



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Compósitos de óxido de grafeno auto-estruturado, carbon black e polianilina aplicados como eletrodos para supercapacitores.

***Juliana Dias Pedrosa
Marques***

Orientador: Prof. Dr. Diego Carvalho Barbosa Alves

Exame de Defesa apresentado à Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - UFMS – Instituto de Física - INFI, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Campo Grande – MS

Setembro/2024

Dedico este trabalho às minhas filhas Sofia e Isabella por serem minha inspiração nessa jornada. Dedico a minha mãe Marilena, pela luta, honestidade e coragem diante da vida.

Agradecimentos

À Deus, por tudo diante da vida! Pela força interna que me concedeste a não desistir!

À minha mãe, minhas filhas e irmãos que sempre me apoiaram e ao meu pai (em memória).

Ao prof. Dr. Diego Carvalho Barbosa Alves, pela orientação deste trabalho. Sempre com muita seriedade, competência para compartilhar o conhecimento e introduzir-me ao ambiente de laboratório. Dessa maneira, moldou-me ao espírito da pesquisa científica.

Agradeço imensamente ao Prof. Dr. Michael Jones da Silva da Universidade Estadual Paulista de Ilha Solteira (UNESP) por sintetizar e fornecer a PANI (esmeraldina) para execução deste trabalho.

À todos os professores que lecionaram suas disciplinas durante meu percurso no Mestrado em Ciência dos Materiais na UFMS e essas contribuíram para este feito.

Agradeço ao meu grupo de pesquisa pelos AND (Nanomateriais Aplicados e Dispositivos) do INFI (Instituto de Física da UFMS), pela síntese do óxido de grafeno (GO) e em especial ao grupo de supercapacitores.

Aos membros convidados da banca examinadora por contribuírem nesta travessia.

À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudo concedida.

Gratidão!

Sumário

1 INTRODUÇÃO	7
2 OBJETIVOS	9
2.1. Objetivo Geral	9
2.2. Objetivos Específicos	9
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1 Dispositivo de Armazenamento de Energia.	10
3.2 Capacitores & Supercapacitores	11
3.2.2 Modo de Armazenamento de Dupla Camada	13
3.2.3 Designs e Classificação de Supercapacitores	15
3.3 Eletrodo de Carbono, Óxido Metálico e Polímero Condutor.	17
4 MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1. Síntese	25
4.1.1. Síntese do Aerografeno (ArGO).	25
4.1.2. Síntese de ArGO com Carbon Black (ArGO CB).	26
4.1.3. Síntese de ArGO com PANI (ArGOPANI)	27
4.1.4. Síntese de ArGO CB PANI	28
4.2. Preparo de Eletrodos	28
4.2.1 Corte de amostras	28
4.2.2 Tratamento Térmico.	30
4.2.3 Colagem de amostras	30
4.3. Caracterização dos Materiais	32
4.3.1 Caracterização morfológica.	32
4.3.2 Caracterização eletroquímica.	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
5.2. Voltametria Cíclica (VC)	38
5.2.1 Amostras sem tratamento térmico.	38
5.2.2 Amostras “tratadas termicamente” e “não tratadas termicamente”.	40
5.3. Ciclagem Galvanostática de Carga e Descarga (CD)	42
6 CONCLUSÕES	46
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

RESUMO

Frente a diferentes formas de geração de energia renováveis e intermitentes, o armazenamento de energia é um fator relevante à transição energética mundial para gerenciar e distribuí-la de forma contínua. Neste sentido é importante idealizar um dispositivo eficiente, sustentável e viável financeiramente. Neste trabalho, será apresentada a síntese e o estudo de compósitos de óxido de grafeno auto-estruturados, denominado aerografeno, atuando como eletrodo positivo para supercapacitores. O estudo levou em conta a incorporação de *carbon black* e a polianilina na fase esmeraldina. Foram realizados quatro tipos de sínteses e os compósitos foram avaliados quanto à proporção carbono/aditivo e quanto ao tratamento térmico. Os materiais foram caracterizados morfologicamente por MEV e caracterizados eletroquimicamente através por Voltametria Cíclica e por Carga e Descarga. Os resultados obtidos mostraram que o compósito de aerografeno com polianilina na proporção 1:3 obteve melhor desempenho, com capacitância cerca de 4 maior em relação aos demais, atingindo-se um valor de $2.255,49 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ sobre uma taxa de varredura de $2 \text{ m}\cdot\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, dentro de uma janela de potencial de 0,65V. Logo, a incorporação de polianilina confirmou a superioridade capacitiva no armazenamento de energia. Mostrando que o compósito é um material promissor para ser explorado em tecnologias de dispositivos de armazenamento, especificamente, supercapacitores.

Palavras chaves: aerografeno, óxido de grafeno reduzido, polianilina, PANI, supercapacitores,

ABSTRACT

In the face of diverse and intermittent renewable energy generation, energy storage is a crucial factor in the global energy transition to manage and distribute it continuously. In this context, it is important to devise an efficient, sustainable, and financially viable device. This work presents the synthesis and study of self-structured graphene oxide composites, known as aerographene, acting as a positive electrode for supercapacitors. The study considered the incorporation of carbon black and polyaniline in the emeraldine phase. Four types of syntheses were carried out, and the composites were evaluated in terms of carbon/additive ratio and thermal treatment. The materials were morphologically characterized by SEM and TG and electrochemically characterized by Cyclic Voltammetry and Charge and Discharge. The results obtained showed that the aerographene composite with polyaniline in a 1:3 ratio obtained the best performance, with a capacitance approximately 4 times higher than the others, reaching a value of $2,255.49 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ at a scan rate of $2 \text{ m}\cdot\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, within a potential window of 0.65V. Therefore, the incorporation of polyaniline confirmed the superior capacitive performance in energy storage. Showing that the composite is a promising material to be explored in storage device technologies, specifically, supercapacitors.

Keywords: aerographene, reduced graphene oxide, polyaniline, PANI, supercapacitors,

1 INTRODUÇÃO

A sociedade contemporânea no seu cotidiano requer cada vez mais a utilização de energia elétrica, seja para o carregamento de celulares, utilização de eletrodomésticos, uso de elevadores ou veículos elétricos, etc. (Mostafa et al., 2020). Segundo Godói, (2024) a demanda global por eletricidade tende a aumentar 4% em 2024, conforme a projeção da Agência Internacional de Energia. Este aumento de consumo impacta diretamente nas questões climáticas, tendo em vista que a matriz energética mundial ainda é composta, principalmente, por fontes não renováveis geradoras dos gases de efeito estufa e poluentes (Liu et al., 2020).

A Organização das Nações Unidas (ONU) vem trabalhando, juntamente com os países membros, em um conjunto de 17 objetivos de desenvolvimento sustentável. Entre diversas metas estabelecidas, há ações que visam a redução quase total de CO₂, até 2030 (Onu, 2018). A comunidade científica também se empenha atuando em linhas de pesquisas nesta temática, buscando soluções eficientes e sustentáveis no ramo energético e, conseqüentemente, impulsionando essa transição energética de fontes “não renováveis” para “fontes renováveis”.

Alinhado à transição de geração de energia por meio de fontes renováveis como fotovoltaica e eólica, o armazenamento de energia eficiente proporciona segurança e estabilidade ao sistema de distribuição integrado, tendo em vista que a energia acumulada poderá ser entregue em momentos de escassez, de oscilação ou de interrompimento por causa de problema na rede elétrica. Destaca-se ainda a importância de gerenciamento dessa energia armazenada, para que a mesma seja utilizada da melhor forma, atendendo a população nos momentos em que o consumo é maior e demanda mais da rede de distribuição, conseqüentemente, a tarifa acaba sendo elevada nesses horários (Simon & Gogotsi, 2008).

Atualmente, vários grupos de pesquisas buscam obter um dispositivo portátil com grande capacidade de armazenar energia e com alta densidade de potência. As baterias podem armazenar uma grande quantidade de energia, mas apresentam baixa densidade de potência. Por outro lado, os supercapacitores são dispositivos com grande densidade de potência e baixa densidade de energia. Um dispositivo que apresenta simultaneamente, características de uma bateria e de um supercapacitor seria ideal, ou seja, aqueles com elevados valores de densidades de energia e potência combinadas. Assim, neste trabalho foi proposto estudar um eletrodo a base de óxido de grafeno auto-estruturado associado ao polímero condutor

“polianilina esmeraldina” capaz de ser usado em dispositivos de armazenamento de energia, de forma a obter otimização conjunta das densidades de energia e potência.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho busca estudar o efeito capacitivo de eletrodos de carbono, especificamente o óxido de grafeno reduzido auto-estruturado, incorporado com *carbon black* e/ou polímero condutor, polianilina esmeraldina.

2.2. Objetivos Específicos

- i) Sintetizar de Aerografeno (ArGO);
- ii) Sintetizar o Aerografeno com incorporação de *carbon black* (ArGOCB);
- iii) Sintetizar Aerografeno com incorporação de Polímero Condutor (ArGOPANI);
- iv) Caracterizar morfológicamente os eletrodos;
- v) Caracterizar eletroquimicamente os eletrodos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Dispositivo de Armazenamento de Energia.

Dispositivos de armazenamento de energia são essenciais para a transição energética, pois através deles, pode-se permitir o equilíbrio entre oferta e demanda na malha de distribuição energética oriunda de fontes renováveis locais. Os dispositivos de armazenamento de energia ajudam a suavizar as variações na geração de energia renovável, que muitas vezes é intermitente. Isso reduz a dependência de fontes não renováveis que atendem à demanda constante, pois a energia armazenada pode ser liberada quando necessária, assim proporciona uma contribuição valiosa na estabilidade do sistema elétrico.

Na categoria de dispositivos de armazenamento, inclui-se as baterias, capacitores, células à combustível, de acordo com (Liu et al., 2020). As baterias são as mais difundidas na vida cotidiana das pessoas. Contudo deixam a desejar devido a baixa velocidade de carga e descarga e, conseqüentemente, baixa densidade de potência. Outro ponto importante diz respeito à toxicidade das baterias convencionais, que em sua grande maioria contém em sua composição metais pesados como chumbo, por exemplo (Mombeshora & Nyamori, 2015).

O processo de armazenamento de energia nas baterias se dá por meio de reações químicas de oxirredução reversível (Liu et al., 2020). Em supercapacitores o mecanismo de armazenamento de energia é ocasionado pela formação de um sistema denominado de “dupla camada elétrica” (apresentado no próximo tópico), neste tipo de sistema, não ocorre um processo químico de ganho e perda de cargas no eletrodo. Porém, quando ocorrem reações semelhantes às das baterias, diz-se que o sistema de armazenamento ocorreu por meio de pseudo capacitância, e o dispositivo recebe o nome de "pseudocapacitor”.

Outras características cruciais que distinguem os tipos de dispositivos citados, estão expressos no Diagrama Ragone, como mostra a Figura 1, que relaciona o tipo de dispositivo em relação a densidade de energia (relacionada à quantidade de energia acumulada por massa ou volume) em função da densidade de potência que relacionada à rapidez com que a energia é entregue pelo dispositivo (Ortega et al., 2016).

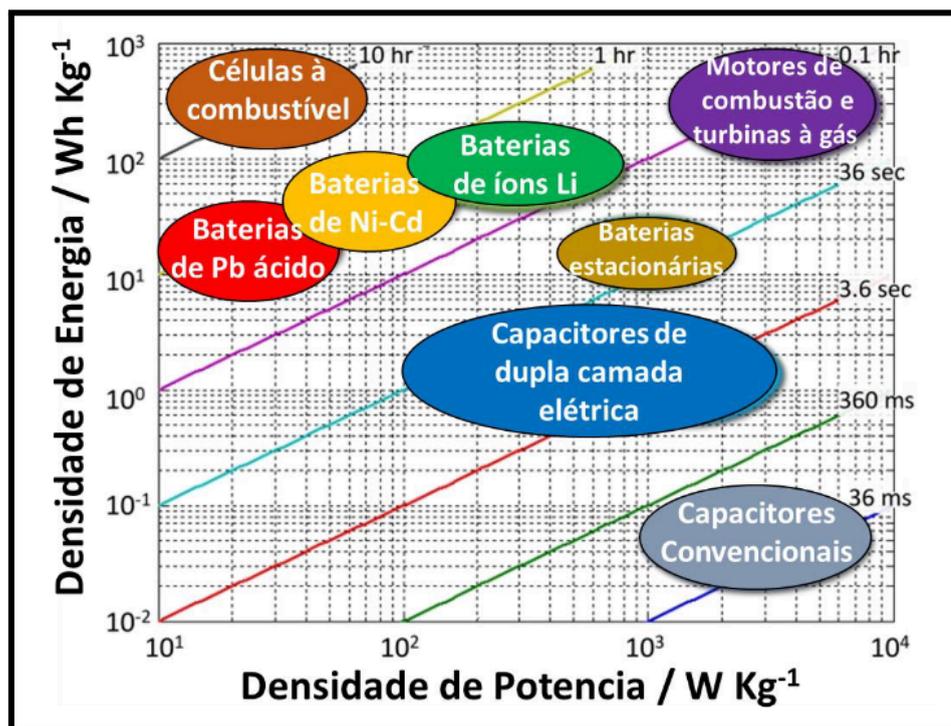


Figura 1 – Diagrama de Ragone apresenta comparação de dispositivos, levando em consideração a densidade de energia de diversos dispositivos de armazenamento. Nele, são representados os capacitores convencionais, os de dupla camada, baterias, células combustíveis, motores de combustão e turbinas à gás. Fonte: Da Silva et al., 2020.

3.2 Capacitores & Supercapacitores

Os capacitores do tipo convencional são aqueles já consolidados no mercado, por serem utilizados em equipamentos simples das atividades cotidianas da população de modo geral. Estes são estruturados pela combinação de duas placas metálicas paralelas separadas por um dielétrico (material isolante). O armazenamento de cargas no dispositivo ocorre quando existe uma diferença de potencial (ΔV) entre as placas, assim, cargas de mesmo módulo e sinais opostos são acumuladas na superfície das placas metálicas (García-Martínez, 2010). O fato de não envolver processos redox no sistema, contribui para altas densidades de potência e ciclabilidade, entretanto, estes tipos de capacitores apresentam baixas capacidades em termos de energia armazenada e desta maneira, limita-se em diversas aplicações .

A quantidade de carga armazenada em um capacitor pode ser calculada pela Equação 1:

$$q = C \Delta V \quad (1)$$

A quantidade de carga (q) em um capacitor de placas paralelas é linearmente proporcional à diferença de potencial (V) entre as placas, resultando em ($q \propto V$).

$$C = q/\Delta V \quad (2)$$

A capacitância é dada em Farad (F), unidade do SI, e sua expressão pode ser escrita como na equação 2.

O processo de armazenamento de carga nos capacitores convencionais se dá pela formação de campo elétrico, que por sua vez gera a polarização do dielétrico, resultando em capacitâncias da ordem de $10^{-6} F \cdot g^{-1}$ (Da Silva et al., 2020). Por volta de 1950 surgiram os primeiros capacitores de dupla camada eletroquímica, denominados supercapacitores ou EDLC (sigla em inglês para *Electrochemical Double Layer Capacitor*). Sua diferença em relação aos capacitores anteriores (eletrostáticos convencionais), está justamente no processo de armazenamento de carga que aumenta a capacitância resultante. A Figura 2 ilustra dois estados operacionais de um supercapacitor: carregado e descarregado. Observa-se neste esquema de dupla camada elétrica, que as cargas ficam dissipadas aleatoriamente no dielétrico (material isolante) até o momento que ocorre aplicação de diferença de potencial (ΔV) no sistema, causando o movimento das cargas, que se organizam de duas em duas, com sinais opostos aos da superfície do eletrodo.

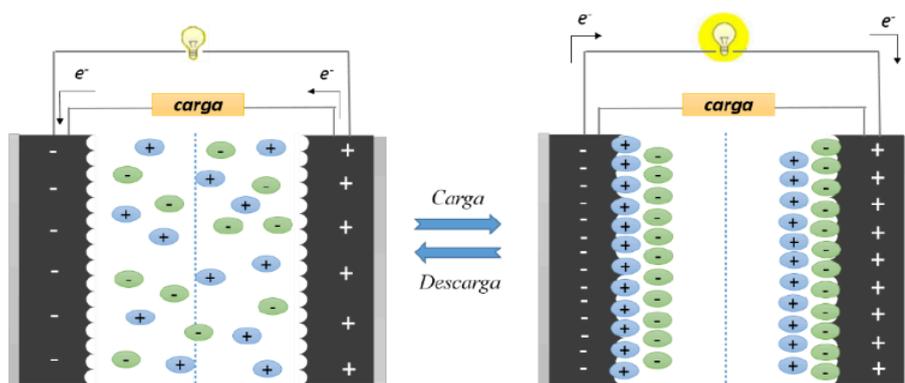


Figura 2 – Esquema de supercapacitor de dupla camada elétrica. Lado esquerdo mostra o supercapacitor descarregado e lado direito carregado.

Fonte: L. M. Da Silva et al., 2019.

Grande parte dos supercapacitores possuem seus eletrodos constituídos de carbono, o que lhes proporciona atuação mais eficiente, devido à maior área superficial (Da Silva et al., 2020)(Silva et al, 2016). A capacitância pode ser obtida em função das dimensões do capacitor e da constante dielétrica do meios que separa as placas pela Equação 3 abaixo

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

Sendo:

ϵ_r = permissividade relativa

ϵ_0 = permissividade elétrica do vácuo

A = área de interface eletrodo/eletrólito

d = distância da dupla camada elétrica

3.2.2 Modo de Armazenamento de Dupla Camada

O primeiro pesquisador a formular o conceito de dupla camada elétrica foi Herman Helmholtz, em 1879. O modelo apresentado era constituído por uma placa metálica (eletrodo), do outro lado, uma placa formada por uma camada de íons de cargas opostas. São rigidamente ligadas a uma certa distância formando a dupla camada (Conway, 1999); (Andelman, 2014).

No modelo de Helmholtz observa-se o não aproveitamento de capacitância, considerando que os ânions e os cátions adjacentes e livres na solução, não interagem internamente com o eletrodo ativo. Apenas uma parte dos íons conecta-se axialmente na parte superficial do eletrodo metálico. Fazendo com que este modelo de Helmholtz seja válido apenas na região que ocorre efetivamente a interação dos íons, conforme representado na Figura 3a.

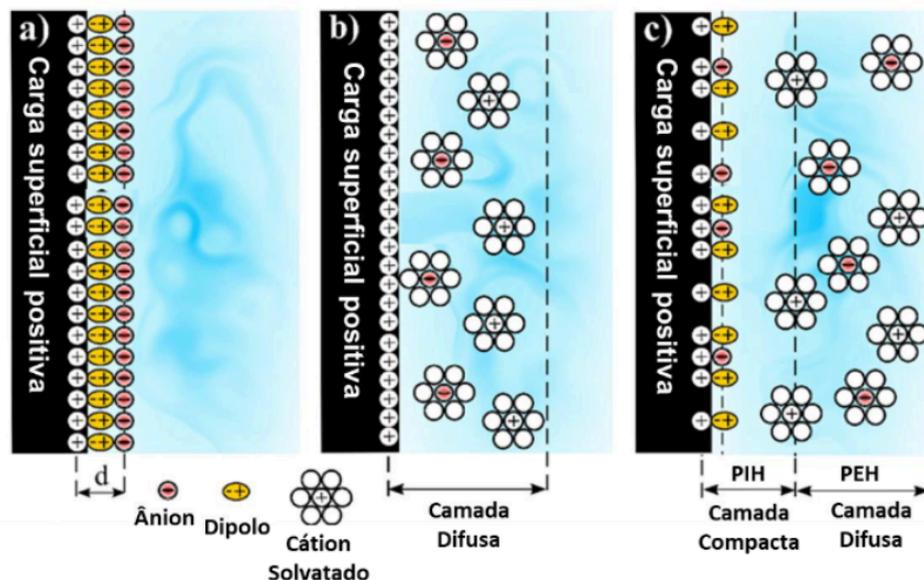


Figura 3 – Modelos de concepções de dupla camada elétrica. A) modelo de placas proposto por Helmholtz, b) Modelo de camada volumétrica difusa proposto por Gouy, e c) modelo de junção de camadas rígidas e camadas difusas proposto por Stern.

Fonte: Da Silva et al., 2020

Porém em 1910, foi levantado por Gouy e Chapman, o fato que os íons não se encontram a uma distância fixa dos eletrodos, mas se deslocam livremente formando uma camada volumétrica difusa que é influenciada pela atuação do potencial e pela concentração do eletrólito, conforme representado na Figura 3b, descartando a ideia de uma camada

compacta.

Em 1924, Stern sugeriu um modelo no qual considerasse a camada compacta de Helmholtz e a camada volumétrica difusa de Gouy, ou seja, as interações de íons aglomeradas na superfície do eletrodo e os íons que se movimentam na solução iônica da camada difusa, representada na Figura 3c.

O modelo de Stern, a capacitância pode ser expressada na equação 4, que representa um associação em série de capacidades de modelo de Helmholtz, Gouy e Chapman.

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{G,C}} \quad (4)$$

A performance de um supercapacitor não está apenas relacionado ao material utilizado como eletrodo, mas também ao tipo de eletrólito empregado, área superficial e distância entre as superfícies carregadas. Influenciando na densidade de energia, densidade de potência e também na resistência associativa em série no sistema (Conway, 1999). Cada elemento que constitui um supercapacitor, apresenta certa resistência, como: a resistência do meio para movimentação de íons entre os poros ou entre os pólos através do separador. A somatória dessas resistências formam a resistência em série equivalente (RSE) do dispositivo (Roldán et al., 2015).

A estabilidade química do eletrólito é outro ponto relevante ao aplicar a diferença de potencial no dispositivo e conseqüentemente a sua densidade de energia de potência, mostradas pelas equações 5 e 6, respectivamente (Roldán et al., 2015).

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (5)$$

$$P = \frac{V^2}{4 RSE} \quad (6)$$

As soluções eletrolíticas que permitem a passagem dos elétrons, podem ser de três tipos: aquosa, orgânica e iônica. Cada qual apresenta suas vantagens e desvantagens, sendo necessário uma avaliação de finalidade do dispositivo, avaliação do conjunto dos materiais que compõem o supercapacitor e o meio pelo qual o sistema irá operar. Pois a escolha do tipo de solução eletrolítica afeta diretamente o desempenho final do supercapacitor.

A estabilidade eletroquímica está relacionada à janela de potencial operacional do dispositivo, observando-se que o eletrólito não deve sofrer degradação química, esta faixa de

potencial é chamada de janela eletroquímica (JE). A JE também impacta na densidade de energia e potência de um supercapacitor (Raza et al, 2018) e é considerada um dos elementos de grande influência no desempenho de um supercapacitor. O eletrólito mais almejado é aquele que apresenta grande JE, levando em conta outras propriedades como: condutividade iônica, viscosidade e custo de produção, etc (Eftekhari, 2017), (Zhong et al., 2015).

3.2.3 Designs e Classificação de Supercapacitores

Em relação à classificação dos supercapacitores, pode-se dizer que são classificados pelo tipo de mecanismo que ocorre o armazenamento de energia, além de serem catalogados pela quantidade de massa e tipo de material constituintes dos seus respectivos eletrodos.

No que diz respeito à classificação que ocorre pelo tipo de mecanismo de armazenamento de energia, há três tipos:

- ❖ Supercapacitores: é caracterizado pela presença de dois eletrodos, que armazenam cargas na sua interface via mecanismo eletrostático.
- ❖ Pseudocapacitores: é quando o armazenamento de energia elétrica se dá por meio de oxirredução, semelhante ao que ocorre em baterias, no qual a transferência de elétrons se dá por reações redox. Para este feito, são inseridos óxidos metálicos ou polímeros nos eletrodos, proporcionando altas quantidades de pseudocapacitância eletroquímica. (Conway, 1999).
- ❖ Híbridos: é quando em um dos eletrodos ocorre um processo de armazenamento de energia elétrica via forças eletrostática e no outro eletrodo, por meio de reações redox.

No esquema da Figura 4, pode-se observar o resumo desta classificação.

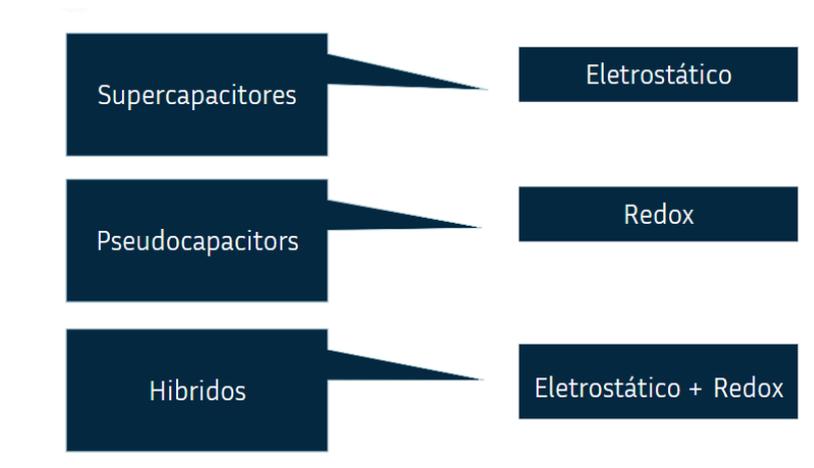


Figura 4 - Classificação de acordo com o mecanismo que se dá o armazenamento de energia.

Fonte: Autora, 2024.

No que se refere à caracterização dada pela quantidade de massa e tipo de material constituinte dos seus respectivos eletrodos, são de dois tipos:

- ❖ Simétrico: é quando as massas de ambos eletrodos possuem a mesma quantidade de massa e tipo de material
- ❖ Assimétrico: é quando as massas e materiais dos eletrodos são distintos, (Roldán et al., 2015). Conforme representação na Figura 5.

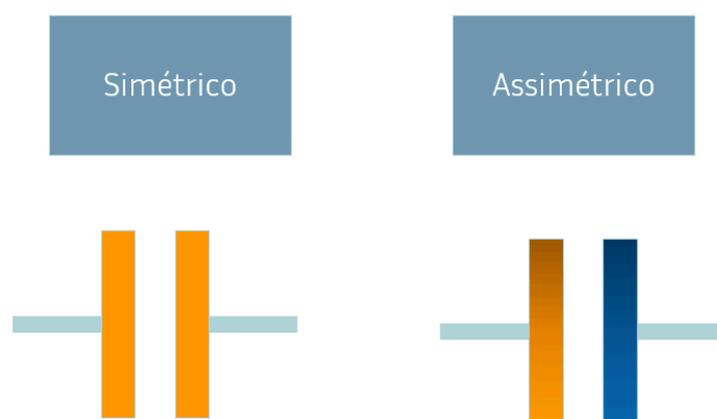


Figura 5 - Classificação de acordo com a quantidade de massa e ou tipo de material constituinte em eletrodos.

Fonte: Autora, 2024.

3.3 Eletrodo de Carbono, Óxido Metálico e Polímero Condutor.

Diante dos diferentes designs de supercapacitores, pode-se dizer que o material ideal para compor os eletrodo ativo deve ser estável em relação à solução eletrolítica, deve apresentar alta área de superfície e alta condutividade elétrica (Huang et al., 2009)(SHAO-HORN, 2011).

As altas áreas de superfície em um eletrodo, permitem que mais locais ativos intercalam-se com os íons livres do eletrólito. Neste intuito, para obter altas áreas de superfícies no eletrodo deve-se usar materiais que possuem uma estrutura com alta porosidade (Huang et al., 2009).

A alta condutividade elétrica impacta na rapidez de transporte de carga no eletrodo e assim influenciam diretamente na densidade de potência. A condutividade elétrica do material pode ser potencializada através da junção de outros materiais, formando novos compósitos. Idealizando um supercapacitor EDLC, o eletrodo ativo deve oferecer o melhor destes dois mundos, alta área de superfície e alta condutividade (*Tecnologias de supercapacitores, 2023*)

Atualmente, os materiais oriundos do carbono são os mais promissores no âmbito de armazenamento de energia devido à estabilidade química, boa polarização, boa resistência à corrosão, estabilidade a altas temperaturas, altas áreas superficiais específicas e baixo custo devido à sua abundância e por processos industriais de obtenção em larga escala industrial (Huang et al., 2009); (Mirzaeian et al., 2017).

O carbono apresenta várias formas alotrópicas, como fulerenos, nanotubos, grafeno e grafite. A Figura 6 apresenta quatro diferentes arranjos do carbono.

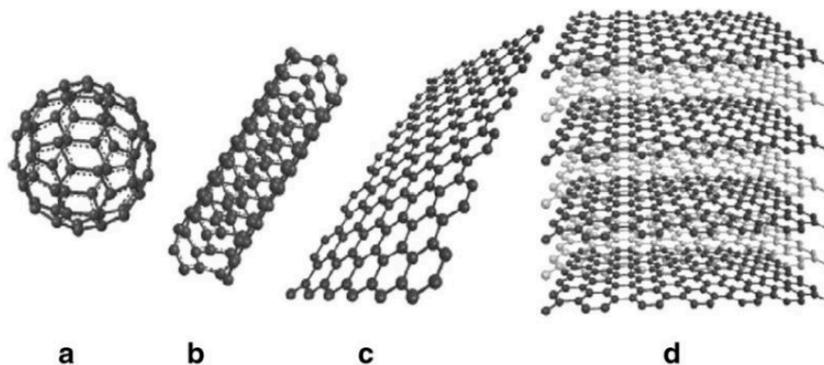


Figura 6– Formas alotrópicas do carbono: a) fulereno, b) nanotubo de carbono, c) grafeno, d) grafite

Fonte: Zhou et al., 2014.

As configurações do tipo fulereno, nanotubo de carbono e grafeno, Figura. 6a, 6b e 6c, respectivamente, são associadas a materiais do tipo 0D, 1D e 2D. Praticamente todas as formas de carbono atendem satisfatoriamente os requisitos necessários para atuarem em dispositivos de armazenamento de energia (Mirzaeian et al., 2017). Dentre eles, os mais utilizados são: carbono ativado, nanotubos, fibras, grafeno, aerografeno, carbono mesoporoso ordenado, carbono poroso hierárquico, óxido de grafeno, entre outros (Liu et al., 2020).

Um material que tem sido muito explorado pela comunidade científica em diversas linhas de pesquisa, é o grafeno. Sua obtenção se dá pelo processo de esfoliação do grafite, podendo ser de forma mecânica ou por deposição por vapor químico (CVD). Por outro lado, temos o material óxido de grafeno que pode ser produzido em larga escala via rota química. Apesar do óxido de grafeno (GO) não oferecer excelente condutividade, pode-se reduzi-lo e assim adquirir maior condutividade.

O processo de esfoliação química resulta em defeitos na superfície da nanoestrutura da folha do carbono, pois nela surgem grupos funcionais com oxigênio (hidroxila, carbonila e epóxi) como mostrado na Figura 7.

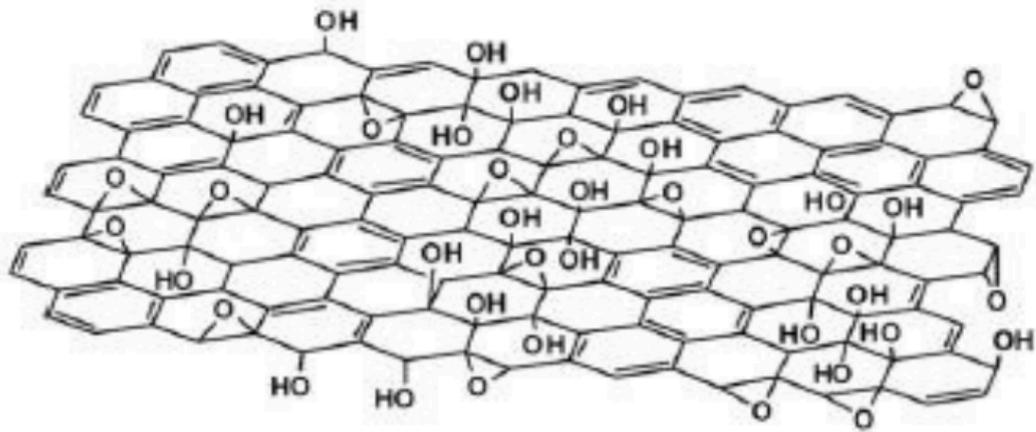


Figura 7 – Lamela do GO e grupos funcionais.
 Fonte: Conway, 1999.

Os dispositivos constituídos com este tipo de material, apresentam capacitâncias entre 135 e 99 $F \cdot g^{-1}$ em meio a solução de eletrólito aquoso e orgânicos respectivamente (Kim et al., 2010). A boa performance eletroquímica está relacionada à química da sua superfície devido aos grupos funcionais presentes em toda a superfície e isto o torna promissor para a aplicação como eletrodo de supercapacitores flexíveis (Wang et al., 2021). Contudo, há desafios a serem vencidos devido à atuação das forças de Van der Waals predispostas entre as camadas de grafeno, tal fato implica na aglomeração, "compactação" do material e consequentemente na diminuição da área de superfície específica (Jr & Offeman, 2002). Além do que esta possibilidade de aglomeração do material dificulta a passagem de íons nas camadas interfaciais no eletrodo, comprometendo a formação da dupla camada elétrica e consequentemente reduzindo a condutividade (Jeong et al., 2011).

O GO pode ser reduzido, removendo grande parte dos grupos funcionais com oxigênio, deixando-o mais condutor. Isto pode se dar por processos de tratamento térmico ou pela ação de um reagente redutor.

O aerogel de óxido de grafeno, denominado também de aerografeno, é um material constituído por folhas bidimensionais de óxido de grafeno reduzido e expandido em forma de esponja. A vantagem deste tipo de estrutura é vencer a compactação do GO, pois isso implica diretamente na área superficial específica do eletrodo, impactando na resposta final da capacitância do dispositivo. Além disso, diminui a presença dos grupos funcionais sob a sua superfície.

Neste bloco nanoestruturado em 3D (Aerografeno), há estabilidade química, alta porosidade e consequentemente aumento significativo de área útil para

intercalação/desintercalação dos íons. Isto resulta em aumento de capacidade de acúmulo de carga. No próximo tópico será apresentada a síntese para obtenção do aerografeno.

Já na categoria de materiais de compostos carbonáceos, destaca-se o negro de fumo , também conhecido como carbon black (CB). O CBs possuem partículas de carbono esféricas de tamanho coloidal. É originado pela queima parcial ou térmica de hidrocarbonetos no estado gasoso (Hu, et al., 2021).

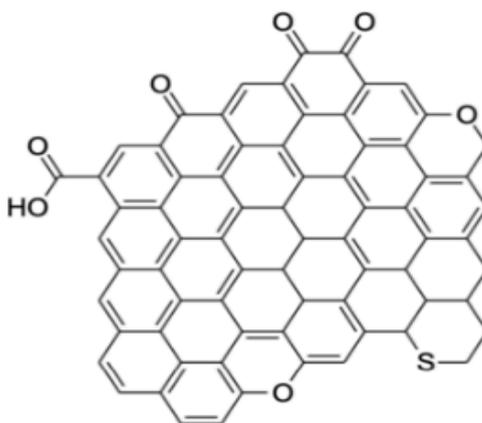


Figura 8 - Representação da camada do Carbon Black.
Fonte: Adaptada (Hassan et al., 2012).

No Carbon Black há um espaçamento maior entre planos atômicos, se comparado com a do grafite. Isto favorece o acesso dos íons em toda área superficial do material (Younesi et al., 2015).

A estrutura pode variar dependendo das matérias-primas envolvidas e do modo de produção, assim, são classificados também pela sua espessura, porosidade e superfície química.

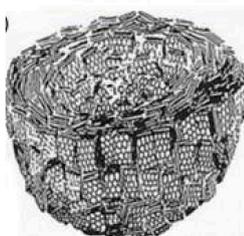


Figura 9 - Representação de uma partícula de Carbon Black (CBs).
Fonte: (Barbosa, 2021).

Os CBs podem ser aplicados em várias situações na indústria, podendo ser utilizado no fabrico de objetos que terão exposição ao clima, pois como aditivo em polímeros é resistente

à radiação ultravioleta, em tintas automotivas e em toner de impressora. Também podem ser utilizados na confecção de pneus para proporcionar resistência mecânica e térmica. Em dispositivos de armazenamento de energia, são utilizados como aditivos em baterias Chumbo-ácido (Oliveira & Reis, 2020).

Os CBs concentram propriedades favoráveis à indústria, como a química de superfície, dimensão de partículas, propriedades elétricas, térmicas e (Costa, 2023). ópticas. Assim como o óxido de grafeno, os CBs também apresentam em suas superfícies grupos funcionais, como hidroxilas, carboxilas, fenóis e quinonas, que lhes conferem propriedades de superfície específicas ao material. Esta funcionalização permite que os CBs sejam facilmente ligados a outras moléculas, por exemplo: polímeros e outras nanoestruturas. Isto permite alterar as propriedades intrínsecas dos materiais aos quais foram adicionados (Costa, 2023).

Vale a pena ressaltar que os CBs são classificados em função da motivação do seu uso como aditivo, sendo então classificados em ativos, semi ativos e inativos (Fan et al., 2019) Sendo que na função de “ativo”, são selecionados aqueles constituídos de pó muito fino, com dimensões entre 15 a 30 nm, pois isto proporciona um preenchimento maior dos espaços vazios naquilo que estão sendo adicionados, ou seja, oferecem contribuição no que diz respeito às propriedades mecânicas. Quando exercem função de semi-ativo, suas partículas ficam no tamanho entre 40 a 60 nm, ainda assim contribuem em relação às propriedades mecânicas, porém em menor nível. Já os CBs constituídos de partículas com dimensões superiores à 60 nm limitam a contribuição na resistência mecânica (Burmistrov et al., 2016).

Os CBs são excelentes condutores, sua resistividade elétrica volumétrica varia entre 10^{-1} a $10^2 S \cdot cm^{-1}$, esta faixa de variação está relacionada com os métodos de produção, que resulta em diferentes tamanhos da partícula de CBs, composição química e área superficial resultant (Pandolfo & Hollenkamp, 2006)

Vale ressaltar que a performance dos CBs em eletrodos de supercapacitores é devido, principalmente, à sua elevada área superficial. Os CBs possuem uma área superficial específica que podem variar de $8 m^2 \cdot g^{-1}$ até $1000 m^2 \cdot g^{-1}$ e já foram relatadas capacitores com capacitância específica de até $250 F \cdot g^{-1}$ usando CBs (Pandolfo & Hollenkamp, 2006).

Outro material atraente para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia são os polímeros condutores, os ICPs (polímeros intrinsecamente condutores ou *intrinsically conductive polymers*), os quais são capazes de conduzir elétrons entre suas macromoléculas

(Jaymand, 2014). São favoráveis como material pseudocapacitivo em supercapacitores, por apresentarem alta condutividade, alta capacitância, baixo custo e compatibilidade ambiental. A Figura 10 apresenta algumas estruturas moleculares de polímeros condutores (Jaymand, 2014).

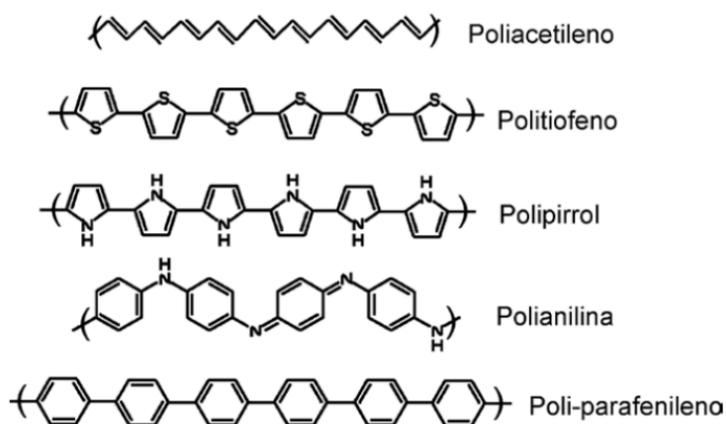


Figura 10 - Estrutura molecular de alguns polímeros condutores.
Fonte: Kovalevski et al., 2014.

Na comunidade científica os polímeros condutores são conhecidos como “metais sintéticos” devido às suas macromoléculas conjugadas de dupla ligações, ou seja, formada por um par de elétrons, permitindo a condução elétrica por toda a cadeia polimérica.

Dentre os polímeros condutores, abordaremos a polianilina (PANI) que foi detectada pela primeira vez como produto resultante da oxidação eletroquímica da anilina ($C_6H_5NH_2$) em meio aquoso ácido. Ocorreram alterações na cor, enquanto se variava o pH, através de um processo de polimerização (Letheby, 1862). A Partir daí, só em 1968 que se detectou a alta condutividade elétrica da PANI. Isto dependia da acidez do meio, da oxi-redução e da hidratação do polímero.

Se comparada a outros polímeros condutores, pode se dizer que a PANI é mais viável e promissora devido a tamanha simplicidade no processo de síntese, oferecendo um baixo custo, estabilidade química e ambiental, além da alta condutividade elétrica (Fernandes Filho, 2020).

Um dos empecilhos para aplicação comercial deste material em eletrodo, está relacionado com fraca ciclabilidade, decorrente da degradação estrutural do eletrodo no ato dos processos de carregamento e descarregamento da carga. Deixando assim a PANI na contramão do desejável eletrodo estável. Porém, a incorporação da PANI em estruturas rígidas porosas e estáveis, soa como uma salvação e viabilização para aplicá-la como material

eletrodo ativo (Zanjani et al., 2019).

Estudos demonstram que a performance eletroquímica dos polímeros condutores pode ser consideravelmente aumentada quando mesclado com outros materiais, como óxido de metal e carbono (Singh et al., 2015).

Os materiais que constituirão os eletrodos estudados neste trabalho, foram escolhidos pelo seus bons desempenhos eletroquímicos, conforme verificado na literatura. Contudo, neste estudo buscar-se-á vencer as dificuldades relatadas na literatura pela comunidade científica. Por exemplo: a polianilina que se fraciona facilmente, mesmo quando em forma de filme, tendo em vista sua fragilidade. Ou por exemplo o óxido de grafeno que em estado aquoso, fica inviável para aplicação como eletrodo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Preparou-se uma amostra de eletrodo que servirá como modelo comparativo em relação às demais amostras. Este modelo referência é o óxido de grafeno reduzido auto-estruturado, ou seja, o aerógrafo puro. O qual recebeu a denominação de ArGO.

Partindo do ArGO, houve a incorporação de *Carbons Blacks* (CBs), Polianilina (PANI) e os dois ao mesmo tempo, considerando proporções de massas variadas conforme mostra a Figura 11.

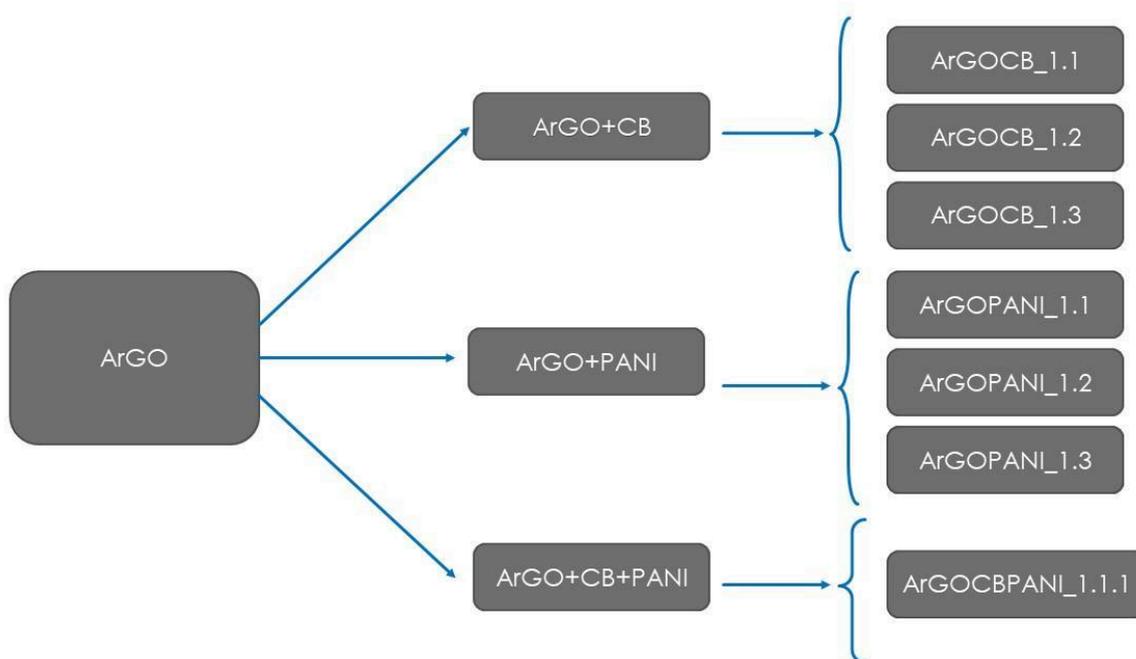


Figura 11 - Representação de esquema de amostras de eletrodos.

Fonte: Autora, 2024.

As amostras de eletrodos também foram diferenciadas pelo tratamento térmico em forno tubular com atmosfera controlada à uma temperatura e tempo específico. Assim, ficou definido um grupo de amostras que receberam o tratamento e outro sem o tratamento térmico. Assim sendo, foram preparadas 16 amostras no total, separadas em dois grupos (tratadas e não tratadas termicamente).

No que se refere à caracterizado morfológicamente, a mesma foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Já os efeitos capacitivos dos eletrodos foram eletroquimicamente caracterizados através do potenciostato da marca Corrtest, utilizando a montagem de célula de três eletrodos sob testes de voltametria cíclica (CV), curvas de carga e descarga galvanostática (GCD).

4.1. Síntese

4.1.1. Síntese do Aerografeno (ArGO).

Foi utilizado o óxido de grafeno (GO) sintetizado pelo nosso laboratório através do método de Hummer modificado.

O ArGO foi sintetizado usando 12,80 mL de GO na concentração de 2 mg/mL e todas as outras sínteses seguiram com a mesma concentração. Adicionou-se o agente redutor e em seguida, a solução foi para o sonicador por 15 minutos. A solução foi acondicionada em 8 moldes tubulares de vidro, os quais tinham uma capacidade de 1,6 mL por unidade. Os moldes foram colocados na autoclave, para em seguida receberem um tratamento térmico na Mufla. Finalizada esta fase, já era possível visualizarmos o material em forma de esponja. Devido a motivos de patente em curso, alguns detalhes foram omitidos.

As esponjas foram submersas em água deionizada no intuito de tirar o residual do agente redutor, depois foram congeladas a uma temperatura de $-196,15^{\circ}\text{C}$ negativos. Ainda congeladas, foram levadas ao equipamento de liofilização à uma pressão aproximada de 0,014 mbar por 24 horas. Na Figura 12, mostra o equipamento utilizado para liofilizar as amostras.



Figura 12- Equipamento liofilizador de bancada, modelo Linha LJJ, fabricante JJ Científica.
Fonte: Autor, 2024.

O liofilizador tem a função de sublimar toda a água envolvida nas amostras e assim garantir a estrutura porosa de esponjas por meio do processo conhecido como freeze-drying. Após retirar o material do liofilizador obteve-se o material tridimensional, seco. O ArGO, é o corpo estrutural de todos os eletrodos e será tomado como unidade comparativa, em relação aos demais eletrodos.

4.1.2. Síntese de ArGO com Carbon Black (ArGOCB).

O processo de síntese do ArGOCB, se deu pelo mesmo processo anterior, diferencia-se apenas pela adição de CBs na etapa inicial. Foram preparadas 3 proporções diferentes em relação à massa do GO para identificar qual relação proporciona maior capacitância, assim ficaram as proporções (GO:CBs), 1:1, 1:2 e 1:3. As amostras foram denominadas ArGOCBs1.1, ArGOCBs1.2 e ArGOCBs1.3. A Figura 13 apresenta as etapas, conforme relatada no tópico anterior, porém com a incorporação de CBs.

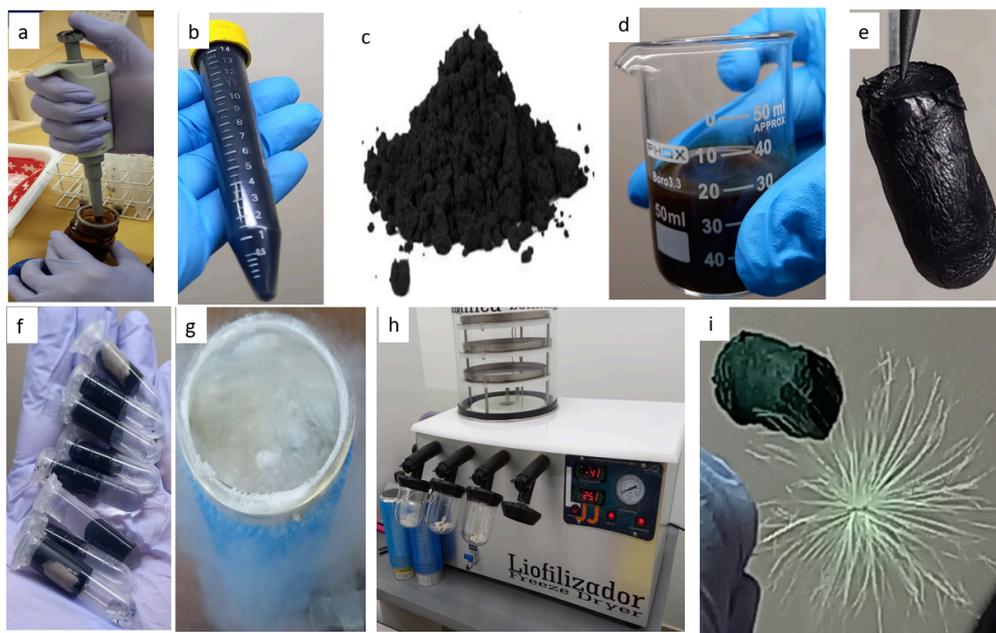


Figura 13 - Etapas da adição do carbon Black à síntese: a) GO, na concentração 2 mg/L, b) carbon black, c) CB (pó), d) solução homogeneizada, e) esponja, f) esponjas no eppendorf, g) amostras no nitrogênio, h) amostras no liofilizador, i) aerografeno dopado de carbon black.

Fonte: Autor, 2024.

4.1.3. Síntese de ArGO com PANI (ArGOPANI)

No processo de obtenção da esponja de aerografeno com adição de Polianilina (PANI), foram seguidos os parâmetros de síntese já citados acima, adicionando a PANI com 3 concentrações em relação à massa de GO. O que resultou na amostras ArGOPANI com relação massa/massa de 1:1, 1:2 e 1:3 com nomenclaturas respectivas ArGOPANI1.1, ArGOPANI1.2 e ArGOPANI1.3.

Vale ressaltar que a PANI utilizada estava em estado aquoso e sua concentração foi obtida retirando 1 mL da solução para aferir sua massa, depois colocada em estufa em 80°C por cerca de 30 minutos, até ficar em estado sólido. Depois determinou-se novamente a sua massa, concluindo que havia 9,1 mg/mL de PANI na solução aquosa utilizada, de acordo com equação abaixo:

$$C = \frac{m}{V} \quad (7)$$

A Figura 14 pode-se observar a PANI em estado aquoso, destaca-se sua cor verde-esmeralda, depois a PANI em estado sólido, quando retirada da estufa.

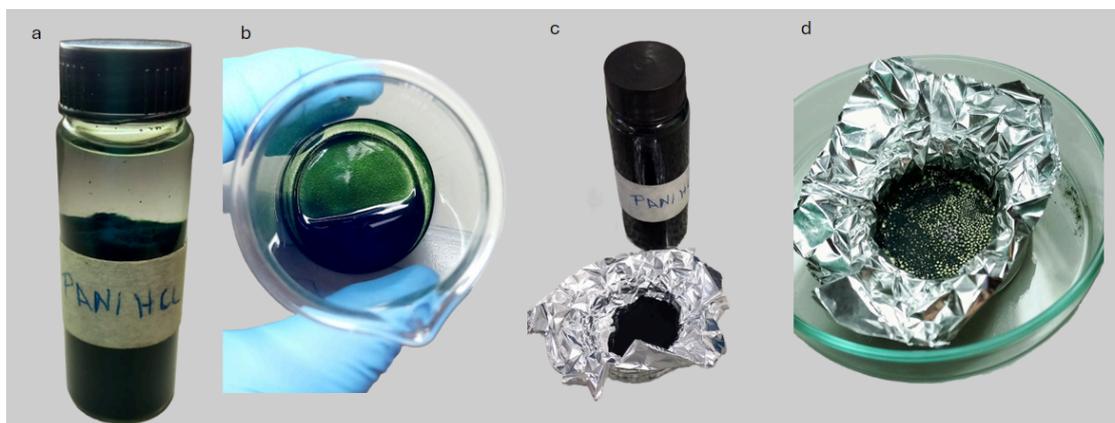


Figura 14- PANI: a) Estado disperso, B) Cor verde-esmeralda, C) Solução aquosa no barquinho para secagem na estufa, d) PANI em estado sólido.

Fonte: Autora 2024.

4.1.4. Síntese de ArGOBPANI

A síntese da esponja de ArGO com Carbon Black e PANI, trilhou o roteiro das sínteses anteriores. Porém, apenas a proporção 1:1:1 foi gerada.

4.2. Preparo de Eletrodos

4.2.1 Corte de amostras

Após a síntese das esponjas, as mesmas foram colocadas entre duas lâminas de vidro, formando uma espécie de sanduíche, e foram prensadas com o auxílio de um peso. Assim a esponja é achatada e conseqüentemente fica no formato plano e laminar como pode-se observar na Figura 15b abaixo

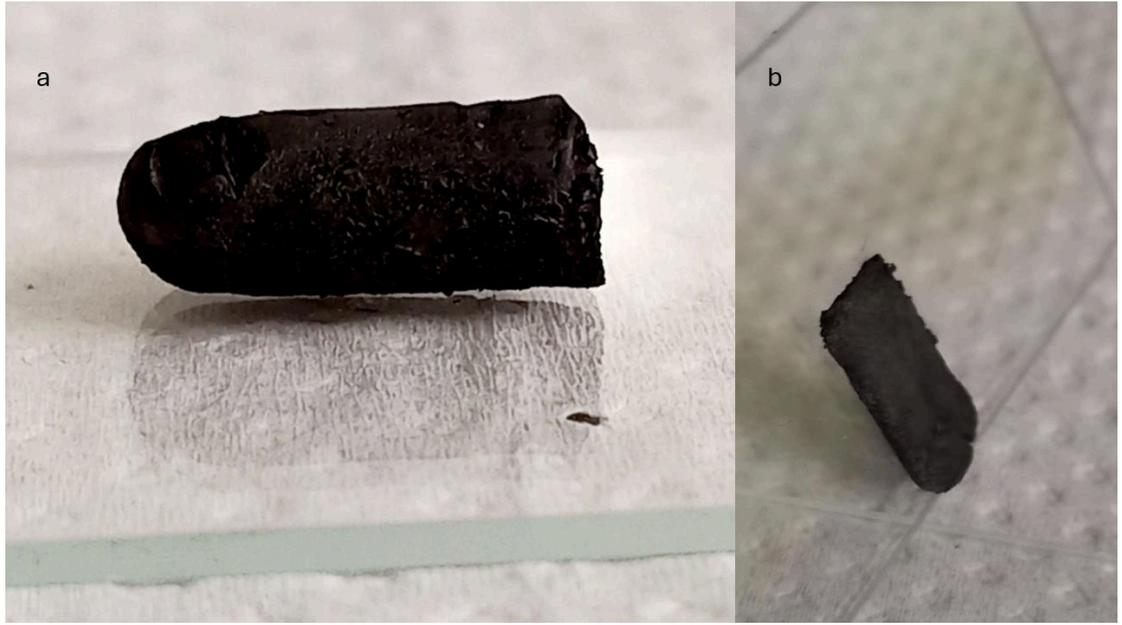


Figura 15 Processo de adequação de Esponja- a) Esponja sobre a lâmina, b) Esponja prensada

Fonte: Autora, 2024.

Em seguida, a esponja já em formato laminar, recebeu corte através de uma haste de seção transversal circular de área $0,238 \text{ cm}^2$. Assim obteve-se uma área e volume concedidos. Este corte foi escolhido para padronizar o diâmetro do eletrodo de trabalho da célula. A figura 16, apresenta esta dinâmica de cortes.

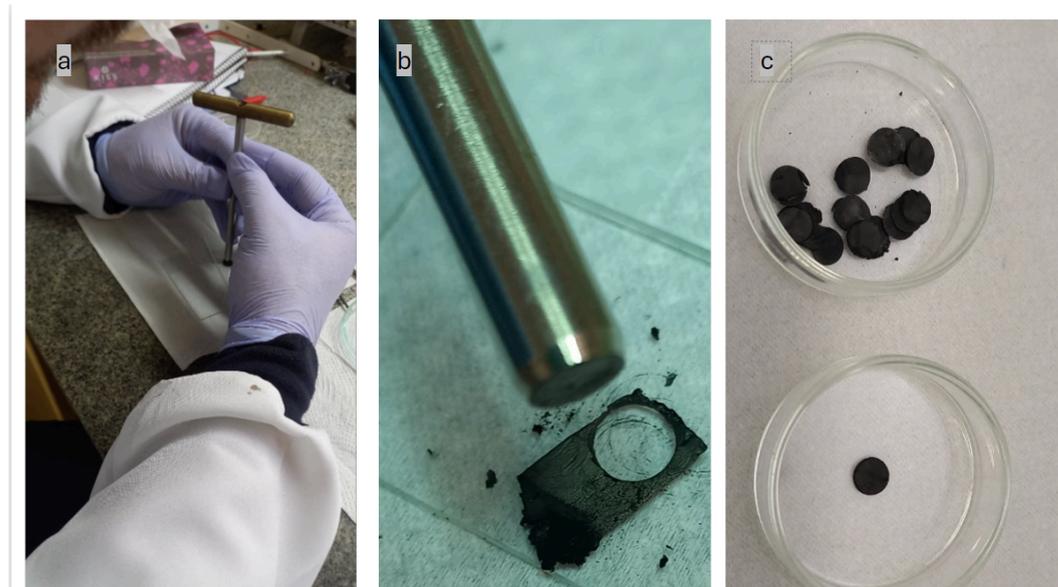


Figura 16 Corte e molde de amostras: a) Haste posicionada para corte, b) Amostra moldada c) Amostras padronizadas.

Fonte: Autora 2024.

4.2.2 *Tratamento Térmico.*

Como dito anteriormente, as amostras de eletrodos foram separadas em dois grupos, pelos quais, diferenciam-se pelo recebimento de tratamento térmico (TT) em forno tubular com atmosfera controlada, e o não recebimento de tratamento térmico (NT). Sendo assim, após o corte, já em formato de disco, as amostras foram repousadas em utensílio de cerâmica e introduzidas ao tubo que teve sua atmosfera interna controlada. Abaixo, na Figura 17, tem-se a imagem do forno tubular.



Figura 17- Forno Tubular.
Fonte: Autora, 2024.

4.2.3 *Colagem de amostras*

A colagem das amostras se deu com a utilização de uma cola condutora à base de grafeno da marca ®Nanoview, cujo o tempo de secagem foi de 30 minutos. A Figura 18 abaixo mostra o resultado do procedimento.

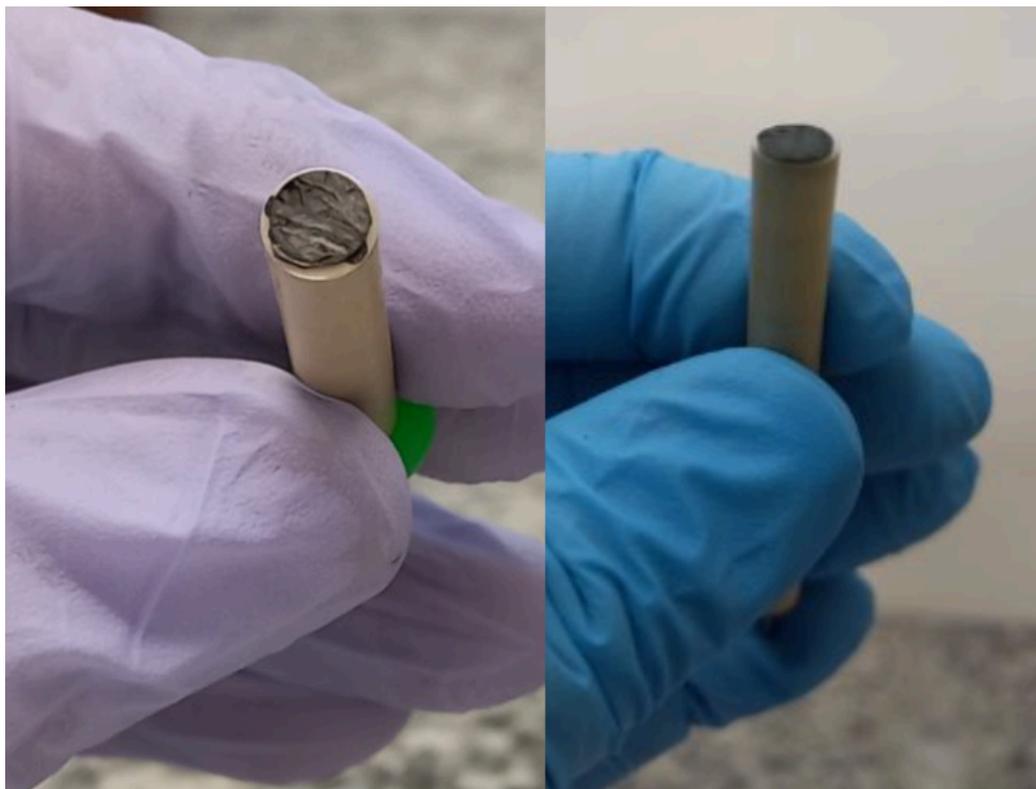


Figura 18- Amostra colada no eletrodo de trabalho.
Fonte: Autora 2024.

Vale ressaltar que antes do processo de colagem das amostras, a massa de cada disco foi aferida. Com o auxílio do programa ImagemJ, as amostras tiveram suas imagens analisadas para averiguação de área e volume.

Desta maneira, com a informações sobre área e volume de cada disco, foi obtido a densidade dos material. Informações fundamentais para serem inseridas na tela de configuração da célula no equipamento potenciostato.

4.3. Caracterização dos Materiais

4.3.1 Caracterização morfológica.

A caracterização morfológica foi realizada apenas na amostra do ArGO para identificar de forma qualitativa sua porosidade, assim como o tamanho dos poros. Foi utilizado a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), equipamento fabricado pela Jeol, modelo JSM-6380lv. As amostras foram colocadas sobre fitas dupla-face de carbono, previamente coladas sobre o porta amostras para recebimento de revestimento de ouro por *Sputtering*,

fabricado por Denton Vacuum, modelo Desk III. A tensão de aceleração utilizada foi de 20 kV. As caracterizações por MEV foram realizadas no Laboratório MULTILAN do INFI (Instituto de física da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul). Na figura 19 mostra a imagem do equipamento utilizado.



Figura 19- Equipamento Microscópio Eletrônico de Varredura para caracterização morfológica.
Fonte: Autora 2024

4.3.2 Caracterização eletroquímica.

As caracterizações eletroquímicas constituíram-se através dos testes de voltametria cíclica (CV) e curva de carga e descarga galvanostática (GCD). Foi utilizado o potenciostato, modelo CS310 do fabricante Corrtest, mostrado na Figura 21, auxiliado pelo software CS Studio 5. A Figura 20 mostra o equipamento utilizado para esta caracterização.



Figura 20 - Equipamento utilizado para caracterização eletroquímica das amostras.

Fonte: Autora, 2024.

Foi utilizado uma célula eletroquímica de 3 eletrodos, contendo um contra eletrodo de platina, um eletrodo de prata como referência e um eletrodo de trabalho contendo o disco de carbono vítreo com diâmetro 4 mm. A Figura 21 representa a típica célula de eletrodos para realização da caracterização.



Figura 21- Célula eletroquímica de 3 eletrodos
Fonte: Autora, 2024.

Cada amostra, individualmente, foi conectada ao disco do eletrodo de trabalho através da cola condutora de carbono e submerso em solução eletrolítica aquosa de ácido sulfúrico na concentração de 1 M. As análises eletroquímicas sobre os materiais tiveram início pela voltametria cíclica, a fim de estudar a janela de potencial, variando a velocidade de varredura de potencial. Durante esta etapa houve o cuidado para evitar processos faradaicas devido à reações oxidativas no eletrodo ou no próprio eletrólito. Além disso, a voltametria cíclica pode ser usada para identificar de forma qualitativa se estamos diante de um supercapacitor. Esta identificação se dá pelo formato do voltamograma, que deve ter o formato geométrico semelhante ao de um retângulo. Para entender este formato temos que entender o circuito equivalente físico, que seria um resistor ligado em série a um capacitor. A Figura 22 mostra alguns exemplos de circuitos equivalentes e como deveria ser o voltamograma.

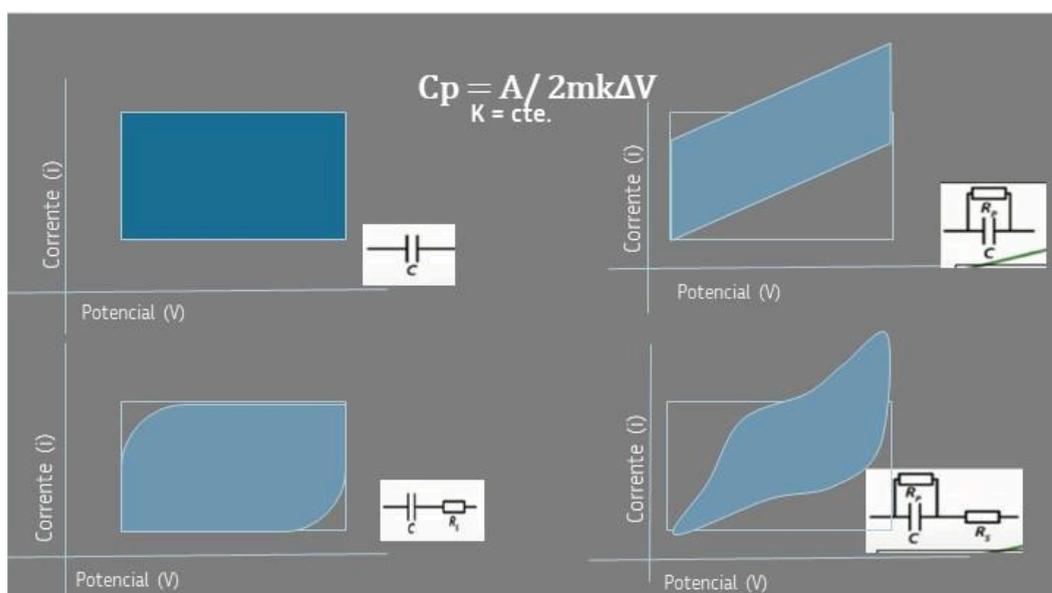


Figura 22 - Curvas típicas de voltametria cíclica e seus respectivos circuitos equivalentes. a) Capacitor, b) Capacitor e resistor em paralelo, c) Capacitor e resistor em série e d) Capacitor em paralelo com um resistor e este conjunto em série com um resistor.

Fonte: Autora, 2024.

Para calcular a capacitância específica, reescrevemos a equação (1) dividindo pela quantidade de massa, obtendo a equação (7).

$$C_p = q / m\Delta V \quad (7)$$

Sabendo que a carga é corrente vezes tempo ($I \times t$), temos:

$$C_p = (It) / (m\Delta V) \quad (8)$$

$$C_p = I/m(\Delta V/t) = I/mk \quad (9)$$

$$\therefore I = C_p \times m \times k \quad (10)$$

Onde k é a taxa de varredura do potencial, C_p é a capacitância específica e m é a massa de material usada. Agora basta integrar a corrente em função do potencial de V_1 a V_2 . Esta integral corresponde a área sob a curva e vamos chama-la de A_1 .

$$A_1 = \int_{V_1}^{V_2} I(V)dV = \int_{V_1}^{V_2} C_p m k dV = (V_2 - V_1)C_p m k \quad (11)$$

É preciso calcular a integral de volta, de V_2 a V_1 , e vamos chama-la de A_2 . A área interna do voltamograma corresponde a $A_1 - A_2 = A$. Logo temos:

$$A_2 = \int_{V_2}^{V_1} I(V)dV = (V_1 - V_2)C_p m k \quad (12)$$

$$A = A_1 - A_2 = 2(V_2 - V_1)C_p m k$$

$$\therefore C_p = A / 2mk\Delta V \quad (13)$$

Neste trabalho, o eletrodo foi submetido a ciclos em scan rates de 2, 5, 10, 20, 50 e 100 $m \cdot V \cdot s^{-1}$. A velocidade de varredura de 2 $m \cdot V \cdot s^{-1}$, foi considerada para o cálculo da capacitância específica.

Foi usada outra forma de obter a capacitância específica, através do experimento de carga e descarga. O experimento consiste na aplicação de uma corrente elétrica constante, até que seja atingido um determinado potencial, dentro da janela de potencial encontrada no teste de voltametria cíclica. O resultado esperado é um gráfico de potencial em função do tempo linear para carga e para descarga, formando um padrão triangular no caso ideal. A capacitância específica pode ser calculada de forma simples pela equação (8).

Neste trabalho, foi a janela de potencial entre -0,2V e 0,45V. Neste intervalo, 3 densidades de corrente foram estudadas, 0,5 - 1 e 2 $A \cdot g^{-1}$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 22 mostra quatro imagens de MEV, especificamente da amostra que não recebeu o tratamento térmico, a ArGOCB_1.1. Na Figura 22a, magnificação de 35, é possível observar uma visão macro da superfície da esponja. Nas Figuras 23b e 23c pode-se observar uma grande quantidade de cavidades formadas com paredes de folhas de rGO interligadas e eventualmente pequenos blocos de aglomerados de *carbon black*, evidenciado na Figura 23d. Pela caracterização morfológica, pode-se identificar de forma qualitativa apresenta grande quantidade de poros.

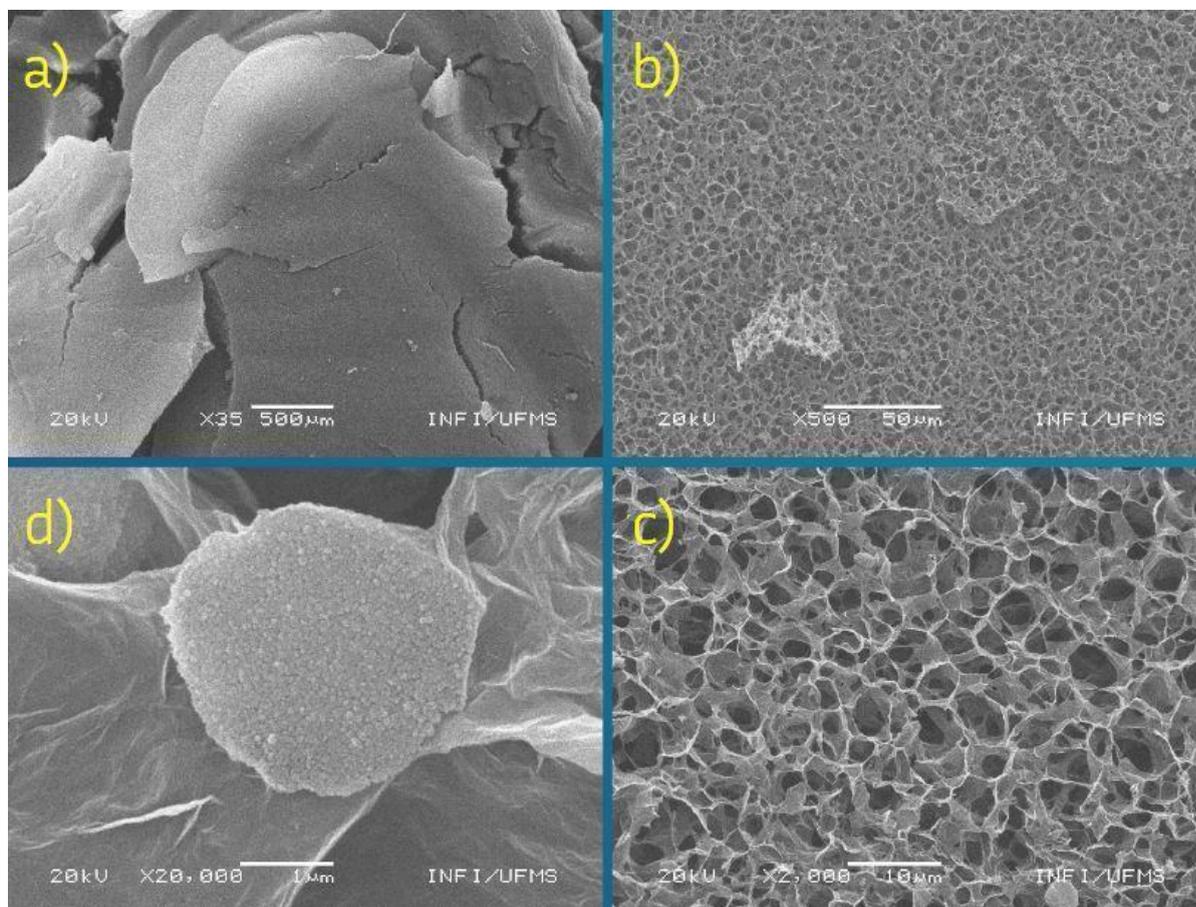


Figura 23- Imagens MEV do ArGOCB com magnificações de 35, 500 e 2000 vezes em a), b) e c), respectivamente. d) mostra um aglomerado de carbon black sobre o ArGO.

Fonte: Autora, 2024.

O eletrodo de trabalho foi montado com um disco circular com $0,24 \text{ cm}^2$ de área e massas que variaram de 1 a 2,1 mg. Este disco foi colado com uma tinta condutora de grafite sobre o carbono vítreo, o qual faz conexão com o eletrodo de trabalho.

5.2. Voltametria Cíclica (VC)

5.2.1 Amostras sem tratamento térmico.

A janela de potencial encontrada para a solução de H_2SO_4 (1M) sob referência do potencial de prata foi entre -0,2 a 0,45 V. Portanto, para análises comparativas das capacidades das amostras de ambos os grupos, não tratadas e tratadas termicamente.

As Figuras 24a e 24b mostram os voltamogramas dos eletrodos formados pelas esponjas ArGOPANI (com polianilina) e ArGOCB (com *carbon black*), respectivamente, variando as proporções de cada elemento em função da massa de GO inicial. Foi o voltamograma do ArGO não tratado termicamente em todas as Figuras para efeitos comparativos das amostras. Para esta análise, considerou-se a velocidade de varredura de $2 \text{ m}\cdot\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. Com este parâmetro fixo, o valor da capacitância vai depender da massa e da área formada no voltamograma. Na Figura 24a houve aumento considerável da área absoluta do voltamograma do ArGOPANI em relação ao ArGO e dentre todas as proporções estudadas, a amostra com proporção de 1:2 (ArGOPANI 1.2) apresentou maior de área absoluta em relação às outras duas. A mesma análise pode ser feita para a esponja com CB (ArGOCB) e percebe-se que a maior área apresentada também ocorreu na proporção 1:2 (ArGOCB 1.2).

A Figura 24c mostra a comparação direta entre os eletrodos, incluindo desta vez o compósito formado por ArGO + CB + PANI na proporção 1:1:1. Percebe-se que as áreas apresentadas por ArGO e ArGOCB são aproximadamente as mesmas. Por outro lado, as amostras do subgrupo ArGOPANI, apresentam áreas superiores e semelhantes entre si. O fato das áreas serem aproximadas, não quer dizer que apresentam a mesma capacitância específica, pois ainda falta adicionar a componente da massa à equação. A Figura 24d mostra os valores das capacitâncias específicas em função de diferentes velocidades de varredura. Pode-se observar que os valores de C_p para ArGOPANI não tratada são superiores, iniciando em $824 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ para $2 \text{ m}\cdot\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ e finalizando em $160 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ para $100 \text{ m}\cdot\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. A amostra ArGOCBPANI inicia com valor de C_p intermediário entre os valores encontrados para ArGO e ArGOPANI ($570 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) mas decai rapidamente para $45 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. Para a velocidade de varredura de $100 \text{ m}\cdot\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ temos que os valores de C_p são praticamente os mesmos para ArGOCB e ArGOPANI não tratadas. A capacitância específica foi calculada de acordo com a equação (13), a qual tem uma dependência direta com a área interna do voltamograma e inversamente proporcional à massa e taxa de varredura.

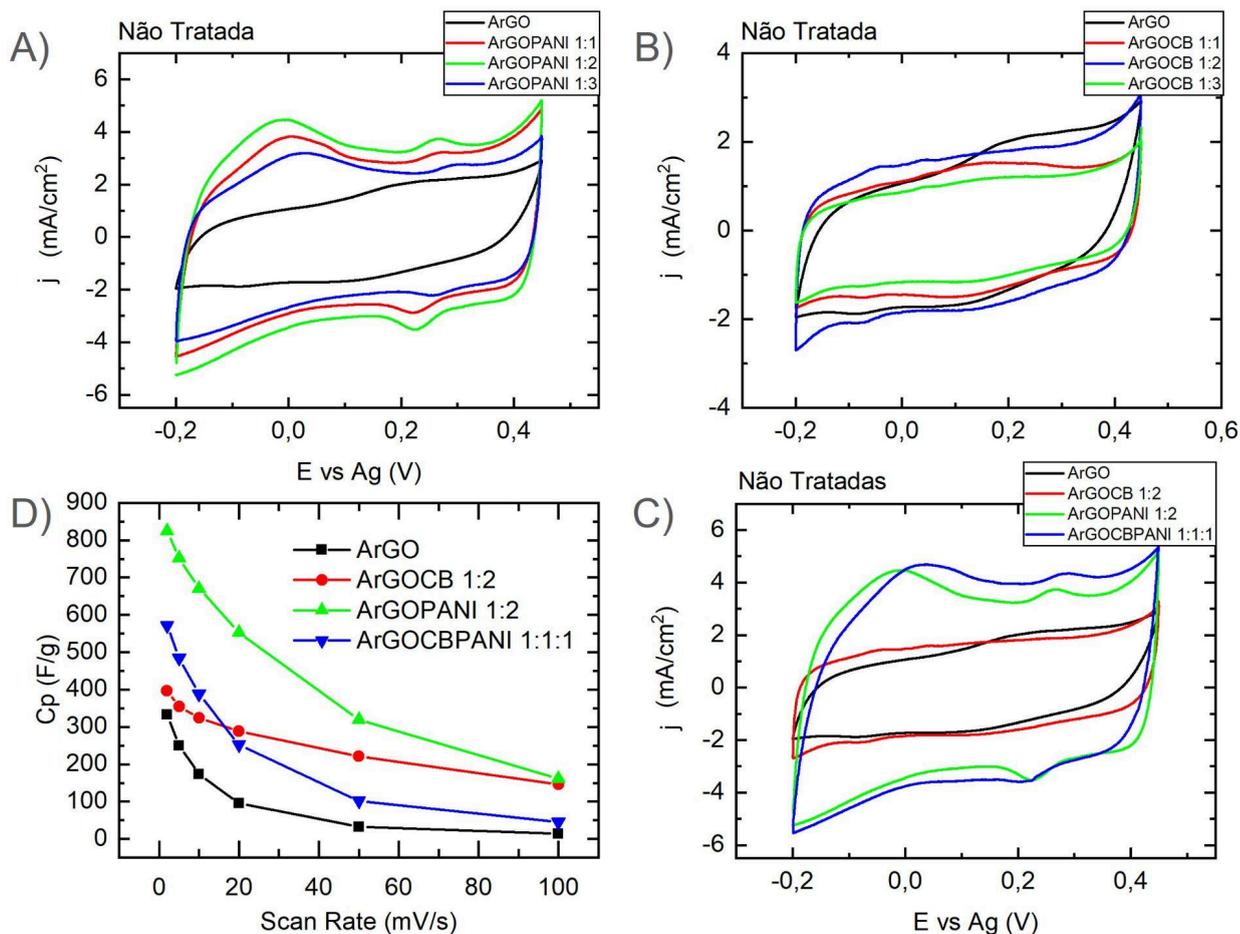


Figura 24 - Voltametria cíclica e capacitância específica das amostras “não tratadas termicamente”. A) e B) voltamogramas comparando as amostras ArGOPANI e ArGOCB com diferentes proporções, respectivamente. C) Compara as maiores áreas de cada amostra e D) Compara as capacitâncias específicas em função das velocidades de varredura.

Fonte: Autora, 2024

Outro ponto que pode-se verificar pela análise do voltamograma, para amostras contendo PANI, foi a aparição de um leve pico catódico e anódico por volta de 0,2 V quase simétricos. Geralmente, quando ocorrem estes picos, são atribuídos a um efeito de pseudocapacitor. No voltamograma é típico da polianilina (PANI) esses pares de processos redox no ponto de 0,2V e 0,6V. Trata-se de pontos de conversão de estado, sendo que em 0,2V corresponde aos estados de esmeraldina-leucoesmeraldina. e 0,6V corresponde aos estados pernigranilina-esmeraldina. Este mecanismo de oxidação na macromolécula da PANI foi proposto por Macdiarmid, (1987), conforme citado na literatura por Medeiros et al., Oliveira Filho e (2012, p.62-77).

Os resultados confirmados na Figura 24d, mostram que o maior valor de C_p foi para a amostra ArGOPANI_1.2 com $824,27 F \cdot g^{-1}$. Todas as amostras que receberam a incorporação da PANI tiveram um salto considerado na capacitância específica.

5.2.2 Amostras tratadas e não tratadas termicamente

A Figura 25a mostra os voltamogramas comparando a amostra ArGO e as amostras ArGOPANI em diferentes proporções de massa, todas tratadas termicamente. Os resultados apresentaram área absoluta do voltamograma superior para a amostra ArGOPANI_1.3. A Figura 25b mostra a mudança do voltamograma para ArGOPANI_1.3 após o tratamento térmico, a indicação NT e TT na figura significam “Não Tratada” e “Tratada Termicamente”, respectivamente. Fica evidente pelos resultados do voltamograma que a maior área foi da amostra que recebeu o tratamento térmico, além disso, também pode-se notar que os picos catódicos e anódicos ficaram mais evidentes, localizados por volta de 0,2 V e levemente deslocados um do outro, isto ocorreu em todas as amostras com adição de PANI.

A Figura 25c considerou a amostra de maior área de cada subgrupo, comparando-as. Dentre todas as amostras tratadas termicamente, as amostra de maior área do voltamograma, foram as amostras ArGOPANI_1.3 e ArGOCBPANI_1.1.1. A Figura 25d mostra as relações de capacitâncias específicas em função das velocidades de varredura. Para a densidade de corrente de $2 \text{ m}\cdot\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ temos os valores máximos de C_p conforme a Tabela 1. Nota-se agora que a amostra ArGOPANI_1.3 apresenta os maiores valores de C_p , seguidos pela ArGOCBPANI_1.1.1.

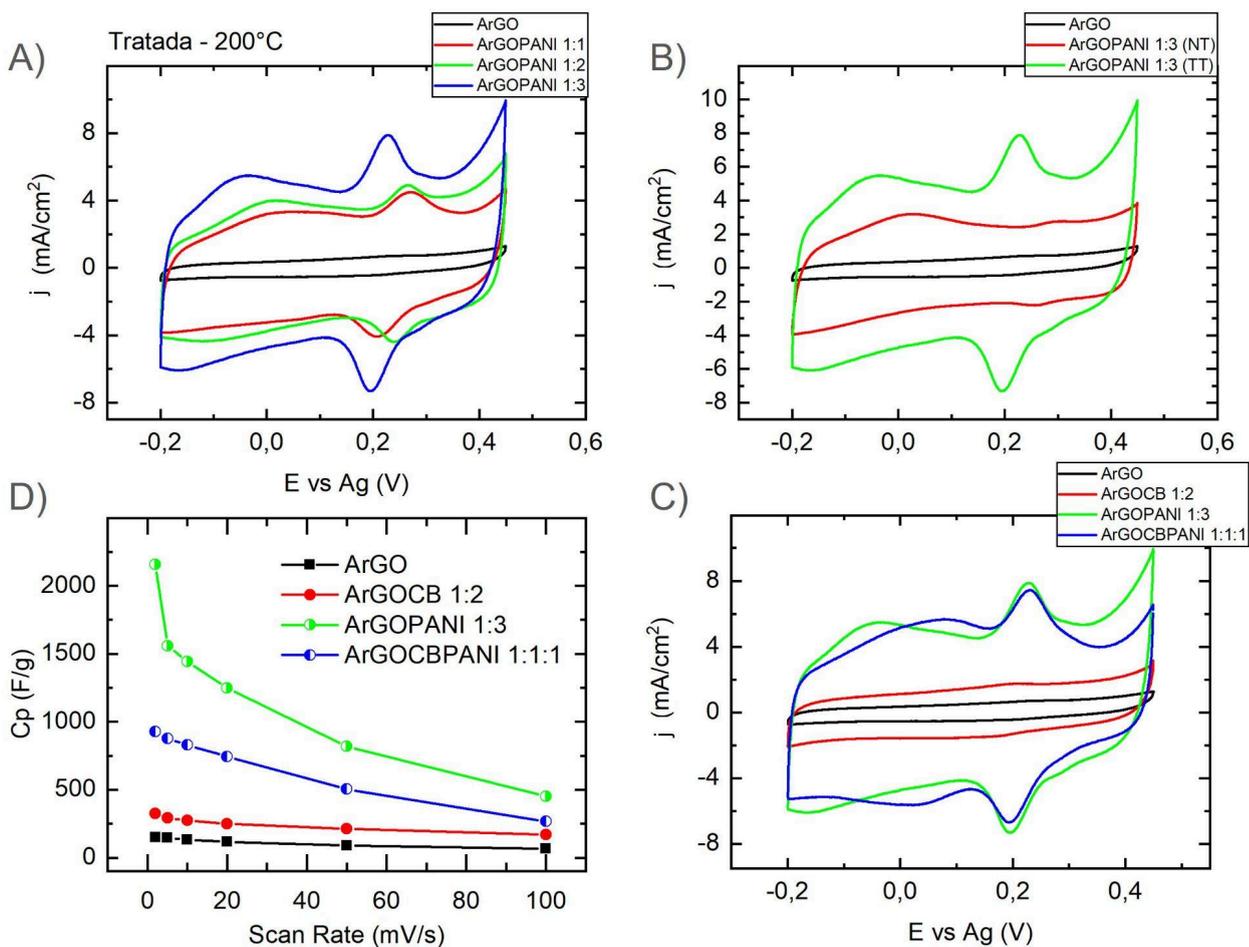


Figura 25 - Voltametria cíclica das amostras . A) e B) voltamogramas comparando as amostras ArGOPANI com diferentes proporções e diferenças após tratamento térmico, respectivamente. C) Compara as maiores áreas de cada amostra e D) Compara as capacitâncias específicas em função das velocidades de varredura.

Fonte: Autora, 2024

Tabela 1 Capacitância específica para velocidade de varredura de $2 \text{ m}\cdot\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

AMOSTRAS	ArGO	ArGOCB_1.2	ArGOPANI_1.3	ArGOCBPANI_1.1.1
$C_p (F\cdot g^{-1})$	148,7	326,5	2158,0	925,4

5.3. Ciclagem Galvanostática de Carga e Descarga (CD)

A capacitância específica pode ser obtida através do experimento de carga e descarga por ciclagem galvanostática (CD). Os resultados devem ser próximos aos encontrados usando a voltametria cíclica. Para entender o experimento, tem-se como exemplo a amostra ArGOPANI_1.3, mostrado na Figura 26, a qual mostra a curva típica de carga e descarga. Usando a mesma janela de potencial encontrada na VC, entre - 0,2 e 0,45 V , uma corrente fixa foi aplicada durante o processo de carga, invertendo a corrente sob mesmo módulo, sofrendo o processo de descarga. A capacitância específica de descarga foi calculada usando a equação (8).

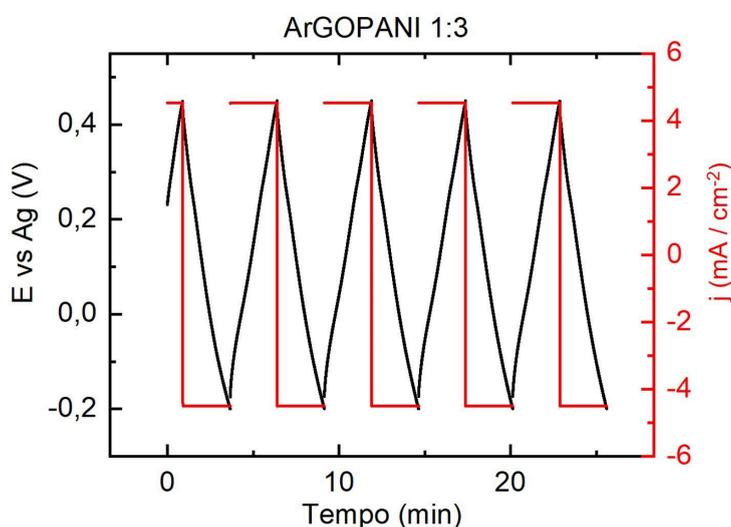


Figura 26- Gráfico de carga e descarga associada à densidade de corrente aplicada.

Fonte: Autora, 2024.

A Figura 26 mostra o desempenho de 5 ciclos de carga e descarga da amostra ArGOPANI_1.3. Destaca-se em vermelho a variação da corrente em função do tempo, mudando os regimes de carga para corrente positiva e descarga para corrente negativa. Este tempo é o considerado na equação 10 capacitância específica de carga e descarga. Além do cálculo de C_p , foram calculados os valores de densidade de potência (P_g) e densidade de energia (E_g) para as amostras não tratadas e tratadas termicamente.

A Figura 27 mostra a comparação dos resultados para C_p , E_g e P_g de todas as amostras através do experimento de CD, considerando a densidade de corrente de $0,5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ antes e após o tratamento térmico.

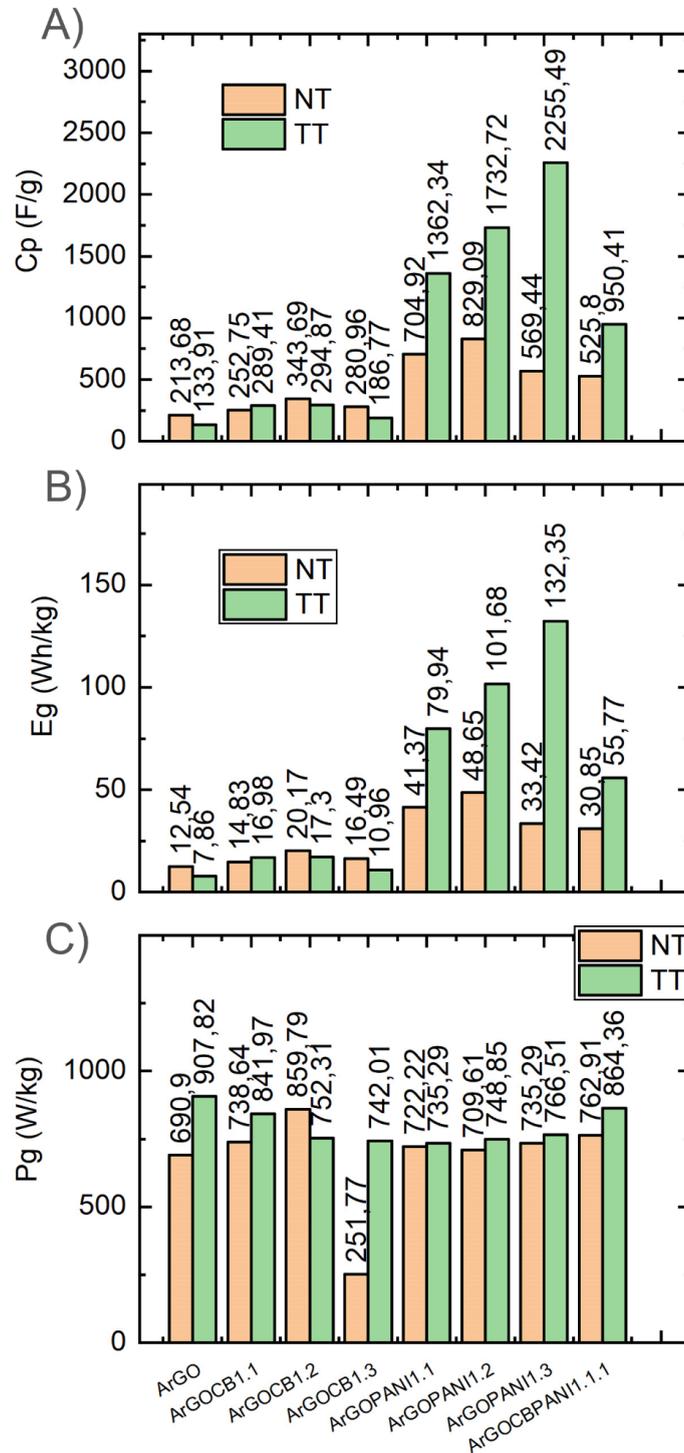


Figura 27 - Comparação de todas as amostras antes e após o tratamento térmico; A) Capacitância específica; B) Densidade de Energia e; C) Densidade de Potência.

Fonte: Autora, 2024.

Avaliando apenas as amostras não tratadas termicamente, pode-se perceber que todas as amostras que receberam adição de PANI, tiveram um aumento significativo de Cp e Eg.

Após o tratamento térmico, houve um aumento de até 4 vezes dos valores de C_p e E_g para as amostras com PANI, sendo a melhor entre elas, a ArGOPANI_1.3. Por outro lado, o desempenho da amostra que recebeu o *carbon black* e PANI na mesma proporção apresentou resultados intermediários, não superando a amostra contendo apenas PANI na proporção 1:3. Os valores da densidade de potência, mostrados na Fig. 27c, sofreram leve aumento após o tratamento térmico, mas no geral, não apresentaram grandes variações dentre as diferentes amostras estudadas.

O principal resultado deste trabalho foi a obtenção do aumento da densidade de energia específica (E_g) assim como da capacitância específica dos eletrodos estudados com PANI. A Figura 28a mostra a curva da densidade de energia para diferentes densidades de corrente para os quatro subgrupos tratados termicamente. Aumentando a densidade de corrente, forçamos o sistema a carga e descarga cada vez mais rápida e normalmente ocorre uma diminuição do valor da E_g , como mostrado. A Fig. 28b mostra uma curva típica da densidade de energia em função da densidade de potência em escala logarítmica.

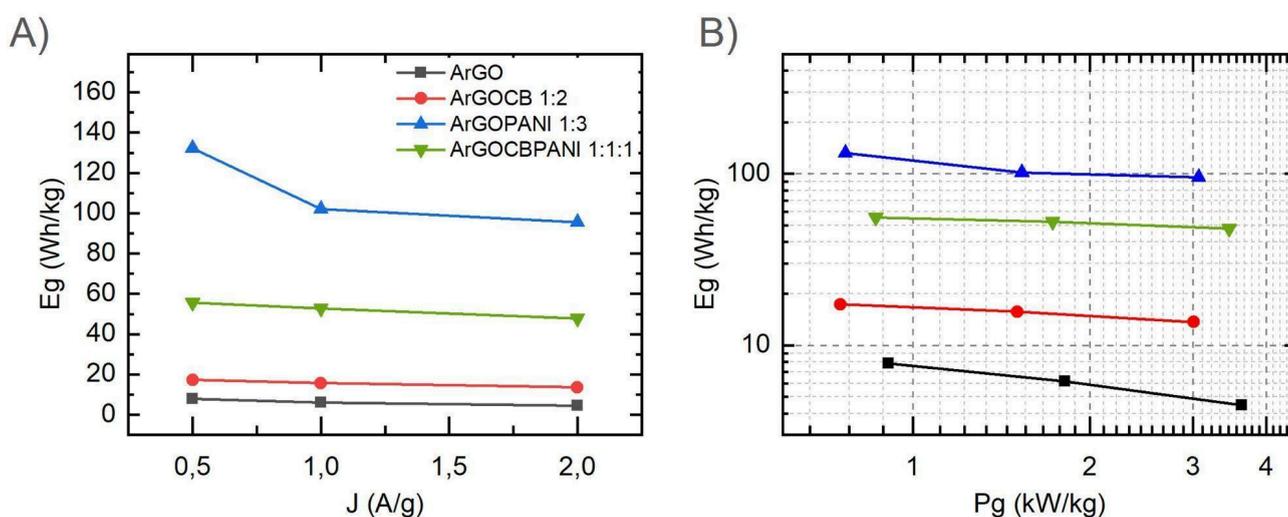


Figura 28- Gráfico da densidade de energia; A) em função da densidade de corrente e B) Em função da densidade de potência.
Fonte: Autora, 2024.

Através do resultado apresentado nas Figuras 28a e 28b, é possível comparar nosso dispositivo com outros já estudados na literatura. Assim, a Figura 29 foi adaptada para mostrar onde nosso dispositivo está inserido, localizando-o na área verde e pela seta vermelha, na região em que se encontram as baterias estacionárias.

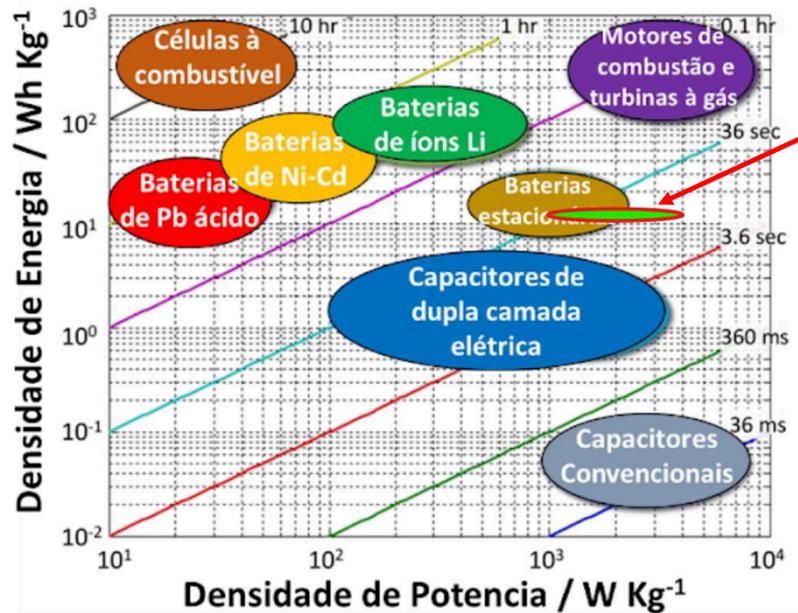


Figura 29 - Diagrama de Ragone, densidade de energia por densidade de potência.

Fonte: Autora, 2024.

Os valores de C_p obtidos por CV e CD foram próximos, correspondendo à diferença de metodologias. Assim, pode-se afirmar que os eletrodos de aerografeno com incorporação de PANI se mostraram promissores, obtendo elevados valores de C_p e E_g . No entanto, foram estudados apenas um lado do dispositivo, atuando preferencialmente no lado positivo da polarização de um capacitor. Para realmente fazer um dispositivo é necessário montar um dispositivo com dois eletrodos, que atuem em uma larga faixa de potencial para ambos os lados do capacitor.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados quatro subgrupos diferentes de eletrodos, ArGO, ArGOCB, ArGOPANI (variando as proporções de 1:1, 1:2 e 1:3 (m/m) em relação ao GO) e ArGOCBPANI na proporção 1:1:1 (m/m) em duas condições, não tratados e tratados termicamente. Considerando os dois subgrupos que tiveram alteração de proporção de massa do aditivo, a maior capacitância específica para as amostras não tratadas aconteceram nas proporções de 1:2 para ArGOCB e 1:3 para ArGOPANI, com valores de 343 e $829 F \cdot g^{-1}$, respectivamente. Sem dúvida, a incorporação da PANI mostrou um aumento significativo do valor da capacitância específica em comparação aos eletrodos, com e sem adição de carbon black. Após tratamento térmico da amostra ArGOPANI_1.3, este valor sofreu um aumento ainda maior, chegando a $\sim 2255,5 F \cdot g^{-1}$. Além disso, sua densidade de energia específica também foi aumentada de $33,4$ para $132,3 Wh/kg$ após o tratamento térmico. Assim, o tratamento térmico efetivamente faz com que o aerografeno contendo PANI (ArGOPANI) apresente melhores resultados quanto a sua capacitância e densidade de energia específica. Trata-se de uma material promissor e que apresenta características equivalentes a de uma bateria estacionária. Por outro lado, as amostras com adição de carbon black em diferentes proporções não tiveram aumentos significativos de capacitância, densidades de energia e potência, mesmo após passarem por tratamento térmico. Mostrando, que neste caso, a adição de carbon black não foi eficaz para o aumento da densidade de energia.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andelman, M. (2014). **Ionic Group Derivatized Nano Porous Carbon Electrodes for Capacitive Deionization.** *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2014.
<https://doi.org/10.4236/msce.2014.23002>
- Barbosa, J. M. (2021). **Influência da incorporação de negro de fumo e carbonato de cálcio micro e nanoparticulado nas propriedades reológicas, colorimétricas e mecânicas de filmes de polietileno de baixa densidade.** <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/16924>
- Burmistrov, I., Gorshkov, N., Ilinykh, I., Muratov, D., Kolesnikov, E., Anshin, S., Mazov, I., Issi, J.-P., & Kusnezov, D. (2016). **Improvement of carbon black based polymer composite electrical conductivity with additions of MWCNT.** *Composites Science and Technology*, 129, 79–85.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.03.032>
- Conway, B. E. (1999). **Electrochemical Capacitors Based on Pseudocapitance.** Em B. E. Conway (Org.), *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* (p. 221–257). Springer US.
https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6_10
- Costa, B. O. (2023). **Estudo das propriedades estruturais e morfológicas de amostras de negro de fumo.** <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/38489>
- Da Silva, L. M., Cesar, R., Moreira, C. M. R., Santos, J. H. M., De Souza, L. G., Pires, B. M., Vicentini, R., Nunes, W., & Zanin, H. (2020). **Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials.** *Energy Storage Materials*, 27, 555–590.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.015>
- Eftekhari, A. (2017). **Supercapacitors utilising ionic liquids.** *Energy Storage Materials*, 9, 47–69.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.06.009>
- Fan, C., Liu, Y., Zhu, J., Wang, L., Chen, X., Zhang, S., Song, H., & Jia, D. (2019). **Understanding the structural transformation of carbon black from solid spheres to hollow polyhedra**

during high temperature treatment. *RSC Advances*, 9(51), 29779–29783.

<https://doi.org/10.1039/C9RA06828G>

Fernandes Filho, J. (2020). *Polímeros condutores: Uma breve introdução ao assunto.*

<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/13048>

García-Martínez, J. (2010). *Nanotechnology for the Energy Challenge.* John Wiley & Sons.

Godói, M. ([s.d.]). *Demanda global por eletricidade deve aumentar 4%, calcula AIE - CanalEnergia.*

Recuperado 3 de novembro de 2024, de

<https://www.canalenergia.com.br/noticias/53284636/demanda-global-por-eletricidade-deve-aumentar-4-calcula-aie>

Hassan, H. H., Ateia, E., Darwish, N. A., Halim, S. F., & Abd El-Aziz, A. K. (2012). **Effect of filler concentration on the physico-mechanical properties of super abrasion furnace black and silica loaded styrene butadiene rubber.** *Materials & Design*, 34, 533–540.

<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.05.005>

Hu, M. ([s.d.]). *High-performance strain sensors based on bilayer carbon black/PDMS hybrids |*

Advanced Composites and Hybrid Materials. Recuperado 4 de novembro de 2024, de

<https://link.springer.com/article/10.1007/s42114-021-00226-z>

Huang, Y., Hu, S., Zuo, S., Xu, Z., Han, C., & Shen, J. (2009). **Mesoporous carbon materials prepared from carbohydrates with a metal chloride template.** *Journal of Materials Chemistry*, 19(41), 7759–7764. <https://doi.org/10.1039/B911011A>

<https://doi.org/10.1039/B911011A>

Jaymand, M. (2014). **Conductive polymers/zeolite (nano-)composites: Under-exploited materials.**

RSC Advances, 4(64), 33935–33954. <https://doi.org/10.1039/C4RA03067B>

Jeong, H. M., Lee, J. W., Shin, W. H., Choi, Y. J., Shin, H. J., Kang, J. K., & Choi, J. W. (2011).

Nitrogen-Doped Graphene for High-Performance Ultracapacitors and the Importance of Nitrogen-Doped Sites at Basal Planes. *Nano Letters*, 11(6), 2472–2477.

<https://doi.org/10.1021/nl2009058>

Jr, W. S. H., & Offeman, R. E. (2002, maio 1). *Preparation of Graphitic Oxide (world).* ACS

Publications; American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>

Kim, T. Y., Lee, H. W., Kim, J. E., & Suh, K. S. (2010). **Síntese de folhas de grafeno transferíveis de fase usando polímeros líquidos iônicos.** *ACS nano*, *4*, 1612–1618.

<https://doi.org/10.1021/nn901525e>

Kovalevski, L., Salvatierra, L., Irurzun, I., & Mola, E. (2014). **Efectos electroreológicos y de frecuencia en polímeros de silicona sometidos a altos campos eléctricos.** *Investigación Joven*, *1*(2), Artigo 2. <https://revistas.unlp.edu.ar/InvJov/article/view/1266>

Letheby, H. (1862). XXIX.—**On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline.** *Journal of the Chemical Society*, *15*(0), 161–163.

<https://doi.org/10.1039/JS8621500161>

Liu, Y., Wu, X., Du, J., Song, Z., & Wu, G. (2020). **Optimal sizing of a wind-energy storage system considering battery life.** *Renewable Energy*, *147*, 2470–2483.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.123>

Macdiarmid, A. G., Chiang, J. C., Richter, A. F., & Epstein, A. J. (1987). **Polyaniline: A new concept in conducting polymers.** *Synthetic Metals*, *18*(1–3), 285–290.

[https://doi.org/10.1016/0379-6779\(87\)90893-9](https://doi.org/10.1016/0379-6779(87)90893-9)

Medeiros, E. S., Oliveira, J. E., Consolin-Filho, N., Paterno, L. G., & Mattoso, L. H. C. ([s.d.]). **Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores.**

Mirzaeian, M., Abbas, Q., Ogwu, A., Hall, P., Goldin, M., Mirzaeian, M., & Jirandehi, H. F. (2017).

Electrode and electrolyte materials for electrochemical capacitors. *International Journal of Hydrogen Energy*, *42*(40), 25565–25587. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.241>

Mombeshora, E. T., & Nyamori, V. O. (2015). **A review on the use of carbon nanostructured materials in electrochemical capacitors.** *International Journal of Energy Research*, *39*(15), 1955–1980. <https://doi.org/10.1002/er.3423>

Mostafa, M. H., Abdel Aleem, S. H. E., Ali, S. G., Ali, Z. M., & Abdelaziz, A. Y. (2020).

Techno-economic assessment of energy storage systems using annualized life cycle cost of

- storage (LCCOS) and levelized cost of energy (LCOE) metrics.** *Journal of Energy Storage*, 29, 101345. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101345>
- Oliveira, Y. D. M., & Reis, E. A. P. do. (2020). **O ENTENDIMENTO DO NEGRO DE FUMO COMO CARGA DE REFORÇO PARA DESENVOLVIMENTO PARA ARTEFATOS DE BORRACHA.** *ETIC - ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - ISSN 21-76-8498*, 16(16), Artigo 16. <http://intertemas.toledoprudente.edu.br/index.php/ETIC/article/view/8571>
- Onu, P. (2018). Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. *Ambientalmente Sustentável*, 25(1), 171–190. <https://doi.org/10.17979/ams.2018.25.1.4655>
- Ortega, P. F. R., Trigueiro, J. P. C., Silva, G. G., & Lavall, R. L. (2016). Melhorando a capacitância do supercapacitor usando um novo eletrólito de polímero nanocompósito em gel baseado em SiO₂ nanoestruturado, PVDF e líquido iônico imidazólio. *Electrochimica Acta*, 188, 809–817. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.056>
- Pandolfo, A. G., & Hollenkamp, A. F. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157(1), 11–27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>
- Roldán, R., Castellanos-Gomez, A., Cappelluti, E., & Guinea, F. (2015). *Strain engineering in semiconducting two-dimensional crystals* (No. arXiv:1504.07926). arXiv. <http://arxiv.org/abs/1504.07926>
- Simon, P., & Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7(11), 845–854. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>
- Singh, R., Bhattacharya, B., Rhee, H.-W., & Singh, P. K. (2015). Solid gellan gum polymer electrolyte for energy application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(30), 9365–9372. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.084>
- Wang, L., Xie, L., Feng, X., Ma, H., Li, X., & Zhou, J. (2021). Sustainable Lignin-Derived Hierarchical Porous Carbon for Supercapacitors: A Novel Approach for Holding Electrochemical Attraction Natural Texture Property of Precursor. *ACS Omega*, 6(48), 33171–33179. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05617>

- Younesi, M., Islam, A., Kishore, V., Panit, S., & Akkus, O. (2015). Fabrication of compositionally and topographically complex robust tissue forms by 3D-electrochemical compaction of collagen. *Biofabrication*, 7(3), 035001. <https://doi.org/10.1088/1758-5090/7/3/035001>
- Zanjani, J. S. M., Oğuz, O., Okan, B. S., Yildiz, M., & Menciloğlu, Y. Z. (2019). 14—Polymer Composites Containing Functionalized Nanoparticles and the Environment. Em K. Pielichowski & T. M. Majka (Orgs.), *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles* (p. 437–466). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814064-2.00014-7>
- Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., & Zhang, J. (2015). A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 44(21), 7484–7539. <https://doi.org/10.1039/C5CS00303B>
- Zhou, C., Chen, S., Lou, J., Wang, J., Yang, Q., Liu, C., Huang, D., & Zhu, T. (2014). Graphenes Cousin: The Present and Future of Graphane. *Nanoscale Res. Lett.*, 9.