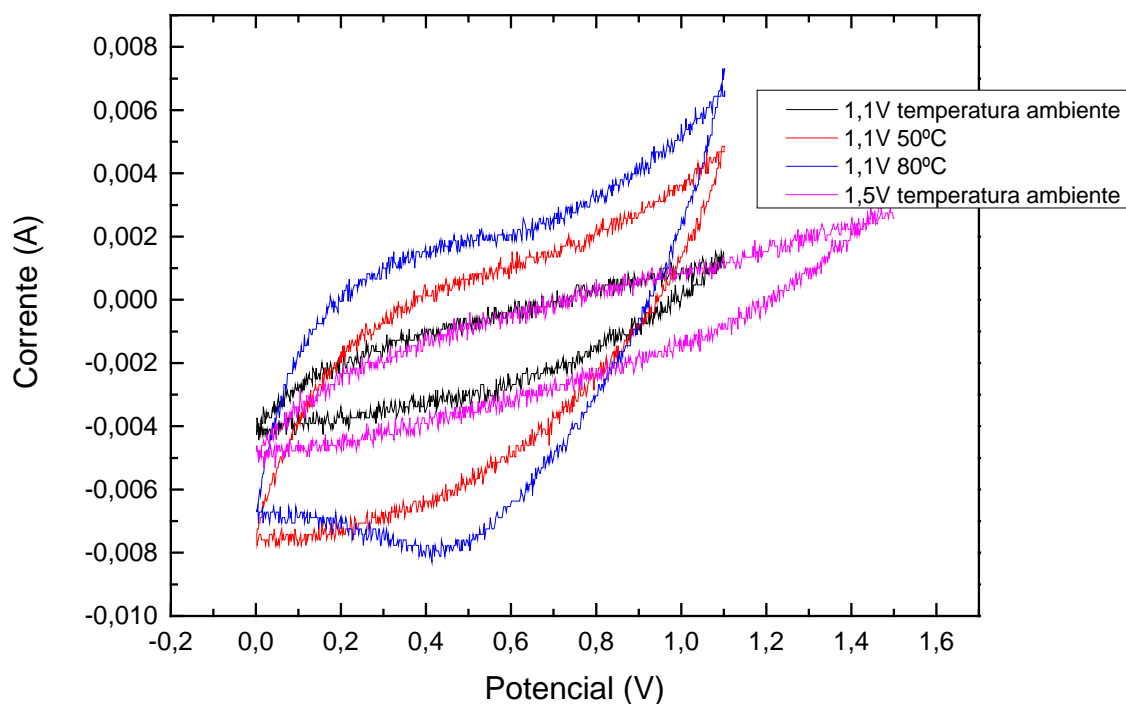
Tabela 24 – Capacitância específica dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: composição do eletrólito 7 mol ácido láctico e 1 mol acetato de amônia para o potencial de 1,5V.

Velocidade (mVs)	Capacitância específica (F/g)	
	Temperatura ambiente	80°C
2mVs	25±1	11±1
5mVs	11±1	6±1
8mVs	7±1	--
10mVs	6±1	--
15mVs	4±1	--
20mVs	3±1	--

Fonte: Autor da tese.

Na Figura 60 são apresentadas as voltametrias dos eletrodos de carbono ativado na melhor condição para o eletrólito 7 mol de ácido láctico e 1 mol de acetato de amônia para velocidade baixa de 2mVs. Os ensaios realizados com potenciais acima de 1,5V não apresentaram resultados elétricos.

Figura 60 – Curvas de voltametria dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: com velocidade de 2mVs para o eletrólito 7 mol de ácido láctico com 1 mol de acetado de amônia.



Fonte: Autor da tese.

Nas Tabelas 25 e 26 são apresentados os resultados de capacitância específica com o uso de solução de eletrólito eutético com a proporção 7 mol de ácido láctico com 1 mol de ácido aminoacético.

Tabela 25 – Capacitância específica dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: composição do eletrólito 7 mol ácido láctico e 1 mol ácido aminoacético para o potencial de 1,1V.

Velocidade (mVs)	Capacitância específica (F/g)	
	Temperatura ambiente	80°C
2mVs	10±1	45±3
5mVs	5±1	20±1
8mVs	3±1	8±1
10mVs	2±1	4±1
15mVs	1±1	3±1
20mVs	1±1	3±1
25mVs	1±1	2±1

Fonte: Autor da tese.

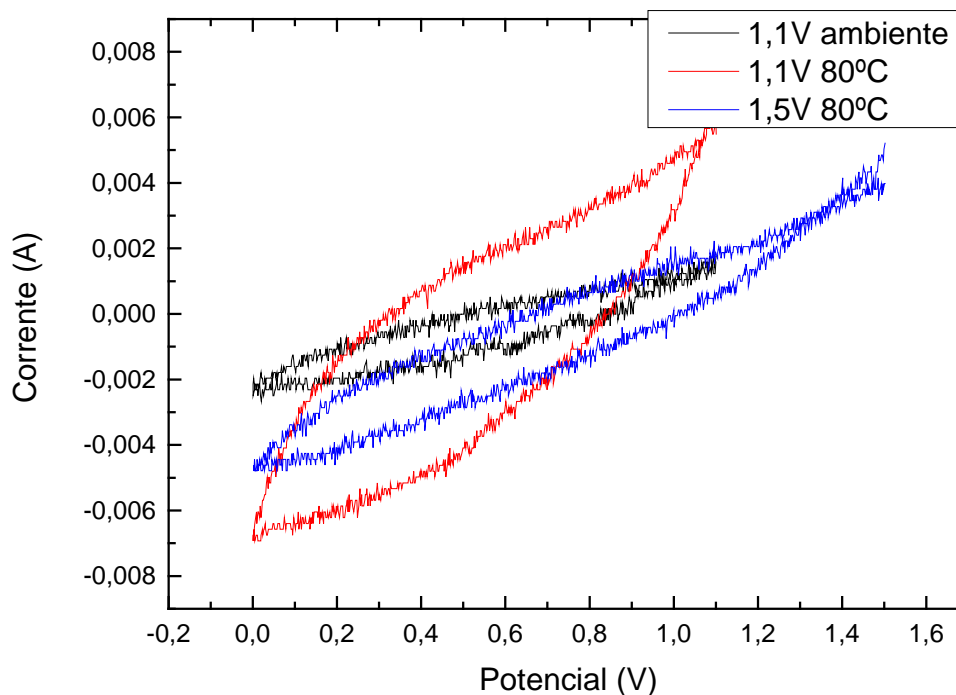
Tabela 26 – Capacitância específica dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: composição do eletrólito 7 mol ácido láctico e 1 mol ácido aminoacético para o potencial de 1,5V.

Velocidade (mVs)	Capacitância específica (F/g)	
	Temperatura ambiente	80°C
2mVs	--	13±1
5mVs	--	5±1
8mVs	2±1	3±1
10mVs	2±1	2±1
15mVs	1±1	2±1
20mVs	1±1	1±1
25mVs	1±1	1±1

Fonte: Autor da tese.

Na Figura 61 são apresentados os resultados de voltametria para as melhores condições com o uso do eletrólito 7 mol de ácido láctico e 1 mol de ácido aminoacético para velocidade baixa de 2mVs. Os ensaios realizados com potenciais acima de 1,5V não apresentaram resultados elétricos.

Figura 61 – Curvas de voltametria dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: com velocidade de 2mVs para o eletrólito 7 mol de ácido láctico com 1 mol de ácido aminoacético.



Fonte: Autor da tese.

Na Tabela 27 são apresentados os resultados de capacitância específica da solução de eletrólito eutético com a proporção 7 mol ácido láctico com 1 mol de alanina.

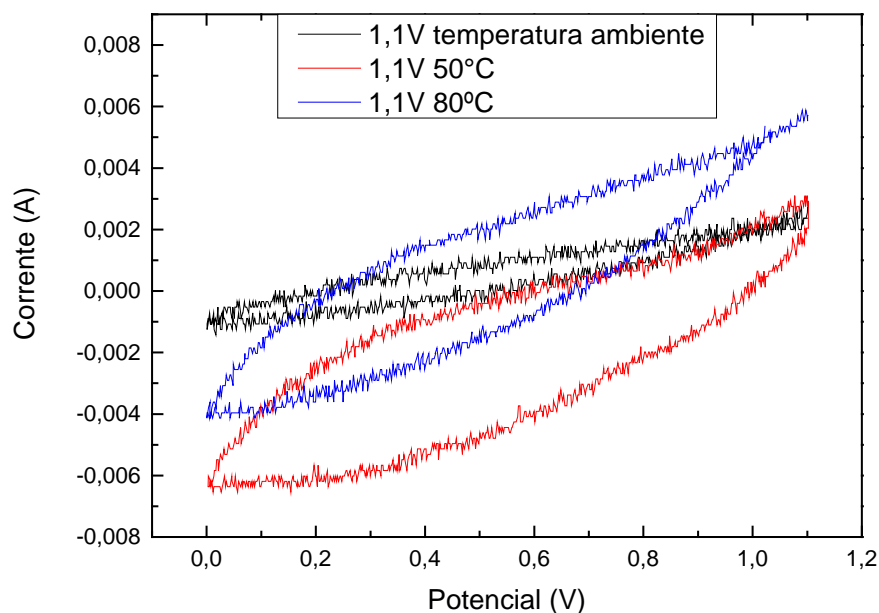
Tabela 27 – Capacitância específica dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: composição do eletrólito 7 mol ácido láctico e 1 mol alanina para o potencial de 1,1V.

Velocidade (mVs)	Capacitância específica (F/g)		
	Temperatura ambiente	50°C	80°C
2mVs	25±1	32±2	28±1
5mVs	4±1	11±1	11±1
8mVs	2±1	6±1	5±1
10mVs	2±1	5±1	4±1
15mVs	1±1	3±1	2±1
20mVs	1±1	3±1	2±1
25mVs	1±1	2±1	1±1

Fonte: Autor da tese.

Na Figura 62 são apresentados os resultados para a voltametria das melhores condições para a solução de eletrólito eutético de 7 mol de ácido láctico e 1 mol de alanina para velocidade baixa de 2mVs. Os ensaios realizados com potenciais acima de 1,5V não apresentaram resultados elétricos.

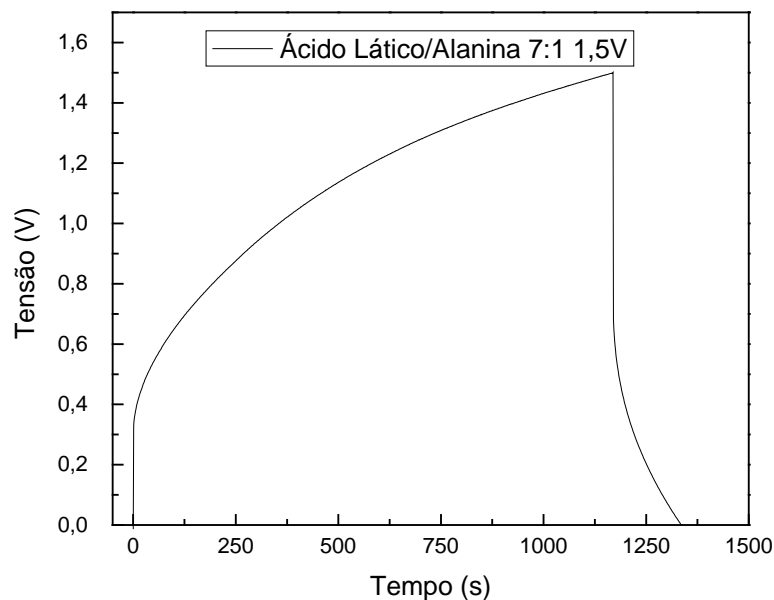
Figura 62 – Curvas de voltametria dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: com velocidade de 2mVs para o eletrólito 7 mol de ácido láctico com 1 mol de alanina.



Fonte: Autor da tese.

A Figura 63 apresenta o ciclo galvanostático do supercapacitor preparado com eletrólito com composição de ácido láctico e alanina com proporção molar de 7:1 e potencial máximo 1,5V, obtendo um ESR de $35\Omega\text{cm}^2$ em temperatura ambiente.

Figura 63 – Ciclo galvanostático para o eletrólito 7 mol de ácido láctico com 1 mol de alanina.



Fonte: Autor da tese.

Nas Tabelas 28 e 29 apresenta-se os resultados para o eletrólito eutético com a proporção 7 mol ácido láctico misturado com 1 mol de nicotinamida.

Tabela 28 – Capacitância específica dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: composição do eletrólito 7 mol ácido láctico e 1 mol nicotinamida para o potencial de 1,1V e 1,5V.

Velocidade (mVs)	Capacitância específica (F/g)	
	1,1V e 50°C	1,5V e 80°C
2mVs	29±2	40±2
5mVs	9±1	13±1
8mVs	5±1	6±1
10mVs	4±1	6±1
15mVs	3±1	3±1
20mVs	2±1	2±1
25mVs	2±1	--

Fonte: Autor da tese.

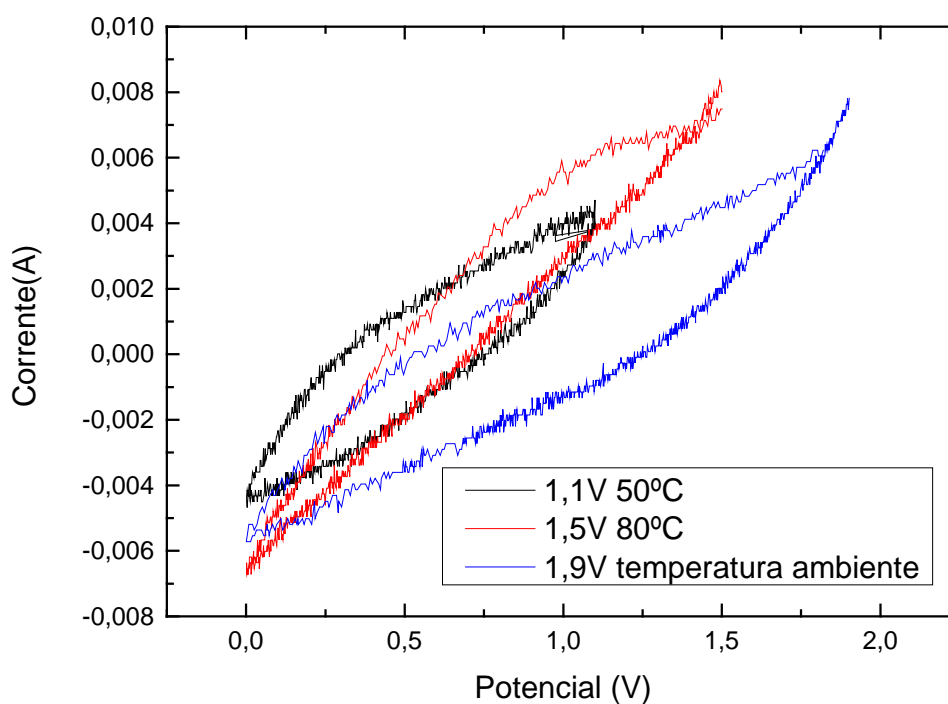
Tabela 29 – Capacitância específica dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: composição do eletrólito 7 mol ácido láctico e 1 mol nicotinamida para o potencial de 1,9V.

Temperatura	Velocidade (mVs)	Capacitância específica (F/g)
ambiente	2mVs	34±2
ambiente	5mVs	11±1
ambiente	8mVs	7±1
ambiente	10mVs	5±1
ambiente	15mVs	4±1
ambiente	25mVs	2±1

Fonte: Autor da tese.

Na Figura 64 observa-se os resultados de voltametria para as melhores condições para o eletrólito 7 mol ácido láctico e 1 mol alanina para velocidade baixa de 2mVs.

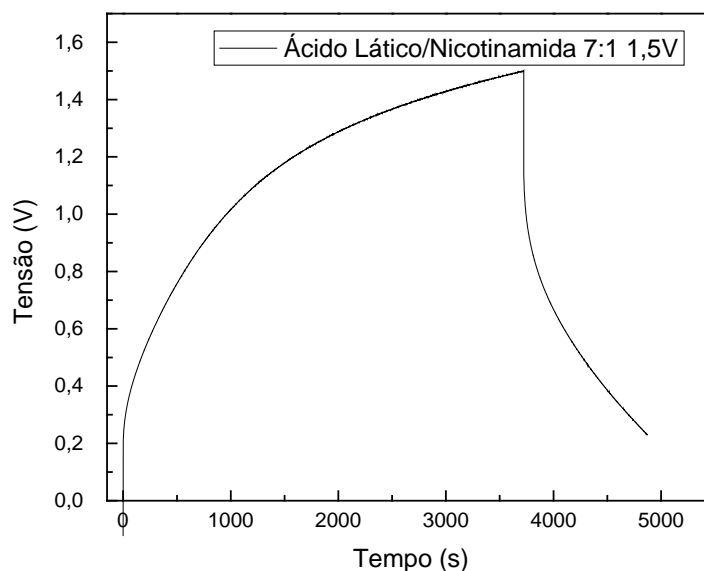
Figura 64 – Curvas de voltametria dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: com velocidade de 2mVs para o eletrólito 7 mol de ácido láctico com 1 mol de nicotinamida.



Fonte: Autor da tese.

Na Figura 65 apresenta-se o ciclo galvanostático do supercapacitor preparado com eletrólito com composição de ácido láctico e nicotinamida com proporção molar de 7:1 e potencial máximo 1,5V, obtendo um ESR de $25\Omega\text{cm}^2$ em temperatura ambiente.

Figura 65 – Ciclo galvanostático para o eletrólito 7 mol de ácido láctico com 1 mol de nicotinamida.



Fonte: Autor da tese.

A composição 7 mol ácido láctico combinado com acetato de sódio não apresentou resultados elétricos.

Na Tabela 30 apresenta-se os resultados de capacitância específica com o uso do eletrólito eutético com a proporção 2 mol ureia misturado com 1 mol de cloreto de colina.

Tabela 30 – Composição do eletrólito 2 mol uréia e 1 mol cloreto de colina para temperatura ambiente.

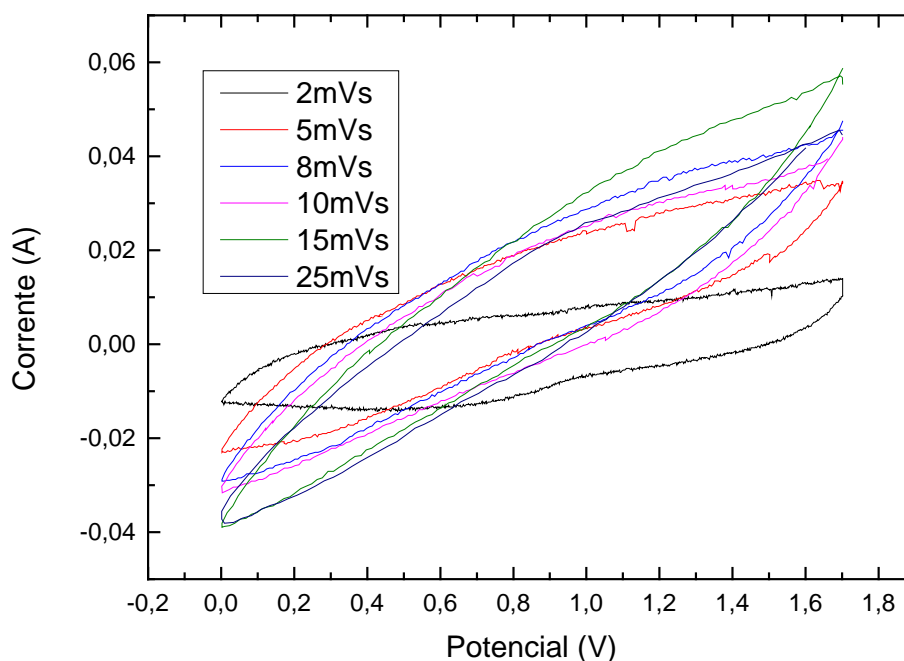
Velocidade (mVs)	Capacitância específica (F/g)		
	1,1V	1,7V	1,9V
2mVs	44±8	150±8	92±5
5mVs	17±5	107±6	--
8mVs	9±3	55±3	45±2
10mVs	6±2	42±2	--
15mVs	13±2	32±2	31±2
20mVs	3±1	19 ±1	23 ±1
25mVs	9±1	15±1	18±1

Fonte: Autor da tese.

Na Figura 66 mostra-se os resultados de voltametria para as melhores condições com o uso do eletrólito 2 mol de ureia e 1 mol cloreto de colina. Esta composição foi a que obteve melhores resultados próximos dos ensaios elétricos realizados com eletrólito aquoso com a vantagem do aumento de potencial para faixa de 1,7V, podendo ser utilizado na substituição para os eletrodos de óxido de grafeno reduzido pelo processo HDDR modificado.

A substituição por eletrólitos solventes eutéticos podem representar uma solução ambiental mais correta no processo de descarte, além do trabalho em temperaturas elevadas que podem ser aplicados no setor automotivo, ou em sistemas que necessitam de temperaturas mais elevadas na operação (ERDOGAN, ZENGIN e YAVUZ, 2020).

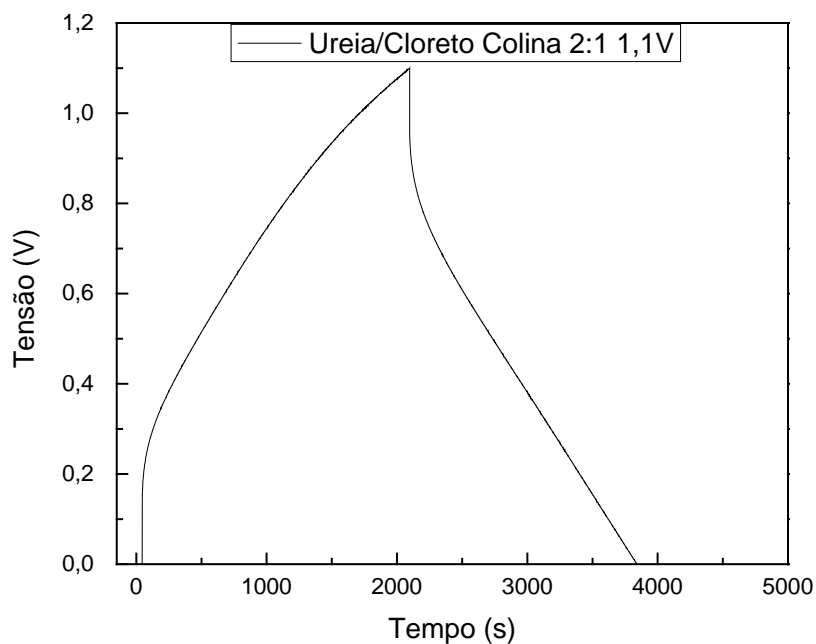
Figura 66 – Curvas de voltametria dos eletrodos de carbono ativado em função da velocidade de varredura: para o eletrólito 2 mol de ureia com 1 mol de cloreto de colina com potencial de 1,7V.



Fonte: Autor da tese.

Na Figura 67 mostra-se o ciclo galvanostático do supercapacitor preparado com eletrólito com composição de ureia e cloreto de colina com proporção molar de 2:1 e potencial máximo 1,1V, obtendo um ESR de $10\Omega\text{cm}^2$ em temperatura ambiente.

Figura 67 — Ciclo galvanostático para o eletrólito 2 mol de ureia com 1 mol de cloreto de colina com potencial de 1,1V.



Fonte: Autor da tese.

5.7.3 Deposição de paládio no material reduzido

Para deposição foi utilizado o óxido de grafeno reduzido via processo HDDR modificado com os parâmetros de processamento de 0,25 bar de pressão de hidrogênio, 5 minutos nos patamares do processamento e 200°C de limite de temperatura do processamento. Com relatos em (GUPTA, FAKHRI, *et al.*, 2018) apresentando a melhora da capacitância elétrica após deposição de nitrato de paládio buscou-se trabalhar com aplicação via feixe de elétrons.

Em resultados realizados com o óxido de grafeno produzido em laboratório pelo método Hummers identificou a deposição por meio das caracterizações microestrutural. Ocorre que nos ensaios elétricos com essa amostra houve a decomposição do eletrodo no eletrólito de hidróxido de potássio, após avaliação notou-se uma aglomeração devido a erros no processo.

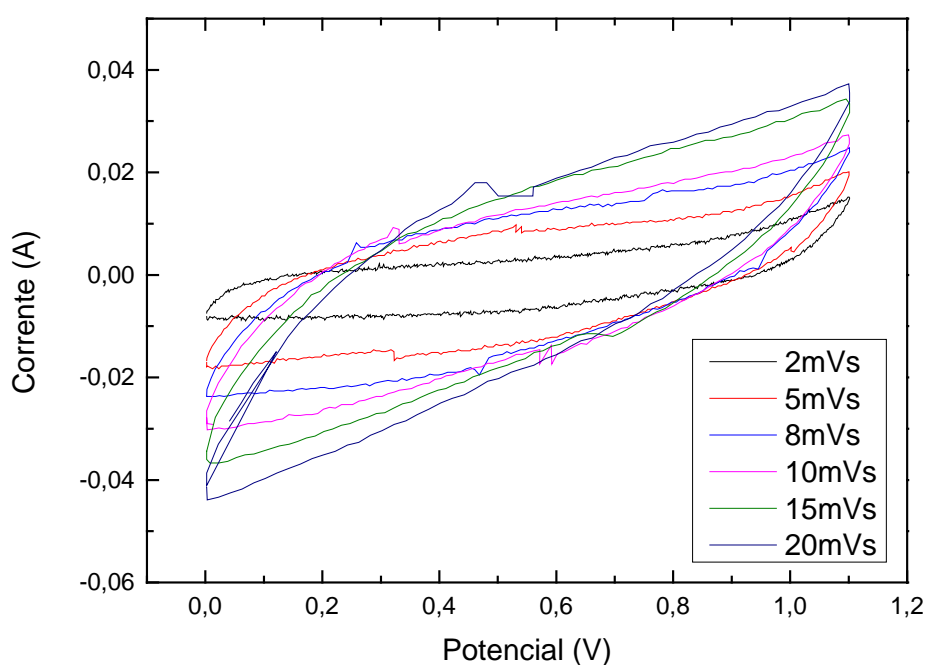
Após concluída a redução com o óxido de grafeno comercial e realizada a deposição via feixe de elétrons do metal de transição Paládio, os resultados da capacitância apresentam-se na Tabela 31 e as voltametrias na Figura 68.

Tabela 31 – Capacitância específica para eletrodos de óxido de grafeno reduzidos via processo HDDR com temperatura máxima de 200°C, 5 minutos de exposição em temperatura e com uma pressão de 0,25 bar de hidrogênio e deposição de paládio via feixe de elétrons com dose de 288kGy.

Velocidade (mVs)	Capacitância específica (F/g)
2mVs	105±5
5mVs	81±4
8mVs	64±3
10mVs	59±3
15mVs	44±2
20mVs	36±2

Fonte: Autor da tese.

Figura 68 – Curvas de voltametria com eletrodos produzidos após deposição do metal de transição de paládio.



Fonte: Autor da tese.

5.7.4 Resultados de espectroscopia de Impedância eletroquímica em eletrólitos eutéticos

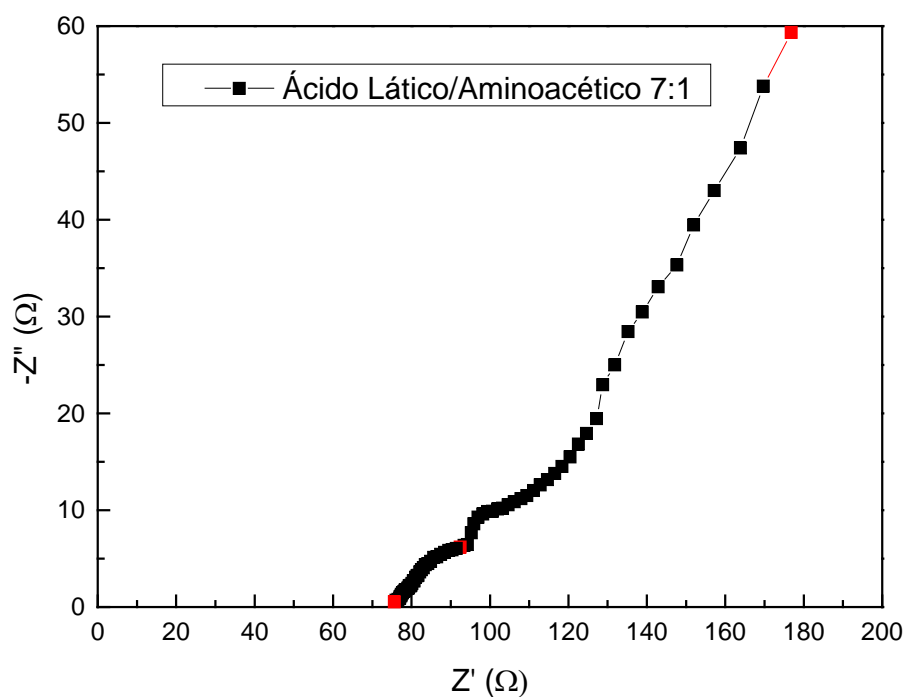
Nesta seção estão apresentados os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica realizado com o eletrólito solvente eutético.

Para análise dos eletrólitos eutéticos foram avaliados os eletrólitos eutéticos citados na seção 5.7.2 desta tese.

Os eletrólitos com composição 7 mol de ácido láctico com 1 mol acetato de amônia, 7 mol de ácido láctico com 1 mol de alanina e 7 mol de ácido láctico com 1 mol de alanina não apresentaram resultados. A ausência de resultados deve-se ao fato de deterioração ou eletrólitos que solidificaram na realização dos ensaios.

O ensaio eletroquímico apresentado na Figura 69, para o eletrólito com composição de 7 mol de ácido láctico com 1 mol de aminoacético, apresentou valores de resistência da solução de $R_{\text{solução}}=75\Omega$, resistência de transferência de carga de $R_{\text{transf.carga}}=19\Omega$, resistência de difusão de íons de $R_{\text{difusão}}=82\Omega$ e resistência interna de $R_{\text{interna}}=176\Omega$. O eletrólito apresentou pequena deterioração quando houve elevação da temperatura.

Figura 69 – Curvas de espectrometria de impedância de eletrodos de carbono com uso de eletrólito eutético composto por 7 mol de ácido láctico e 1 mol de aminoacético.

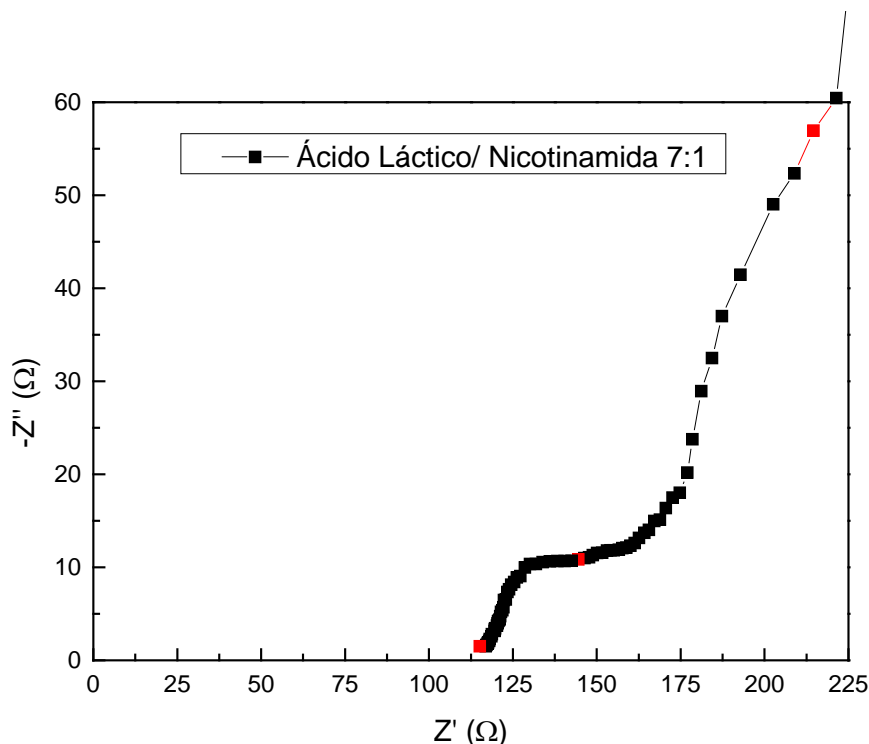


Fonte: Autor da tese.

O ensaio eletroquímico apresentado na Figura 70, para o eletrólito com composição de 7 mol de ácido láctico com 1 mol de nicotinamida, apresentou valores de resistência da solução de $R_{\text{solução}}=115\Omega$, resistência de transferência de carga de $R_{\text{transf.carga}}=29\Omega$, resistência de difusão de íons de $R_{\text{difusão}}=71\Omega$ e

resistência interna de $R_{\text{interna}}=215\Omega$. O eletrólito apresentou resultados elétricos na voltametria, para baixas velocidades de ensaio.

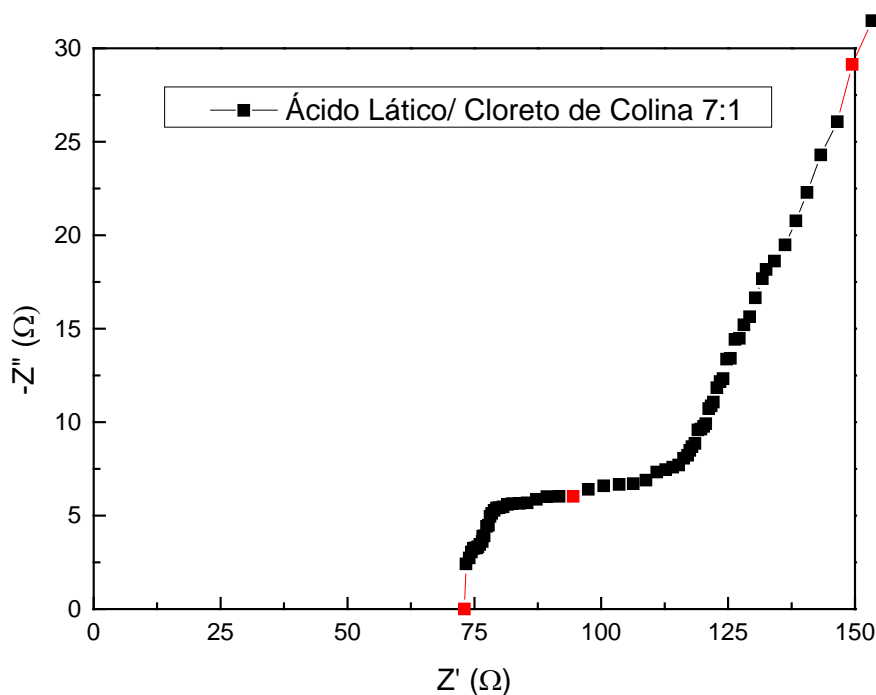
Figura 70 – Curvas de espectrometria de impedância de eletrodos de carbono com uso de eletrólito eutético composto por 7 mol de ácido láctico e 1 mol de nicotinamida.



Fonte: Autor da tese.

O ensaio eletroquímico apresentado na Figura 71, para o eletrólito com composição de 7 mol de ácido láctico com 1 mol de cloreto de colina, apresentou valores de resistência da solução de $R_{\text{solução}}=73\Omega$, resistência de transferência de carga de $R_{\text{transf.carga}}=21\Omega$, resistência de difusão de íons de $R_{\text{difusão}}=55\Omega$ e resistência interna de $R_{\text{interna}}=149\Omega$. O cloreto de colina apresentou os melhores resultados nos eletrólitos de relação 7:1 molar, sendo o melhor sólido aceitador de hidrogênio entre a seleção deste trabalho.

Figura 71 – Curvas de espectrometria de impedância de eletrodos de carbono com uso de eletrólito eutético composto por 7 mol de ácido láctico e 1 mol de cloreto de colina.

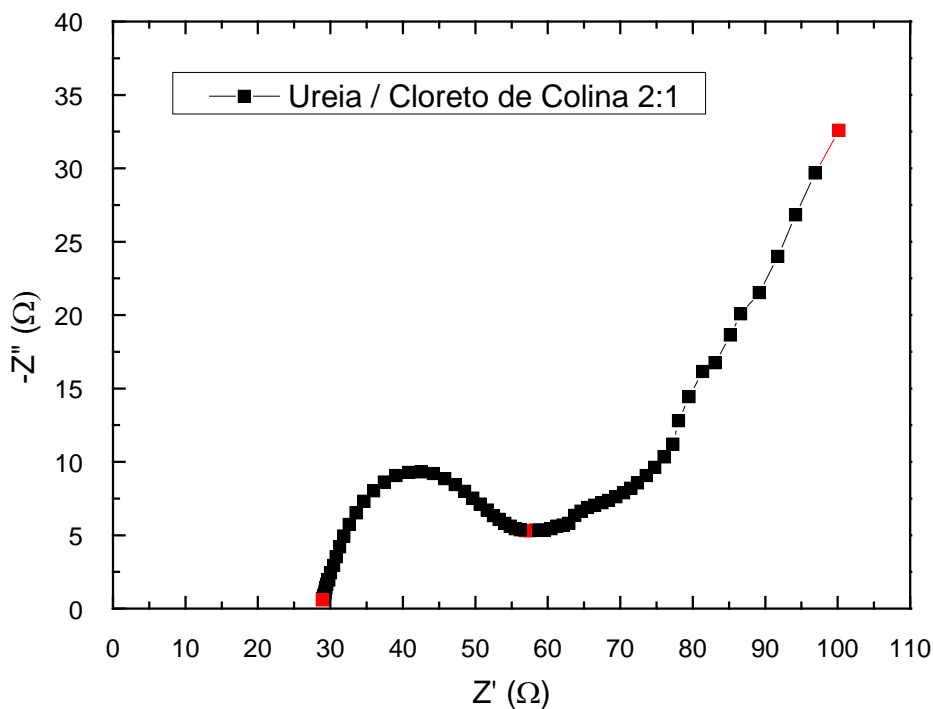


Fonte: Autor da tese.

Dos resultados apresentados nas Figuras 69, 70 e 71 verifica-se que existem oscilações na leitura devido a solidificação dos eletrólitos. Em ensaios com temperatura de 50°C foi verificado que as amostras não estavam correspondendo a curva característica do diagrama de Nyquist.

O ensaio apresentado na Figura 72, para o eletrólito com composição de 2 mol de ureia com 1 mol de cloreto de colina, apresentou valores de resistência da solução de $R_{\text{solução}}=29\Omega$, resistência de transferência de carga de $R_{\text{transf.carga}}=20\Omega$, resistência de difusão de íons de $R_{\text{difusão}}=37\Omega$ e resistência interna de $R_{\text{interna}}=96\Omega$. A composição 2 mol de ureia e 1 mol de cloreto de colina apresentou a melhor relação eutética entre os resultados em eletrodos comerciais de carbono ativado.

Figura 72 – Curvas de espectrometria de impedância de eletrodos de carbono com uso de eletrólito eutético composto por 2 mol de ureia e 1 mol de cloreto de colina.



Fonte: Autor da tese.

5.7.5 Eletrólito eutético aplicado em óxido de grafeno reduzido via processo HDDR

Na etapa final deste trabalho foram efetuados ensaios com eletrodo de óxido de grafeno reduzido via processo HDDR modificado.

O ensaio do eletrodo seguiu a exposição de 5 min em patamares, com pressão de gás hidrogênio de 250 mbar, rota definida na seção 5.2.

Para escolha do eletrólito foi utilizado o eletrólito eutético com proporção molar e composição de 2 mol de ureia e 1 mol de cloreto de colina.

A proporção indicada foi a que apresentou maior estabilidade e melhor resultado em relação a capacitância elétrica, entre os eletrólitos avaliados, além de apresentar o menor valor de ESR (resistência equivalente em série), e melhor avaliação em termos de impedância via análise pela técnica EIS.

Na Tabela 32 apresenta-se os resultados do ensaio de voltametria utilizando o eletrólito eutético 2 mol de ureia e 1 mol de cloreto de colina.

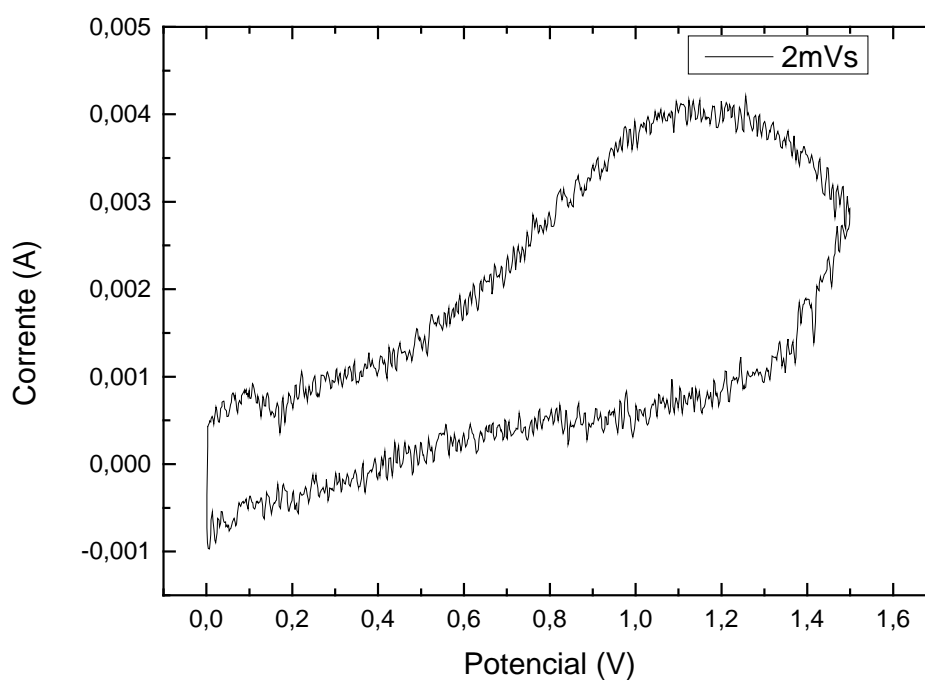
Tabela 32 – Capacitância específica de eletrodos de óxido de grafeno reduzido termicamente, eletrólito 2 mol ureia 1 mol cloreto de colina.

Temperatura	Velocidade (mVs)	Capacitância específica (F/g)
ambiente	2mVs	25±2
ambiente	5mVs	3±1
ambiente	8mVs	2±1
ambiente	10mVs	2±1
ambiente	15mVs	1±1
ambiente	20mVs	1±1

Fonte: Autor da tese.

Na Figura 73 apresenta-se os resultados de voltametria com baixa velocidade de varredura, 2mVs, com eletrodo de óxido de grafeno reduzido termicamente via processo HDDR e eletrólito eutético com potencial de 1,5V.

Figura 73 – Curvas de voltametria com velocidade 2mVs, eletrodos de óxido de grafeno reduzido, com uso de eletrólito eutético composição 2 mol ureia 1mol cloreto de colina e potencial de 1,5V.

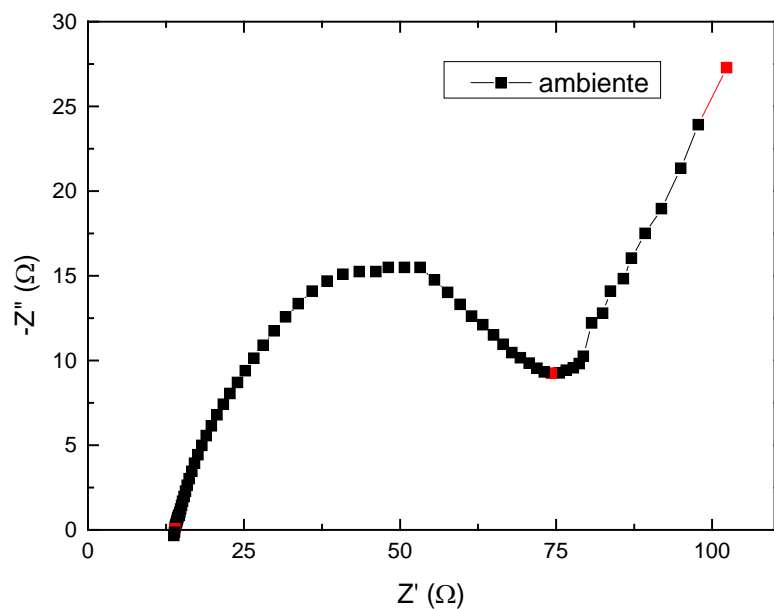


Fonte: Autor da tese.

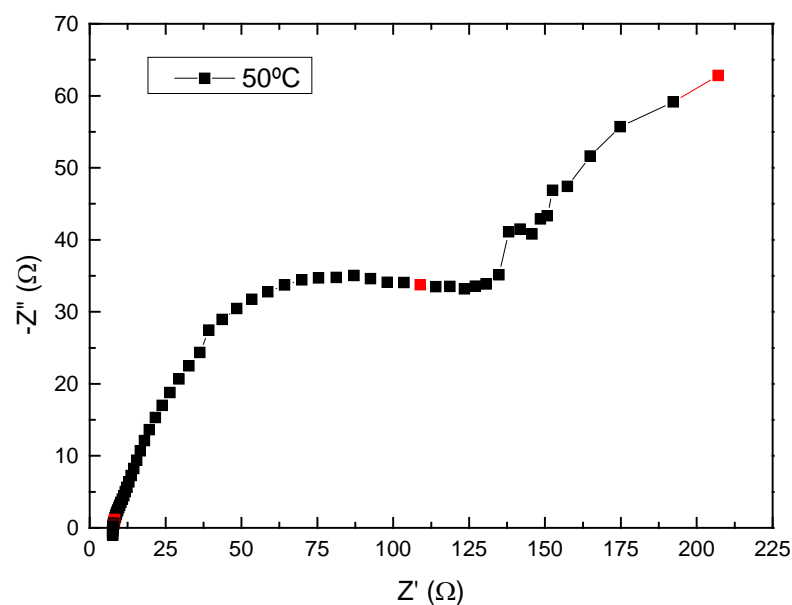
Para simulações em ciclo galvanostático o eletrodo não atingiu o potencial de simulação.

Na Figura 74 apresenta-se o ensaio eletroquímico de espectroscopia de impedância para o eletrodo de óxido de grafeno reduzido. Com o uso do eletrólito de composição de 2 mol de ureia com 1 mol de cloreto de colina.

Figura 74 – Curvas de espectroscopia eletroquímica do óxido de grafeno reduzido com eletrólito eutético. (a) em temperatura ambiente e (b) 50°C



(a)



(b)

Fonte: Autor da tese.

Na Figura 74 são apresentados valores de resistência da solução de $R_{\text{solução}}=14\Omega$, resistência de transferência de carga de $R_{\text{transf.carga}}=60\Omega$, resistência

de difusão de íons de $R_{\text{difusão}}=28\Omega$ e resistência interna de $R_{\text{interna}}=102\Omega$. Para temperatura de 50°C apresentou a resistência da solução de $R_{\text{solução}}=8\Omega$, resistência de transferência de carga de $R_{\text{transf.carga}}=100\Omega$, resistência de difusão de íons de $R_{\text{difusão}}=99\Omega$ e resistência interna de $R_{\text{interna}}=207\Omega$.

Com os resultados observa-se que com o aumento da temperatura a resistência da solução diminui, aumentando a condutividade do soluto. No entanto, verifica-se que as resistências de transferência de carga, de difusão e interna aumentaram com a temperatura.

Uma comparação dos resultados obtidos e apresentados nas Figuras 72 e 74, verifica-se que ocorre um aumento a resistência de transferência de carga e de difusão devido o processo de absorção do eletrólito no eletrodo do supercapacitor.

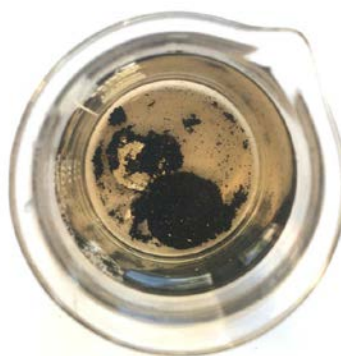
Ocorre que na execução dos ensaios eletroquímicos, definiu-se como padrão o período de 48h do eletrodo imerso em eletrólito eutético. Em ensaios realizados com eletrodos de carbono comercial, a prática apresentou melhorias no resultado elétrico, com as capacitâncias verificadas na seção 5.7.2 deste trabalho.

Para eletrodos de óxido de grafeno reduzido foi possível observar a deterioração do material, devido a exposição ao eletrólito, ou ainda, quando foi elevada a temperatura de ensaio eletroquímico.

A composição de ureia e cloreto de colina, conforme relatado por (LI, QIAN, *et al.*, 2020), forma uma pequena quantidade de água. Isso deve-se a redução química e a formação de íons de hidrogênio que podem ser prejudiciais, aumentando a resistência de transferência de carga e difusão.

A Figura 75 mostra eletrodo exposto ao eletrólito de eutético e deterioração ocorrida.

Figura 75 – Eletrodo de Óxido de Grafeno imerso em eletrólito eutético.



Fonte: Autor da tese.

6 CONCLUSÃO

Com os resultados apresentados na redução do óxido de grafeno pelo processo HDDR modificado, verificou-se que o controle das variáveis temperatura, massa, e tempo de aquecimento demonstram-se de importância significativa dentro do processo. No desenvolvimento do trabalho, várias amostras apresentaram uma expansão volumétrica resultando em perdas na transferência do vaso de pressão. Houve amostras que foram inutilizadas em vista da contaminação com o sistema e problemas para a conformação do eletrodo.

A diminuição dos grupos funcionais de oxigênio fez com que houvesse um aumento da capacitância. Identificou-se por análise qualitativa dos difratogramas de raios X a diminuição do tamanho do cristalito em dimensões próximas do material comercial e a redução de camadas pela equação Scherrer. Para análise dos espectros Raman observa-se um aumento gradativo da relação ID/IG. Entende-se que a capacitância elétrica apresentada está relacionada a um aumento da quantidade de defeitos visualizadas na avaliação microestrutural, além da oxidação do material neste processo de redução.

A redução pico de carbono alifático e grafite C=C/C-C resultou em melhoria nos resultados elétricos. A proporção de redução de oxigênio em percentual atômica de 34,46% para 23,96% demonstrou a melhor condição de redução. A redução realizada sem oxigênio não apresentou resultados elétricos por não haver redução do pico de carbono alifático e grafite. O valor de redução de oxigênio foi próximo ao estabelecido pelo óxido de grafeno comercial da Sigma Aldrich que possui seu percentual atômico $\leq 22\%$ (valor informado pelo fabricante) e a proporção de carbono com diferença menor que 2%, com a melhor condição de redução proposta neste trabalho.

O resultado elétrico do eletrodo oriundo do processo de redução via processo HDDR demonstrou uma aproximação de caracterização elétrica com

capacitância de $128 \pm 6 \text{ Fg}^{-1}$, em relação ao material reduzido comercial via processo químico comercial com capacitância elétrica de $124 \pm 6 \text{ Fg}^{-1}$, definindo uma nova rota de processamento para redução.

A deposição de paládio no óxido de grafeno reduzido não demonstrou haver uma melhora no desempenho em função da capacitância elétrica, nos estudos realizados neste trabalho, deverá haver uma maior investigação sobre o processo de deposição via feixe de elétrons e efeitos relacionados ao eletrólito de meio aquoso.

O uso dos eletrólitos solventes eutéticos demonstraram ser promissores nos ensaios elétricos devido ao aumento da temperatura de aplicação, aumento de potencial elétrico, além de ser uma solução ambiental para aplicações futuras pensando no processo de descarte deste material. Houve aumento da capacitância elétrica obtendo o valor de $150 \pm 8 \text{ Fg}^{-1}$ aplicando os eletrólitos em eletrodos de carbono.

Na aplicação de eletrólitos eutéticos em eletrodos de óxido de grafeno reduzido, os resultados apresentados na curva de Nyquist resultaram em similaridade em relação aos eletrodos de carbono ativado comercial. O aumento da resistência deve-se ao tempo de imersão no eletrólito eutético. A substituição do eletrólito aquoso pelo eletrólito eutético pode ocorrer com maior controle nas variáveis de fabricação dos eletrodos de óxido de grafeno reduzido.

Referências

ABBOTT, A. et al. Glycerol eutectics as sustainable solvent systems. **Green Chemical**, p. 82-90, 2011.

ABBOTT, A. P. et al. Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride. **American Chemical Society**, v. 51, n. 4, p. 1280-1282, 2006.

ABO-HAMAD, A. A. et al. Review Potential applications of deep eutectic solvents in nanotechnology. **Chemical Engineering Journal**, p. 551-567, 2015.

BECERRIL, H. A. et al. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. **ACS Nano**, v. 2, p. 463-470, 2008.

BEGUIN, F.; FRACKIWIAK, E. **Supercapacitors: Materials, Systems and Applications.**, 2013.

BOTAS, C. et al. Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide. **Carbon**, v. 52, p. 476-485, 2013.

BRUNETTI, F. Mecânica dos Fluidos. **Pearson**, 2008.

CASINI, J. C. S.; FERNANDEZ, A. P. R.; OLIVEIRA, R. R. Supercapacitor application of powder prepared using the hydrogenation disproportionation desorption and recombination (HDDR) process in graphene oxide. **Tenth International Latin American Conference on Powder Technology. Mangaratiba, RJ. Brazil.**: . 2015.

CHEE, et al. Flexible Graphene-Based Supercapacitors: A Review. **The Journal of physical chemistry**, v. 120, p. 4153–4172, 2016.

CHEN, L. et al. Modifying graphite oxide nanostructures in various media by high-energy irradiation. **Royal Society of Chemistry**, v. 4, p. 1025-1031, 2014.

CHEN, M. C. (Ed.). **Surface chemistry and macroscopic assembly of graphene for application in energy storage**. 1. ed. Springer Theses, v. 1, 2016.

CHRISTEN, ; CARLEN,. Theory of Ragone plots. **Journal of Power Sources**, v. 91, p. 210-216, 2000.

CISZEWSKI, et al. Reduced graphene oxide supported antimony species for high-performance supercapacitor electrodes. **ISRN Electrochemistry**, p. 1-7., 2014.

COMPTON, O. C.; NGUYEN, S. T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. **Nano Micro Small**, v. 6, p. 711-723, 2010.

CONG, R. et al. Characteristics and electrochemical performances of silicon/carbon nanofiber/graphene composite films as anode materials for binder-free lithium-ion batteries. **Nature**, v. 11, n. 1283, 2020.

DAR, A. et al. Enhancement of the energy storage properties of supercapacitors using graphene nanosheets dispersed with macro-structured porous copper. **Electrochimica Acta**, v. 163, p. 196-203., 2015.

DAR, R. A. et al. Performance of palladium nanoparticle–graphene composite as an efficient electrode material for electrochemical double layer capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 196, p. 547-557, 2016.

DIAS, M. C. G. C. Caracterização do solvente eutético profundo aplicado. **Universidade Federal do Paraná - Dissertação de Mestrado**. Curitiba, p. 135. 2016.

DIAZ, D. L. et al. Evolution of the raman spectrum with the chemical composition of graphene oxide. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 121, p. 20489-20497, 2017.

DIÉZ, et al. Enhanced reduction of graphene oxide by highpressure hydrothermal treatment. **Royal Society of Chemistry**, v. 5, n. 81831, p. 81831-81837, 2015.

DOWNS, J. W. **Novel synthesis of 3D Graphene-CNF electrode architectures for supercapacitor applications**. , 2013.

DYWILI, N. Polyanilino-graphene oxide intercalated with platinum group metal nanocomposites, for application as novel supercapacitor materials. **University of the Western Cape**. p. 72. 2014.

ENDO, M. et al. High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced activated carbons. **Carbon Sci**, p. 117-128, 2001.

- ERDOGAN, P. Y.; ZENGIN, ; YAVUZ, A. Growth and cycling of polyaniline electrode in a deep eutectic solvent: A new electrolyte for supercapacitor applications. **Solid State Ionics**, v. 352, n. 115362, p. 1-10, 2020.
- FARIVAR, F. et al. Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight against “Fake graphene” materials. **Carbon**, v. 179, p. 505-513, 2021.
- FERNANDEZ, A. P. R. Estudo das características elétricas e microestruturais de supercapacitores para armazenamento de energia. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Dissertação de Mestrado.** , p. 123. 2016.
- GALEGO , E.; SERNA, M.; FARIA , R. Evaluation of mean crystallite size on magnetic powder by scanning electron microscopy and synchrotron diffractometry. **Materials Science and Applications.**, v. 5, p. 504-511, 2014.
- GAO , W. et al. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. **Nature Chemistry**, v. 1, p. 403-408, 2009.
- GAO, ; JANG, J.; NAGASE, S. Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 114, p. 832–842, 2010.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183-191, 2007.
- GENGLER, R. Y. N.; SPYROU, K.; RUDOLF, . A roadmap to high quality chemically prepared graphene. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, p. 374015, 2010.
- GEORGANTZI, C. et al. Combination of lactic acid-based deep eutectic solvents (DES) with β -cyclodextrin: performance screening using ultrasound-assisted extraction of polyphenols from selected native greek medicinal plants. **Agronomy**, p. 1-12, 2017.
- GONZÁLEZ, et al. Review on supercapacitors: Technologies and materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1189–1206, 2016.
- GUPTA, et al. Role of oxygen functional groups in reduced graphene oxide for lubrication. **Nature**, v. 7, n. 45030, p. 1-14, 2017.

- GUPTA, V. K. et al. Palladium oxide nanoparticles supported on reduced graphene oxide and gold doped: preparation, characterization and electrochemical study of supercapacitor electrode. **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, p. 61-65, 2018.
- HARRIS, R.; EVANS, J.; NYHOLM,. **Permanent magnets and its production by powder metallurgy**, 1979.
- HENSTRIDGE, C.; DICKINSON, ; COMPTON, R. G. On the estimation of the diffuse double layer of carbon nanotubes using classical theory: Curvature effects on the Gouy–Chapman limit. **Chemical Physics Letters**, v. 485, p. 167-170, 2010.
- HONGKUN, ; CHAO,. Graphene nanosheets decorated with Pd, Pt, Au, and Ag nanoparticles: Synthesis, characterization, and catalysis applications. **Sci. China Chemical**, v. 54 (2), p. 397, 2011.
- HUANG, X. et al. Graphene-based composites. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 666-682, 2012.
- HUH, S. Thermal reduction of graphene oxide, physics and applications of graphene – experiments. **Physics and Applications of Graphene: Experiments**, 2011.
- JCPDS card 05-0681.
- KIM, H. et al. Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries. **Chemical Reviews**, p. 11788-11827, 2014.
- KIM, K. S. et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. **Nature**, v. 457, p. 706-710, 2009.
- KRISHNAMOORTHY, K. et al. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, v. 53, p. 38–49, 2013.
- KU, et al. Characterization of graphene-based supercapacitors fabricated on Al foils using Au or Pd thin films as interlayers. **Synthetic Metals**, v. 160, p. 2613–2617, 2010.
- LASIA, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications. **Modern Aspects of Electrochemistry**, v. 32, p. 248, 1999.

LERF, et al. Structure of graphite oxide revisited. **Journal Physical Chemistry**, v. 102, n. 23, p. 4477-4482, 1998.

LEWANDOWSKI, ; GALINSKI, M. Practical and theoretical limits for electrochemical double-layer capacitors. **Journal of Power Sources**, p. 822–828, 2007.

LI, Q. et al. Characterization and electrochemical analysis of silver electrodeposition in ChCl–urea deep eutectic solvents. **Bulletin of Materials Science**, v. 44, n. 14, p. 1-11, 2020.

LIU, ; PENG,. Recent advances of supercapacitors based on two-dimensional materials. **Applied Materials Today**, n. 8, p. 104–115, 2017.

M. SLOBODIAN, et al. Low-Temperature Reduction of Graphene Oxide: Electrical Conductance and Scanning Kelvin Probe Force Microscopy. **Nanoscale Research Letters** , v. 13, n. 139, p. 1-11, 2018.

MEI, B.-A. et al. Physical interpretations of nyquist plots for EDLC electrodes and devices. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 122, p. 194-206, 2018.

MESBAHI, T. et al. Advanced model of hybrid energy storage system integrating lithium-ion battery and supercapacitor for electric vehicle applications. **IEEE Transactions on Industrial Electronics**, v. 68, n. 5, p. 3962-3972, 2021.

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

NAKAYAMA, R. et al. Microstructures and crystallographic orientation of crystalline grains in anisotropic Nd-Fe-Co-B-(Ga or Zr) magnet powders produced by the hydrogenation-decomposition-desorption-recombination process. **Journal of Applied Physics**, v. 76, p. 412-417, 1994.

NGQALAKWEZI, A. et al. Effects of reduction of graphene oxide on the hydrogen storage capacities of. **Catalysis Today**, 2019.

NOVOSELOV, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science Mag**, v. 306, n. 5696, p. 666-670, 2004.

OLIVEIRA, E. F. et al. Thermally reduced graphene oxide: synthesis, studies and characterization. **Journal of Materials Science**, v. 53, p. 12005-12015, 2018.

- PANDOLFO, A.; HOLLENKAMP, A. Carbon properties and their role in supercapacitors. **Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 11–27, 2006.
- PAREDES, J. I. et al. Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide. **Langmuir Article**, v. 25, n. 10, p. 5957-5968, 2009.
- PEI, ; CHENG,. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, p. 3210-3228, 2012.
- PINER, R. et al. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and micro-Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 47, p. 145-152., 2009.
- RAI, S. et al. Biocompatible synthesis of rGO from ginger extract as a green reducing agent and its supercapacitor application. **Bulletin of Materials Science**, v. 40, n. 44, 2020.
- RIBEIRO, Q. D. A. C. **Estudo do processo de redução térmica em vácuo do óxido de grafeno visando à obtenção de matéria-prima para supercapacitor**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo. 2017.
- SAKAMOTO, J. et al. Two-Dimensional Polymers: Just a Dream of Synthetic Chemists? **Angewandte Chemie**, v. 48, n. 6, p. 1030-1069, 2009.
- SHARMA, R.; CHADHA, ; SAIN, 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 & Applied Physics**, v. 55, p. 625-629, 2017.
- SMITH, L.; ABBOTT, P.; RYDER, S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. **Chemical Reviews**, p. 11060-11082, 2014.
- SOKOLOV, D. et al. Direct observation of single layer graphene oxide reduction through spatially resolved, single sheet absorption/emission microscopy. **Nano letters**, v. 14, p. 3172-3179, 2014.
- SONG, et al. Synthesis of CoS@rGO composites with excellent electrochemical. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 794, p. 132–138, 2017.

STOLLER, M. D.; RUOFF, R. S. Review of the best practice methods for determining an electrode materials performance for ultracapacitors. **Energy & Environmental Science**, v. 1, p. 1-14, 2010.

VIDHYADHARAN, et al. High performance supercapacitor electrodes. **Journal Alloy Compounds**, v. 610, p. 143-150, 2014.

WANG, ; ZHI, L.; MÜLLEN,. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. **American Chemical Society**, v. 8, n. 1, p. 323-327, 2008.

WANG, ; ZHOU, ; DU,. Synthesis of Highly Reduced Graphene Oxide for Supercapacitor. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, p. 7, 2016.

YANG, D. et al. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and micro-Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 47, p. 145-152, 2009.

ZHANG, et al. A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1868-1878, 2018.

ZHAO , J.; BURKE, A.. Review on supercapacitors: Technologies and performance evaluation. **Journal of Energy Chemistry**, v. 59, p. 276-291, 2020.

ZHONG, M. et al. A novel electrolyte of ternary deep eutectic solvent for wide temperature region supercapacitor with superior performance. **Journal of Energy Storage**, v. 32, n. 101904, p. 1-11, 2020.

Lista de Publicações e Eventos Científicos

Artigo Aceito em Congresso

Characteristics of Electric Double Layer Capacitors Prepared with Electrolytes Based on Deep Eutectic Solvents

G. S. Galdino, W.C. Rodrigues, P. V. D. Cruz, J. C. S. Casini, S. K. Sakata, R.N. Faria

24° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2020 (adiado em razão da pandemia de Covid 19)

Artigo em periódico

Influence of Separator Thickness on the Performance of Electric Double Layer Supercapacitors in Aqueous Electrolyte

D.V. Silva, G.S. Galdino, L.P.Barbosa , J.C.S. Casini, R.N. Faria

Materials Science Forum, Vol.1012 pp. 109-113, 2020.

Resumo de eventos científicos

Microstructural and electrochemical studies of HDDR-graphene supercapacitors electrodes in KOH electrolyte.

G. S. Galdino, D. V. Silva, P. V. D. Cruz, J. C. S. Casini, S. K. Sakata, R.N. Faria

23° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, p. 2923-2923, 2018.

Influence o separator thickness on the performance of electric double layer supercapacitors in aqueous electrolyte.

D.V. Silva, G.S. Galdino, L.P.Barbosa , J.C.S. Casini, R.N. Faria

23° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais p. 664-664, 2018.

Electron beam irradiation of reduced graphene oxide-palladium nanocomposite for electrochemical supercapacitor.

Gabriel S. Galdino, Luiza Ferreira Sobrinho, Pedro Vitor Cruz, Julio C. S. Casini, Solange Kazumi Sakata e Rubens Nunes Faria Jr.

1st Pan American Congress of Nanotechnology, 27-30 de novembro de 2017, Guarujá.

Sugestões para trabalhos futuros

Estudo dos eletrólitos solventes eutéticos com janela de potencial mais elevada, soluções aplicadas a veículos elétricos.

Estudo da difusão do eletrólito em eletrodos à base de grafeno reduzidos termicamente.

Aprofundamento de estudos referente a aplicação de eletrodos de óxido de grafeno em eletrólitos solventes eutéticos.

Estudo de deposição de metais aplicados com eletrólitos eutéticos em óxido de grafeno reduzido.

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.
