

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO - CDTEC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E
ENGENHARIA DE MATERIAIS



Tese de Doutorado

**Capacitores Simétricos a Base de estrutura 3 D de Grafeno
funcionalizado com metais de transição**

Marcelo Dourado Moncks

Pelotas, 2018

Marcelo Dourado Moncks



**Capacitores Simétricos a Base de estrutura 3 D de
Grafeno funcionalizado com metais de transição**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais do Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas, como requisito a obtenção do título de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreño

Pelotas, 2018

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

M737c Moncks, Marcelo Dourado

Capacitores simétricos a base de estrutura 3 D de grafeno funcionalizado com metais de transição / Marcelo Dourado Moncks ; Neftali Lenin Villarreal Carreño, orientador. — Pelotas, 2018.

115 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2018.

1. Óxido de grafeno. 2. Condutividade. 3. Capacitores. 4. Eletrólitos. 5. Simétrico. I. Carreño, Neftali Lenin Villarreal, orient. II. Título.

CDD : 620.11063

Marcelo Dourado Moncks

**Capacitores Simétricos a Base de estrutura 3 D de Grafeno
funcionalizado com metais de transição**

Tese aprovada, como requisito parcial, para obtenção de grau de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 04 de setembro de 2018.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreño (orientador) – Ufpel – Eng. de Materiais

Prof. Dra Carla de Andrade Hartwig – Ufpel – Programa de Pós-graduação em Química

Prof. Dr. Marcos Alexandre Gelesky – Furg – Programa de Pós-graduação em Química Tecnológica e Ambiental

Dr. José Henrique Alano – Ufpel – Pós-Doutor do Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais

Prof. Dra Cristiane Wienke Raubach Ratman – Ufpel – Programa de Pós-graduação em ciências em engenharia de materiais

**Dedico este trabalho a minha esposa
e a minha filha.**

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me dado a oportunidade de estar no mundo.

À minha esposa Viviane, companheira, amiga, uma mulher incansável, a maior incentivadora para que eu nunca desistisse dos meus sonhos.

Aos meus queridos filhos, Kiany, Vitor e enteados Andrei e Lucas, pelo carinho e incentivo que me fazem continuar sempre.

Aos meus pais, Claudio (in memoriam) e Carmen, pela sólida formação dada até minha juventude, que me proporcionou a continuidade nos estudos.

À Universidade Federal de Pelotas, ao Programa de Pós-graduação e aos Laboratórios desse programa, por oferecerem a estrutura e a oportunidade da realização de síntese e caracterização da minha pesquisa.

Aos órgãos de fomento (CAPES, CNPQ e FAPERGS), por financiarem a pesquisa.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreño que, em 2014, abriu as portas de seu grupo de pesquisa e pelo constante incentivo, sempre indicando a direção a ser tomada nos momentos de maior dificuldade, interlocutor interessado em participar de minhas inquietações.

Aos meus colegas do laboratório, Bruno, Lucas e Marcelo pelas discussões de trabalho e auxílio em algumas caracterizações de amostra. Em especial ao Guilherme Maron e José Henrique Alano, pelo apoio dado em todo o momento de minha tese, me ajudando muito no trabalho.

Gostaria de deixar também meus agradecimentos aos membros da banca examinadora, pelos comentários e sugestões apresentadas com o objetivo de valorizar o trabalho.

Agradeço a todos aqueles que até o momento contribuíram de alguma maneira para a execução desse trabalho, pois sem colaboração de tais pessoas não seria possível o andamento e conclusão dessa atividade tão importante.

“O homem erudito é um descobridor de fatos que já existem – mas o homem sábio é um criador de valores que não existem e que ele faz existir.”

Albert Einstein

Resumo

Moncks, Marcelo Dourado. 2018. **Capacitores Simétricos a Base de estrutura 3 D de Grafeno funcionalizado com metais de transição**. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas.

Os Sistemas de armazenamento de energia eletroquímica, como capacitores eletroquímicos são ideais para atender às necessidades de armazenamento de energia, no qual as cargas são separadas por meio de um eletrólito comum aos dois eletrólitos que estão isolados por uma barreira denominada separador, permitindo a passagem de íons. De acordo com a configuração do dispositivo em relação aos materiais utilizados como eletrodos. Os capacitores eletroquímicos podem ser classificados em simétricos e assimétricos. O simétrico é quando apresentar os mesmos materiais nos dois eletrodos e o assimétrico, quando os materiais forem diferentes nos eletrodos. Nos dois casos, simétricos e assimétricos, são necessários que os dois eletrodos tenham o mesmo mecanismo de armazenamento de energia. Um material que tem atraído grande interesse na obtenção de dispositivos de armazenamento de energia, principalmente por sua elevada área superficial e ótima condutividade eletrônica, é o óxido de grafeno reduzido (OGR). Nesse trabalho, foram investigadas a estrutura e as propriedades eletroquímica do óxido de grafeno reduzido (OGR), funcionalizados com Ag, Fe e Ni, para que possa haver um aumento na capacitância do OGR. Para tanto, o óxido de grafeno (OG) foi preparado pela esfoliação oxidativa do grafite segundo o método de Hummers e Offeman. O OGR foi obtido por redução química do OG com solução aquosa de ácido ascórbico, que é um ótimo agente redutor. As imagens do OGR funcionalizados com Ag, Fe e Ni foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), visualizando a formação de folhas dobradas e enrugadas, características do OG, por difratometria de Raio X, identificando os picos característicos de OGR e pela análise espectroscópica de fluorescência de raio X, percebendo-se a funcionalização do OGR com Ag, Fe e Ni. O comportamento eletroquímico foi estudado por voltametria cíclica (VC), carga/descarga Galvanostática (CDG), Espectroscopia de Impedância

Eletroquímica (EIE), Estabilidade e Ragone Plot. Nesses estudos, observa-se o caráter condutivo do OGR-Fe, que exibe uma curva retangular na curva CV, havendo uma menor resistividade. Mostrou curvas de carga e descarga quase simétricas e durante o ciclo de carga/descarga para 500 ciclos para 4 mAcm^{-2} , ocorreu uma retenção de carga de 89,1%, indicando um comportamento capacitivo ideal.

Palavras-chave: Óxido de Grafeno. Condutividade. Capacitores.

Abstract

Moncks, Marcelo Dourado. 2018. **Symmetric Capacitors on the Basis of Structure 3 D Functionalized graphene with transition metals**. Doctoral thesis – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas.

Electrochemical energy storage systems, such as electrochemical capacitors, are ideal to meet the energy storage needs, in which the charges are separated by means of an electrolyte common to the two electrolytes that are isolated by a barrier called a separator, allowing the passage of ions. According to the configuration of the device in relation to materials used as electrodes. The electrochemical capacitors can be classified as symmetrical and asymmetrical. The symmetrical is when to present the same materials in the two electrodes and the asymmetrical one, when the materials are different in the electrodes. In both cases, symmetrical and asymmetrical, it is necessary that the two electrodes have the same mechanism of energy storage. A material that has attracted great interest in obtaining energy storage devices, mainly because of its high surface area and excellent electronic conductivity, is reduced graphene oxide (RGO). In this work, the structure and electrochemical properties of reduced graphene oxide (RGO), functionalized with Ag, Fe and Ni, were investigated so that there may be an increase in the RGO capacitance. For this, the graphene oxide (GO) was prepared by the oxidative exfoliation of the graphite according to the method of Hummers and Offeman. The RGO was obtained by chemical reduction of the OG with aqueous solution of ascorbic acid, which is an excellent reducing agent. The images of the RGO functionalized with Ag, Fe and Ni were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), visualizing the formation of folded and wrinkled leaves, characteristics of the GO, by X-ray diffatometry, identifying the characteristic peaks of RGO and by the analysis spectroscopic X-ray fluorescence, observing the functionalization of OGR with Ag, Fe and Ni. The electrochemical behavior was studied by cyclic voltammetry (CV), Galvanostatic charge / discharge (GCD), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Stability and Ragone Plot. In these studies, we observe the conductive character of OGR-Fe, which shows a rectangular curve in the CV curve, with a lower

resistivity. It showed nearly symmetrical charge and discharge curves and during the 500-cycle charge-discharge cycle for 4 mAcm^{-2} , a load holding of 89.1% occurred, indicating an ideal capacitive behavior.

Keywords: Graphene Oxide. Conductivity. Capacitors.

Sumário

Lista de Figuras.....	xiii
Lista de Tabelas.....	xv
Lista de Abreviaturas.....	xvi
1.Introdução.....	17
2. Objetivos.....	20
2.1. Objetivo Geral.....	20
2.2. Objetivos Específicos.....	20
3. Revisão de Literatura.....	21
3.1. Óxido de Grafeno (GO) e suas propriedades.....	21
3.2. O óxido de Grafeno reduzido (rGO) e suas propriedades.....	25
3.3. Trabalhos Elaborados.....	28
3.4. Esfoliação Mecânica.....	30
3.5. Esfoliação Química.....	31
3.6. Impregnação de nanopartículas de OGR.....	32
3.7. Capacitores Eletroquímicos.....	34
3.8. Determinação da Capacidade Eletroquímica.....	46
4. Materiais e Métodos.....	48
4.1. Materiais e Reagentes.....	48
4.2. Métodos.....	48
4.2.1. Método de obtenção do OG.....	48
4.2.2. Preparo do óxido de grafeno reduzido OGR.....	49
4.2.3. Impregnações do óxido de grafeno reduzido OGR.....	50
4.2.4. Preparo do Porta Amostra.....	50
4.2.5. Preparo da Célula de dois Eletrodo.....	51
4.2.6. Validação do Sistema.....	51

4.2.7. Caracterizações.....	52
4.2.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
4.2.7.2 Difratoograma de Raio X (DRX).....	52
4.2.7.3. Voltametria cíclica (VC).....	54
4.2.7.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	54
4.2.7.5. Carga e Descarga Galvanostática (CDG).....	55
4.2.7.6. Ragone Plot.....	57
5. Resultados e Discussões	59
6. Conclusão	72
Referências.....	73

Lista de Figuras

Figura 1. Representação esquemático de diferentes alótropos de carbono...	22
Figura 2. Estrutura de folha de óxido de grafeno de acordo com o modelo de Lerf-Klinowski.....	24
Figura 3. Processo de obtenção do óxido de grafeno reduzido (OGR) a partir do grafite pelo método da esfoliação química	25
Figura 4. Redução de OG para OGR.....	26
Figura 5. Diversos tamanhos e volumes do óxido de grafeno reduzido em arquitetura 3D.....	27
Figura 6. Estrutura do ácido ascórbico (AA).....	28
Figura 7. Oxidação do ácido ascórbico em desidroascórbico.....	28
Figura 8. Imagens ópticas de Esponjas de OGR cortado com diferentes formas, mostrando sua alta estabilidade estrutural e boa processabilidade e imagens ópticas de um OGR antes do carregamento, carregado e após descarregar um contrapeso, mostrando sua boa propriedade mecânica.....	29
Figura 9. Condutividade da esponja de grafeno ao acender uma lâmpada de LED de 6 V.....	30
Figura 10. Processo de obtenção do óxido de grafeno reduzido (OGR) a partir do grafite pelo método da esfoliação química.....	32
Figura 11. Esquema simplificado de um capacitor eletrostático de placas paralelas.....	35
Figura 12. Esquema simplificado de um capacitor eletroquímico (a) descarregado e (b) carregado.....	35
Figura 13. Esboço do gráfico Ragone Plot para dispositivos de armazenamento de energia.....	39
Figura 14. Ilustração de camada única de célula do potencial na interface eletrodo / eletrólito.....	45
Figura 15. Fluxograma de preparação do OG.....	49
Figura 16. Célula porta-amostra polida.....	50
Figura 17. Ilustração esquemática do processo de preparação do eletrodo de OGR.....	51

Figura 18. (a) Representação esquemática da célula de dois eletrodos usada nas medições de carga e descarga; (b) Célula de media eletroquímica.....	52
Figura 19. Curva de carga-descarga galvanostática de um eletrodo de carvão ativado em eletrólito de KOH 6M mostrando os declives de cada ciclo na região entre 80% e 40% da tensão máxima.....	56
Figura 20. Plano Ragone: energia disponível de um dispositivo de armazenamento de energia para energia fixa. Diferentes tipos de dispositivos de armazenamento de energia estão normalmente localizados em diferentes regiões.....	58
Figura 21. Imagem de Microscopia de Varredura do OGR-Ag (a), OGR-Fe (b) e OGR-Ni (c).....	59
Figura 22. Imagens do MEV do (A) OGR puro e (B) OGR decorado com nanopartículas de Fe Imagens do MEV do (A) OGR puro e (B) OGR decorado com nanopartículas de Fe.....	60
Figura 23. Difractogramas de raios-X das amostras de OGR/metais de transição.....	61
Figura 24. Difração de raio-X do composto de OGR-Ag.....	62
Figura 25. Espectros do DRX de OG (parte superior), OGR-Fe (meio) e OGR (parte inferior).....	63
Figura 26. Espectros de EDS de OGR-Ag (a), OGR-Fe (b) e OGR-Ni (c)....	64
Figura 27. Análise do EDS.....	65
Figura 28. Voltametria Cíclica do OGR-Ag (a), OGR-Fe (b) e OGR-Ni (c).....	66
Figura 29. Voltametria Cíclica do OGRr-Ni,OGR-Ag e OGR-Fe, com as varreduras de 5mVs^{-1} (a), 10mVs^{-1} (b) e 25mVs^{-1} (c).....	67
Figura 30. Curvas de Carga e descarga Gavanostática do OGR-Ag (a), OGR-Fe (b) e OGR-Ni (c).....	69
Figura 31. Estabilidade das amostras OGR-Fe e OGR-Ag.....	70
Figura 32. Ragone Plot das amostras de OGR-Ag, ROG-Fe e ROG-Ag....	70
Figura 33. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica das amostras rGO-Ag e rGO-Fe.....	71

Lista de Tabela

Tabela 1. Comparação típica das propriedades dos eletrólitos.....	36
Tabela 2. Resumo das classes de materiais estudados como materiais eletrodos.....	37
Tabela 3: Comparação entre as propriedades das baterias e os capacitores eletrostático e eletroquímico.....	39
Tabela 4: Comparação entre as quantidades de massa e volume entre os tipos de capacitores para armazenar 1 MJ de energia.....	40
Tabela 5: Capacitância Específica.....	68

Lista de Abreviaturas

AA – Ácido Ascórbico

CEs – Capacitores Eletroquímico

Cs – capacitância específica

DRX- Difração de raio X

ESD – Dispositivo de armazenamento de energia

EIS - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

EDLCS – supercapacitores elétricos de camada dupla

DCAE - dispositivos contemporâneos de armazenamento de energia

OG – Óxido de Grafeno

OGR - Óxido de Grafeno Reduzido

OGR-Fe - Óxido de Grafeno Reduzido decorado com ferro

OGR-Ag - Óxido de Grafeno Reduzido decorado com prata

OGR-Ni - Óxido de Grafeno Reduzido decorado com níquel

PDMS - poli(dimetilsiloxano)

RSE - resistência em série equivalente

NTC - Nanotubos de Carbono

VC – Voltametria Cíclica

CDG– Carga e Descarga Galvonostática

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

1. Introdução

A energia é um recurso indispensável para a vida dos seres humanos e a sustentabilidade na oferta deste recurso é um dos maiores desafios no mundo de hoje. Com o crescente esgotamento dos recursos naturais e a crescente procura de novas fontes de energias renováveis, faz-se necessário desenvolver novos materiais para sistemas de armazenagem de energia mais eficazes do que os disponíveis atualmente (WANG, 2012 e VILLULLAS, 2002).

Os capacitores eletroquímicos (CEs) são dispositivos que armazenam e liberam energia rapidamente. São ideais para equipamentos portáteis, como telefones celulares, câmeras fotográficas e lap tops. Essa tecnologia é indicada para sistemas que exigem um ciclo de carga curto, como os freios de veículos elétricos. Entre outras aplicações, elas podem desempenhar o importante papel de complementar as funções de armazenamento de energia de baterias e células de combustível. Entre suas várias vantagens, destacam-se por apresentar alta capacidade de potência, alta ciclabilidade, estabilidade térmica, alta área superficial e resistência à corrosão (Li et al., 2014 e POCRIFKA, 2009). Podem ser classificados em simétricos e assimétricos. O capacitor eletroquímico é chamado simétrico quando apresentar os mesmos materiais nos dois eletrodos. É denominado assimétrico, quando apresentam materiais diferentes nos eletrodos (JAGADALE et al., 2013), nos dois casos, são necessários que os dois eletrodos tenham o mesmo mecanismo de armazenamento de energia, ou seja, armazenarem de forma direta ou de forma indireta (SHUKLA et al., 2012).

Os CEs de dupla camada são denominados supercapacitores, dispositivo de armazenamento de energia que possui um elevado valor de capacitância e baixa resistência. É apropriado para suprir rapidamente picos elevados de corrente em situações que requerem média quantidade de energia (ZHANG et al., 2009 e AUGUSTYN et al., 2014).

Nos eletrodos dos CEs são utilizadas três principais classes de materiais, os baseados em carbono, os polímeros condutores e os óxidos de metais de transição (WANG, 2012 e POCRIFKA, 2009).

Os materiais à base de carbono, como os carbonos ativados, os nanotubos de carbono, o grafeno e seus derivados, receberam grande atenção por suas propriedades térmicas e mecânicas superiores adequadas para uma

ampla gama de aplicações. Em particular, novos sistemas de materiais de carbono com arquiteturas únicas foram criados como candidatos atraentes por suas propriedades e aumento do desempenho, principalmente para as aplicações de armazenamento e conversão de energia (NOVOSELOV et al., 2004 e CHE et al., 2013).

O grafeno é o mais novo membro da família dos alótropos do carbono (que conta com o diamante, fulerenos, grafite e nanotubos de carbono, além da grande variedade de materiais conhecidos como carbono amorfo, vítreo, etc.), com aproximadamente 10 anos de existência, e já é considerado um material altamente estratégico, com inúmeras possibilidades reais de aplicações. É um material estrutural bidimensional típico, que foi demonstrado como um suporte ideal para elementos de dopagem ou componentes funcionalizantes (SHARMA et al., 2012 e ZHAO et al., 2014).

A síntese química do óxido de grafeno (OG), a partir da esfoliação oxidativa do grafite, tem sido amplamente utilizada pois o GO contém diversos grupos oxigenados em sua estrutura, tais como epóxi, carbonil, carboxil e hidróxi, que permitem sua dispersão em meio aquoso ou orgânico polar, facilitando seu processamento via solução. Tais grupos podem ainda compatibilizar o GO com diversas matrizes, especialmente poliméricas e, com isso, permitir a fabricação de nanocompósitos (JABER-ANSARI et al. 2012)

Apesar de ser um material isolante elétrico e térmico, o OG pode ser reduzido por tratamentos químico, eletroquímico, fotoquímico ou térmico e com isso ser convertido para o óxido de grafeno reduzido (OGR), cujas propriedades térmicas, mecânicas e optoeletrônicas se assemelham bastante às do grafeno obtido por métodos físicos. Em geral, o mecanismo de redução do OG ocorre preferencialmente pela retirada dos grupos epóxi. (SINGH et al., 2011)

Devido à sua composição estrutural, nanocarbonos como OG e OGR apresentam baixa densidade de estados menor que $0,005 \text{ atm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$, espaçados por inúmeros band gaps, e baixa condutividade eletrônica, o que favorece uma maior capacitância (AMBROSI, 2011). Isso pode ser avaliado pelo estudo da atividade redox na interação entre o eletrodo e o analito, o que pode ser feito

testando-se pares redox comuns. Esse é um aspecto essencial para avaliação da potencialidade de novos eletrodos (SANTOS et al., 2017).

Baseado nisso, este trabalho visa investigar as propriedades eletroquímicas de um eletrodo a base do óxido de grafeno reduzido (OGR), funcionalizado com Fe, Ag e Ni, que possa ser aplicado a um dispositivo eletroquímico, como um capacitor.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades eletroquímicas de um eletrodo produzido a partir de óxido de grafeno reduzido, funcionalizado com Fe, Ag e Ni, numa estrutura com matriz 3D, visando a obtenção de um material que tenha uma boa estabilidade e que possa ser aplicado a um dispositivo eletroquímico.

2.2. Objetivos Específicos

- a) Sintetizar o óxido de Grafeno (OG) e o óxido de grafeno reduzido (OGR);
- b) Funcionalizar o rGO com Fe, Ag e Ni;
- c) Montar os eletrodos e confeccionar a célula para medidas eletroquímicas;
- d) Caracterizar estruturalmente e morfologicamente: Difração de raio X e Microscopia Eletrônica de Varredura;
- e) Caracterizar eletroquimicamente: Voltametria Cíclica, Carga e Descarga Galvanostática, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Estabilidade em função de ciclos e Ragone Plot;
- f) Avaliar as propriedades eletroquímicas do dispositivo a base de óxido de grafeno reduzido/metais de transição;
- g) Projetar um dispositivo eletroquímico baseado em um eletrodo comercial.

3. Revisão da Literatura

3.1. Óxido de Grafeno (GO) e suas propriedades

Os nanomateriais constituem um emergente e interdisciplinar campo científico que lida com o desenvolvimento de métodos para preparação de partículas nanométricas, como por exemplo, nanomateriais poliméricos, metálicos ou cerâmicos e entre diversos nanomateriais conhecidos, destaca-se o grafeno (CALLISTER et al., 2008).

Os primeiros indícios de estudo do grafeno começaram em meados da década de 30, porém grandes descobertas foram feitas no ano de 2004, levando dois cientistas, André Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester a ganharem o prêmio Nobel de física no ano de 2010 (NOVOSELOV et al., 2004). No que diz respeito ao grafeno, o principal desafio ainda está no desenvolvimento de métodos em massa de produção de amostras com qualidade estrutural, e com controle do número de camadas. Dentre os métodos de produção atuais, a esfoliação do grafite com fita adesiva proporciona amostras com qualidade estrutural, de forma simples, mas com baixíssimo rendimento, o que o inviabiliza para quaisquer possibilidades de aplicação. O método de deposição química de vapor, sob condições parecidas às utilizadas para o crescimento de nanotubos, mas utilizando-se substratos metálicos, possibilita o crescimento de monocamadas com baixo número de defeitos, mas também não corresponde, neste caso, a uma técnica de produção massiva (embora adequada para aplicações em microeletrônica, por exemplo). Dentre as alternativas apresentadas até o momento, grandes quantidades de amostra podem ser preparadas pela esfoliação do grafite (ZARBIN e OLIVEIRA, 2013).

O grafeno é um alótropo do carbono em duas dimensões e com propriedades que se destacam. Por possuir uma área superficial específica elevada e uma boa estabilidade química, faz do grafeno um material potencial para adsorção de contaminantes na água. No entanto, uma modificação química adequada é necessária para tornar o grafeno solúvel em água e propriedades para melhorar a sua capacidade de adsorção. Além disso, uma elevada estabilidade estrutural, durante os processos de adsorção e dessorção é também necessária a fim de que os contaminantes adsorvidos por ele possam

ser facilmente recolhidos e o grafeno ser utilizado repetidamente (ZHAO et al., 2012).

A Figura 1 mostra os diferentes alótropos do carbono, no qual o grafeno é o mais novo membro, que conta também com o diamante, fulerenos, grafite e nanotubos de carbono, além da grande variedade de materiais conhecidos como carbono amorfo, vítreo etc. (ZARBIN et al., 2013).

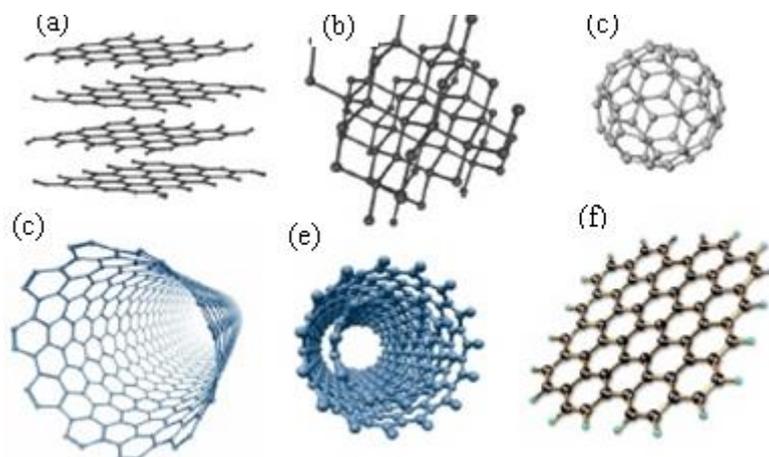


Figura 1. Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno (ZARBIN, et al., 2013).

O grafeno é um material bidimensional com a espessura monoatômica, formado exclusivamente por átomos de carbono com hibridização sp^2 , ligados entre si em hexágonos perfeitos, em uma estrutura similar a de uma colméia, sendo a unidade estrutural básica cujo empilhamento e interação *via* ligações de *Van der Waals* dá origem à estrutura do grafite. O isolamento de folhas individuais de grafeno foi realizado por meio de etapas sucessivas de esfoliação de um pedaço de grafite, utilizando-se fitas adesivas comerciais. Dentre várias características importantes, destaca-se o fato de que o grafeno foi o primeiro material cristalino bidimensional isolado de forma estável. O confinamento dos elétrons em duas dimensões, devido ao longo sistema π conjugado na estrutura do grafeno, confere propriedades excepcionais a estes materiais, como alta mobilidade eletrônica, alta condutividade térmica e alta resistência mecânica. Atualmente tem-se utilizado o termo grafeno de forma um pouco mais ampla,

abrangendo não só o material original (formado por uma única folha com espessura monoatômica), mas também a uma família de materiais formados por duas, três, quatro folhas de grafeno empilhadas de forma organizada (ZARBIN et al., 2013).

O OG é um derivado do grafeno, obtido principalmente pela oxidação do grafite seguida da esfoliação com agitação ultrassônica. As folhas individuais de OG obtidas consistem de ilhas de carbonos sp^2 , remanescentes do grafite original, circundadas por carbonos sp^3 oxigenados na forma de grupos funcionais tais como carbonilas, epóxidos, hidroxilas e carboxilas. Esses grupos são responsáveis pela solubilidade do OG em água. Também, favorecem a interação das folhas de OG com outras espécies químicas, desde pequenas moléculas de interesse para sensores químicos até polímeros e nanopartículas, que permitem a preparação de nanocompósitos. Os grupos funcionais oxigenados do OG interagem preferencialmente com espécies capazes de estabelecer ligações de hidrogênio. Apresentam um excelente desempenho de absorção e dessorção para várias contaminações de água, tais como corantes, óleos e muitos outros solventes orgânicos, e pode ser utilizado repetidamente muitas vezes sem uma estrutura óbvia e degradação do desempenho. Semelhante ao grafeno, o OG tem vindo a atrair cada vez mais atenção, devido às suas excelentes propriedades físico-químicas e larga aplicação em vários campos (SILVA, 2013; PUMERA, 2010 e YANG et al., 2012).

A estrutura do OG não é bem definida e há uma forte dependência da estrutura com o método de síntese, o que pode levar diferentes níveis de oxidação, ou seja, a razão entre oxigênio e carbono é variável. Existem diversos modelos que visam representar a estrutura da folha de OG. Na Figura 2 está representado o modelo de Lerf-Klinowski que foi construído por Anton Lerf e Jacek Klinowski, esse modelo é o mais conhecido e citado na literatura (DREYER et al., 2010).

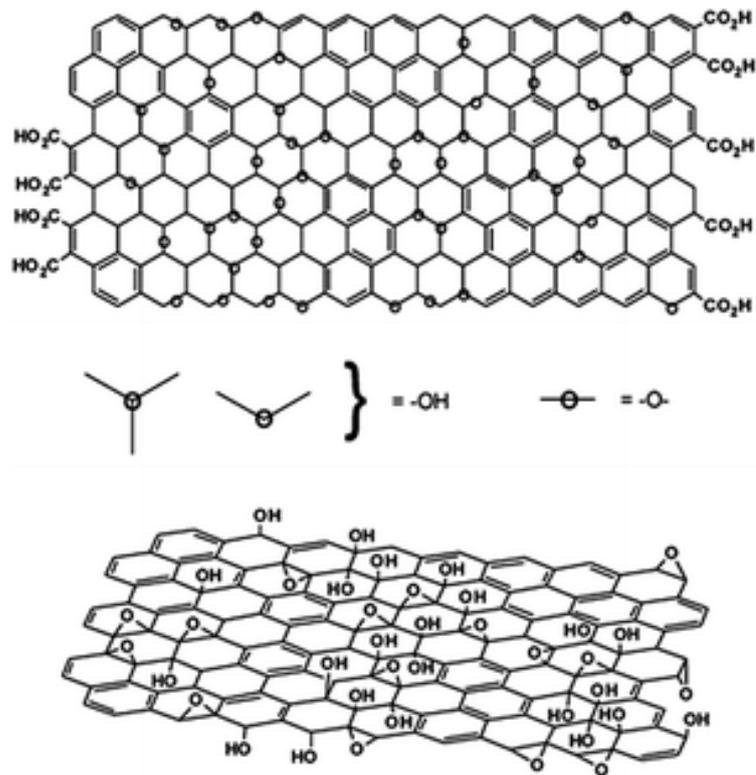


Figura 2. Estrutura de folha de óxido de grafeno de acordo com o modelo de Lerf-Klinowski (DREYER et al., 2010).

Entre os métodos de síntese mais usados para a produção de OG destaca-se a esfoliação das folhas de grafite por oxidação, utilizando oxidantes fortes tais como HNO₃, KMnO₄ e H₂O₂. As folhas de carbono resultantes deste método contêm normalmente grupos funcionais, como ácidos carboxílicos, o material é normalmente designado como OG. Estes grupos funcionais possibilitam a dispersão de folhas de OG em solventes polares para assim permitir o seu estudo em meio líquido ou fluído (MARTINEZ et al., 2013).

A quantidade, tipo e localização dos grupos funcionais do OG pode variar de acordo com as condições de obtenção, já que as suas propriedades estão associados com a natureza dos grupos funcionais e a morfologia do óxido obtido, estas características dependem do grafite de partida e das condições de reação, tais como o tempo oxidação, a temperatura e dos agentes oxidantes, o que apresenta forte influência sobre a reatividade destes materiais (BOTAS et al., 2012 e SHAMAILA et al., 2016). As propriedades que destacam-se do grafeno e do OG são a alta mobilidade eletrônica a temperatura ambiente (10000-15000 cm²/Vs), condutividade térmica (3000≅5000 W/mK) alta transparência óptica,

baixa resistividade elétrica ($10^{-6} \Omega/\text{cm}$), módulo de Young na ordem de Tpa e elevada área superficial ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) (HUANG et al., 2012).

3.2. Oxido Grafeno reduzido (OGR) e suas propriedades

O OG apresenta propriedades bem distintas do grafeno cristalino, e mesmo considerando algumas características similares entre ambos, como a bidimensionalidade, a presença majoritária de ligações sp^2 , e terem a mesma fonte de carbono, não podemos dizer que são o mesmo material, principalmente quando comparamos a estrutura de bandas, no qual o grafeno cristalino apresenta um gap de 0 eV, e o OG com um gap em torno de 3,5 eV (LIANG et al., 2015), o que o torna um material isolante. Desta maneira, reduzir o OG é necessário quando se quer produzir um nanomaterial com propriedades que se aproximem das obtidas pelo grafeno mecanicamente esfoliado, como a condutividade, propriedades óticas e térmicas (LUNDIE et al., 2015; SHIN et al., 2009 e MAHANTA et al., 2012). Na Figura 3 demonstra-se o processo de oxidação do grafite, produzindo o óxido de grafite, seguindo a esfoliação para a formação de folhas do óxido de grafeno, e posterior a redução do OG, para formação de óxido de grafeno reduzido (MARTINEZ et al., 2013).

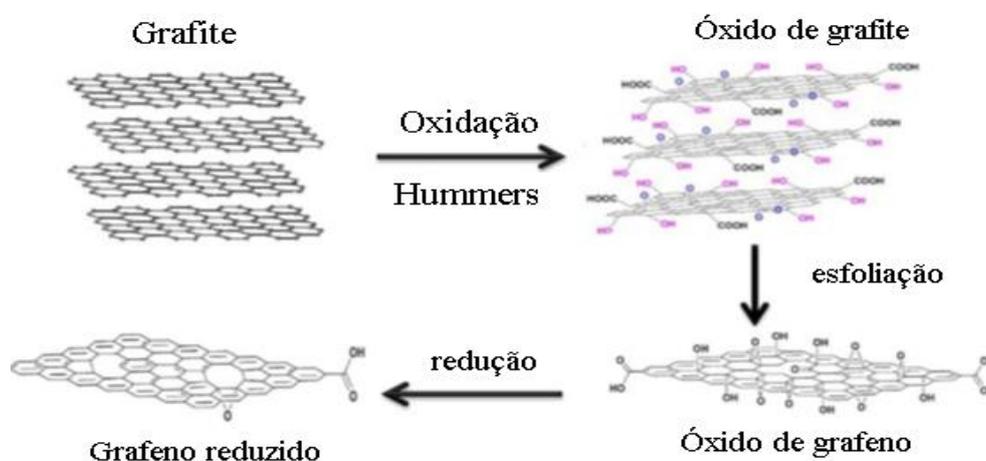


Figura 3. Processo de obtenção do óxido de grafeno reduzido (OGR) a partir do grafite, pela método da esfoliação química (MARTINEZ et al., 2013).

Apesar de ser um material isolante elétrico e térmico, o OG pode ser reduzido por tratamentos químico, eletroquímico, fotoquímico ou térmico e com isso ser convertido para o óxido de grafeno reduzido (OGR), cujas propriedades térmicas, mecânicas e optoeletrônicas se assemelham bastante às do grafeno obtido por métodos físicos. Em geral, o mecanismo de redução do OG ocorre preferencialmente pela retirada dos grupos epóxi. De acordo com a Figura 4, a coloração da suspensão muda de marrom para preto em decorrência da recuperação parcial do sistema conjugado (STANKOVICH et al., 2007).

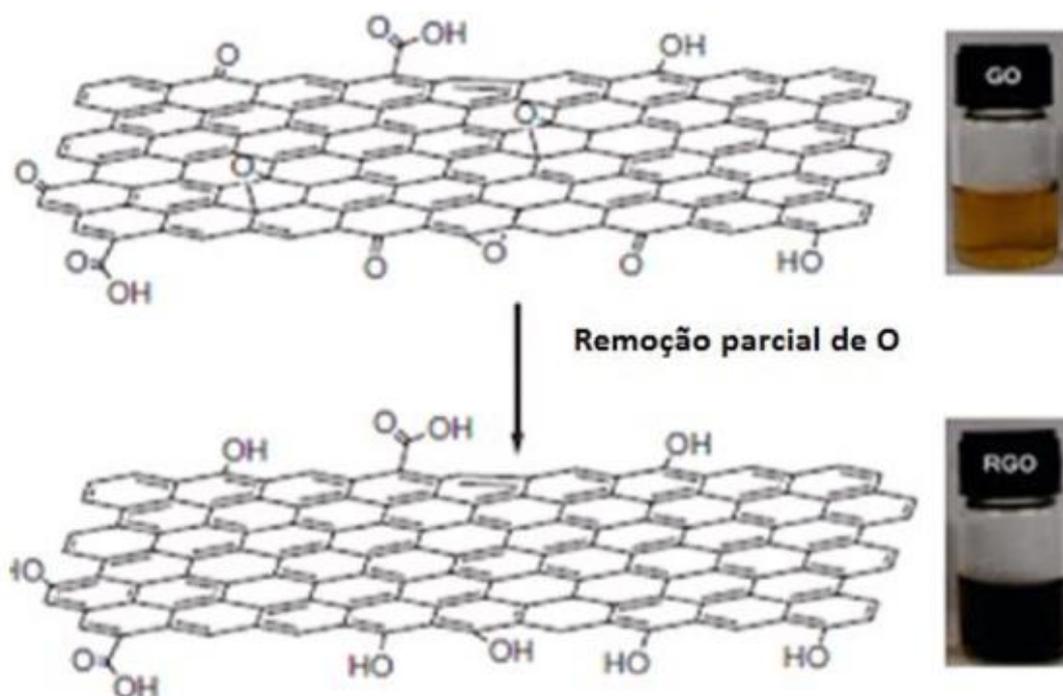


Figura 4. Redução de OG para OGR. (SINGH et al., 2011 e STANKOVICH et al., 2007)

Os aerogéis de carbono, são os novos materiais de carbono que recebem considerável atenção desde que tiveram grandes potenciais em várias áreas, podendo ser confeccionados em larga escala e em arquitetura 3D e em diversos tamanhos, e para diversas aplicabilidades, como mostrado na Figura 5 (SUN, Xu e Gao, 2013).



Figura 5. Diversos tamanhos e volumes do OGR em arquitetura 3D (ZHEIJANG UNIVERSITY, 2013).

O processo mais comum utilizado na redução do OG são o hidrotérmico como agente redutor tiouréia (ZHAO et al., 2012) e o uso do agente redutor ácido L-ascórbico (ZANG et al., 2011).

A tiouréia desempenha papel importante na formação de fortes e porosas esponjas de óxido de grafeno. Durante o processo hidrotérmico, ela é decomposta em amônia, sulfeto de hidrogênio e outros compostos. As reações entre as folhas de OG e tiouréia não só pode reduzir as folhas de OG, mas também podem formar muitos outros grupos funcionais, tais como amino (-NH₂) e ácido sulfônico (-SO₃H). Eles vinculam a superfície de grafeno com rugosidade em escala atômica para permitir uma forte ligação cruzada entre as folhas vizinhas, e conseqüentemente as folhas de OG são reunidas em esponjas porosas e compactas com boa estabilidade estrutural. O OGR em forma de esponja apresenta a menor densidade de materiais ultraleves já registrada (0,16 mg/cm³) (SUN et al., 2013).

O ácido ascórbico (AA), como exemplificado na Figura 6, também conhecido como vitamina C, é uma vitamina hidrossolúvel. Ele exerce um papel de antioxidante, e é usado para transformar as espécies reativas de oxigênio em formas inertes, além de ser fundamental em muitas reações biológicas do corpo humano, na hidroxilação do colágeno, a proteína fibrilar que dá resistência aos ossos, dentes e paredes dos vasos sanguíneos. De acordo com valores de pH comumente encontrados no organismo, o AA encontra-se predominantemente na sua forma ionizada, denominada de ascorbato. É necessário observar que o AA é extremamente reativo. Ele oxida facilmente, reagindo com o oxigênio do ar, com a luz e até mesmo com a água (WILEY et al., 2005; TADAYON et al., 2016).

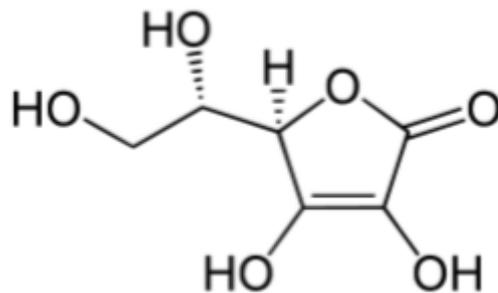


Figura 6. Estrutura do ácido ascórbico (AA). (WILEY et al., 2005 e TADAYON et al., 2016).

O processo redox do AA envolve dois elétrons. O AA é a forma reduzida que, quando oxidada, é convertida ao ácido desidroascórbico, como mostrado na Figura 7.

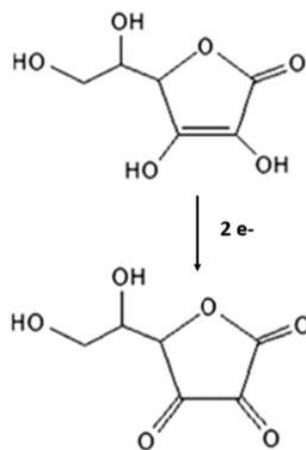


Figura 7. Oxidação do ácido ascórbico em desidroascórbico (TADAYON et al., 2016).

3.3. Trabalhos Elaborados

Zhao, Ren e Cheng (2012) elaboraram uma esponja de OGR para o tratamento de água, o qual foi montado com folhas de OG por tratamento hidrotérmico, com o uso do agente redutor tiouréia. As esponjas mostraram excelentes propriedades mecânicas, muito boa processabilidade e estabilidade estrutural. Pode-se ver que as esponjas podem ser cortadas em formas diferentes, sem qualquer ruptura e uma mudança de estrutura de poros, de acordo com a figura 8, representada abaixo (ZHAO, HEN e CHENG, 2012).



Figura 8. Imagens ópticas de Esponjas de OGR cortado com diferentes formas, mostrando sua alta estabilidade estrutural e boa processabilidade e imagens ópticas de um OGR antes do carregamento, carregado e após descarregar um contrapeso, mostrando sua boa propriedade mecânica (ZHAO, REN e CHENG, 2012).

O trabalho elaborado por Sun, Xu e Gao (2013) reduziu o GO em aerogel, e estudou entre outros fatores, a condutividade elétrica. Eles observaram que uma lâmpada de 6 V pode ser acesa em um circuito conectado em um eletrodo e seu brilho pode variar de acordo com a compressão do material, apertando ou soltando a superfície, como mostrado na figura 9 (SUN, XU e GAO, 2013).

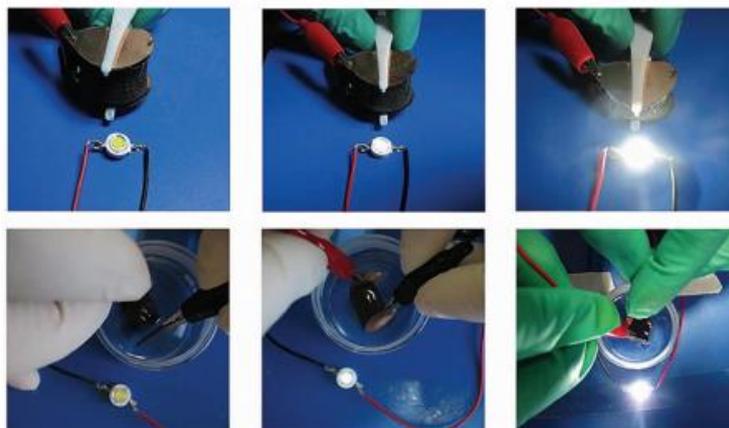


Figura 9. Condutividade da esponja de grafeno ao acender uma lâmpada de LED de 6 V. (SUN, XU e GAO, 2013).

O OG também pode ser utilizado como anodo de baterias de íon de Lítio. O estudo de Zhang e Jia (2013) impregnou em suas nanofolhas de grafeno, uma solução de Fe_3O_4 , que melhorou o desempenho eletroquímico, o qual pode ser atribuído à tensão interfacial importante entre pequenas dimensões e partículas de Fe_3O_4 , o que sugere que este nanocompósito poderá ser um anodo promissor para baterias de íons de Lítio. (ZHANG e JIA, 2013)

Uma das aplicações mais divulgadas nos últimos anos para o óxido grafeno e diferentes nanocompósitos está na preparação de eletrodos transparentes condutores, visando, substituir o ITO (óxido de índio dopado com óxido de estanho), para utilização em *touch screens*, *LED's* e *OLED's*, células solares flexíveis, entre outros filmes para recobrimento e proteção anti-corrosão (SUN, XU e GAO, 2013).

3.4. Esfoliação Mecânica

A esfoliação mecânica é um processo que consiste em utilizar energia mecânica para romper as fracas interações de Van der Waals que as folhas de grafite possuem. Nesse processo é utilizado uma fita adesiva, onde a mesma faz sucessivas clivagens nas ligações na folha de grafite. Este método foi descrito por Novoselov (NOVOSELOV et al., 2004), onde a partir destes resultados, foram possíveis obter várias informações sobre este material. As amostras de grafeno

quando analisadas mostraram excelentes propriedades estruturais e eletrônicas, porém o método utilizado se mostrou inviável, uma vez que a quantidade obtida era muita pequena (SINGH et al., 2011).

3.5. Esfoliação Química

O processo de esfoliação química é sem dúvida o método mais utilizado na síntese do grafeno, gerando quantidades consideráveis. O método é dividido em duas etapas: produção do OG e a esfoliação deste óxido, gerando suspensões estáveis de OG. Na primeira etapa para a produção de óxido de grafite, são utilizados fortes agentes oxidantes como ácido sulfúrico (H_2SO_4), nitrato de sódio ($NaNO_3$) e permanganato de potássio ($KMnO_4$), baseado no método de Hummers (HUMMERS e OFFERMANN, 1958).

Comparado com grafite, o OG é fortemente oxigenado tendo grupos hidroxila e epoxi em carbono hibridizado em sp^3 , além de grupos carbonila e carboxila localizadas nas bordas da folha em hibridização sp^2 . O grafite, quando oxidado é fortemente hidrofílico, o que permite a intercalação de moléculas entre as camadas, facilitando a esfoliação em meio aquoso. Com algumas modificações na reação e concomitantemente usando microesfoliação mecânica via ultrassom, é possível obter o OG.(STANKOVICH et al., 2006). É importante notar que embora grafite oxidado e óxido de grafeno partilham propriedades químicas semelhantes (isto é, grupo funcional de superfície), porém as suas estruturas são diferentes. O OG é um material monocamada produzido pela esfoliação de grafite oxidado (SINGH et al., 2011).

Como resultado da esfoliação, a folha de OG possui vários grupos oxigenados, que servem como sítios ativos para modificação de sua superfície ou funcionalização. Por outro lado esses substituintes causam falhas na estrutura, pois causam interrupção da estrutura eletrônica da folha de grafeno, tornando-o um material isolante. Visando aplicações eletroquímicas, é utilizado uma etapa de redução para restaurar a sua estrutura eletrônica. Esta etapa pode ser feita por tratamento químico com agentes redutores como hidrazina, borohidreto de sódio, ácido ascórbico ou tratamento térmico utilizando altas temperaturas. O material obtido é chamado de OGR, uma vez que ainda possui poucos grupos funcionais em sua superfície e falhas em sua estrutura (SINGH

et al., 2011). A Figura 10 mostra todas as etapas utilizadas no processo de esfoliação química:

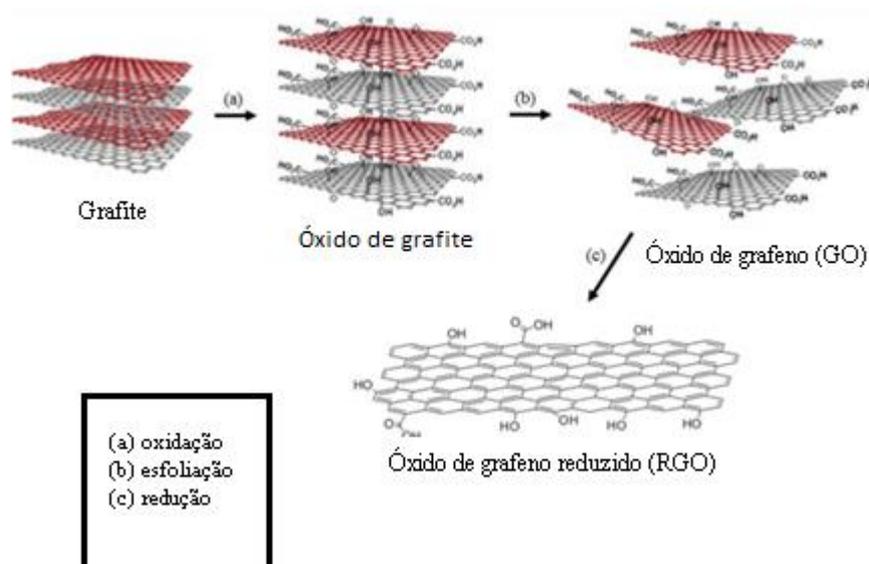


Figura 10. Processo de obtenção do óxido de grafeno reduzido (OGR) a partir do grafite pelo método da esfoliação química (Singh et al. 2011).

3.6. Impregnação de nanopartículas no OGR

O OG demonstrou propriedades físicas e químicas promissoras numa vasta gama de aplicações, incluindo o desenvolvimento de novos catalisadores e superfícies bioativas. Investigações anteriores em materiais derivados de OG (incluindo aquelas decoradas com nanopartículas metálicas) mostraram potencial no uso de OG em biossensores, tratamento de água e sistemas avançados de transporte de drogas (ZUO et al., 2013 e CARREÑO et al., 2015). Além disso, sabe-se desde a antiguidade que as nanopartículas (e sais) de prata são altamente tóxicas para os organismos microbianos (.KIM, KUKU e YETAL, 2007) e recentes investigações indicaram que podem também inibir o crescimento de colônias bacterianas (AKAVAN e GHADERI, 2010). Como resultado, é razoável supor que uma combinação dos dois (Ag + OG) em um compósito de nanopartículas OG poderia criar um revestimento antimicrobiano altamente efetivo, ainda que ultrafino, que pode ser aplicado subsequentemente a qualquer superfície e promover uma maior aderência na superfície (FEITO et al., 2014). O poli(dimetilsiloxano) (PDMS) foi escolhido como uma camada de suporte, pois possui boa estabilidade térmica e oxidativa, baixa temperatura de

transição vítrea, baixa energia livre de superfície, baixa toxicidade, superfícies hidrofóbicas e baixa reatividade química (PALCHESKO et al., 2012 e TAMBE e BHUSHAN, 2005).

Os compósitos de nanopartículas OGR-Ag incluem uma casca carbonácea que parece desempenhar um papel notável na estabilização da prata e auxilia nas interações entre a partícula e a superfície do OGR. Consequentemente, essas nanopartículas foram incorporadas ao PDMS em diferentes concentrações e as atividades antibacterianas dos nanocompósitos poliméricos OGR-Ag foram investigadas usando-se bactérias Gram-positivas. Os efeitos de diferentes dosagens de OGR na atividade antibacteriana dos nanocompósitos também foi avaliada, usando uma linha celular de fibroblastos de camundongo em um ensaio de citotoxicidade, um versátil compósito de esponja 3 D de OGR-Ag foi produzido (CARREÑO et al., 2017).

Segundo Carreño et al. (2015), foi desenvolvido um método alternativo para reduzir e modificar OG, a fim de montá-las em esponjas magnéticas de OGR com alta densidade e capacidade. Nanopartículas de ferro com fortes propriedades magnéticas são fortemente ancoradas nas folhas OG por uma camada de grafite residual, formada durante a pirólise dos materiais precursores. Eles mostram excelentes propriedades de adsorção e dessorção para contaminantes orgânicos, como corantes, e podem ser mostrados para serem usados repetidamente sem degradação estrutural (CARREÑO et al, 2015).

A produção dos nanomateriais híbridos é obtida usando reagentes prontamente obtidos em um procedimento simples e de baixo custo, onde nanopartículas ferromagnéticas nanoenergéticas decoram os flocos 2D ou esponjas 3D, e simultaneamente o carbono forma uma camada protetora grafítica sobre as nanopartículas. Espera-se que a natureza íntima do encapsulamento das nanopartículas pelo carbono grafítico proteja o ferro de efeitos químicos ou ambientais externos, permitindo a retenção do caráter magnético dos nanomateriais mesmo em ambientes extremos, e permitindo a manipulação magnética dos materiais híbrido. A produção de um sistema híbrido permite aproveitar as propriedades dos nanomateriais de carbono e ferro e

adequar essas propriedades à aplicação específica da descontaminação da água. (CARREÑO et al, 2015).

Shi et al. (2010) foram os pioneiros do método que depositou hidrogel de grafeno 3D nos microporos de espuma de níquel para formar um eletrodo de capacitores eletroquímicos. O eletrodo foi obtido por imersão e aquecimento da espuma de níquel preenchido com suspensão OG na solução de agente redutor (ZHAO et al., 2012). O eletrodo de níquel-OG exibiu um capacitor de camada dupla com comportamento satisfatório, bom cíclico eletroquímico de estabilidade, e uma capacitância específica alta de 366 F g^{-1} em uma corrente densidade de 2 A g^{-1} . O eletrodo híbrido de Ni-OG foi preparado com sucesso, demonstrando a versatilidade deste método de deposição para a preparação de híbrido de carbono-metal 3D (YE et al., 2013).

3.7. Capacitores Eletroquímicos (CEs)

Dentre várias aplicações onde o grafeno pode ser inserido, nos últimos anos, pesquisas têm crescido exponencialmente em aplicações eletroquímicas, resultante das ótimas propriedades elétricas do material a base de carbono (NOVOSELOV et al., 2004).

Os CEs, conhecidos também pelos nomes de supercapacitores, ultracapacitores e capacitores eletroquímicos de dupla camada, são dispositivos de armazenamento de energia que surgiram comercialmente nos anos de 1950 (CONTE, 2010). Estes capacitores chamaram a atenção devido aos valores de capacitância atingidos pelos mesmos serem de seis a nove ordens de grandeza superiores aos capacitores dielétricos convencionais (HALL et al., 2010).

CEs vêm sendo constantemente estudados, pois são dispositivos que apresentam características promissoras, como alta capacidade de armazenamento de energia, durabilidade e fácil fabricação a um custo pequeno (CHE e DAI 2014).

O desempenho dos CEs são altamente dependentes de sua concepção e integração entre separador, eletrólito, eletrodo e coletores de corrente (YU,

CHABOT e ZANG, 2013). Nos capacitores convencionais, de acordo com a Figura 11, a separação das cargas ocorre por meio de um material com alta constante dielétrica que se polariza quando estiver imerso no campo elétrico criado entre as placas (HALPER e ELLENBOGEN, 2006).

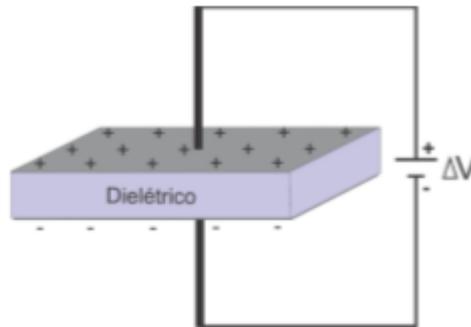


Figura 11. Esquema simplificado de um capacitor eletrostático de placas paralelas (NATARAJAN, 2005).

Já nos CEs, representado na Figura 12, a separação das cargas ocorre por meio de um eletrólito comum aos dois eletrodos que estão isolados por uma barreira denominada separador que isola eletricamente os compartimentos e permite a passagem dos íons (WINTER e BRODD, 2004). Levando em conta a configuração espacial, os CEs guardam mais semelhanças com célula eletroquímica que um capacitor convencional.

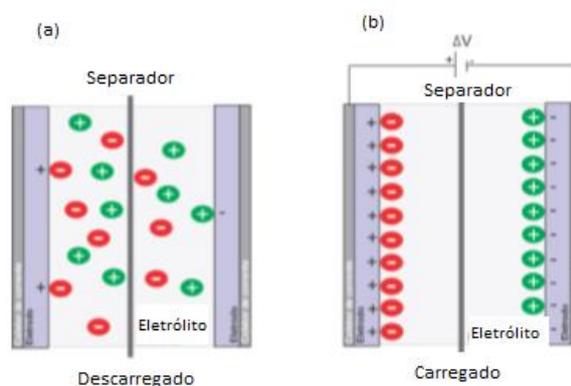


Figura 12. Esquema simplificado de um capacitor eletroquímico (a) descarregado e (b) carregado (WINTER e BRODD, 2004).

De acordo com Béguin e Frackowiak (2013) os tipos de eletrólitos que podem ser utilizados pelos CEs são classificados em três grandes grupos, (a) aquosos (inorgânicos), (b) orgânicos e (c) líquidos iônicos. A Tabela 1 mostra alguns fatores que interferem na escolha do tipo eletrólito, como faixa de potencial de trabalho (voltagem), condutividade, toxicidade e a indicação para o mecanismo de armazenamento. Os eletrólitos aquosos de maneira geral apresentam alta condutividade e podem participar de reações faradaicas, mas são limitados a uma voltagem máxima de 1 V. Já os orgânicos e os líquidos iônicos apresentam alta voltagem de trabalho, mas apresentam baixa condutividade e não participam de reações faradaicas. (BÉGUIN e FRACKOWIAK, 2013).

Tabela 1: Comparação típica das propriedades dos eletrólitos (Béguin e Frackowiak, 2013).

Eletrólito	Voltagem (V)	Condutividade	Toxicidade	Pseudocapacitância
Aquoso	≤1	Alta	Baixa	Sim
Orgânico	2,5-2,7	Baixa	média/alta	Não
Líquido iônico	3-6	muito baixa	Baixa	Não

A utilização de eletrólitos aquosos, alcalinos ou ácidos, possibilita aos CEs obtenção de maiores valores de capacitância, porém com a desvantagem de tem uma diferença de potencial de operação máxima geralmente de 1 V. Já a utilização de eletrólitos orgânicos se faz necessárias quando o CEs necessitam de uma voltagem de operação maior (SIMON e GOGOTSI, 2008).

Nos eletrodos dos CEs são utilizadas três principais classes de materiais, os baseados em carbono, os polímeros condutores e os óxidos de metais de transição (Zhang et al., 2009). A Tabela 2 mostra resumidamente a comparação dos valores de capacitância específica, faixa de potencial de trabalho e tipo de eletrólito dessas classes de materiais.

Tabela 2: Resumo das classes de materiais estudados como materiais eletrodos (Zhang et al., 2009).

	Material do Eletrodo	Eletrólito	ΔV (V)	C_E (F.g ⁻¹)	[Ref.]
	Carbono ativado	1 Mol/L Et 4 NBF 4 +PC	1,5	40	[HUANG et al., 2003]
	Aerogel de carbono	1,5 Mol/L Et 3 MeNBF 4 + PC	3,0	160	[FANG e BINDER, 2007]
Baseados em Carbono	Carbono meso/macroporoso	6 Mol/L KOH	0,8	130	[ZHAO et al. 2008]
	Carbono ativado de fibras	6 Mol/L KOH	1,0	208	[XU et al., 2007]
	Nanotubos de carbono	EMITFSI	2,3	50	[KATAKABE et al., 2005]
	RuO ₂ .H ₂ O	0,5 Mol/L H ₂ SO ₄	1,0	650	[KIN e KIN, 2006]
Óxidos de Metais de Transição	Óxidos Ni-Co/NTCs	1 Mol/L KOH	1,0	569	[FAN et al., 2007]
	Ni(OH) ₂ /Ac	6 Mol/L KOH	0,9	194	[YUAN et al., 2005]
	MnO ₂	0,5 Mol/L K ₂ SO ₄	0,8	261	[YANG et al., 2007]
	V ₂ O ₅	2 Mol/L KCl	0,7	262	[LAO et al., 2006]
	Poli(3-metilftiofeno)	PYR	3,6	25	[BALDUCCI et al., 2005]
	Poli(3-metilftiofeno)/MnO ₂	1 Mol/L Na ₂ SO ₄	1,0	381	[RIOS et al., 2007]
	Polipirrol/CA	0,5 Mol/L Pyrrole +	0,9	345	[MUTHULAKSHMI et al., 2006]

Polímeros		0,5 Mol/L			
Condutores		β NSA			
	PANI/MnO ₂	0,1 Mol/L	1,2	715	[PRASAD e
		Na ₂ SO ₄			MIURA, 2004]
	PANI/CA	6 Mol/L	0,9	588	[KIM et al., 2006]
		KOH			

De acordo com a configuração do dispositivo em relação aos materiais utilizados como eletrodos, os CEs podem ser classificados em simétricos, assimétricos. O CE é chamado de simétrico quando apresentar os mesmos materiais nos dois eletrodos. É denominado assimétrico, quando apresentam materiais diferentes nos eletrodos (JAGADALE et al., 2013) O capacitor eletroquímico é chamado simétrico quando apresentar os mesmos materiais nos dois eletrodos. É denominado assimétrico, quando apresentam materiais diferentes nos eletrodos (JAGADALE et al., 2013), nos dois casos, são necessários que os dois eletrodos tenham o mesmo mecanismo de armazenamento de energia, ou seja, armazenarem de forma direta ou de forma indireta (SHUKLA et al., 2012).

Ao comparar os capacitores com outros dispositivos de armazenamento de energia eletroquímicos, como células a combustível e baterias, em termos de densidade de energia e densidade de potência, de acordo com a Figura 13, verifica-se que os capacitores convencionais apresentam alta densidade de potência, mas baixa densidade de energia. Já as células a combustível e as baterias apresentam alta densidade de energia, mas baixa densidade de potência. (Pell e Conway, 1996).

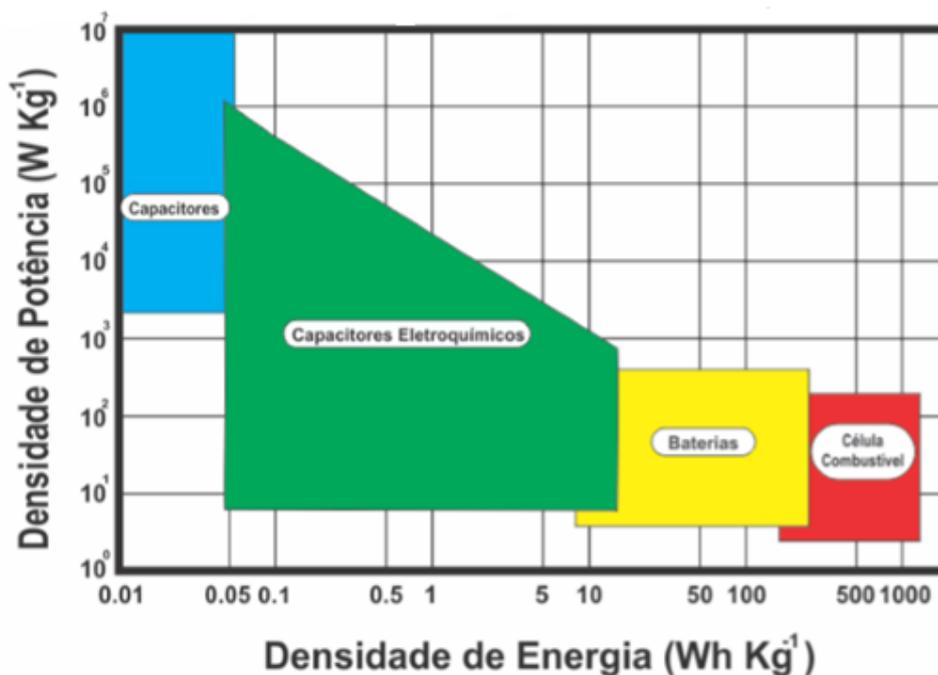


Figura 13. Esboço do gráfico Ragone Plot para dispositivos de armazenamento de energia (Pell e Conway, 1996).

A Tabela 3 mostra a comparação entre as propriedades das baterias e os capacitores eletrostático e eletroquímico. Pode-se verificar que os CEs ocupam uma posição intermediária entre as baterias e os capacitores eletrostáticos nas propriedades listadas.

Tabela 3: Comparação entre as propriedades das baterias e os capacitores eletrostático e eletroquímico (Zhang et al. 2009).

Parâmetro	Bateria	CE	Capacitor Eletrostático
Tempo de descarga	0,3-3 h	0,3-30 s	$10^{-3} - 10^{-6}$ s
Tempo de carga	1-5 h	0,3-30 s	$10^{-3} - 10^{-6}$ s
Densidade de energia (Wh. Kg ⁻¹)	10-100	1-10	< 0,1
Densidade de potência (Wh. Kg ⁻¹)	50-200	≈1000	➤ 10000
Eficiência na carga/descarga	0,7-0,85	0,85-0,98	≈1
Ciclo de vida	500-2000	>100000	>500000

Outra comparação interessante de verificar é mostrada na Tabela 4, onde compara as quantidades de massa e o volume necessários para os capacitores armazenarem 1 MJ de energia. Verifica-se uma quantidade de material dispendida muito menor para o capacitor eletroquímico. (Shukla et al. 2012).

Tabela 4: Comparação entre as quantidades de massa e volume entre os tipos de capacitores para armazenar 1 MJ de energia (Shukla et al. 2012).

Tipo de Capacitor	Massa (kg)	Volume (mL)
Eletrostático	200000	140×10^6
Eletrolítico	10000	$2,2 \times 10^6$
Eletroquímico	30-100	$0,02-0,1 \times 10^6$

Os CEs de carbono são de dois tipos (dependendo do tipo de energia acumulada), capacitores elétricos de camada dupla, onde ocorre apenas uma atração eletrostática pura entre os íons e a superfície carregada do eletrodo, e supercapacitores baseado em reações de pseudocapacidade de faradico. O critério comum para uma comparação de utilidade de materiais de eletrodo para CEs é o valor da capacitância elétrica. A quantidade de carga elétrica acumulada por forças eletrostáticas puras, típica do capacitor de dupla camada, depende da superfície da interface eletrodo / eletrólito e do fácil acesso a interface da porta cargas (FRACKOWIAK e BÉGUIN, 2001).

Os capacitores de dupla camada elétrica, apresenta carga elétrica acumulada em uma dupla camada, principalmente por forças eletrostáticas, sem transformação química nos materiais do eletrodo. O armazenamento da energia elétrica é baseado na separação de espécies que são carregadas no interior desse dispositivo. Essas espécies são soluções geralmente aquosas de eletrólitos que na sua dissociação, liberam cargas. O capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica contém um eletrodo positivo, com deficiência de elétrons, um eletrodo negativo, com excesso de elétrons, ambos em contato com a solução eletrolítica. Uma membrana permeável é colocada entre esses dois eletrodos para separá-los e também para inserir a solução com os eletrólitos. Durante o carregamento, o eletrodo negativo atrai cátions e o outro eletrodo positivo atrai os ânions. Devido a essa atração entre o eletrodo/eletrólito, é criado

um campo elétrico. A energia que o capacitor armazena é devido a esse campo elétrico criado por esses eletrodos em interação com o eletrólito (SINGH et al., 2011).

Esses dispositivos quando comparados aos convencionais, demonstram melhores propriedades, fornecem capacitâncias da ordem de dezenas, podendo atingir até mesmo centenas de Farads, ou seja, várias ordens de grandeza mais elevadas que os capacitores convencionais. Quando comparados às baterias, estes capacitores são capazes de fornecer altas densidades de potência (500-10000 W/Kg) e elevados ciclos de carga e descarga (> 100.000). Podem ser utilizados em diversos segmentos como sensores, em telefones celulares, eletrônicos (computadores, câmera, etc), veículos híbridos e em sistemas automotivos (PANDOLFO e HOLLENKAMP, 2006).

Em comparação aos CEs de dupla camada, os pseudocapacitores apresentam valores de capacitância específica de 10-100 vezes superiores (SHAO et al. 2012). Sua maior capacitância é devido ao fato de ocorrer transferência eletrônica através de reações de oxidação/redução ou quimissorção na região de dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito (KANDALKAR et al. 2011; BÉGUIN e FRACKOWIAK, 2013). Segundo Yu, Chabot e Zhang (2013), o eletrodo e o eletrólito, responsáveis pelo par redox envolvidos na transferência eletrônica preferencialmente tem que satisfazer os seguintes requisitos: (1) devem exibir múltiplos estados redoxes e permanecer estável sobre uma larga faixa de potencial; (2) o material eletrodo deve ter alta condutividade e favorecer a distribuição de cargas sobre a superfície; e (3) os íons devem apresentar alta taxa de difusão no material eletrodo. (YU, CHABOT e ZHANG, 2013).

O desempenho do supercapacitor (ou ultracapacitor) combina simultaneamente com dois tipos de armazenamento de energia, isto é, uma atração eletrostática como nos capacitores eletroquímicos de dupla camada e com as reações faradaicas similares aos processos que ocorrem nos acumuladores. A pseudocapacitância surge quando, por razões termodinâmicas, a carga requerida para a progressão de um processo de eletrodo é uma função de mudança contínua do potencial U (CONWAY, 1991 e 1999).

O termo pseudo origina-se do fato de que a capacitância de camada dupla surge a partir de reações de transferência de carga faradaica rápidas e não apenas de carga eletrostática. Os Efeitos de pseudocapacitância dependem fortemente da afinidade química dos materiais de carbono dos íons sorvidos na superfície do eletrodo (FRACKOWIAK e BÉGUIN, 2001).

O comportamento ideal de capacitância de camada dupla de um material de eletrodo é expresso na forma retangular, uma característica da voltametria cíclica. O sinal de corrente é imediatamente invertido após a reversão do potencial de varredura. Neste tipo de armazenamento de energia, o fenômeno é puramente eletrostático e a corrente é independente do potencial. Por outro lado, materiais de eletrodo com propriedades de pseudocapacitância apontam um desvio na forma retangular e picos redox reversíveis conectados com reações pseudofaradaicas notáveis. Um bom exemplo de material que dá propriedades de pseudocapacitância é os polímeros condutores e metais sintéticos, que podem ser dopados e apresentarem alta densidade de carga, portanto, podendo ser aplicados como materiais ativos para supercapacitores (FRACKOWIAK e BÉGUIN, 2001).

Geralmente, o aumento da capacitância específica para os materiais de carbono por reações faradaicas rápidas pode ser realizado pelas seguintes modificações:

1. Oxidação especial de carbono para aumentar a funcionalidade da superfície através de tratamento químico (JUREWICZ e FRACKOWIAK, 2000), polarização eletroquímica (MOMMA et al., 1996) , tratamento com plasma (ISHIKAWA et al., 1996);
2. Formação de compósito de polímeros carbono/condutores por eletropolimerização de um monômero adequado na superfície do carbono ou usando um método químico de polimerização (JUREWICZ e FRACKOWIAK, 1999 e INGRAM e PAPPIM, 1998);
3. Inserção de partículas eletroativas de óxidos de metais de transição como RuO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 no material de carbono (CONWAY, 1999; MILLER et al., 1999 e CONWAY, BIRSS e WOJTOWICZ, 1997).

Desde 1957, quando o uso prático de CEs, para o armazenamento de carga elétrica, foi demonstrado e patenteado pela General Electric (KOTZ e CARLEN, 2000), supercapacitores geraram grande interesse por uma ampla e crescente gama de aplicações, incluindo guindastes de carga, empilhadeiras, veículos elétricos, utilidades elétricas e assim por diante (SIMON e GOGOTSI, 2008; MERYL et al., 2008 e MILLER e SIMON, 2008). Até agora, materiais diferentes, como vários materiais de carbono (PANDOLFO e HOLLENKAMP, 2006; DIEDERICH et al., 1999 e SHAIJUMON et al., 2008) óxidos metálicos mistos (TOUPIN, BROUSSE e BELANGER, 2004 e MILLER et al., 1997) e polímeros condutores (RUDGE et al., 1994), tem sido usado como supercapacitor. Particularmente, carbono, em suas várias formas (PANDOLFO e HOLLENKAMP, 2006; DIEDERICH, BARBORINI e PISERI, 1999 e SHAIJUMON et al., 2008), tem sido utilizado como eletrodo de supercapacitores, visando em alta capacitância específica, juntamente com alta densidade de potência. Embora os materiais de carbono poroso tenham alta superfície específica área, a baixa condutividade de materiais de carbono poroso é limitante sua aplicação em supercapacitores de alta densidade de potência (SHAIJUMON et al, 2008).

Nanotubos de Carbono (NTCs), com excelente condutividade elétrica e áreas de alta superfície, foram fabricadas para supercapacitores desde 1997 (DIEDERICH, BARBORINI e PISERI, 1999; LIU et al., 2008 e NIU et al., 1997). No entanto, supercapacitores baseados em NTC não apresentam o desempenho esperado; uma razão possível é provavelmente devido à resistência de contato observada entre o eletrodo e coletor atual (SHAIJUMON et al., 2008 e YOON et al., 2004). Por isso, muitos estudos têm focado no morfologia dos materiais de carbono para impulsionar o desempenho do capacitor (SHAIJUMON et al., et al., et al., 2008; LOTA et al., 2008; HULICOVA et al.; 2005 e YANG et al., 2007), como o utilização dos NTCs diretamente com os metais, para eliminar a resistência de contato (SHAIJUMON et al., 2008 e TALAPATRA e al., 2006).

O OGR, está emergindo como um material de carbono de morfologia única com potencial para aplicações eletroquímica de dispositivos de armazenamento de energia devido à suas excelentes características da

estabilidade química (GEIM e NOVOSELOV, 2007), alta condutividade elétrica (BECERRIL et al., 2008 e STANKOVICH et al., 2007) e grande área de superfície (STANKOVICH et al., 2006 e YOGCHAO e EDWARD, 2008).

A capacitância do eletrodo / interface em um capacitor eletrostático está associado a uma acumulação dependente do potencial do eletrodo de carga eletrostática na interface. O mecanismo de geração de carga de eletrodo de superfície inclui dissociação de superfície bem como adsorção de íons de ambos os eletrólitos e defeitos de rede de cristal. Esses processos operam exclusivamente no acúmulo eletrostático de carga superficial (YANG et al., 2007).

A Figura 14 mostra o princípio de funcionamento de um capacitor eletrostático, no qual durante o processo de carregamento, os elétrons viajam do eletrodo negativo ao eletrodo positivo em uma carga externa. Dentro do eletrólito, os cátions avançam para o eletrodo negativo enquanto os ânions se movem para o positivo eletrodo, nenhuma carga é transferida através do eletrodo/interface eletrolítica, e não ocorrem trocas iônicas líquidas entre o eletrodo e o eletrólito. Isso implica que a concentração do eletrólito permanece constante durante a carga e processos de descarga. (YANG et al., 2007).

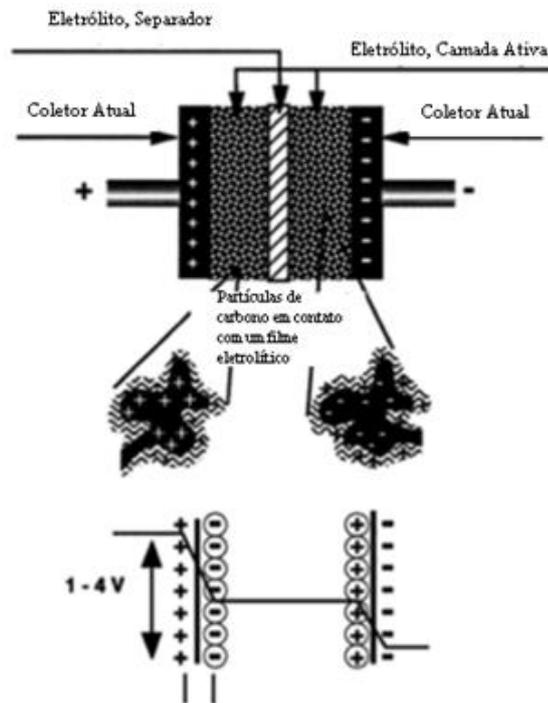


Figura 14. Ilustração de camada única de célula do potencial na interface eletrodo / eletrólito. (Conway, 1999)

Dispositivos de armazenamento de energia leves, flexíveis e altamente eficientes estão se tornando cada vez mais difundidos em nossas vidas diárias (SIMO3N e GOGOTSI, 2008 e KOTZ e CARLEN 2000). Supercapacitores são amplamente reconhecidos como uma classe importante de dispositivos de armazenamento de energia devido à capacidade de alta potência, densidade de energia moderada, boa segurança operacional e estabilidade de ciclagem (JU et al., 2007 e KIM, et al., 2011).

Os pseudocapacitores usam materiais redox, como óxido de rutênio (RuO_2) e dióxido de manganês (MnO_2) geralmente exibem capacitância específica maior que os capacitores eletroquímicos de dupla camada (PENG et al., 2014 e HEYDARI e GHOLIVAND, 2017). Hoje em dia, é desejável projetar baseados em óxidos metálicos complexos, com alta capacitância específica e baixa despesa, tais como, MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{e Mn}$ sendo utilizados como alternativas escaláveis para materiais de eletrodos de supercapacitores por causa de suas maiores atividades eletroquímicas (WANG et al., 2016 e CHEN, XIA e ALSHAREEF, 2014). As ferritas são nanopartículas que receberam

mais atenção devido a sua durabilidade química e alta performance em muitas aplicações magnéticas, como transformadores supercapacitores, enrolamentos de carga, fotocatalisadores de semicondutores e sistemas de biosensor. No entanto, a baixa condutividade dos óxidos metálicos limita a densidade de potência dos supercapacitores. Atualmente, a alta condutividade e grande área específica do grafeno o torna um excelente aditivo para óxidos metálicos (MAO et al., 2017 e SANKAR et al., 2017) .

Um híbrido de ferrita de manganês/GO/polianilina foi sintetizada para desenvolver supercapacitores de baixo custo (NITHYA e SABARI, 2016). Um supercapacitor simétrico foi fabricado usando este material híbrido, que apresentou excelente capacidade de taxa e uma longa vida útil. Uma forma expandida de grafite foi usada como material primitivo em a síntese de OG para melhorar a esfoliação de grafite no óxido de grafeno reduzido final (OGR) (NITHYA e SABARI, 2016 e GOSWAMI et al., 2013)

3.8. Determinação da Capacidade Eletroquímica

O método de carga / descarga galvanostática foi utilizado como base para o desenvolvimento do sistema de caracterização de capacitores. Por meio dessa técnica, a capacitância é calculada a partir da curva de descarga usando a seguinte equação:

$$C = I_{dc} / (dV/dt) \quad \text{Eq. 1}$$

onde C é a capacitância, I_{dc} é a corrente de descarga e dV/dt é a corrente de descarga e é a inclinação da curva de descarga. A capacitância específica (C_{sp}) é calculado por $C_{sp} = 4C/m$ onde m é a massa total do material ativo (RAMESHA et al., 2011). Como há uma resistência em série equivalente RSE presente no dispositivo, que inclui os resistores de eletrodos, eletrólitos e conexões de células, o sistema foi programado para calcular a capacitância após a queda de tensão que ocorre no início da descarga. O RSE também foi registrado no relatório de saída do script e foi calculado pela seguinte equação:

$$RSE = \frac{V_{drop}}{-I_{dc}} \quad \text{Eq. 2}$$

onde RSE é resistência em série equivalente; Vdrop é a queda de tensão e o I_{dc} é a corrente de descarga.

Para as curvas Ragone, o sistema calculou a densidade de energia (E) e a densidade de potência (P) da capacitância de descarga por meio das seguintes equações:

$$E = \frac{1}{2} C_{sp} V^2 \quad \text{Eq. 3}$$

e

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad \text{Eq. 4}$$

respectivamente, onde V era a janela de tensão e Δt era o tempo de descarga (ALANO et al., 2018).

4. Materiais e Métodos

4.1. *Materiais e Reagentes*

Os reagentes e materiais utilizados no trabalho com suas respectivas especificações estão listados abaixo:

- Grafite (99,99 %, Sigma-Aldrich);
- Nitrato de sódio (NaNO_3 , 99 %, Vetec)
- Água deionizada;
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98 %, Vetec);
- Permanganato de potássio (KMnO_4 , 99 %, Vetec);
- HCl (Vetec, pureza 37%);
- Ácido L-Ascórbico;
- Centrífuga;
- Estufa;
- Nitrato de Prata (10%)
- Nitrato de Ferro (35%)
- Nitrato de Níquel (1%)
- Álcool etílico PA
- Água destilada
- Peróxido de hidrogênio (30%)

4.2. *Métodos*

4.2.1. Método de obtenção do OG

O método utilizado para a obtenção do OG foi baseado no método de Hummers e Offemann (HUMMERS e OFFERMANN, 1958), adicionando 23 mL de Ácido Sulfúrico P. A, 1 g de Pó de grafite, sob agitação e arrefecida a 0°C

através de um banho de gelo. Para este, 0,5 g de Nitrato de Sódio foi adicionado, seguido pela adição cuidadosa de 3g de Permanganato de Potássio. Em seguida, a suspensão foi retirada do banho de gelo e foram adicionados 46 mL de água deionizada, o que elevou a temperatura a 90°C. Depois, de mais 15 min., a reação foi terminada através da adição de 140 mL de água destilada e 10 mL de solução de peróxido de hidrogênio. O sólido foi separado por centrifugação a 6.000 rpm por 5 minutos e lavado com água destilada, e sob centrifugação por mais 5 vezes. O sólido foi seco em estufa a 50 °C por 3 dias.

4.2.2. Preparo do Óxido de Grafeno Reduzido (OGR)

Para o preparo da esponja de OG, foi utilizada a partir da referência de Zhang et al. (2011) em que 100 mg de OG são dispersos em 60 mL de água destilada, no ultrassom de banho. Após obter uma mistura homogênea, são adicionados 900 mg de ácido ascórbico e 72 µL de etilenoglicol, e dispersos até tornar uma mistura homogênea. Depois disso a amostra é colocada em uma estufa de aquecimento a 90~100°C estável por 2 horas. Depois a solução de ácido ascórbico é retirado, ficando somente óxido de grafeno reduzido (OGR) no recipiente utilizado. A solução com ácido ascórbico será reutilizada outras vezes enquanto OGR é seco em temperaturas ambientes. O OGR obtido será avaliado quanto as suas propriedades estruturais e eletroquímicas. A Figura 15 mostra o fluxograma do método de obtenção do OG e a preparação do OGR.

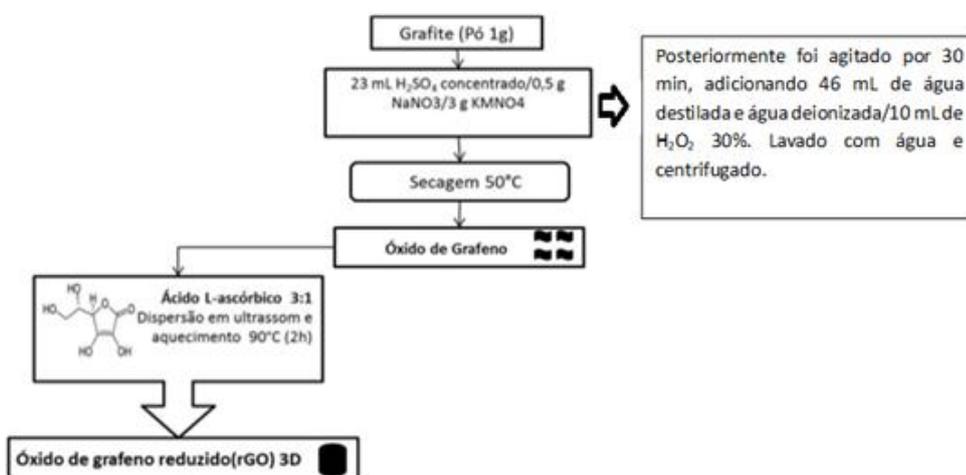


Figura 15. Fluxograma de preparação do OG (HUMMERS e OFFERMANN, 1958).

4.2.3. Impregnações do óxido de grafeno reduzido (OGR)

O OGR foi impregnado com soluções de concentração de 1%, 10% e 35% em massa a partir do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, respectivamente. Vários métodos vistos na literatura utilizavam as partículas de Fe, Ag ou Ni no pó do OG, antes de reduzir (RAMESHA et al, 2011). Para uma melhor impregnação do material, foi retirado o máximo de líquido das esponjas com o auxílio de papel-filtro. Após isso, as esponjas de OGR foram impregnadas em 5 ml de cada solução e ficando assim por 5 minutos. Depois foi retirado o excesso e colocado na estufa a 40°C. Após 72h, as esponjas reduzem seu tamanho e são postas em cápsulas de porcelana e calcinadas em forno tubular com atmosfera inerte de N_2 . Para as amostras de OGR-Ag são submetidas à queima a 350 °C durante 90 min sob rampa de aquecimento de 5°C/min. As amostras de OGR-Fe são submetidas à queima a 700°C durante 120 min sob rampa de aquecimento a 7°C/min. As amostras de OGR são submetidas à queima a 550 °C durante 90 min com rampa de aquecimento de 5°C/min.

4.2.4. Preparo do Porta Amostra

Para o preparo do porta amostra deve-se lixá-lo até a sua superfície ficar totalmente sem ranhuras, após mergulha-se em uma solução de álcool etílico e água destilada para eliminarmos qualquer impurezas que ainda exista, foi colocado no ultrassom para haver a dispersão, levou-se a estufa para secá-lo, posteriormente sendo pesado. A Figura 16 mostra o porta-amostra, lixada e polida.



Figura 16. Célula porta-amostra polida (Imagem Própria).

4.2.5. Preparo da célula de dois eletrodos

A preparação do eletrodo foi realizada usando o seguinte procedimento como mostrado na Figura 17. As amostras de OGR-Ag, OGR-Fe e OGR-Ni, foram trituradas em gral com pistilo, pesando em torno de 40 mg cada uma delas, colocou-se em béqueres com 5 mL de álcool etílico, levando-as ao ultrassom para que haja a homogeneização, após acrescentou-se 17 μ L de Nafion em cada amostra, levando-as por mais 30 minutos ao ultrassom. Utiliza-se dois porta-amostras para cada solução, impregnando-as de forma uniforme com OGR-Ag, OGR-Fe e OGR-Ni, na própria estufa, até o porta-amostra estar bem homogêneo (ZHANG, 2011).

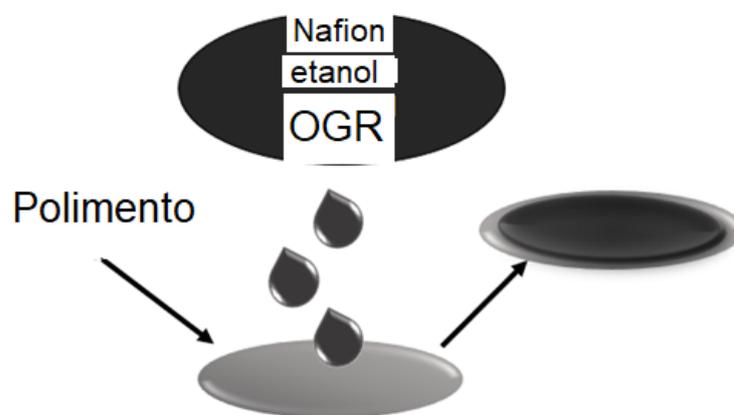


Figura 17. Ilustração esquemática do processo de preparação do eletrodo de OGR (Imagem Própria).

4.2.6. Validação do Sistema

A validação do sistema foi realizada executando o script em capacitores comerciais de 100, 1000, 4700 e 10000 μ F. As medições de capacitância foram realizadas através do script de carga / descarga galvanostática. Testes de estabilidade também foram realizados para verificar a reprodutibilidade das medidas e a estabilidade do capacitor. O modo de plotagem de Ragone foi realizado usando uma célula de dois eletrodos, representada na Figura 18 (a-b), com coletores de corrente feitos de aço inoxidável 304. Utilizou-se OGR como material ativo, KOH 6M como eletrólito, Nafion como aglutinante e filtro de papel como separador (ALANO et al., 2018).

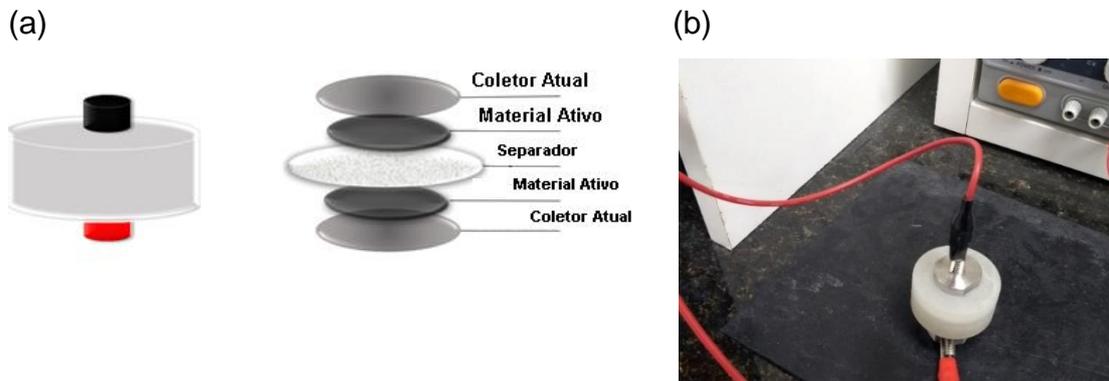


Figura 18. (a) Representação esquemática da célula de dois eletrodos usada nas medições de carga e descarga; (b) Célula de media eletroquímica (Imagem Própria).

4.2.7. Caracterizações

4.2.7.1. . *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) a superfície de uma amostra a ser examinada é varrida com um feixe de elétrons e o feixe de elétrons refletido é coletado e, então, exibido, na mesma taxa de varredura, sobre um tubo de raios catódicos. A superfície do material a ser analisado deve ser condutora de eletricidade (um revestimento metálico muito fino deve ser aplicado sobre materiais não-condutores). As ampliações por MEV variam entre 10 e mais de 50.000 vezes (CALLISTER, 2008).

4.2.7.2. *Difratograma de Raio X (DRX)*

A difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente espaçados que são capazes de dispersar a onda e possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda (CALLISTER, 2008).

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e curtos comprimentos de onda (comprimentos de onda da ordem dos espaçamentos atômicos nos sólidos). Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe é dispersa em todas as

direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon que se encontre na trajetória do feixe (CALLISTER, 2008).

Pode-se analisar a estrutura de um material cristalino utilizando as técnicas de difração de raios X (DRX) ou difração de elétrons. Quando o material é preparado na forma de um pó fino, sempre há pelo menos algumas partículas de pó (cristais diminutos ou agregados desses cristais) cujos planos estão orientados segundo o ângulo adequado (Θ), de modo a satisfazer a lei de Bragg. É gerado um feixe 32 difratado que produz um ângulo 2Θ com o feixe incidente (ASKELAND e PHULÉ, 2008).

A lei de Bragg é uma relação que descreve o ângulo com que um feixe de raios X, com um comprimento de onda específico, difrata a partir de planos cristalográficos com determinada distância interplanar (ASKELAND e PHULÉ, 2008). Um Difratorômetro possui um detector móvel de raios X que registra os ângulos 2Θ segundo os quais o feixe é difratado, fornecendo um padrão de difração característico. Se o comprimento de onda dos raios X for conhecido é possível determinar as distâncias interplanares e a identidade dos planos que causam a difração (ASKELAND e PHULÉ, 2008).

4.2.7.3. *Análise de Espectroscopia de Fluorescência de Raio X*

A espectrometria de fluorescência de raios-X é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra (análise qualitativa) assim como estabelecer a proporção (concentração) em que cada elemento se encontra presente na amostra. Na espectrometria de fluorescência de raios-X uma fonte de radiação de elevada energia (radiação gama ou radiação X) provoca a excitação dos átomos da substância que pretendemos analisar (MELO JÚNIOR, 2007).

Quando um átomo no estado fundamental fica sob a ação de uma fonte externa de energia (e.g.: raios-X), ele absorve esta energia, promovendo elétrons a níveis mais energéticos. Neste estado o átomo estará numa situação instável, chamada “Estado Excitado”.

Na natureza tudo tende a buscar o estado de estabilidade, desta forma o átomo excitado tende naturalmente a retornar ao seu estado fundamental, ocorrendo uma emissão de energia. Esta energia envolvida na absorção é uma

característica específica de cada elemento químico, permitindo a sua identificação e correspondente quantificação (JENKINS, 1999).

4.2.7.4. Voltametria cíclica (VC)

A maneira normal de realizar medições de capacitância de material é revestir um material escolhido sobre uma superfície de eletrodo inerte, então medir o eletrodo no eletrólito, usando eletroquímico voltametria cíclico (VC), para registro de voltamogramas cíclicos do material, a partir do qual a capacitância pode ser calculada. Se a carga acumulada dentro da camada do eletrodo é medida usando a área sob o voltamograma cíclico em qualquer direção em uma janela potencial de E_1 a E_2 , a capacitância, C_i (= C_p ou C_n), desta camada de eletrodo pode ser obtido pela equação (ZHA, XIONG e WANG, 2015) :

$$C_i = \frac{Q}{E_1 - E_2} \quad \text{Eq. 5}$$

4.2.7.5. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução (LASIA, 1995 e LASIA, 2001), e estas informações são de grande interesse na eletroquímica aplicada ou básica. A técnica de espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica, que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades. Atualmente, a EIE é utilizada em ampla gama de estudos, abrangendo desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos das mais diferentes naturezas, ou seja, processos que ocorrem em baterias de íons lítio (Bueno et al., 2003), células fotovoltaicas (BISQUERT et al, 2000 e GRÄTZEL, 2001)6-9, sistemas de corrosão e/ou processos eletrocatalíticos (ALVES et al., 1998 e DE ANDRADE et al., 1998).

Em particular, a EIE é uma técnica excelente e já bem estabelecida para caracterização de sistemas eletroquímicos que não se alteram no tempo, pelo menos naquele necessário para que a medida seja realizada. Em outras palavras, é uma técnica de estado estacionário. A resposta da aplicação de um

pequeno sinal ac, feita em uma ampla faixa de frequências e em vários potenciais, possibilita diferenciar processos com tempos característicos distintos, que na maioria das técnicas tradicionais eletroquímicas seriam vistos como contribuições simultâneas à resposta total (LASIA, 1995 e LASIA, 2001).

A maneira mais popular de executar medições do EIS é coletando os dados de impedância no potencial de circuito aberto aplicando uma pequena amplitude de interrupção de potencial alternativo (± 5 mV para ± 10 mV) em uma ampla faixa de frequência f (1 mHz para 1 MHz). Em alta frequência (maior que 10^4 Hz), a impedância implica na condutividade de ambos os materiais ativos e eletrólitos. A região de alta a média frequência (10^4 a 1 Hz) mostra resistência à transferência de pseudo-carga, que está associada ao estrutura porosa dos eletrodos. Em intervalos de baixa frequência (menos de 1 Hz), o gráfico de impedância é a característica do comportamento capacitivo puro (GAN et al., 2015 e GUOPING, LEI e JIUJUN, 2012).

Teoricamente, um puro capacitor deve exibir uma linha paralela ao eixo imaginário da trama de Nyquist. No entanto, em casos normais, o enredo mostra uma linha com o ângulo inclinado entre 45° e 90° contra o eixo real, correspondente ao mecanismo de difusão iônica entre a difusão de Warburg e a difusão ideal de íons capacitivos (pseudo capacitância) (VOL'FKOVICH e SERDYUK, 2002; SNOOK, KAO e BEST, 2011). Este desvio da linha paralela pode ser atribuído a duas razões: uma é a penetração diferente da profundidade do sinal de corrente alternada em virtude do poro da distribuição de tamanho em ambos os eletrodos, levando a capacitância, o outro é a reação redox no eletrodo, dando origem à pseudocapacitância (SUN, ZHENG e CHEN, 2010 e CUI, LI E ZHANG, 2009).

4.2.7.6. *Carga e Descarga Galvanostática (CDG)*

A carga-descarga do ciclo é a técnica padrão usada para testar o desempenho e o ciclo de vida de EDLCs e baterias. Na maioria das vezes, a carga e a descarga são conduzidas em corrente constante até que uma tensão definida seja afetada. A carga (capacidade) de cada ciclo é medida e a capacitância C , em farads. Essa curva é chamada de curva de capacidade. Na prática, a carga é chamada de capacidade, com unidade de ampère-hora (Ah), onde $1\text{Ah} = 3600$ coulomb. Sua capacidade cai por um valor definido (10% ou

20% é habitual), o número de ciclos indica a vida útil do capacitor. Em geral, os capacitores comerciais podem ser usados por centenas de ciclos (LIU et al., 2006; SONG, 2000).

A Figura 19 mostra a curva CDG de um eletrodo de carvão ativado. A capacitância específica foi calculada a partir da inclinação da curva de descarga na região entre 80% e 40% da tensão máxima. O valor de capacitância específica é sensível a pequenas variações na inclinação da curva de descarga (ALANO et al., 2018).

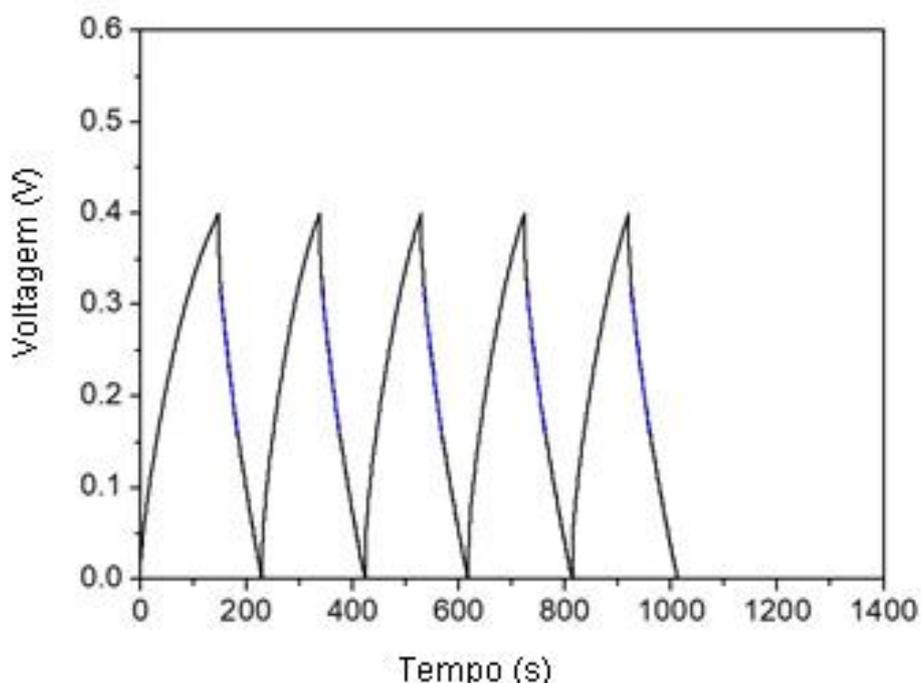


Figura 19. Curva de carga-descarga galvanostática de um eletrodo de carvão ativado em eletrólito de KOH 6M mostrando os declives de cada ciclo na região entre 80% e 40% da tensão máxima (ALANO et al., 2018).

O desempenho dos capacitores também pode ser determinado por meio da técnica CDG. A partir da curva de descarga, é possível calcular a densidade de energia e a densidade de potência do dispositivo. Ao repetir este procedimento para diferentes tempos de descarga, é possível construir um gráfico de Ragone, que é amplamente usado para comparar o desempenho relativo entre dispositivos de armazenamento de energia. A estabilidade do capacitor é avaliada através da realização de uma série de ciclos de carga e descarga, nos quais a retenção de capacitância é observada em função do

número de ciclos. Normalmente, esse experimento envolve milhares de ciclos, tornando necessário o uso de um sistema (ALANO et al., 2018).

4.2.7.7. *Ragone Plot*

Os limites das regiões são determinados por perdas internas e / ou vazamentos, dos vários dispositivos de armazenamento de energia (ESD). O tempo característico de uma aplicação é da ordem da relação energia-potência da ESD. O plano da Figura 20, corresponde a reta do tempo. Obviamente, as baterias são úteis para aplicações longas (> 100 s), enquanto os capacitores convencionais são úteis para aplicações de curta duração ($< 0,01$ s). Como a eficiência de um ESD é geralmente dependente do ponto de trabalho, um único dispositivo pertence a uma curva inteira no painel de energia. (RAGONE, 1968 e WEBSTER, 1999).

Primeiro, eles fornecem o limite na potência disponível de uma bateria ou de um capacitor. Em segundo lugar, eles fornecem a região ideal de trabalho, que é dada pela parte da curva onde a energia e a potência são altas. O comportamento qualitativo atípico de uma curva de Ragone é esboçado na Figura 20. Considere, por exemplo, um capacitor de uma bateria, a auto descarga interna leva a uma diminuição da energia que pode ser utilizada, se o tempo característico da aplicação exceder o tempo de auto descarga. Por outro lado, a resistência em série efetiva leva a um limite de tempo menor e, portanto, a uma potência máxima. É claro que, independentemente do tipo de ESD, há sempre limites físicos ao mínimo e velocidade máxima de descarga de uma ESD. Esses limites são refletidos no comportamento de baixa / alta potência do gráfico Ragone. (THOMAS e MARIN, 2000).

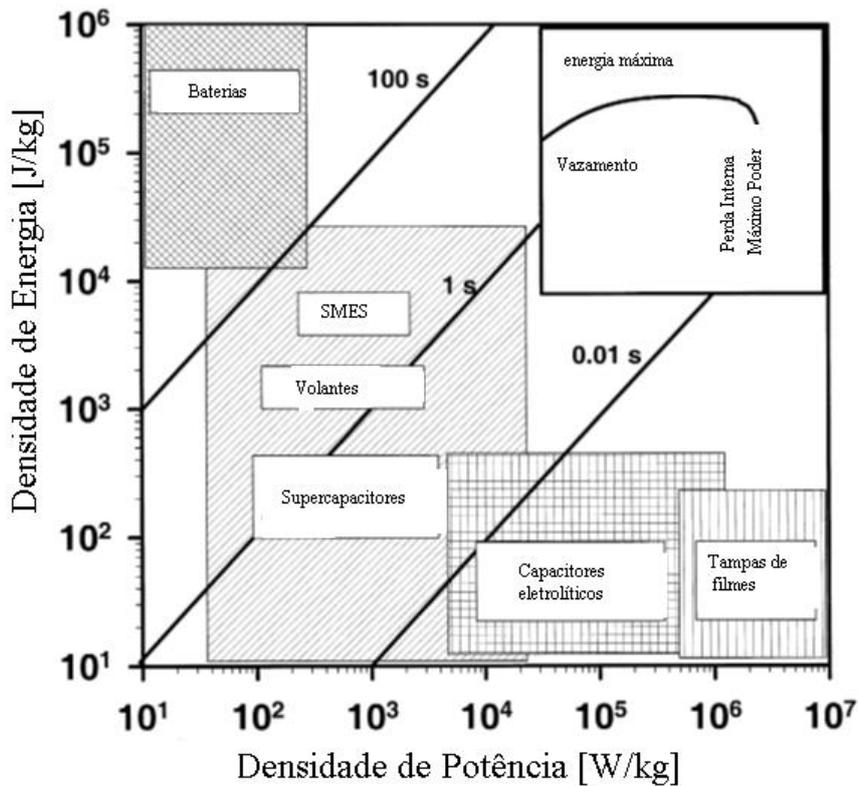


Figura 20. Plano Ragone: energia disponível de um dispositivo de armazenamento de energia para energia fixa. Diferentes tipos de dispositivos de armazenamento de energia estão normalmente localizados em diferentes regiões (THOMAS e MARIN, 2000).

O desempenho dos capacitores pode ser determinado por meio da técnica CDG. A partir da curva de descarga, é possível calcular a densidade de energia e a densidade de potência do dispositivo. Ao repetir este procedimento para diferentes tempos de descarga, é possível construir um gráfico de Ragone, que é amplamente usado para comparar o desempenho relativo entre dispositivos de armazenamento de energia (RAUT, PARKER e GLASS, 2010).

5. Resultados e Discussões

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas com a finalidade de verificar se a inserção dos metais de transição interfeririam na morfologia. A Figura 21 mostra as imagens de MEV de três amostras de OGR/metais de transição.

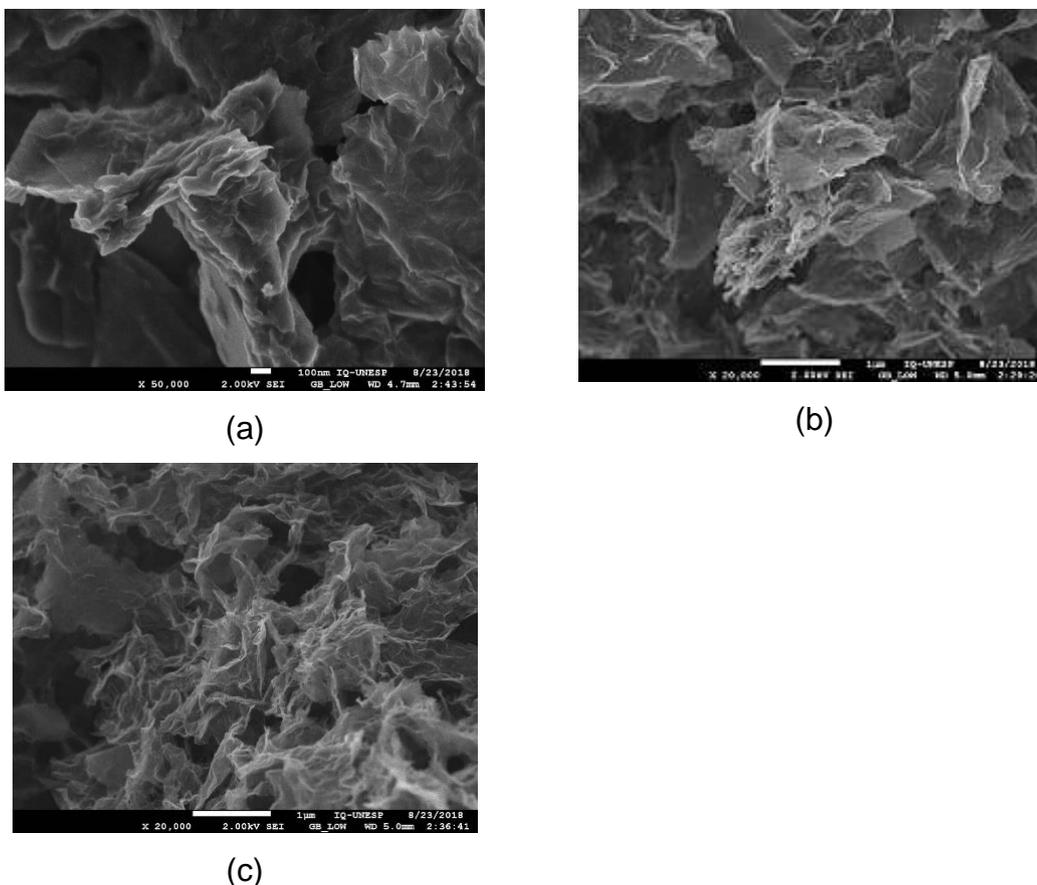


Figura 21. Imagem de Microscopia de Varredura do OGR-Ag (a), OGR-Fe (b) e OGR-Ni (c) (Imagem Própria)

A imagem a na Figura 21 (a), mostra o filme de OGR-Ag e na imagem (c), o filme de OGR-Ni, o mesmo comportamento observado na imagem b do OGR-Fe, filmes desordenados formado por folhas dobradas e enrugadas aleatoriamente, características de OGR (SUGJIN E RODNEY, 2009 E VIET et al., 2012). Ilustrando claramente que não ocorreu nenhuma alteração na forma e tamanho dos filmes de OGR com a inserção do metal de transição. Espera-se que as partículas Ag, Fe e Ni estejam em toda extensão do filme, porém através dessa técnica não foi possível comprovar a presença dos metais de transição em escala nanométrica, como já visto em outros trabalhos.

De acordo com Carreño et al. (2015), que estudou também a forma morfológica do OGR similares ao obtido nesse trabalho e a forma não foi alterada com a inserção das nanopartículas. As estruturas da esponja de ORG-Fe, ilustradas na figura 22, com um exemplo de (A) esponja pura e (B) o análogo decorado com nanopartículas, em que a grande área de superfície dos materiais esponjosos pode ser útil em processos de adsorção. (CARREÑO et al., 2015).

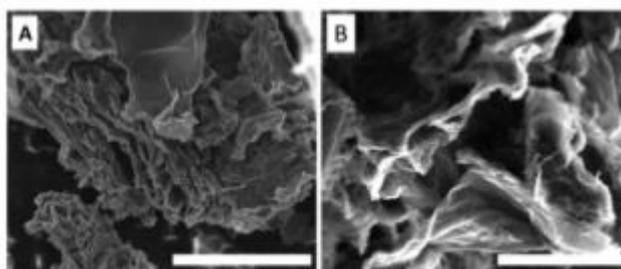


Figura 22. Imagens do MEV do (A) OGR puro e (B) OGR decorado com nanopartículas de Fe (CARREÑO et al., 2015).

Além de reduzir o óxido de grafeno e restaurar a conjugação eletrônica na molécula, o ácido ascórbico pode promover a interligação entre as folhas de óxido de grafeno de maneira similar àquela encontrada para os aerogéis de grafeno preparados com sol-gel. O uso de ácido ascórbico também tem a vantagem de não haver formação de produtos gasosos durante a formação da esponja. Agentes redutores freqüentemente usados, como hidrazina, NaBH_4 , LiAlH_4 , etc., podem desenvolver produtos gasosos que conseqüentemente produzem estruturas não uniformes. A inserção de nanopartículas de Fe, por impregnação da resina Fe e posterior recozimento, promove superfície adicional modificação via grupos funcionais no complexo metal-citrato e reforça a matriz tridimensional (ZHANG et al., 2011 e ZHANG et al., 2010).

A observação do conjunto de nanopartículas de Fe sobre o OGR sugere, em particular, que a resina orgânica na suspensão de sal de Fe deposita uma camada de carbono residual durante o tratamento térmico (a partir do passo de decomposição do complexo citrato-polimérico). Isso ajuda a dispersar as nanopartículas de Fe e auxilia na sua fixação ao OGR. Uma observação similar foi feita anteriormente para nanopartículas de carbono e níquel encapsulado respectivamente (WANG, XIAO e HE, 2006). Entretanto, as nanopartículas de Fe encapsuladas em carbono não favoreceram a formação de nanopartículas do complexo de coordenação, a etapa de polimerização e o tratamento térmico

podem levar a modificações superficiais significativas nas nanopartículas encapsuladas, (LEITE et al., 2002; WANG, XIAO e HE, 2006 e SUN e LI, 2004) e, portanto, devem ser cuidadosamente controladas.

O número de nanocristais contidos na folha OGR depende da concentração da resina polimérica original e, como tal, permite a síntese de materiais de OGR-Fe contendo altas ou baixas concentrações de nanopartículas, embora não foram observadas em amostras preparadas usando uma alta concentração de sais de Fe. As nanopartículas de Fe são sintetizadas durante a etapa de calcinação onde a pirólise da solução polimérica cria uma atmosfera de CO / CO₂ dentro do forno. Isso, por sua vez, reduz o nitrato de Fe (III) dentro da matriz OGR, eliminando a necessidade de hidrogênio como agente redutor (BI et al.; 2012).

A Caracterização dos filmes de OGR por difratometria de raio X foi realizada para avaliar se a estrutura cristalina dos filmes seria afetada com a incorporação dos metais de transição nas folhas de OGR. Na Figura 23 observa-se os difratogramas de raio X das amostras de OGR-Fe, OGR-Ag e OGR-Ni.

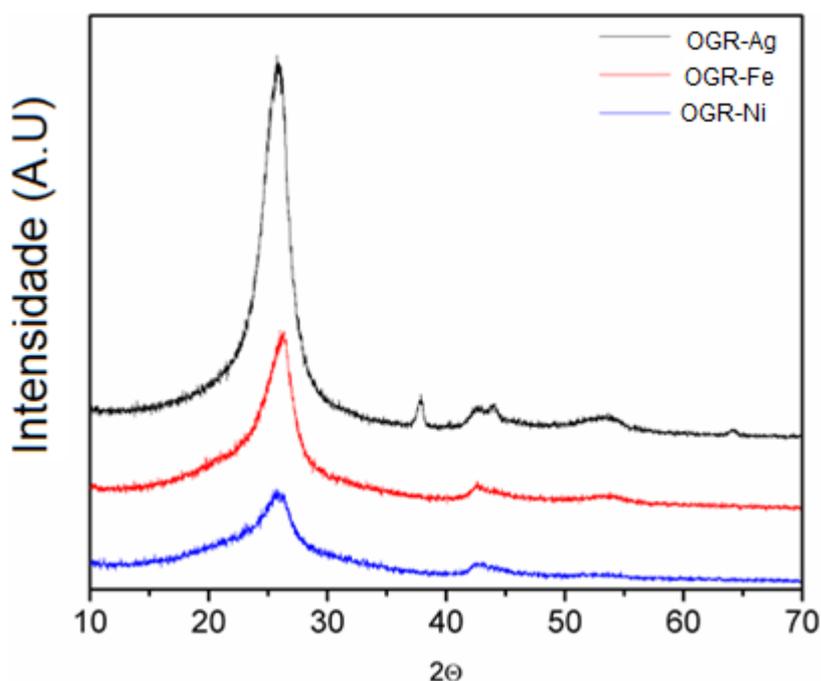


Figura 23. Difratogramas de raios-X das amostras de OGR/metals de transição (Imagem Própria).

Verificou-se a partir dos difratogramas que a inserção dos metais de transição não causou uma modificação na estrutura dos filmes de OGR a longo alcance. Uma análise mais detalhada poderia apresentar informações das quais a técnica de DRX não permite avaliar, porém para o estudo, essa análise mais detalhada não se mostra necessária. É possível observar o aparecimento de um padrão de difração em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, atribuído ao conjunto de plano (002) do óxido de grafeno, relacionado à expansão das folhas do grafite devido à inserção de grupos funcionais oxigenados, que estão quimicamente ligados na superfície da folha.

De acordo com Carreño et al. (2017), a difração de raios X, mostrada na figura 24, o sistema híbrido aumentou a fração de óxido de grafeno reduzido em função do tratamento térmico do OG e do tamanho cristalino das nanopartículas de Ag (CARREÑO et al., 2017).

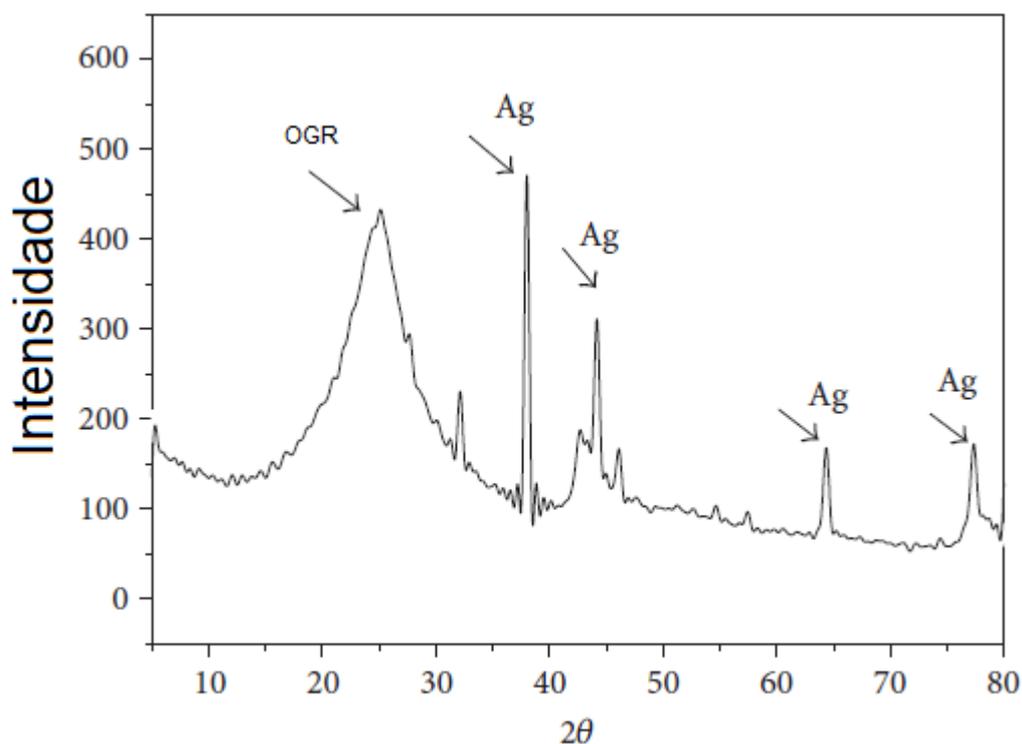


Figura 24. Difração de raio-X do composto de OGR-Ag (CARREÑO et al., 2017).

Segundo Carreño et al., 2015, a Figura 25 mostra o padrão de DRX para OG, OGR e o OGR-Fe (13,5% em peso de Fe). O padrão de DRX mostra as fases cristalinas do ferro e do óxido de ferro, respectivamente, presentes na

estrutura composta híbrida. Os principais picos presentes OG a 10,29 °, 42,24 ° e 77,31 ° correspondem de perto aos esperados para o óxido de grafeno. Da mesma forma, os principais picos presentes ORG a 23,94 °, 42,83 ° e 77,90 °, são semelhantes aos valores esperados de OGR (FENG et al., 2013). Usando o pico 10,29°, o espaçamento entre camadas do OG é calculado como sendo 8,8 Å, enquanto o pico a 23,94 ° para OGR mostra o espaçamento entre camadas para o OGR de 3,7 Å. Esta diminuição no espaçamento entre camadas é esperada, devido a remoção de oxigênio e de água entre as camadas de carbono (HUH, 2011)

Os picos presentes em RGO-Fe a 26,10 °, 43,19 ° e 77,80 ° correspondem ao rGO na amostra. Neste caso, existe um espaçamento nas intercâmbios e é calculado como sendo 3,4 Å. Os picos presentes em 44,57 °, 64,86 ° e 82,19 ° são devidos à presença de Fe na amostra. O pico remanescente, presente em 35,47 °, poderia ser indicativo de uma pequena quantidade de óxido de ferro, seja no forma de magnetita. Portanto, é teorizado que a nanopartícula de Fe produzida possui um núcleo de Fe metálico com casca fina de óxido de ferro, que é então revestido em rGO. Analisando o pico de 44,57 °, com a ajuda da fórmula de Scherrer, o diâmetro médio do núcleo de Fe metálico nas nanopartículas pode ser estimado em 24,8 nm (PATTERSON, 1939).

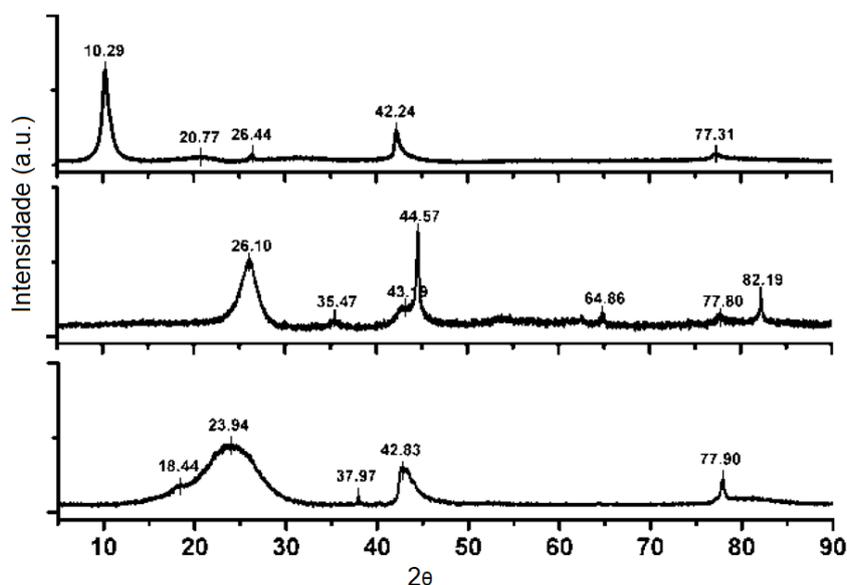


Figura 25. Espectros do DRX de OG (parte superior), OGR-Fe (meio) e OGR (parte inferior) (CARREÑO et al., 2015).

A Caracterização dos filmes de OGR por espectroscopia de fluorescência de raios X, foi realizada para identificar os metais de transições incorporados nas folhas de OGR. Na Figura 26 observa-se os espectros de fluorescências de raio X das amostras de OGR-Ag, OGR-Fe e OGR-Ni, no qual percebe-se a presença dos metais de transição na funcionalização do OGR.

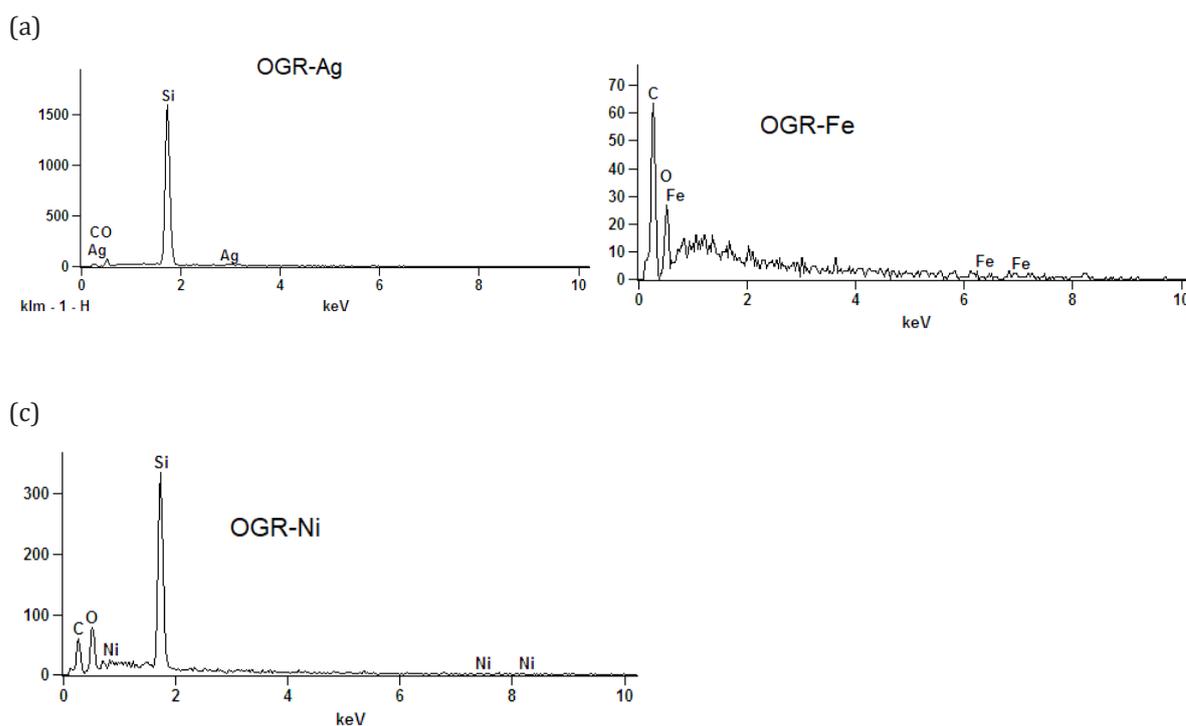


Figura 26. Espectros de EDS do OGR-Ag (a), OGR-Fe (b) e OGR-Ni (c) (Imagem Própria).

Isto é corroborado pela análise de EDS, realizado pelo Carreño et al. (2015), que mostra o OGR-Ag, na Figura 27, contendo 99,817% de C em peso e 0,183 % em peso de Ag. Observa-se que existe um invólucro carbonáceo ultrafino ao redor de cada partícula, isso pode ser atribuído ao material orgânico residual proveniente da etapa de decomposição térmica do complexo citrato-polimérico e pode contribuir para a dispersão e fixação das nanopartículas de Ag através da superfície da nanopartícula (CARREÑO et al., 2015), o mesmo percebe-se para o OGR-Fe e OGR-Ni.

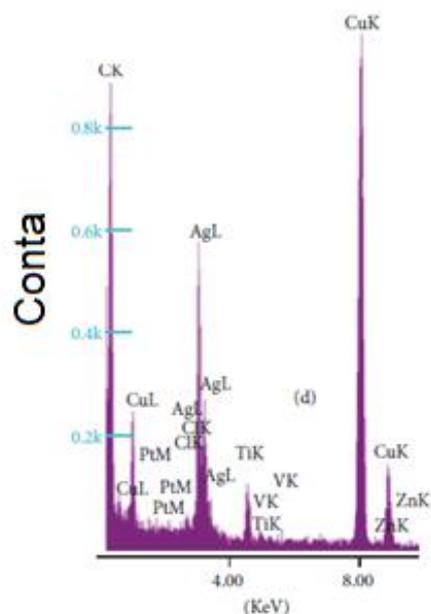
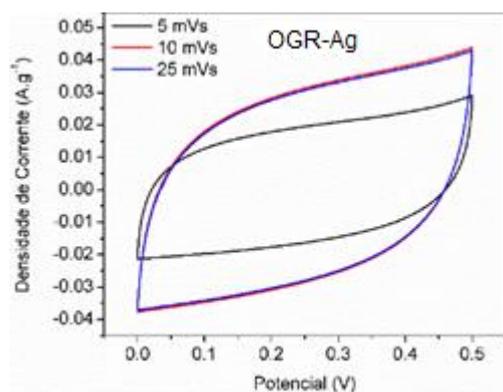


Figura 27. Análise do EDS (CARREÑO et al., 2015).

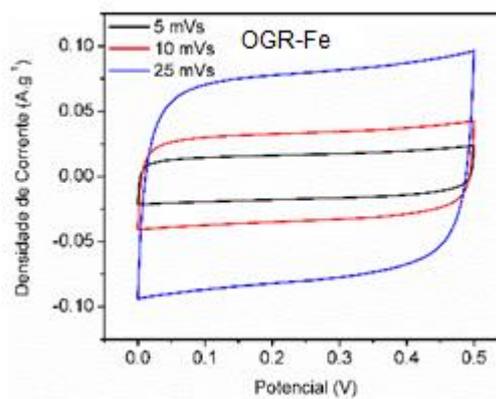
Os testes de voltamogramas cíclicos foram realizados com uma faixa de potencial de até 0,5 V em diferentes taxas de varredura, variando de 5 mVs^{-1} , 10 mVs^{-1} e 25 mVs^{-1} usando KOH 6 mol/L como eletrólito. O desempenho do OGR-Fe conforme investigada por voltametria cíclica (VC), foi o mais satisfatório dentre os outros elementos de transição funcionalizado no OGR. Como mostrado nas Figuras 28 e 29, o OGR-Fe exibe a curva CV retangular, havendo uma menor resistividade, indicando um comportamento capacitivo ideal, que é provavelmente devido à alta condutividade e transporte iônico rápido da amostra, enquanto as curvas do rGO-Ag e rGO Ni exibem as curvas CV de forma quase retangular, havendo uma diminuição no valor de capacitância, devido uma maior inclinação, não apresentando tais características, tendo uma maior resistência. Os sinais se mostram mais definidos à medida que a velocidade de varredura diminui, o que mostra que os processos são mais perceptíveis com velocidades menores (WANG et al., 2014).

Os materiais carbonáceos possuem um perfil típico retangular dos capacitores eletroquímicos de dupla camada, como mostrado por Wang et al., (2014). O perfil obtido para o compósito OGR-Fe une as características de um supercapacitor faradaico com um EDLC, caracterizando um capacitor eletroquímico híbrido (WANG et al., 2014 e ZHAO et al., 2014).

(a)



(b)



(c)

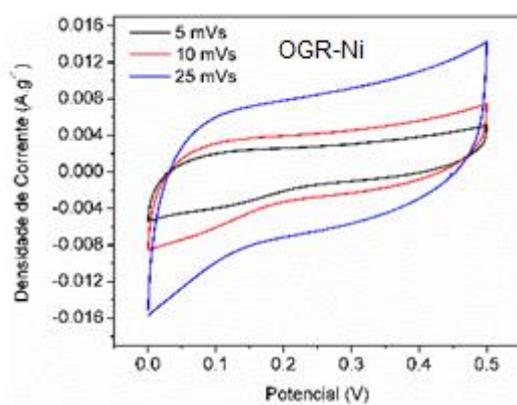
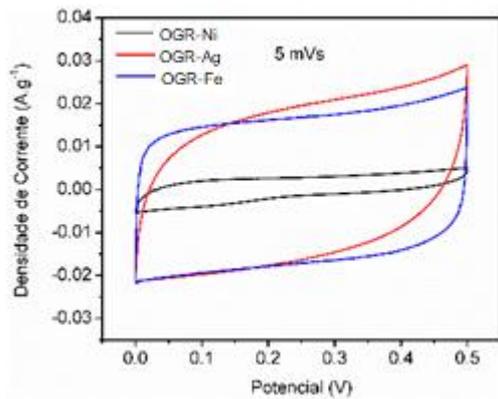
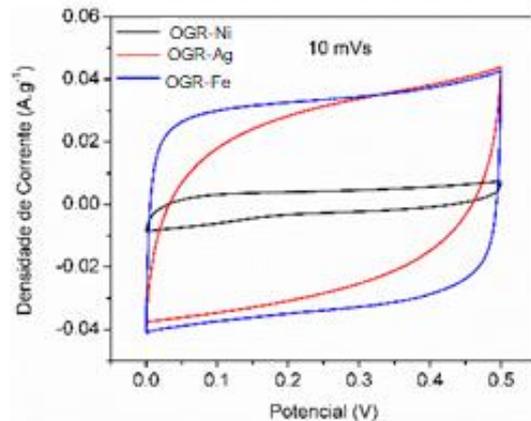


Figura 28. Voltametria Ciclica do OGR-Ag (a), OGR-Fe (b) e OGR-Ni (c) (Imagem Própria).

(a)



(b)



(c)

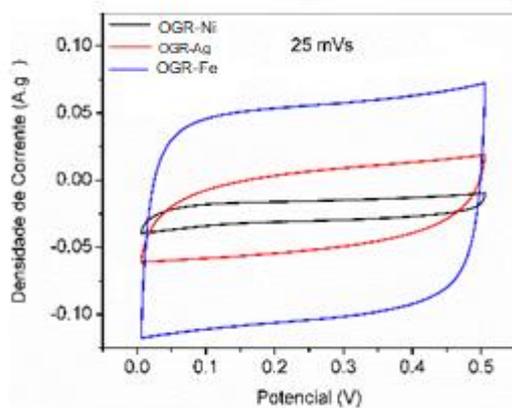


Figura 29. Voltametria Cíclica do OGRr-Ni,OGR-Ag e OGR-Fe, com as varreduras de 5mVs^{-1} (a), 10mVs^{-1} (b) e 25mVs^{-1} (c) (Imagem Própria).

Quando o OGR foi funcionalizado com ferro , houve um aumento no valor de capacitância do capacitor simétrico de $13,3\text{ Fg}^{-1}$ a 5 mVs^{-1} , maior aumento do rGO, funcionalizado com Ag, aumentou a capacitância para $13,8\text{ Fg}^{-1}$ a 5 mVs^{-1} , que é mais alto no presente estudo. Na tabela 5 a intensidade dos picos do rGO, funcionalizado com Ni diminui, havendo uma diminuição no valor de capacitância, devido ter uma maior inclinação, havendo uma maior resistência., conforme mostra na Figura 29 (c).

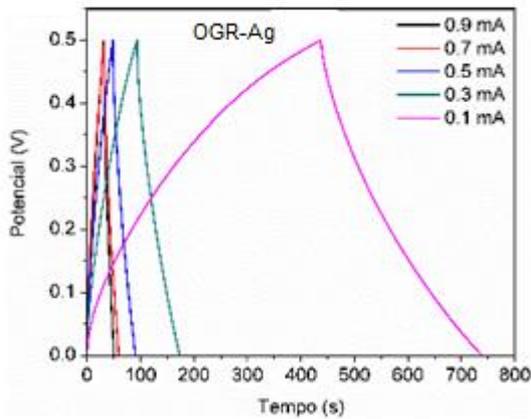
Tabela 5: Tabela de capacitância específica (Imagem Própria).

Técnica eletroquímica	Capacitância específica (F.g ⁻¹)		
	OGR-Ag	OGR-Fe	OGR-Ni
VC 5 mVs ⁻¹	13.8	13.3	2.02
VC 10 mVs ⁻¹	10.6	12.9	1.55
VC 25 mVs ⁻¹	4.16	11.9	1.24
CDG 0.9 mA	7.2	13.5	0.52
CDG 0.7 mA	8	13.9	0.56
CDG 0.5 mA	8.8	14.4	0.62
CDG 0.3 mA	10	15.3	0.68
CDG 0.1 mA	12.6	17.5	1.18
EIE 0.01	12.4	14.01	4.25

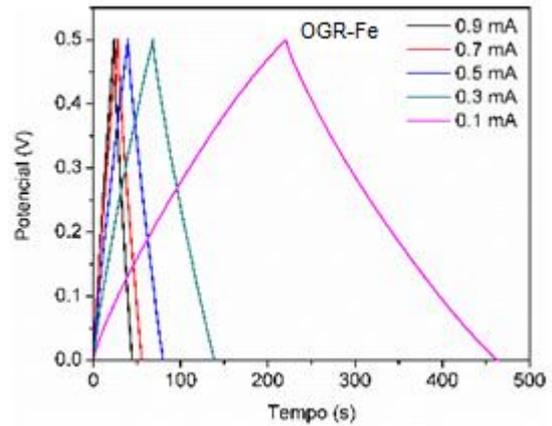
A Figura 30 (a-c) mostram as curvas de carga e descarga galvanostática, obtidas para o OGR-Ag, OGR-Fe e OGR-Ni. Diferente do que foi observado na voltametria cíclica, é possível observar o comportamento de um pseudocapacitor (WANG et al., 2014). A curva de carga e descarga galvanostática do OGR-Fe, diferente dos demais metais de transição estudados nesse trabalho, foram quase simétricas, apresentando uma forma triangular, exibindo um comportamento capacitivo Ideal.

As medições de carga e descarga galvanostática foram realizadas com densidade de corrente aplicada na faixa de 0,1 a 0,9 mA, para investigar o comportamento capacitivo do OGR-Ag, OGR-Fe e OGR-Ni. O eletrodo foi carregado e descarregado entre 00 a 0,5 V nas correntes citadas acima. O OGR-Fe apresentou o melhor comportamento capacitivo, alcançando maior tempo de descarga dentro do intervalo de potencial esperado com a densidade de corrente de 0.9 m A. O maior valor de capacitância do OGR-Fe em relação ao OGR-Ag e ao OGR-Ni pode ser explicado pela forma como os componentes estavam dispersos.

(a)



(b)



(c)

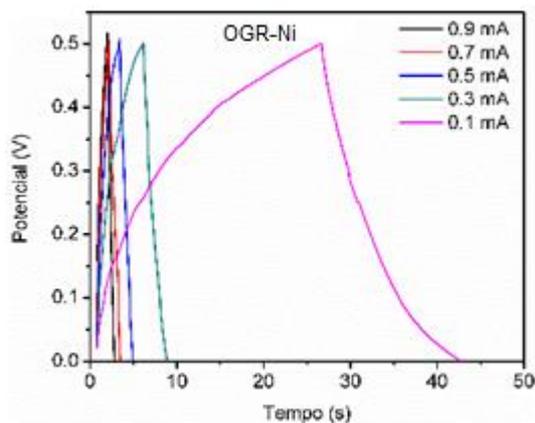


Figura 30. Curvas de Carga e descarga Gavanostática do OGR-Ag (a), OGR-Fe (b) e OGR-Ni (c) (Imagem Própria).

Para avaliar a estabilidade dos rGO-Fe e rGO-Ag, durante o ciclo carga-descarga, foi realizado o teste de ciclagem para 500 ciclos na corrente de 2 mAcm^{-2} para rGO-Ag e 4 mAcm^{-2} para rGO-Fe, observou-se que a funcionalização com o Fe, teve uma melhor estabilidade, ocorrendo uma retenção de carga maior que a da prata, o rGO-Fe reteve 89,1% e o rGO-Ag, 73,4% .

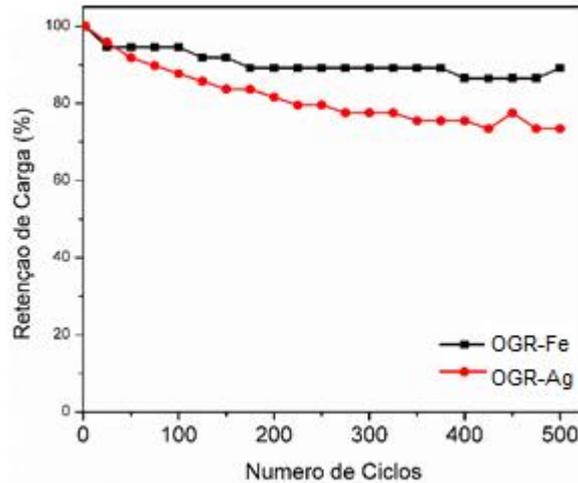


Figura 31. Estabilidade das amostras OGR-Fe e OGR-Ag (Imagem Própria).

A Figura 32 mostra o gráfico de Ragone que foi obtido a partir do script CDG (Vide anexo), é possível observar que para o OGR-Ni, a densidade de energia diminuiu significativamente com o aumento da densidade de potência. Esse efeito pode estar relacionado à resistência da célula utilizada (AN et al., 2001). Deve-se notar que valores mais altos de energia podem ser obtidos com o uso de materiais ativos pseudocapacitivos, como ocorre com os eletrodos OGR-Fe e OGR-Ag.

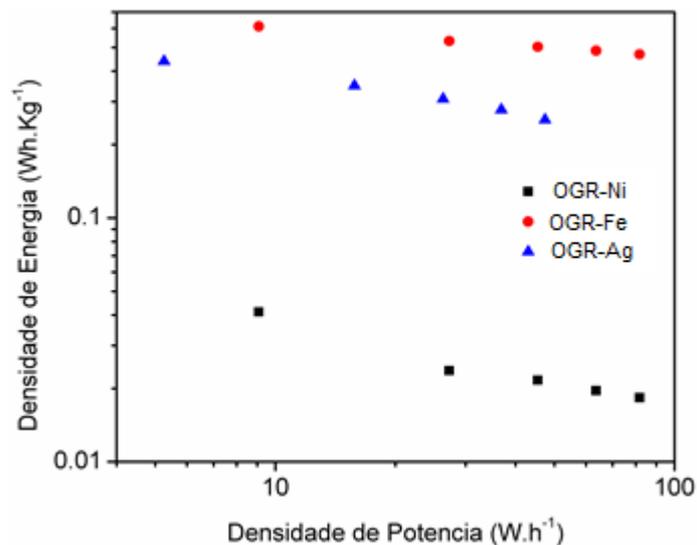


Figura 32. Ragone Plot das amostras de OGR-Ag, ROG-Fe e ROG-Ag (Imagem Própria).

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi usada para avaliar a condutividade elétrica dos eletrodos de OGR-Ag e OGR-Fe. Como mostrado na Figura 33, no qual apresentam formas semelhantes, consistindo de um segmento linear na região de baixa frequência e um pequeno semicírculo em frequências mais altas. A linha relativamente reta indica uma característica de comportamento capacitivo na região de baixa frequência, que pode ser atribuída difusão rápida e fácil de íons salinos nos macroporos 3D. O pequeno semicírculo pequeno na região de alta frequência é derivado da capacitância de camada dupla em paralelo com a carga resistência de transferência que pode ser obtida a partir do diâmetro/do semicírculo (GUO-XIAN et al, 2016).

Visto isso, percebe-se que o OGR-Fe, é um material com baixa resistência de transferência de carga e excelente condutividade, tendo um maior comportamento capacitivo do que o OGR-Ag e do OGR-Ni.

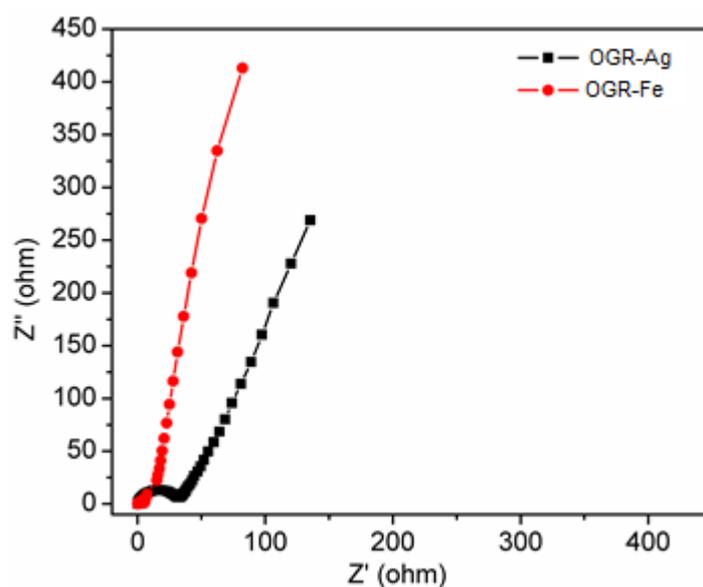


Figura 33. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica das amostras OGR-Ag e OGR-Fe (Imagem Própria).

6. Conclusão

Através do estudo realizado neste trabalho, pode-se verificar que o comportamento eletroquímico do dispositivo montado se mostrou promissor para o uso como capacitor.

Destaca-se o comportamento da curva de carga e descarga gavalnostática com o metal de transição Fe que apresentou o melhor comportamento capacitivo, alcançando maior tempo de descarga dentro do intervalo de potencial esperado com a densidade de corrente de 0.9 mA, para tal finalidade.

As caracterizações estruturais e morfológicas auxiliaram na identificação e verificação dos materiais utilizados para a confecção do dispositivo, bem como auxiliaram na avaliação do comportamento eletroquímico final, mostrando assim a importância de uma caracterização estrutural e morfológica na criação de um dispositivo eletroquímico, no qual foi observado na análise de EDS, Figura 26 b, a presença dos metais de transição que funcionalizaram o OGR.

As medições eletroquímicas mostraram que OGR-Fe, exibe a curva VC, retangular, havendo uma menor resistividade, indicando um comportamento capacitivo ideal, que é provavelmente devido à alta condutividade e transporte iônico rápido da amostra, enquanto as curvas do OGR-Ag e OGR-Ni exibem as curvas VC de forma quase retangular, havendo uma diminuição no valor de capacitância, devido uma maior inclinação, não apresentando tais características, tendo uma maior resistência. Avaliando a estabilidade o OGR-Fe, para os 500 ciclos de carga e descarga, na corrente de 4 mAcm^{-2} , observou-se que teve uma melhor estabilidade, ocorrendo uma retenção de carga maior que a da prata, o rGO-Fe reteve 89,1% e o rGO-Ag, 73,4% , levando a conclusão que o dispositivo OGR-Fe tem promissoras aplicações nesse ramo.

Referências

ALANO, J. H.; MARON, L. R.; NOREMBERG, G. K.; OLIVEIRA, B. S.; OLIVEIRA, A. D.; MONCKS, M.D.; NASCIMENTO, R. M.; CARREÑO, N. L. V. A simple and complete supercapacitor characterization system written in Lua scripting language. *Journal of Energy Storage*, 2018, 1-12.

AMBROSI, A.; BONANNI, A. Z.; SOFER, Z.; CROSS, J.S.; PUMERA, M.; *Chem Eur. J.* 17, 2011.

AN, K. H.; KIM, W. S.; PARK, Y. S.; MOON, J. M.; BAE, D. J.; LIM, S. C.; LEE, Y. S.; LEE, Y. H. Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes, 11, 2001, 387-392.

AKHAVAN, O.; GHADERI, E. Toxicity of graphene and graphene oxide nanowalls against bacteria. *ACS Nano*, 4, 10, 2010, 5731-5736.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. *Ciência e engenharia dos materiais*. São Paulo: Cengage Learning, 2008. 594.

AUGUSTYN, V., SIMONBC, P.; DUNN, B. "Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage". *Energy & Environmental Science*, 7, 1597-1614, 2014.

BALDUCCI, A. et al. Cycling stability of a hybrid activated carbon//poly (3 methylthiophene) supercapacitor with N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid as electrolyte. *Electrochim Acta*, 50, 2005, 2233-2237.

BECERRIL, H. A.; MAO, J.; LIU, Z. F.; STOLTENBERG, R. M.; BAO, Z.; CHEN, Y, S. *ACS Nano*. 2, 2008, 463.

BÉGUIN, F.; FRACKOWIAK, E. *Supercapacitors. Materials, Systems, and Applications*. Germany, Wiley-VCH. 2013, 81.

BI, H.; XIE, X. YIN, K.; ZHOU, Y.; WAN, S.; HE, L.; XU, F.; BANHART, L.; SUN, L.; RUOFF, R. S. *Adv. Funct. Mater.*, 22, 2012, 4421

BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE, G.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; FERRIOLS, N. S.; BOGDANOFF, P.; PEREIRA, E. C.; *J. Phys. Chem.* 104, 2000, 2287.

BOTAS, C. et al. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon*, v. 50, 1, 2012, 275–282.

CALLISTER, Jr.; WILLIAN, T. *Ciências e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 7 ed, Rio de Janeiro, LTC, 2008.

CARREÑO, N. L.; BARBOSA, A. M.; DUARTE, V. C.; CORREA, C.F.; FERRÚA, C.; NEDEL, F.; PERALTA, S.; MILLS, C. A.; RHODES, R.; SAM, F. L. M.; SILVA, R. P. Metal-Carbon Interactions on Reduced Graphene Oxide under Facile Thermal Treatment: Microbiological and Cell Assay. *Journal of Nanomaterials*, 2017, 1-10

CARREÑO, N. L. V.; ESCOTE, M. T.; VALENTINE, A. et al. “Adsorbent 2D and 3D carbon matrices with protected magnetic iron nanoparticles,” *Nanoscale*, 7, 41, 2015, 17441–17449.

CHE, P; XIAO, T; Qian, Y.-H; Li, S.-S; YU, S.-H. **A** Nitrogen-Doped Graphene/Carbon Nanotube Nanocomposite with Synergistically Enhanced Electrochemical Activity. *Adv. Mater.* 25, 2013, 3192-3196.

CHE, T.; DAI, L. *Materials Chemistry A*. 2, 2014, 10756-75.

CONTE, M. *Fuel Cells* 10, 2010, 806

CONWAY, B. E. *Electrochemical supercapacitors – scientific fundamentals and technological applications*, New York: Kluwer Academic/Plenum, 1999.

CONWAY, B. E. Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy storage. *J. Electrochem Soc.* 138(6), 1991, 1569-48.

CONWAY, B. E. BIRSS, V.; WOJTOWICZ, J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *J. Power Sourc.* 1997; 144 (12):L309-11.

CUI, L.; LI, J.; ZHANG, X. G., *J. Appl. Electrochem. Acta*, 39, 2006, 1871

DE ANDRADE, A. R.; DONATE, P. M.; ALVES, P. P. D.; FIDELLIS, C. H. V.; BOODTS, J. F. C.; *Electrochem. Soc.* 145, 1998, 3829.

DIEDERICH, L.; BARBORINI, E.; PISERI, P.; PODESTA, A.; MILANI, P. *Appl. Pys. Lett.* 75, 1999, 2662.

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

FAN, Z. et al. Preparation and capacitive properties of cobalt-nickel oxides/carbon nanotube composites. *Electrochim Acta*, v. 52, 2007, 2959-2965.

FANG, B.; BINDER, L. Enhanced surface hydrophobisation for improved performance of carbon aerogel electrochemical capacitor. *Electrochim Acta*, 52, 2007, 6916-6921.

FEITO, M. J.; VILA, M., MATESANZ, C.; et al. In vitro evaluation of graphene oxide nanosheetson imune function, *Journal of Colloid and Interface. Science*, 32, 2014, 221-228.

FENG, H.; CHENG, R.; ZHAO, X.; DUAN, X.; LI, J. *Nat. Commun.*, 4, 2013, 1539.

FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. Carbon Materials for the Electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* 39, 2001, 937-950.

GAN, J. K.; LIM, Y. S.; HUANG, N. M.; LIM, H. N. Effectof pH on morphology and supercapacitive properties of manganese oxide/polypyrrole nanocomposite. *Applied Surface Science*. 357, 2015, 479-486.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. *Nat Mater.* 6, 2007, 183-191.

GRÄTZEL, M. *Nature* 2001, 414, 338.

GUOPING, W.; LEI, Z.; JIUJUN, Z. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. 41, 2012, 797-828.

GUO-XIAN, Li.; PENG-XIANG, H.; SHI-YONG, Z.; CHANG, L.; HUI-MING, C. A flexible cotton-derived carbon sponge for high-performance capacitive deionization. *Carbon* 101, 2016, 1-8

HALL, P. J.; MIRZAEIAN, FLETCHER, M. S. I.; F. B, SILLARS, RENNIE, A. J. R., SHITTA-BEY, G. O.; WILSON, G.; CRUDEN, A., CARTER, R. Energy Environ. Sci. 3, 2010, 1238.

HALPER, M. S.; ELLENBOGEN J. C. Supercapacitors: A Brief Overview. 1 ed, Virginia, The Mitre Co, 2006, 1-3.

HEYDARI, H.; GHOLIVAND, M. B. New J. Chem.,41, 2017, 237-244.
HUANG, X; ZENG, Z.; FAN, Z.; LIU, J.; ZHANG H. Advanced Materials. 2012, 24, 5979-04.

HUANG, X.W. et al. Electric double layer capacitors using activated carbon prepared from pyrolytic treatment of sugar as their electrodes. Synth Met, 135, 2003, 235-236.
HUMMERS, W. S.; OFFERMANN, R. E. American Chemical Society. 80, 1958, 1339-39.

HUH, S. H.; In Thermal Reduction of Graphene Oxide, ed. S. Mikhailov, InTech. 5, 2011, 73–91.

HULICOVA, D.; YAMASHITA, J.; SONEDA, Y.; HATORI, H.; KODAMA, M. Chem. Mater. 17, 2005, 1241.

Hummers, W. S.; Offeman, R. E.; J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 1339

INGRAM, M. D.; PAPPIM, A.J. Delalande R, Poupard D, Terzulli, G. Development of electrochemical capacitors incorporating processable polymer gel electrolytes. Electrochim Acta. 1998, 43(10-11):1601.

ISHIKAWA, M.; SAKAMOTO, A.; MORITA, M.; MATSUDA, Y.; ISHIDA, K. Effect of activated carbon fiber electrode and its application to double-layer capacitor. J. Power Sourc. 1996, 60:249-53.

JABER-ANSARI, L.; Hersam, M. C.; Mrs Bulletin. 37, 2012,1167.

JAGADALE, A.D. et al. Performance evaluation of symmetric supercapacitor based on cobalt hydroxide [Co(OH)₂] thin film electrodes. Electrochimica Acta, v. 98, 2013, 32-38.

JU, S.; FACCHETTI, A.; XUAN, Y.; LIU, J.; ISHIKAWA, F.; YE, P.; ZHOU, T. J.; MARKS, D. B. JANES. *Nat. Nanotechnol*, 2, 2007, 378.

JUREWICZ, K.; FRACKOWIAK, E. In: *Carbon fibres for electrochemical capacitors* . Extended abstracts, 50 th. ISE, Meeting, Pavia (Italy), 1999, 924.

JENKINS, R. *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. Second edition. New York: Wiley, 1999.

JUREWICZ, K.; FRACHOWIAK, E. Modified carbono materials for electrochemical capacitors. *Mol Phys Reports*. 2000, 27:36-43.

KATAKABE, T. et al. Electric double-layer capacitors using bucky gels consisting of na ionic liquid and carbon nanotubes. *J Electrochem Soc*, v. 152, 2005, A1913-A1916.

KANDALKAR, S.G. et al. Structural, morphological, and electrical characteristics of the electrodeposited cobalt oxide electrode for supercapacitor applications. *Materials Research Bulletin*. 46, 2011, 48-51.

KIM, D. H.; LU, N., MA, R.; KIM, Y. S. *Science*. 2011, 333,838.

KIM, J.H. et al. Polypyrrole/carbon composite electrode for high-power electrochemical capacitors. *Electrochim Acta*, 52, 2006, 1727-1732.
KIM I.H.; KIM, K.B. Electrochemical characterization of hydrous ruthenium oxide thin film electrodes for electrochemical capacitor applications. *J Electrochem Soc*.153, 2006, A383-A389.

KIM, J. S.; KUKU, E.; YETAL, K. N. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomedicine Nanotechnology Journals*. 3, 1, 2007, 98-101.

KOTZ, R.; CARLEN, M. *Electrochim. Acta*, 2000, 7,845.

LASIA, A. J. *Electroanal. Chem*. 27,1995, 397.

LASIA, A. J. *Electroanal. Chem*. 30, 2001, 500.

LAO, Z.J. et al. Synthesis of vanadium pentoxide powders with enhanced surface-area for electrochemical capacitors. *J Power Sources*, 162, 2006, 1451-1454.

LEITE, R.; CARREÑO, N. L. V.; LONGO, E.; PONTES, F.M.; BARRISON, A.; FERREIRA, A. G.; MANIETTE, Y.; VARELA, J. A. *Chem. Mater.*, 14, 2002, 3722.

LI, Y; KANG, L; BAI, G; LI, P; DENG, J; LIU, X; YANG, Y; GAO, F; LIANG, W. Solvothermal Synthesis of Fe₂O₃ Loaded Activated Carbon as Electrode Materials for Highperformance Electrochemical Capacitors. *Electrochimica Acta*, v. 134, p. 67–75, 2014.

LIANG, H. F. et al. The band structure of graphene oxide examined using photoluminescence spectroscopy. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 3, 48, 2015, 12484-12491.

LIU, C. G.; LIU, M.; LI, F.; CHENG, H. M. *Appl. Phys. Lett.* 92, 2008, 143108.

LIU, H.; HE, P.; LI, Z.; LIU, Y.; LI, J. *Electrochem*, 51, 2006, 1925.

LOTA, G.; CENTENO, T. A.; FRACKOWIAK, E.; STOECKLI, F. *Electrochim. Acta.* 53, 2008, 2210.

LUNDIE, M.; SLJIVANCANIN, Z.; TOMIC, S. Electronic and optical properties of reduced graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 3, 29, 2015, 7632-7641.

MAHANTA, N. K.; ABRAMSON, A. R. Thermal conductivity of graphene and graphene oxide nanoplatelets. In: *INTERSOCIETY CONFERENCE ON THERMAL AND THERMOMECHANICAL PHENOMENA IN ELECTRONIC SYSTEMS*, 13, 2012, San Diego, 1-6.

MAO, X.; WANG, Z.; KONG, W. Wang. *New J. Chem.* 41, 2017, 1142-1148.

MARTINEZ, L. P.; et al. Nanotubos e Grafenos: Os primos mais jovens na família do carbono. *Química Nova*, v. 128, 2013, 21-27.

MELO JÚNIOR, A. S. Análise quantitativa do material particulado na região de campinas através das técnicas de microfluorescência de raios-X e reflexão total usando radiação síncrotron. Campinas, São Paulo, 2007.

MERYL, S. D.; SUNGJIN, P.; YANWU, Z.; JINHO, A.; RODNEY, R. S. Nano Lett. 2008, 8, 3498.

MILLER, J.M.; DUNN, B.; TRAN, T. D.; PEKALA, R. W. Deposition of ruthenium nanoparticles on carbono aerogels for high energy density supercapacitor electrodes. J. Electrochem Soc. 1997, 144 (12):L309-11.

MILLER, J.; DUNN, B.; TRAN, T.; PEKALA, R. J. Electrochem. Soc. 144, 1997, L309.

MILLER, J. R.; SIMON, P. Science 2008, 321,651.

MOMMA, T.; LIU, X.; OSAKA, T.; USHIO, Y.; SAWADA, Y. Electrochemical modification of active carbono fiber electrode and its application to double-layer capacitor. J. Power Sourc. 1996,60:249-53.

MUTHULAKSHMI, B. et al. Electrochemical deposition of polypyrrole for symmetric supercapacitors. J Power Sources, v. 158, p. 1533-1537, 2006.

NATARAJAN. R. Power System Capacitors. 1 ed. New York. Taylor & Francis Group. 2005, 17-33

NITHY, V.D. e SALABERI Azul. J. Mater. A. 4, 2016, 10767-10778.

NIU, C. M.; SICHEL, E.; HOCH, R.; MOY, D.; TENNENT, H. Appl. Phys. Lett, 70, 1997, 1480.

NITHYA, V. D.; SABARI ARUL, N. J Mater. Chem. A. 4. 2016, 10767-10778.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; et al. Science, 2004, 306, 666-69.

PALCHESKO, R. N.; ZHANG, L.; SUN, Y.; FEINBERG, W. Development of polydimethylsiloxane substrates with tunable elastic modulus to study cell mechanobiology in muscle and nerve. *Plos One*, , 12, 2012, 1499.

PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. *Power Sources*. 157, 2006, 11-27.

PATTERSON, N. A. *Phys. Ver.* 56, 1939, 978.

PELL, W.G.; CONWAY, B.E. Quantitative modeling of factors determining Ragone plots for batteries and electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*. v. 63, 1996, 255-266.

PENG, X.; PENG, L.; WU, C.; XIE, Y. *Chem. Soc. Rev.* 43, 2014,3303-3323.

POCRIFKA, L. A. Síntese e Caracterização de Capacitores Eletroquímicos à base de RuO₂. Tese (Doutorado em Ciências). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP. 2009.

PRASAD, K.R.; MIURA, N. Polyaniline–MnO₂ composite electrode for high energy density electrochemical capacitor. *Electrochem Solid-State Lett*, 7, 2004, A425-A428,

PUMERA, M. Graphene-based nanomaterials and te electrochemistry. *Chem. Soc. Ver.* 39, 2010, 4146-47.

RAMESHA, G.K. et al. Graphene and Graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 361, 1, 2011, 270-277.

RAUT, A.S.; PARKER, C. B.; GLASS, J. T. A method to obtain a Ragone plot for evaluation of carbono nanotube supercapacitor electrodes. *J. Mater.* 25, 2010, 1500-1506.

RIOS, E.C. et al. Poly(3-methylthiophene)/MnO₂ composite electrodes as electrochemical capacitors. *J Power Sources*, 163, 2007, 1137-1142.

SANTOS, A. C.; SALES, M. J. A.; PATERNO, L. G.; *Phys. Status Solidi A*, 1, 2017, 215.

SANKAR, K. V. e SELVAN, R. K. *RSC. Adv.* 4, 2014, 17555-17566.

SHAIJUMON, M. M.; OU, F. S.; CI, L. J.; AJAYAN, P. M. Chem Commun. 2008, 2373.

SHAO, M. et al. Core-Shell Layered Double Hydroxide Microspheres with Tunable Interior Architecture for Supercapacitors. Chem. Mater, 24, 2012, 1192-1197.

SHARMA, P.; BHALLA, V.; DAVID, V.; SHEKHAWAT, G.; JINSONG, W.; PRASAD, E. S.; SURI, C. R. Enhancing Electrochemical Detection on Graphene Oxide-CNT Nanostructured Electrodes Using Magneto-Nanobioprobes. Sci. Rep. 2012, 2, 877

SHAMAILA, S.; SAJJAD, A. K. L.; IQBAL, A. Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. Chemical Engineering Journal, 294, 2016, 458-477.

SHIN, H. J. ET AL. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. Advanced Functional Materials, v. 19, 12, 2009, 1987-1992.

SHUKLA, A.K. et al. Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets. Electrochimica Acta, v. 84, p. 165-173, 2012.

SILVA, J. Microscopia de Força Eléctrica em Amostra de Óxido de Grafeno. 2013, 93.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Nat Mater. 2008, 7, 845.

SINGH, V.; JOUNG, D.; ZHAI, L.; DAS, S.; KHONDAKER, S. I.; SEAL, S. Progress in Materials Science. 56, 2011, 1178-271.

SNOOK, G. A.; KAO, P.; BEST, A. S. Power Sources, 1, 2011, 196.

SONG, H. K.; HWANG, H. Y.; LEE, K. H. DAO, L. H. *Electrochim. Acta*, 45, 2000, 2241.

STANKOVICH, S. et al. Stable aqueous dispersions of graphics nanoplatelets via the reduction of exfoliated grafite oxide in the presence of poly. *Journal of Materials Chemistry C*. v. 16, 2, 2006, 155-158.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A. DOMMETT, G. H. B.; KOHLHASS, K.S.; GOVINDARAJ, A.; RAO, C. N. R. *J. Chem. Sci.* 9, 2008,120.

STANKOVICH, S.; DIKIN, ANTD. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.;KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. *Carbon*, 2007, 45,1558.

SUN, H.; XU, Z.; GAO, C. Multiuncional, Ultra mediante la reducción química del oxido de grafito. *Ingenierías*. V. 14, 52, 2011, 34-42.

SUN, H.; XU, Z.; GAO, C. Multifuncional, Ultra Flyweight Synergistically Assembled Carbon Aerogels. *Advanced Materials*. V 15, 18, 2013, 2554-2560.

SUN, W.; ZHENG, R.; CHEN, X. J.; *Power Sources*, 195, 2010, 7120.

SUN, X. M.; LI, Y. D. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, 2004, 597.

SUGJIN, P.; RODNEY, P. Chemical reduction of an methods for the production of graphenes. *Nature nanotherology*, 4, 2009, 217-224.

TADAYON, F.; VAHED, S.; BAGHERI, H. *Materials Science and Engineering C*. 68, 2016, 805.

TALAPATRA S.; KAR S.; PAL, S. K.; VAJTAI, R.; CI, L.; VICTOR, P.; SHAIJUMON, M. M.; KAUR, S. NALAMASU, O.; AJAYAN, P. M. *Nat. Nanotechnol.*1, 112, 2006.

TAMBLE, N. S.; BHUSHAN, b. Durability studies of micro/nanoelectromechanical systems materials, coatings and lubricants at high sliding velocities using modified atomic force microscope. *Journal of Vacuum Science and Technology Achnology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 23, 4, 2005, 830-835.

THOMAS, C.; MARIN, C. Theory of Ragone Plots. *Journal of Power Sources*. 91, 2000, 210-216.

TOUPIN, M.; BROUSSE, T.; BELANGER, D. *Chem. Mater.* 16, 2004, 3184.

VIET, P. H. et al. Chemical reduction of an aqueous suspension of graphene oxide by nascente hydrogen. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 21, 2012, 10530-10536.

VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E.A.; GONZÁLEZ E. R. Células a Combustível: Energia Limpa a Partir de Fonte Renovável. *Química Nova*, n 15, 2002.

VOL'FKOVICH, Y. M.; SERDYUK, M.; RUSS, J. *Electrochem.*, 38, 2002, 935.

WANG, H.; XU, Z.; YI, H.; WEI, H.; GUO, Z.; WANG, X. One - step preparation of single - crystalline Fe₂O₃ particles/graphene composite hydrogels as high performance anode materials for supercapacitors. 7, 2014, 86–96.

WANG, G; ZHANG, L; ZHANG, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. So2c. Rev.*, v 41, p. 797 – 828, 2012.

WANG, Z.; XIAO, P.; HE, N. *Carbon*, 44, 2006, 3277.

WILEY & SONS, J; Nelson, D. L.; Cox, M. M. FREEAN, W. H. Lehninger Principles of Biochemistry. 4 ed., 2005.

XU, B. et al. Activated carbon fiber cloths as electrodes for high performance electric double layer capacitors. *Electrochim Acta*. 52, 2007, 4595-4598.

YANG, C. M.; KIM, Y. J.; ENDO, M.; KANO, H.; YUDASAKA, M.; LIJIMA, S.; KANEKO, K. J. Am Chem. Soc., 20, 2007, 2007.

YANG, M.; HOU, N.; KOTOV, A. Graphene-based multilayers: Critical evaluation of materials assembly techniques. Nano Today. 7, 2012, 430-447.

YANG, X.H. et al. Interfacial synthesis of porous MnO₂ and its application in electrochemical capacitor. Electrochim Acta. 53, 2007, 752-757.

YE, S. B.; FENG, J. C.; WU, P. Y. J. Mater. Chem. 1, 2013, 3495-3502.

YONGCHAO, S.; EDWARD, T. S. Chem. Mater. 20, 2008, 6792.

YOON, B. J.; JEONG, S. H.; LEE, K. H. S.; PARK, C. G.; HAN, J. H. Chem. Phys. Lett. 2004, 388, 170.

YU, A.; CHABOT, V.; ZHANG, J. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications. 1 ed. New York. Taylor & Francis Group, 2013, 151-174.

YUAN, G.H. et al. Electrochemical behavior of activated-carbon capacitor material loaded with nickel oxide. Carbon. 43, 2005, 2913-2917.

ZARBIN, A.J. G.; OLIVEIRA, M.M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno); Quo Vadis?. Química Nova, v. 10, São Paulo, 2013, 36, 1533-39.

ZARBIN, A.J.G.; DOMINGUES, S. H.; NEIVA, E.G.C.; MATOS, C.F.; MEHL, H. Efeito da Variação de Parâmetro Reacionais na Preparação de Grafeno via oxidação e Redução do Grafite. Química Nova, v. 10, 2013, 1639-1645.

ZANG, X.; et al. Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its used as electrodes for electrochemical power sources. J. Mater. Chem, 21, 2011, 6494.

ZHA, D.; XIONG, P.; WANG, X. Electrochim. Acta, 185, 2015, 218-228.

ZHANG, X. J. WANG, W. Q., CAO, Y. Z.; WEI, J, F.; LIANG, L.; GUO, M. S. *acs. Appl. Mater. Interfaces*. 6, 2014, 7471-7478.

ZHANG, M.; JIA, M. High Rate capability and long cycle stability Fe₃O₄-graphene nanocomposite as anode material for Lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*. 501,1, 2013, 53-60.

ZHANG, Y.; FENG, H.; WU, X. Et al.; "Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review"; *International journal of hydrogen energy*, 34, 2009, 4889–4899.

ZHANG, J.; YANG, H.; SHEN, G.; CHENG, P.; GUO, S. *Chem, Commun*, 46, 2010, 1112.

ZHAO, M.-Qi.; LIU, X.-F.; ZHANG, Q.; TIAN, G.-L.; HUANG, J.-Q.; ZHU, W.; WEI, F. Graphene/Single-Walled Carbon Nanotube Hybrids: One-Sep Catalytic Growth and Applications for High-Rate LI-S Batteries. *ACS Nano* 2012, 6, 10759-10769.

ZHAO, J.; REN, W.; CHENG, H. Graphene sponge for eficiente and repeatable adsorption and desorption of water contaminations. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 20197.

ZHAO, P.; LI, W.; WANG, G.; YU, B.; LI, X.; BAI, J.; REN, Z. Facile hydrothermal fabrication of nitrogen-doped graphene/Fe₂O₃ composites as high performance electrode materials for supercapacitor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 604, p. 87–93, 2014.

ZHAO, Y. et al. Easy synthesis of ordered meso/macroporous carbon monolith for use as electrode in electrochemical capacitors. *Mater Lett*. 62, 2008, 548-551.

ZHEJANG University of Technology (ZJUT). Disponível: <http://www2.zjut.edu.cn/zjut/xyw/ENNEW/index.htm>. Acessado em:20 de outubro.

ZUO, P. P.; FENG, H. F.; XU, Z. Z. et al., Fabrication of bicompatible and mechanically reinforced graphene oxide-nanocomposite films. *Chemistry Central Journal*. 7,39, 2013, 11.