

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP  
Faculdade de Engenharia - Campus de Guaratinguetá**

**RODRIGO ANDRADE DE OLIVEIRA**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS  
NANOESTRUTURADAS DE ÓXIDO DE GRAFENO PARA ELETRODOS DE  
SUPERCAPACITOR**

Guaratinguetá  
2024



**RODRIGO ANDRADE DE OLIVEIRA**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS  
NANOESTRUTURADAS DE ÓXIDO DE GRAFENO PARA ELETRODOS DE  
SUPERCAPACITOR**

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia, Guaratinguetá, para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Materiais

Orientador(a): Profa. Dra. Michelle Leali Costa

Coorientador(a): Dr. Jefferson Patrício Nascimento

Guaratinguetá

2024

|      |  |
|------|--|
| O48d | <p>Oliveira, Rodrigo Andrade de</p> <p>Desenvolvimento e caracterização de membranas nanoestruturadas de óxido de grafeno para eletrodos de supercapacitor / Rodrigo Andrade de Oliveira - Guaratinguetá, 2024.</p> <p>94 f : il.</p> <p>Bibliografia: f. 89-94</p> <p>Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2024.</p> <p>Orientadora: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Michelle Leali Costa<br/>Coorientador: Prof. Dr. Jefferson Patrício Nascimento</p> <p>1. Nanocompósitos (Materiais). 2. Óxido de grafeno.<br/>3. Nanotubos de carbono. 4. Materiais compostos. I. Título.</p> <p>CDU 620.1(043)</p> |
|------|--|

## IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Em meio à crescente demanda nacional e internacional por uma matriz energética mais sustentável no setor da mobilidade, o estudo desenvolvido nesta tese destaca-se pelo seu conteúdo técnico associado ao desenvolvimento de sistemas alternativos de armazenamento de energia elétrica. Este é um tema que, em âmbito nacional, é inovador e pode potencialmente conduzir à geração de produtos com elevado valor na cadeia industrial, aspecto crucial para o desenvolvimento socioeconômico do nosso país. Além disso, a natureza científica desta tese contribui significativamente para desenvolvimentos futuros associados à aplicação de compósitos multifuncionais, uma tecnologia chave para a concepção de soluções em vários setores da engenharia. Em termos de contribuição acadêmica, este trabalho iniciou uma nova frente de pesquisa para aplicação de membranas de nanocarbonos no grupo de pesquisa da área de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. Isto abriu um amplo leque de oportunidades para trabalhos futuros, que poderão ser beneficiados pelo conhecimento e disponibilidade da rede de apoio de vários Institutos e Universidades que contribuíram para a execução desta tese.

## POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH


Amidst the growing national and international demand for a more sustainable energy matrix in the mobility sector, the study developed in this thesis stands out for its technical content associated with the development of alternative electrical energy storage systems. This is a theme that, at a national level, is innovative and could potentially lead to the generation of products with high added value in the industrial chain, a crucial aspect of our country's socioeconomic development. Furthermore, the scientific nature of this thesis could contribute significantly to future developments associated with the application of multifunctional composites, a key technology for designing solutions in various engineering sectors. In terms of academic contribution, this work has initiated a new front of research for the application of nanocarbon membranes in our current research group in the area of Materials and Technology at the Faculty of Engineering of Guaratinguetá. This has opened up a wide range of opportunities for future work, benefiting from the support network of several Institutes and Universities that have contributed to the execution of this thesis.

**RODRIGO ANDRADE DE OLIVEIRA**

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”


PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA  
CURSO: DOUTORADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Documento assinado digitalmente  
 MANOEL CLEBER DE SAMPAIO ALVES  
Data: 11/03/2024 10:51:51-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. Manoel Cléber de Sampaio Alves**  
Coordenador


BANCA EXAMINADORA:

Documento assinado digitalmente  
 MICHELLE LEALI COSTA  
Data: 01/03/2024 13:27:34-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


**Profª. Drª. MICHELLE LEALI COSTA**  
Orientador – UNESP

Documento assinado digitalmente  
 EDSON COCCHIERI BOTELHO  
Data: 01/03/2024 13:54:48-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


**Prof. Dr. EDSON COCCHIERI BOTELHO**  
UNESP

Documento assinado digitalmente  
 LUIS FELIPE DE PAULA SANTOS  
Data: 06/03/2024 10:22:54-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. LUIS FELIPE DE PAULA SANTOS**  
IPT

Documento assinado digitalmente  
 MIRABEL CERQUEIRA REZENDE  
Data: 05/03/2024 18:29:25-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Profª. Drª. MIRABEL CERQUEIRA REZENDE**  
UNIFESP

Documento assinado digitalmente  
 CLASCIDIA APARECIDA FURTADO  
Data: 04/03/2024 12:15:13-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Profª. Drª. CLASCÍDIA APARECIDA FURTADO**  
SENAN / CDTN

## **DADOS CURRICULARES**

### **RODRIGO ANDRADE DE OLIVEIRA**

|                   |  |
|-------------------|--|
| <b>NASCIMENTO</b> | 28.08.1985 – Ribeirão Pires / SP   |
| <b>FILIAÇÃO</b>   | Gilmar Andrade de Oliveira<br>Cristina Dantas de Oliveira  |
| <b>2001/2002</b>  | Formação técnica em automação industrial (Mecatrônica)<br>Escola Técnica Estadual (ETE) Júlio de Mesquita  |
| <b>2003/2008</b>  | Bacharelado em Engenharia Mecânica<br>Universidade Federal Fluminense no Campus de Volta Redonda-RJ  |
| <b>2013/2014</b>  | Mestrado pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica<br>na área de Materiais<br>Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá – UNESP |

Dedico esta tese à minha família, mas também a todos aqueles que dedicam suas vidas compartilhando o conhecimento, em especial aqueles que contribuíram para minha formação. Muito obrigado professores.

## AGRADECIMENTOS

Com a certeza de que este espaço de agradecimento não é suficiente para expressar a minha gratidão às inúmeras pessoas que contribuíram direta e indiretamente para a realização desta tese, início agradecendo pelo suporte, compreensão e perseverança da minha orientadora que, ao longo de minha trilha em busca pelo conhecimento, sempre incentivou minhas ideias, mas nunca deixando de alertar sobre os percalços a vista, muito obrigado Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Michelle Leali Costa por esta parceria. Neste caminho percorrido, diversas atividades e descobertas só se tornaram possíveis pela contribuição de importantes colegas de pesquisa, professores e colaboradores de diversos institutos, permitindo assim a execução de tarefas cruciais para a conclusão deste trabalho. Desta forma, agradeço profundamente; a todos integrantes do Departamento de Materiais e Tecnologia e da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (UNESP-FEG), em especial ao meu coorientador Dr. Jefferson Patrício Nascimento e ao Dr. Luis Felipe de Paula Santos pelos ensinamentos compartilhados; aos amigos presentes no Laboratório de Estruturas Leves do IPT, e demais laboratórios do instituto, que estiveram ao meu lado em grande parte deste trajeto, citando especialmente o pesquisador Wellington Lombardo Nunes de Mello, e as pesquisadoras Dr<sup>a</sup>. Juliana Bovi de Oliveira e a Dr<sup>a</sup>. Maria Helena A. Zanin. Assim como a Fundação de Apoio ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (FIPT), por fomentar parte desta execução por meio de seu projeto interno de capacitação. Aos pesquisadores da Divisão de Armazenamento Avançado de Energia (*Carbon Sci-Tech* – CINE) da Escola de Engenharia da Computação e Elétrica da UNICAMP, em especial ao Dr. Willian Gonçalves Nunes por todo apoio prestado e ao Prof. Dr. Hudson Giovani Zanin pela importante política implementada na gestão da infraestrutura compartilhada desse laboratório, que desde o primeiro contato abriu as portas para que sua equipe pudesse suportar a realização desta tese. Agradeço também ao suporte dos técnicos, professores e pesquisadores do Laboratório do Plasmas e Processos (LPP) do Instituto Tecnológico de Aeronáutica do Brasil, do Instituto de Estudos Avançados do Mar (IEAMAR) da UNESP e do Laboratório de Polímeros e Biopolímeros do Instituto de Ciência e Tecnologia da UNIFESP, pelas contribuições realizadas em diferentes técnicas de caracterização de materiais, que permitiram fundamentar esta tese. Por fim, agradeço imensamente à minha esposa, Patricia Jaloto; meus amigos, M.Sc Felipe Parise Garpelli, Dr. Thiago Assis Dutra e o Dr. Douglas Quintanilha Tsunematsu. Assim como a minha família, por estarem ao meu lado, sempre me incentivando, acreditando sem qualquer dúvida em meus propósitos em meio a todas as dificuldades enfrentadas. A todos vocês, dedico os meus mais sinceros agradecimentos.

“A vida não é fácil para nenhum de nós. Temos que ter persistência e, acima de tudo, confiança em nós mesmos.”

Marie Curie

## RESUMO

Esta pesquisa teve como objetivo realizar o desenvolvimento e a caracterização de membranas nanoestruturadas autoportantes utilizando óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (rGO) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) para aplicação em eletrodos para dispositivo capacitor de dupla camada (*Electric double layer capacitors* - EDLC), também conhecidos por supercapacitores. As membranas foram manufaturadas utilizando dispersão ultrasonificada em meio líquido, seguida de filtração a vácuo e, posteriormente, tratadas termicamente em atmosfera inerte a 400 °C, para o aumento da condutividade elétrica. A etapa de caracterização envolveu o uso das técnicas de termogravimetria (TGA), espectroscopia Raman, análise de resistividade de superfície por meio de dispositivo de quatro pontas em corrente contínua (DC), difratometria de raios X (DRX) e determinação de área superficial por adsorção (B.E.T). A morfologia dos nanocompósitos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Após as caracterizações das membranas, dispositivos supercapacitores foram construídos em formato de célula moeda e caracterizados por voltametria cíclica (VC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Visando o escalonamento da tecnologia na manufatura de dispositivos com maior capacidade de armazenamento, membranas com dimensão de 100 mm x 100 mm foram manufaturadas para a obtenção de dispositivos EDLC conhecidos como *Pouch-cell*. Como resultados, pode-se ressaltar a contribuição das técnicas de caracterizações realizadas para a determinação da constituição final de membrana nanocarbonosa híbrida, contendo GO, rGO e MWCNT. O tratamento térmico reduziu a resistividade elétrica das membranas com a remoção dos grupos oxigenados, sendo confirmada sua efetividade por meio das diferentes caracterizações realizadas, resultando em uma condutividade elétrica das membranas de 1184 S/m e 1139 S/m, respectivamente para a composta por óxido de grafeno (GO<sub>p</sub>) e para a híbrida (HH<sub>p</sub>). O EDLC caracterizado em célula moeda com eletrodos de GO<sub>p</sub> resultaram em uma densidade de energia de 9,9 W.h/kg, e densidade de potência de 8,3 kW/kg. Estes resultados foram melhorados com o uso da membrana HH<sub>p</sub>, obtendo-se 40,5 W.h/kg e 18,2 kW/kg. A manufatura da *Pouch-cell* utilizando os eletrodos autoportantes se mostrou viável, embora ainda necessário o aprimoramento dos métodos empregados.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanocompósitos; *oxide graphene papers*; EDLC; supercapacitores estruturais; materiais nanocarbonosos.

## ABSTRACT

The present work aims to develop and characterise free-standing nanostructured membranes manufactured with graphene oxide (GO), reduced oxide graphene (rGO) and multiwalled carbon nanotube (MWCNT) for electric double-layer capacitors (EDLC) applications, well-known as supercapacitors. Free-standing membranes were manufactured using ultrasonic dispersion in liquid media followed by vacuum filtration in a circular shape with a 47mm diameter and thermal treatment to increase the electrical conductivity. To evaluate the membrane's potential as an electrode for supercapacitor applications, characterisations were performed considering thermogravimetry techniques (TGA), Raman spectroscopies, surface resistivity analyses contacted by four points probe in continuous current mode, x-ray diffractometry (XRD) and active surface area determination by adsorption method (BET). The nanocomposite morphologies were investigated using scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). After the membrane characterisations, the supercapacitors dispositive were manufactured using coin-cell fixtures and evaluated by cyclic voltammetry (CV) and electrochemistry impedance spectroscopy (EIS). Regarding the technology readiness level scaling up, the membranes were manufactured with (100 x 100) mm of dimension to be applied in higher capacities storage energy EDLC dispositives manufactured using sealed polymeric cases, known as Pouch-cell. The present work achievements reinforce the importance of the performed characterisations in supporting the definition of final hybrid membrane constituents containing GO, rGO, and MWCNT. The thermal treatment removed part of the oxygenated groups, reducing the membrane's electric resistivity. The treatment effectiveness was confirmed by characterisations performed and presenting an electric conductivity of 1184 S/m and 1139 S/m, respectively, for the oxide graphene paper (GO<sub>p</sub>) and the hybrid paper (HH<sub>p</sub>), including carbon nanotubes. The coin-cell EDLC manufactured with GO<sub>p</sub> electrodes presented an energy density of 9.9 W.h/kg and 18.2 kW/kg power density. These results were improved using the HH<sub>p</sub> membranes, performing 40.5 W.h/kg and 18.2 kW/kg. The manufacturing process of Pouch-Cell using the free-standing papers demonstrated a feasible process route despite the method improvements needed to increase the final quality if the energy storage system obtained.

**KEYWORDS:** Nanocomposites; oxide graphene papers; EDLC; supercapacitors; nanocarbon materials.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - a) Sistemas de armazenamento de energia em veículos elétricos e híbridos e b) sistema de geração de energia com célula combustível de conversão de hidrogênio alimentada por etanol ( <i>e-bio fuel cell</i> ®- Nissan).....  | 18 |
| Figura 2 - Diagrama de Ragone que relaciona a densidade de potência e energia das diferentes tecnologias dos ESSs. ....  | 19 |
| Figura 3 - Modelo Tesla S e sua base veicular com baterias integradas. ....  | 20 |
| Figura 4 – (a) Base veicular de BMW i3 construída em CFRP, e (b) Conceito veicular com aplicação de supercapacitor estrutural (Lamborghini Terzo). ....  | 21 |
| Figura 5 - Esquema de laminado supercapacitor.....   | 21 |
| Figura 6 – Estrutura analítica do desenvolvimento incluindo atividades e laboratórios parceiros de execução da tese. ....  | 25 |
| Figura 7 - Esquema de aplicação de tecnologia de sistemas multifuncionais. ....  | 27 |
| Figura 8 – a) Esquema de construção de um capacitor eletrostático e b) um supercapacitor de dupla camada. ....   | 28 |
| Figura 9 - Diagrama de Ragone (densidade de potência em função da densidade de energia) para supercapacitores identificados por tecnologia de eletrodo empregado.....  | 29 |
| Figura 10 - Diagrama de Ragone (densidade de potência em função da densidade de energia) para supercapacitores identificados por tecnologia de eletrólito empregado .....  | 30 |
| Figura 11 - (a) Representação esquemática de dispositivo EES típico considerando as principais nomenclaturas aplicadas aos seus constituintes. Comportamentos padrão para.....   | 32 |
| Figura 12 - (a) Representação de dispositivo EDLC na região de interface entre um eletrodo negativo de carbono poroso e um eletrólito aquoso (b) legenda referente aos símbolos de (a) e (c) a distribuição de potencial de uma solução de eletrólito entre os eletrodos positivo e negativo. ....                                   | 33 |
| Figura 13 - Esquema de mecanismos de transferência de energia em eletrodo de pó de carbono (EDLCs) e em eletrodo polimérico de polianilina. ....   | 33 |
| Figura 14 - Formações baseadas em anéis de carbono que originam as diferentes variações dos materiais nanocarbonosos. Na parte superior observa-se a estrutura padrão 2D, que representa o grafeno, à esquerda a obtenção do fulereno (0D), ao centro o nanotubo de carbono (CNTs)(1D) e à direita, a estrutura do grafite (3D)..... | 37 |
| Figura 15 - Rotas mais aplicadas para obtenção de grafeno reduzido (rGO) para aplicação como eletrodo ativo. ....  | 38 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 16 – (a) Formação de nanotubo de carbono de parede simples (CNT) e (b) representação de nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWCNT). .....  | 39 |
| Figura 17 – Esquema de eletrodos baseados em grafeno. (a) grafeno de camada única com alta área de superfície ativa ( $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (b) empilhamento de camadas e redução de acessibilidade (c) presença de CNT para aumento da distância interplanar (d) eletrodo composto de grafeno e CNT recoberto por nanofolhas de hidróxido de cobalto. .. | 40 |
| Figura 18 - Esquema de operação de eletrodo em EDLC, considerando diferentes orientações de eletrodo baseado em grafeno e o efeito de aplicação de MWCNT. ....  | 40 |
| Figura 19 - (a) Capacitâncias específicas dos capacitores de variações de eletrodo com e sem MWCNT, respectivamente representados pela curva em preto e em vermelho, obtidas por voltametria cíclica. (b) Voltamogramas dos capacitores formados por eletrodos de RGO e RGO/MW com taxa de varredura de $10 \text{ mV/s}$ . ....  | 41 |
| Figura 20 - Configuração do sistema de armazenamento de energia híbrido (HESS) supercapacitor (fonte elevada de densidade de potência) / bateria (fonte elevada de densidade de energia) de um veículo elétrico (CHAU; WONG, 2001). ....  | 42 |
| Figura 21 - Princípio do mecanismo de operação do veículo elétrico durante aceleração e desaceleração no sistema HESS supercapacitor-bateria. ....  | 43 |
| Figura 22 – Resultados de caracterização por espectroscopia Raman e MEV do GO disponibilizados pelo fabricante em sua folha de dados. ....  | 44 |
| Figura 23 - Resultados da caracterização por MEV (a), DRX (b), Raman (c) e XPS (d) disponibilizados pelo fabricante do RGO em sua folha de dados. ....  | 45 |
| Figura 24 – Microscopia eletrônica de transmissão do RGO disponibilizada pelo fabricante em sua folha de dados. ....  | 45 |
| Figura 25 – Filmes de GO conforme recebido do fabricante. ....  | 46 |
| Figura 26 – (a) Dispersão de lâminas de GO em álcool isopropílico imersos em gelo para a redução da temperatura da suspensão, e b) Aspecto da superfície da dispersão após a conclusão do processo de sonificação. ....   | 47 |
| Figura 27 – Sistema de filtração a vácuo para a obtenção da membrana circular. ....   | 48 |
| Figura 28 – Esquema de manufatura de membranas nanocarbonosas. ....   | 49 |
| Figura 29 – Dispositivo metálico com dimensões de $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ utilizado na manufatura das membranas de maior dimensão, projetado por Santos e colaboradores (SANTOS, 2021) (à esquerda) e GOp aderido ao filtro de poliamida após processo de filtração (à esquerda). ....   | 49 |
| Figura 30 – Processo de tratamento térmico sutil em GOp em atmosfera de argônio. ....   | 50 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 31 - Equipamento de medição de resistividade superficial de filmes por método de <i>probe</i> de quatro pontas (LPP-ITA).....  | 51 |
| Figura 32 – Microscópio eletrônico de transmissão (120 kV) utilizado no IEAMAR.....   | 52 |
| Figura 33 - Equipamento de DRX do DMT – FEG UNESP (à esquerda) e o porta amostra com a presença de membrana HHpTT ao longo da análise (à direita). .....  | 53 |
| Figura 34 – Equipamento de multicanais para realização de análises eletroquímicas (CINE-UNICAMP).....   | 54 |
| Figura 35 - Constituintes para montagem de célula moeda de formato CR2023.....  | 55 |
| Figura 36 - Esquema de montagem de célula moeda para dispositivo EDLC. ....   | 55 |
| Figura 37 – <i>Glovebox</i> utilizada na preparação dos dispositivos capacitivos (à esquerda), detalhe da prensa instalada no interior cabine sob atmosfera inerte de argônio (à direita)..   | 56 |
| Figura 38 – Prensa de recorte de eletrodos e coletores de corrente em formato padrão para manufatura de <i>Pouch-cells</i> .....  | 56 |
| Figura 39 – Par de coletores de corrente recortados em filme de cobre (na parte superior) e o par de membranas GOp_TT, recortados também em formato padrão (parte inferior). .....  | 57 |
| Figura 40 – Sequência da montagem dos conjuntos de coletor de corrente, membranas nanocarbonosas (eletrodo) e filme separador em disposição simétrica para EDLC: (a) ao (d) detalhamento da operação de montagem; (e) escala próxima do dispositivo para compreensão da dimensão; (f) o dispositivo estabilizado por fitas de poliimida; (g) o equipamento de soldagem dos contadores e em (h) o pacote pronto para o encapsulamento da <i>Pouch-Cell</i> ..... | 58 |
| Figura 41 – Equipamento de conformação de invólucro polimérico para selagem de <i>Pouch-Cell</i> , no detalhamento o invólucro pronto para montagem. ....   | 59 |
| Figura 42 – <i>Pouch-cell</i> manufaturada antes (à esquerda), e após (à direita) encapsulamento em formato final de <i>Pouch-Cell</i> .....  | 59 |
| Figura 43 – Membrana HHp_TT após tratamento térmico e seus eletrodos dispostos sobre os coletores de corrente de filme de cobre para montagem da <i>Pouch-Cell</i> .....  | 60 |
| Figura 44 - Presença de rGO ancorados na superfície de GO autoportante. ....  | 62 |
| Figura 45 - Presença de malha de MWCNT descontínua na superfície autoportante de GO. .  | 62 |
| Figura 46 – GOP antes (a-b) e após (c-d) aplicação de tratamento térmico. Setas vermelhas indicam os canais formados na membrana potencialmente associados com a extração de gases durante o tratamento térmico. ....   | 64 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 47 - HHp antes (a-b) e após (c-d) aplicação de tratamento térmico. Setas vermelhas demonstra hipótese de canais abertos na membrana híbrida em função da extração de gases durante o tratamento.....  | 65 |
| Figura 48 – (a) Imagens de MET para GO em magnitude de 20kX, e (b) para rGO em magnitude de 60kX .....   | 66 |
| Figura 49 – Imagens de MET para MWCNT em magnitude de 43kx (à esquerda) e no detalhamento em 135kx (à direita).....  | 66 |
| Figura 50 – (a) Imagens de MET para GOp e (b) de GOp_TT ambas em magnitude de 26kx. ....   | 67 |
| Figura 51 - Imagens de MET para HHp em magnitude de 60kx. ....   | 67 |
| Figura 52 - Curvas de TGA (a) e DTG (b) do GOp e das membranas híbridas (HHp) não tratados e tratados termicamente (TT) obtidos a 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio.....  | 69 |
| Figura 53 – Espectro Raman em intervalo de comprimento de onda de 800 cm <sup>-1</sup> a 2000 cm <sup>-1</sup> (regiões de bandas D e G) para GOp e HHp antes (a-b) e após (c-d) tratamento térmico (TT). As cinco funções (bandas D*, D, D'', G e D') foram ajustadas para todas as amostras, de acordo com protocolo disponível na literatura (LOPEZ-DIAZ <i>et al.</i> , 2017; CLARAMUNT, 2015). .... | 70 |
| Figura 54 - Espectro Raman em intervalo de comprimento de onda de 2100 cm <sup>-1</sup> a 3500 cm <sup>-1</sup> (regiões da banda 2D) para GOp e HHp antes (a-b) e após (c-d) tratamento térmico (TT). As quatro funções (bandas G*, 2D, D+D' e 2D') foram ajustadas para todas as amostras, de acordo com protocolo disponível na literatura (LOPEZ-DIAZ <i>et al.</i> , 2017; CLARAMUNT, 2015). ....   | 71 |
| Figura 55 – Condutividade elétrica de diferentes membranas baseadas em óxido de grafeno e em nanotubos de carbono.....   | 72 |
| Figura 56 – Resultados de DRX para (a) materiais constituintes de membranas (GO, rGO e MWCNT); (b) comparativo de GO e a membrana GOp antes e após tratamento térmico (GOp_TT); (c) comparativo de membrana híbrida (HHp) antes e após tratamento térmico (HHp_TT); (d) comparativo de membranas tratadas termicamente (GOp_TT, HHp_TT). ....  | 75 |
| Figura 57 - Voltametria cíclica para EDLC com eletrodos simétricos de (a) GOp_TT; de (b) HHp_TT; Comparativo de (c) GOp_TT e HHp_TT em janela de potencial de 3,2V. ....   | 76 |
| Figura 58 - Diagrama de Nyquist resultante das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica para a célula moeda EDLC contendo eletrodos GOp_TT. ....   | 78 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 59 - Diagrama de Nyquist resultante das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica para a célula moeda EDLC contendo de HHp_TT. ....   | 78 |
| Figura 60 - Diagrama de Nyquist comparativo para amostras GOp_TT em janela de potencial de 2,8 V e HHp_TT em janela de potencial de 3,0 V. ....   | 80 |
| Figura 61 – Ciclo voltamétrico de <i>Pouch-Cell</i> operando em janela de potencial de 1,0 V no gráfico, e dispositivo comprimido entre placas metálicas ao longo da avaliação....                      | 81 |
| Figura 62 - Diagrama de Ragone comparativo com resultados da literatura citados por tecnologia de eletrodo incluindo dispositivos EDLC em formato de célula moeda manufacturados na presente tese. .... | 85 |
| Figura 63 - Diagrama de Ragone comparativo com resultados da literatura citados por tecnologia de eletrodo incluindo dispositivos EDLC em formato de célula moeda manufacturados na presente tese. .... | 85 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 – Comparativo de desempenho entre capacitores eletrostáticos, supercapacitores e baterias.....   | 28 |
| Tabela 2 - Comparação das propriedades de eletrodos baseados em carbono. ....   | 37 |
| Tabela 3 - Variações de percentual de massa de aplicação de materiais nanocarbonosos utilizados para a produção inicial das membranas. ....   | 47 |
| Tabela 4 - Principais eventos de decomposição observados na análise de TGA/DTG das amostras, temperaturas máximas (°C) e perda de massa (%). ....   | 69 |
| Tabela 5 – Razão $I_D/I_G$ e valores máximos de bandas 2D e D + D' de membranas nanocarbonosas com e sem tratamentos térmico, utilizados como parâmetros para estimativas de porcentagens de $Csp^2$ conforme protocolo disponível na literatura (LOPEZ-DIAZ <i>et al.</i> , 2017; CLARAMUNT, 2015). .... | 71 |
| Tabela 6 – Comparação de resultados de condutividade elétrica para membranas nanocarbonosas presentes na literatura e dos resultados obtidos nesta tese. ....   | 73 |
| Tabela 7– Cálculo da distância interplanar para os diferentes materiais avaliados por DRX utilizando a lei de Bragg e o comprimento de onda $\lambda = 1,54$ . ....   | 74 |

## SUMÁRIO

|       |  |           |
|-------|--|-----------|
| 1     | <b>INTRODUÇÃO</b> .....  | 17        |
| 1.1   | MOTIVAÇÃO DO DESENVOLVIMENTO.....  | 23        |
| 1.2   | OBJETIVOS DO PROJETO .....   | 23        |
| 2     | <b>METODOLOGIA DE PESQUISA</b> .....   | 25        |
| 3     | <b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....   | 26        |
| 3.1   | ARQUITETURA DE SUPERCAPACITORES .....  | 31        |
| 3.2   | ELETRODOS BASEADOS EM CARBONO.....   | 36        |
| 3.2.1 | <b>Óxido de grafeno</b> .....  | 37        |
| 3.2.2 | <b>Nanotubo de carbono</b> .....   | 39        |
| 3.3   | UTILIZAÇÃO DE SUPERCAPACITORES EM SISTEMAS INTEGRADOS<br>(BATERIA-SUPERCAPACITOR) DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA..... | 41        |
| 4     | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....   | 44        |
| 4.1   | MATERIAIS NANOCARBONOSOS UTILIZADOS.....   | 44        |
| 4.2   | MANUFATURA DE MEMBRANAS DE MATERIAIS NANOCARBONOSOS  | 46        |
| 4.3   | CARACTERIZAÇÕES DAS MEMBRANAS AUTOPORTANTES DE ÓXIDO DE<br>GRAFENO .....   | 50        |
| 4.4   | OBTENÇÃO DE SUPERCAPACITORES.....  | 54        |
| 5     | RESULTADOS E DISCUSSÕES .....  | 61        |
| 6     | CONSIDERAÇÕES FINAIS.....  | 82        |
| 6.1   | CONCLUSÕES .....   | 86        |
| 6.2   | TRABALHOS FUTUROS .....  | 87        |
|       | <b>REFERÊNCIAS</b> .....   | <b>89</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

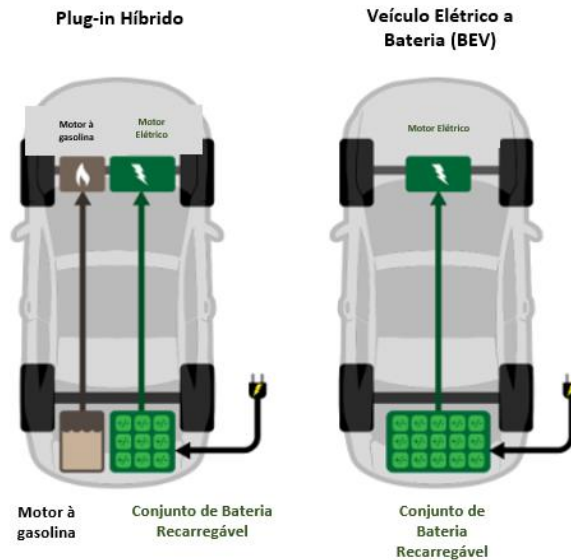
Considerando o crescente evento de eletrificação em diferentes meios de mobilidade ao redor do mundo, frequentemente são anunciados novos projetos de plataforma híbridas/elétricas por montadoras tradicionais e novas empresas (*Startups*). Essas plataformas são geralmente equipadas com sistemas de armazenamento e recuperação de energia, destinados aplicações em veículos de passeio, motocicletas, ônibus, caminhões leves e pesados. Políticas públicas adotadas em alguns países europeus intensificam esta mudança, uma vez que proibirão a partir de 2030 a comercialização de veículos com motorização à combustão (BBC, 2020). No Brasil, umas das rotas alternativas neste processo de eletrificação é a utilização do bioetanol em células combustíveis, onde por meio de um processo eletrolítico, o hidrogênio é extraído e posteriormente convertido em energia elétrica, a exemplo da tecnologia apresentada pela Nissan (NISSAN, 2022). Observa-se, na Figura 1, esquemas de diferentes rotas de aplicação dos motores elétricos na mobilidade, onde verifica-se que independente da solução adotada em torno de contextos regionais, a presença de tecnologias de armazenamento de energia elétrica (*ESS- energy storage system*) se faz indispensável, reforçando a importância de desenvolvimentos que atuem na melhoria de eficiência dos ESSs.

Tão presente quanto a necessidade de adotar estes ESSs na mobilidade, também são os desafios para serem superados no desenvolvimento de tecnologias de conversão e armazenamento da energia elétrica mais eficientes. Atualmente, as baterias recarregáveis são os dispositivos que dominam os ESSs nos veículos elétricos. Porém, apesar dos sistemas compostos por baterias possuírem alta densidade de energia ( $100\text{-}265 \text{ Wh/kg}^{-1}$ ), estas não possuem densidade de potência ( $100\text{-}1000 \text{ W/kg}^{-1}$ ) adequada para minimizar o impacto das variações da demanda de carga (ex: ciclos de aceleração e frenagem demandam grandes quantidades de carga em curto intervalo de tempo) durante o funcionamento normal de um veículo elétrico, diminuindo a vida útil das baterias e a performance do sistema (ING *et al.*, 2018; KOUCHACHVILI; YAĬCI; ENTCHEV, 2018v).

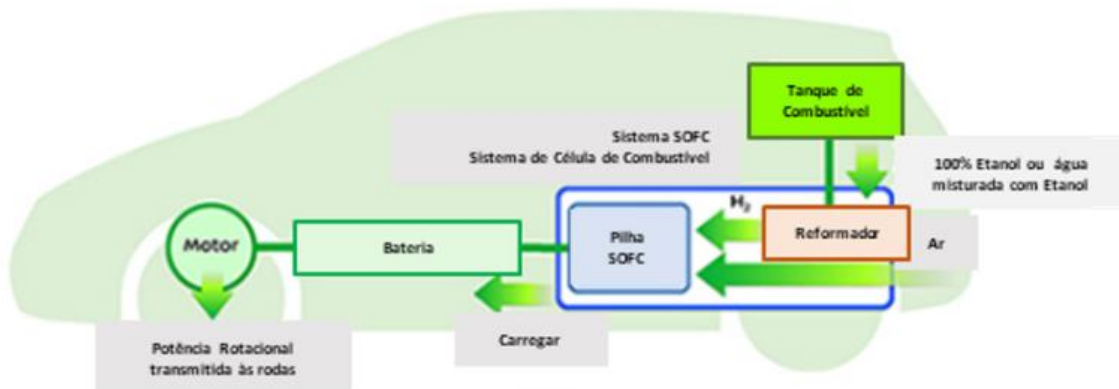
A baixa densidade de potência das baterias é devido ao intrínseco e lento processo eletroquímico de conversão da energia química em eletricidade. Uma das soluções para melhorar a performance do ESS é aumentar o tamanho das baterias que, conseqüentemente, aumenta o custo e peso do automóvel e, além disso, existe ainda a necessidade de um sistema robusto de gerenciamento térmico e de proteção, a fim de garantir a segurança em condições de alta carga de energia (CAO; EMADI; MEMBER, 2012).

Figura 1 - a) Sistemas de armazenamento de energia em veículos elétricos e híbridos e b) sistema de geração de energia com célula combustível de conversão de hidrogênio alimentada por etanol (*e-bio fuel cell*®- Nissan)

a)



b)

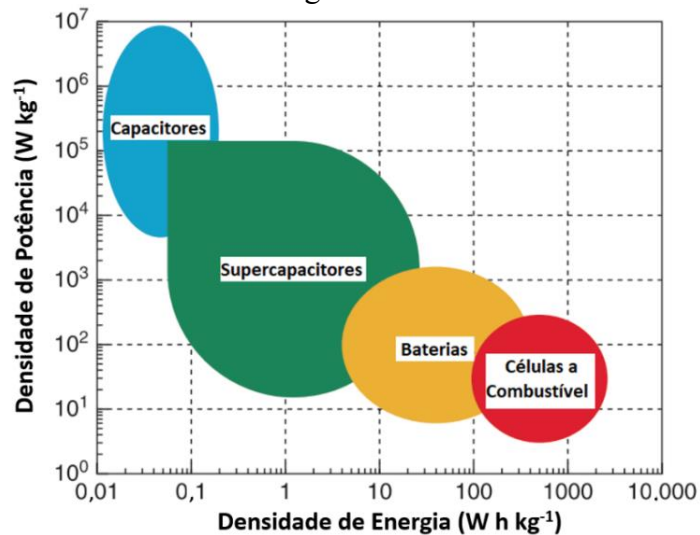


Fonte: Nissan (2022)

Assim, diante do exposto, uma estratégia que tem se mostrado viável para contribuir com uma solução, é o acoplamento de um dispositivo de armazenamento adicional de energia, trabalhando em conjunto com as baterias dos veículos elétricos. A função deste dispositivo adicional é de fornecer elevada carga em pequeno intervalo de tempo, para suprir as variações da demanda de carga do veículo. Entre os dispositivos de armazenamento de energia para tal aplicação, os supercapacitores são considerados candidatos promissores por apresentarem comportamento intermediário entre o capacitor convencional e a bateria, elevada densidade de potência ( $3000-40000 \text{ W kg}^{-1}$ ), rápido carregamento/descarregamento (1-10 s), longo ciclo de vida útil ( $>10000$ ), condições estáveis de operação com baixo risco de explosão, baixo custo e excelente reciclabilidade de seus componentes (ING *et al.*, 2018; MUJIB *et al.*, 2020;

RAJEEVAN; JOHN; GEORGE, 2021). A Figura 2, adaptada de Kim e colaboradores (2015), apresenta um diagrama de Ragone, onde se pode observar o desempenho com relação à densidade de energia (Wh/kg) e densidade de potência (W/kg) para diferentes tecnologias de ESSs.

Figura 2 - Diagrama de Ragone que relaciona a densidade de potência e energia das diferentes tecnologias dos ESSs.



Fonte: Figura adaptada de Kim *et al.* (2015).

Neste diagrama é possível verificar que os supercapacitores possuem valores intermediários de densidade de potência e energia, situando-se entre as baterias e os capacitores. Estas propriedades tornam estes dispositivos interessantes para a construção de sistemas de HEEs (*hybrid energy storage system*). Outro fator relevante na aplicação dos supercapacitores é o significativo incremento de vida útil do sistema de baterias. Tipicamente, em função do processo de redução/oxidação, as baterias atuais possuem uma estimativa de durabilidade para 2000 ciclos de carregamento e descarregamento elétrico, motivando uma série de discussões referentes à reciclabilidade destes sistemas de armazenamento de energia. As tecnologias reportadas em estudos de supercapacitores apresentam reduzida perda de eficiência, mesmo após suportar ciclos de operação superiores a 1.000.000 repetições (WONG *et al.*, 2018), demonstrando vantagem expressiva em relação à durabilidade.

Considerando a densidade dos materiais de construção dos dispositivos de armazenamento de energia, assim como observado para as consolidadas baterias de íon-Lítio, a massa do veículo pode ser notoriamente incrementada neste contexto de eletrificação, característica esta importante na autonomia dos veículos dotados de sistema de armazenamento com baterias elétricas. Como exemplo, o veículo Tesla model S oferece em umas de suas

configurações disponíveis ao mercado, um pacote de baterias que representa um adicional de 320 kg na massa do conjunto, representando em torno de 15% da massa total do produto, sendo o sistema integrado em sua base conforme visto na Figura 3.

Figura 3 - Modelo Tesla S e sua base veicular com baterias integradas.



Fonte: Figura adaptada de Tesla.com (2022)

Desta forma, considerando esta massa adicional e almejando produtos mais eficientes, a indústria automotiva busca alternativas que contribuam para a redução de massa em seus projetos, a exemplo das estruturas veiculares. Em paralelo a este cenário, a utilização de materiais compósitos de alto desempenho vem aumentando notoriamente nos últimos 50 anos, balizados principalmente pela busca de materiais de baixa massa específica e elevadas rigidez e resistência mecânica contribuindo de forma assertiva na busca pela redução de massa em projeto de diferentes setores (GONZÁLEZ *et al.*, 2017).

Os compósitos reforçados com fibra de carbono (CFRP) ocupam lugar de destaque em aplicações de veículos de alto desempenho, como nos *hypercars*, com diversas aplicações que vão desde componentes aerodinâmicos, células estruturais de sobrevivência (monocoques) à componentes de absorção de impacto. Além deste nicho de aplicação, soluções estruturais para veículos elétricos também têm sido largamente empregadas pelas montadoras, como a BMW, conforme mostrado na Figura 4a que exemplifica a utilização desse material no chassi do veículo elétrico i3.

Uma das linhas de desenvolvimento presente no campo dos compósitos de alto desempenho envolvem aplicações que buscam propriedades coexistentes, sendo estes materiais classificados como compósitos multifuncionais. Estes compósitos apresentam funcionalidades simultâneas em suas aplicações, sejam elas estrutural, elétrica, térmica, óptica, química ou eletromagnética (GONZÁLEZ *et al.*, 2017). No âmbito de aplicação dos compósitos

multifuncionais voltados ao armazenamento de energia, pode-se citar o desenvolvimento realizado em parceria entre o *Massachusetts Institute of Technology* (MIT) e a Lamborghini e apresentado seu resultado no fim de 2018, quando a marca divulgou o seu conceito de superesportivo - o Terzo Millenium (Figura 4b). Neste, o laminado de CFRP da estrutura foi também empregado como fonte de armazenamento de energia em forma de supercapacitor. (CWP, 2018).

Figura 4 – (a) Base veicular de BMW i3 construída em CFRP, e (b) Conceito veicular com aplicação de supercapacitor estrutural (Lamborghini Terzo).

a)



Fonte: BMWblog (2020)

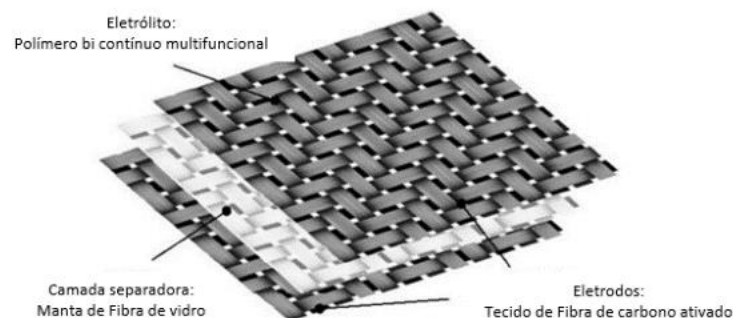
b)



Fonte: CompositeWorldPress (2018)

Assim como este conceito veicular, diversos estudos a respeito do desenvolvimento de compósitos multifuncionais destinados ao armazenamento de energia estão presentes na literatura (JAVOID *et al.*, 2015; NGUYEN *et al.*, 2019). A Figura 5, adaptada de Gonzalez (2017), ilustra um laminado reforçado por fibras de carbono aplicado como um compósito multifuncional em forma de supercapacitor estrutural, dispositivo este também conhecido por capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (EDLC - *electrochemical double-layer capacitors*).

Figura 5 - Esquema de laminado supercapacitor.



Fonte: Adaptada de Gonzalez *et al.* (2017)

Estes compósitos buscam explorar do reforço de fibra de carbono, além de seu desempenho mecânico, suas características de condutividade elétrica, por meio do estudo de sua função como eletrodo. A matriz, por sua vez, denominada também neste caso como eletrólito sólido, deve ser capaz de transferir as cargas mecânicas e realizar a condução de cargas elétricas. Para auxiliar nas compreensões dos fatores envolvidos no projeto destes compósitos multifuncionais, o conhecimento a respeito dos mecanismos de transferência de cargas, tanto mecânicas como elétricas, são fundamentais para avaliar os requisitos necessários ao projeto e à manufatura destes dispositivos de ESS. Nestas aplicações, os compósitos podem desempenhar suas funções elétricas por meio do acúmulo de cargas por dois diferentes mecanismos, a eletrostática ou a transferência de carga por reações de oxidação (GONZÁLEZ *et al.*, 2017).

Associado ao campo de pesquisa dos compósitos multifuncionais, a presente tese tem como foco o desenvolvimento de membranas nanocarbonosas autoportantes, constituídas por óxido de grafeno e nanotubos de carbono. Essas membranas podem ser integradas futuramente em laminados com o uso de eletrólitos sólido, visando a obtenção de compósitos multifuncionais que atendam os requisitos estruturais e de armazenamento de energia. Entretanto, cabe ressaltar que neste desenvolvimento, os sistemas EDLC foram constituídos apenas com o uso de eletrólito líquido, visando iniciar a compreensão da reposta eletroquímica das membranas estudadas, embora seja compreendido que este comportamento seja uma combinação das características físico-químicas de ambos os constituintes do dispositivo final almejado.

O esforço atual na pesquisa e desenvolvimento de supercapacitores tem sido direcionado para aumentar tanto a densidade de potência quanto a densidade de energia, por meio da concepção de diferentes arquiteturas e composições dos constituintes dos sistemas (YAN *et al.*, 2014; BAPTISTA *et al.*, 2019). Isto é realizado principalmente pela incorporação de novos materiais ativos no eletrodo, e uma das principais vertentes de aplicação neste estudo envolve a aplicação de eletrodos constituídos por materiais nanocarbonosos (MUJIB *et al.*, 2020). Dentre as diversas nanopartículas existentes, o grafeno apresenta canais 2D de transporte de íons, boa condutividade elétrica quando adequadamente esfoliados ( $\leq 10$  camadas), excelente integridade interfacial, e espaçamento entre camadas, mesmo após reempilhamento. Estas propriedades têm se mostrado benéficas para o aumento do desempenho de EDLCs. Considerando este contexto de eletrificação da mobilidade e da necessidade de sistemas adicionais de ESS com reduzida massa, bem como a futura oportunidade de explorar os compósitos multifuncionais associada à necessidade de redução da massa estrutural dos veículos, identifica-se um amplo potencial de futuras aplicações beneficiadas pelos conceitos

desenvolvidos nesta tese.

## 1.1 MOTIVAÇÃO DO DESENVOLVIMENTO

Considerando as diversas aplicações em diferentes segmentos da indústria que utilizam dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia, algumas características negativas são recorrentes ao uso isolado das baterias, como a elevada densidade dos materiais empregados em sua construção, o reduzido ciclo de vida útil dos sistemas (perda de eficiência de carga e descarga), a necessidade de proteções robustas de segurança contra o risco de explosão, e de circuitos adicionais de controle de temperatura para a garantia de operação em condições adversas. Considerando este contexto, a busca por novas tecnologias de armazenamento de energia se mostra necessária em diversos setores e é profundamente estudada por institutos renomados em nível global. Nesta linha de desenvolvimento, a utilização de polímeros condutores associados à tecnologia de nanomateriais carbonosos tem se mostrado promissora na obtenção de sistemas de armazenamento de energia por meio de compósitos multifuncionais nanoestruturados. Desta forma, motivado pela busca de alternativas mais leves para o armazenamento de energia, e direcionado à expansão futura do mercado de veículos elétricos e híbridos, contextualizado na parte introdutória desta tese, este projeto de pesquisa busca contribuir para o avanço da maturidade tecnológica de compósitos multifuncionais com propriedades de supercapacitores estruturais, visando aplicações futuras que trabalhem de forma complementar à operação das baterias em desenvolvimentos voltados ao setor da mobilidade.

## 1.2 OBJETIVOS DO PROJETO

A presente tese possui como objetivo principal manufaturar e caracterizar membranas nanoestruturadas de óxido de grafeno para serem utilizadas como eletrodos de supercapacitor. Para isto, dispositivos EDLCs foram manufaturados com base na aplicação de filmes de óxido de grafeno autossuportáveis (GOp), também referidos na literatura como *Free-standing Graphene oxide Papers* e as membranas também autoportantes consideradas como híbridas (*hyper hybrids papers* - HHp) empregando, adicionalmente ao óxido de grafeno, o nanotubo de paredes múltiplas (MWCNT) e óxido de grafeno reduzido (rGO). Para a manufatura das células capacitivas EDLC o eletrólito líquido tetrafluoroborato de tetraetilamônio (TEABF<sub>4</sub>) foi empregado. Abaixo, pontua-se o conjunto de metas técnicas necessárias para atingir o objetivo descrito:

- Definir processos de manufatura e de tratamento térmico das membranas GOp e HHp para utilização como eletrodo no sistema EDLC;
- Realizar a caracterização de condutividade elétrica dos filmes de óxido de grafeno;
- Avaliar a morfologia dos filmes de óxido de grafeno obtidos por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET);
- Realizar caracterizações térmicas por termogravimetria (TGA) para avaliação dos materiais constituintes e das membranas nanocarbonosas, antes e após o tratamento térmico;
- Manufaturar os dispositivos EDLC em formato de célula moeda considerando as variações de membranas manufaturadas;
- Realizar caracterizações eletroquímicas de dispositivo EDLC para análise de densidade energética, densidade de potência (Diagrama de Ragone), voltametria cíclica e análise de janela de potencial de trabalho;
- Realizar a manufatura de membranas com dimensões maiores para a manufatura de dispositivos EDLCs selados em pacotes poliméricos, sendo estes dispositivos conhecidos como *Pouch-Cell*, para avaliação da escalabilidade da tecnologia das membranas autoportantes nanocarbonosas em dispositivos com maior potencial de armazenamento energia comparando com os resultados obtidos com as células moeda.

## 2 METODOLOGIA DE PESQUISA

Conforme mostra Figura 6, a metodologia adotada neste desenvolvimento foi baseada na estrutura analítica de projeto subdividida em seis principais tópicos, ou elementos de trabalho, que de maneira interconectada permitiram a elaboração desta tese. Cabe ressaltar que ao longo desta execução, diversas parcerias importantes foram realizadas com diferentes laboratórios de Institutos e de Universidades localizados no estado de São Paulo para o cumprimento das atividades descritas na presente tese.

Figura 6 – Estrutura analítica do desenvolvimento incluindo atividades e laboratórios parceiros de execução da tese.

|   |
|---|
| 1. Revisão Bibliográfica  |
| 2. Processo de manufatura de membranas nanoestruturadas baseadas em óxido de grafeno (Gop) <ul style="list-style-type: none"> <li>• Desenvolvimento de processo de manufatura de membranas autoportantes [UNESP FEG]</li> <li>• Definição de processo de tratamentos superficiais [UNESP FEG]</li> <li>• Análise de escalabilidade de processo de manufatura de membranas nanoestruturadas [UNESP FEG]</li> </ul>   |
| 3. Caracterizações físicas e morfológicas de membranas <ul style="list-style-type: none"> <li>• Análise de Termogravimetria (TGA) - [UNESP - FEG]</li> <li>• Análise de resistividade superficial pelo método de quatro pontas - [Laboratório de plasma e processos - LPP ITA]</li> <li>• Espectroscopia de Raman - [Unidade de Materiais Avançados do IPT]</li> <li>• Difractometria de raio X (DRX) - [UNESP FEG]</li> <li>• Análise área superficial por adsorção (B.E.T) - [Lab. de Polímeros e Biopolímeros - UNIFESP SJC]</li> <li>• Microscopia eletrônica de varredura (MEV) [IPT]</li> <li>• Microscopia eletrônica de transmissão (MET) [Instituto de Estudos Avançados do Mar - IEAMAR UNESP]</li> </ul> |
| 4. Processo de manufatura de dispositivos EDLC <ul style="list-style-type: none"> <li>• Manufatura de dispositivos EDLC em formato de célula moeda [Carbon Sci-Tech - Centro de Inovação de Novas Energias - CINE UNICAMP]</li> <li>• Manufatura de dispositivos EDLC em formato <i>Pouch-Cell</i> [CINE UNICAMP]</li> </ul>  |
| 5. Caracterizações eletroquímicas de dispositivos EDLC <ul style="list-style-type: none"> <li>• Análises de Voltametria cíclica [CINE UNICAMP]</li> <li>• Análises de espectroscopia de impedância elétrica [CINE UNICAMP]</li> </ul>   |
| 6. Produção de conteúdo científico e acadêmico <ul style="list-style-type: none"> <li>• Obtenção de créditos e publicação de artigo científico               <ul style="list-style-type: none"> <li>• “Manufacturing Free-Standing Graphene Oxide/Carbon Nanotube Hybrid Papers and Improving Electrical Conductivity by a Mild Annealing Treatment”</li> <li>• Materials Research. 2022; 25(suppl. 2): e20220131 (DOI: <a href="https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0131">https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0131</a>)</li> </ul> </li> <li>• Elaboração de tese</li> </ul>   |

Fonte: Próprio autor

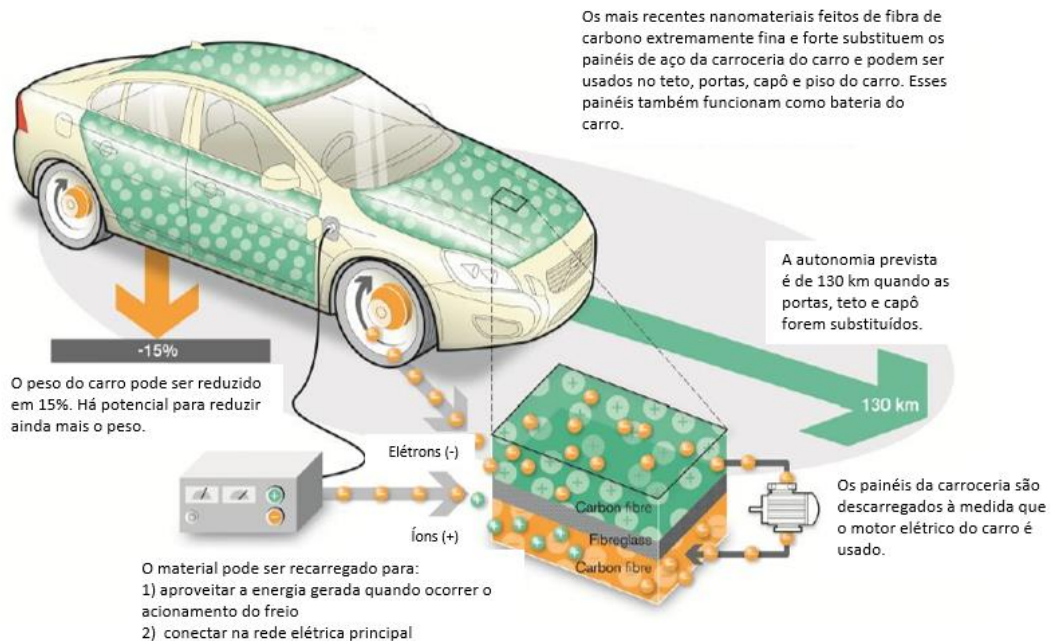
### 3 REVISÃO DA LITERATURA

A aplicação dos compósitos poliméricos reforçados com fibra de carbono tem crescido continuamente nos últimos anos em função da sua combinação de elevados valores de rigidez, de resistência e de baixa massa específica. Outra vantagem significativa desses compósitos, quando aplicados na forma de laminados, é a possibilidade de se obter propriedades multidirecionais específicas para se conceber elementos estruturais otimizados (GONZÁLEZ *et al.*, 2017). Estudos apresentados na literatura, conforme abordado por Gonzalez e colaboradores em revisão publicada em 2017, demonstram uma série de desafios encontrados nesta área do conhecimento, como o desenvolvimento de novas técnicas de manufatura de estruturas em compósitos; o uso de tecnologia virtual para o modelamento estrutural de componentes; previsibilidade de progressão de danos estruturais, assim como, os compósitos multifuncionais estruturais destinados ao armazenamento de energia, sendo este o enfoque da presente tese.

O estudo de compósitos multifuncionais estruturais destinados ao armazenamento de energia ganhou maior intensidade há aproximadamente duas décadas, quando camadas finas de baterias começaram a ser inseridas dentro de laminados de compósitos, com o objetivo de se obter uma estrutura capaz de armazenar e de distribuir energia, tecnologia patenteada em 1998 (GOZDZ; WARREN, 1998). Posteriormente, em 2004, Thomas e Qidwai apresentaram uma metodologia de cálculo para o desempenho mecânico e elétrico de compósitos multifuncionais estruturais baseados em fibra de carbono. No artigo, foram citadas diferentes configurações de arquitetura de laminado, e ao final, os autores sugeriram a possibilidade teórica de aumentar a autonomia de voo em 19% em um veículo não tripulado, considerando a aplicação dos compósitos multifuncionais em sua estrutura (THOMAS, QIDWAI, 2004).

Com o mesmo intuito de aumento de autonomia, entretanto, destinado ao setor automotivo, Asp e colaboradores (2015), apresentaram uma revisão abrangente sobre o estado da arte na concepção de baterias estruturais multifuncionais baseadas em compósito. Conforme mostra a Figura 7, este levantamento traz informações a respeito de estudo um realizado pela empresa Volvo, que faz uma estimativa de 130km de aumento de autonomia em um veículo elétrico conceito, considerando a tecnologia empregada em componentes secundários (ASP *et al.*, 2015).

Figura 7 - Esquema de aplicação de tecnologia de sistemas multifuncionais.



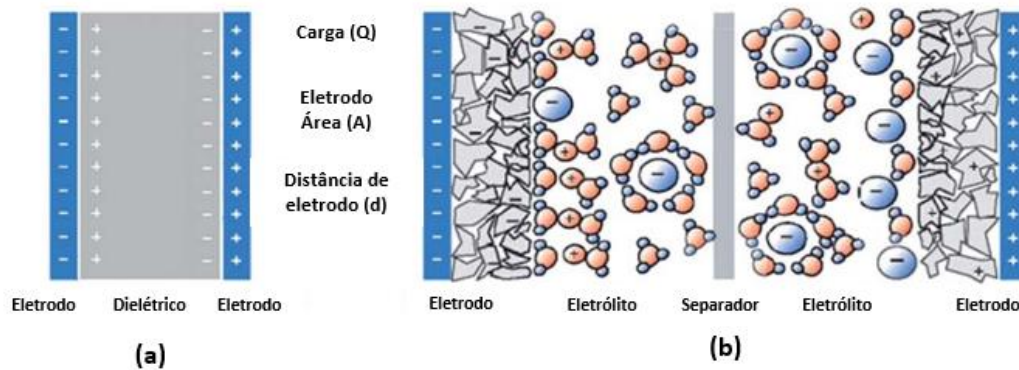
Fonte: Adaptada de Asp *et al.* (2015).

Conforme abordado por Chen em 2017, as tecnologias eletroquímicas de armazenamento de energia (*Electrochemical Energy Storage - EES*) são constantemente confundidas na literatura, porém, para melhor entendimento, elas podem ser divididas em três classes, sendo: (i) as baterias recarregáveis, (ii) os capacitores eletroquímicos de dupla camada (*Electrochemical Double Layer Capacitors-EDLC*) ou simplesmente denominado supercapacitores, e (iii) as formas híbridas entre supercapacitor e bateria, denominados pelo autor como *supercapattery*, mas comumente abordados com pseudocapacitores (CHEN, 2017). A determinação da nomenclatura a ser empregada está relacionada à forma pela qual os mecanismos de armazenamento de energia ocorrem no componente proposto, sendo que esta diferença de operação resulta em diferentes respostas elétricas, conforme abordado, posteriormente, no item 3.1.

A tecnologia de supercapacitores, como pode ser intuitivamente compreendida pela morfologia de sua denominação, é derivada dos capacitores eletrostáticos, entretanto, conforme apresentado por Zhao e colaboradores (2011), a diferença básica entre eles está em seu modo de construção. Os capacitores eletrostáticos possuem um par de eletrodos distanciados por um material ou meio dielétrico, gerando a diferença de potencial elétrico, quando as diferentes polaridades são aplicadas aos eletrodos (Figura 8a). Enquanto os supercapacitores, conforme ilustrado no esquema da Figura 8b, considera a utilização de um eletrólito entre os eletrodos e o material separador com o objetivo de facilitar a mobilidade das cargas para o acesso à

superfície dos eletrodos, podendo ser o eletrólito aplicado tanto em estado líquido/gel ou sólido (ZHAO *et al.*, 2011).

Figura 8 – a) Esquema de construção de um capacitor eletrostático e b) um supercapacitor de dupla camada.



Fonte: Adaptada de Zhao *et al.* (2011).

De acordo com Zhao e colaboradores (2011), a capacitância apresentada pelos capacitores eletrostáticos é inferior a  $10 \mu\text{F g}^{-1}$  e a densidade energética inferior a  $0,1 \text{ Wh kg}^{-1}$ . Assim, é possível observar o desempenho significativamente superior dos supercapacitores em relação à densidade energética, conforme apresentada Tabela 1 (ZHAO *et al.*, 2011). Quando os supercapacitores são comparados às baterias, nota-se o reduzido tempo requerido para carga e descarga, além da elevada vida útil destes componentes por meio da análise de durabilidade do ciclo de vida.

Tabela 1 – Comparativo de desempenho entre capacitores eletrostáticos, supercapacitores e baterias.

| Parâmetros                                   | Capacitor Eletrostático       | Supercapacitor | Bateria  |
|--|-------------------------------|----------------|----------|
| Tempo de Carregamento                        | $10^{-6} - 10^{-3} \text{ s}$ | 1-30 s         | 0,3-3 h  |
| Tempo de Descarregamento                     | $10^{-6} - 10^{-3} \text{ s}$ | 1-30 s         | 1-5h     |
| Densidade de energia ( $\text{Wh kg}^{-1}$ ) | <0,1                          | 1 -10          | 20-100   |
| Densidade de Potência ( $\text{W kg}^{-1}$ ) | >10.000                       | 1000 - 2000    | 50-200   |
| Ciclo de Vida                                | >500.000                      | >100.000       | 500-2000 |
| Eficiência de Carregamento/Descarregamento   | ~1,0                          | 0,90 - 0,95    | 0,7-0,85 |

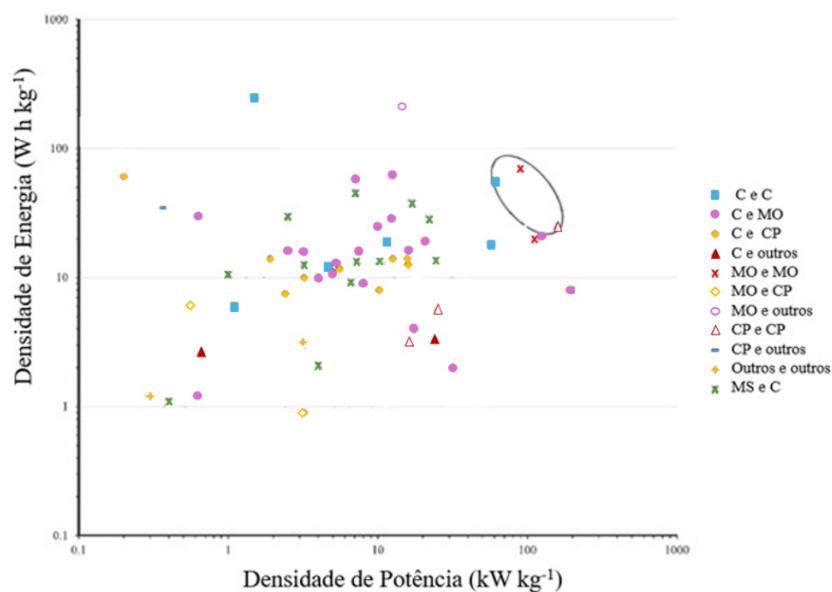
Fonte: Adaptada de ZHAO *et al.* (2011).

Conforme já abordado, a reduzida vida útil de baterias é uma dificuldade enfrentada por diversos segmentos que demandam a utilização de sistemas de armazenamento de energia, sendo este fato agravado pela dificuldade de logística reversa destas baterias após a perda de sua eficiência, em função dos riscos ambientais apresentados no caso de descarte inadequado.

Deve-se considerar que, os dados presentes na literatura recém citados acima foram publicados em 2011, e assim como para os supercapacitores, um esforço expressivo tem sido empregado no desenvolvimento de novas tecnologias de bateria no sentido de incrementar as suas propriedades de operação.

Associada a compreensão de sistemas de armazenamento de energia, a revisão apresentada por Baptista e colaboradores (2019), aborda as tecnologias estudadas recentemente por diferentes grupos de pesquisa demonstrando alternativas de eletrólitos, de eletrodos e de arquiteturas de construção dos sistemas investigados, englobando tanto sistemas do tipo EDLCs como os pseudocapacitores. Ao final, este estudo realiza uma discussão sobre os desafios para tornar estas alternativas comercialmente atrativas, sendo as principais barreiras abordadas os custos dos materiais envolvidos na obtenção e a dificuldade de escalonar seus processos de fabricação. Extraído desta revisão, um resumo destes cenários de pesquisas pode ser visto no diagrama de Ragone apresentado na Figura 9, que compara os resultados obtidos em termos de densidade de energia e de potência em diferentes estudos. Neste gráfico, as diferentes formas geométricas dos resultados referem-se às variações de materiais aplicados como eletrodo, onde foram considerados como, “C” os materiais carbonosos; “MO” óxidos e hidróxidos metálicos; “MS” sulfetos metálicos; “CP” polímeros condutores e uma última classe de materiais variados (Outros) (BAPTISTA *et al.*, 2019).

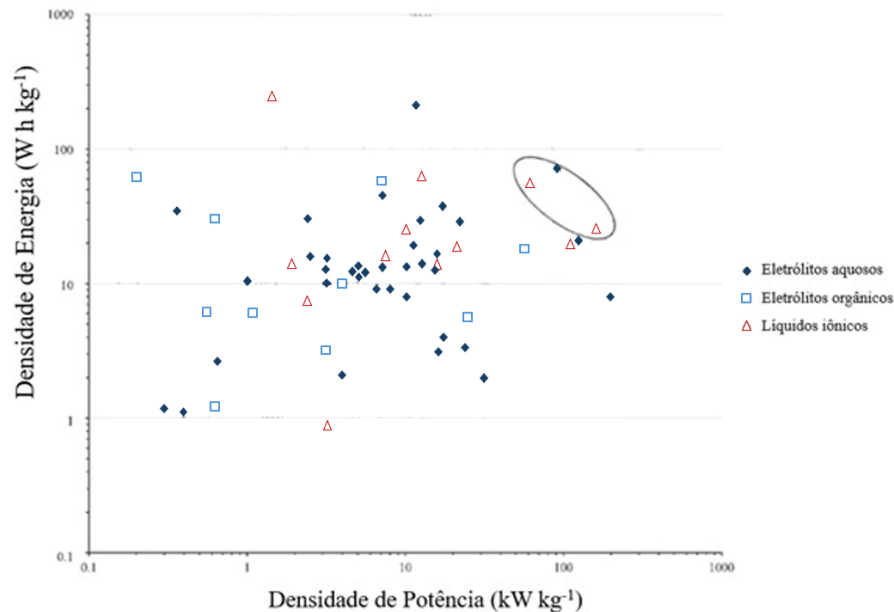
Figura 9 - Diagrama de Ragone (densidade de potência em função da densidade de energia) para supercapacitores identificados por tecnologia de eletrodo empregado.



Fonte: adaptada de BAPTISTA *et al.* (2019).

A Figura 10 mostra a compilação dos resultados dos mesmos estudos, entretanto, as formas geométricas representam as tecnologias dos eletrólitos empregadas (eletrólitos aquosos; eletrólitos orgânicos e líquidos iônicos).

Figura 10 - Diagrama de Ragone (densidade de potência em função da densidade de energia) para supercapacitores identificados por tecnologia de eletrólito empregado.



Fonte: adaptada de Baptista *et al.* (2019).

Comparando os resultados apresentados nos diagramas, com aqueles mostrados na tabela 1, pode ser enfatizado o avanço da tecnologia destes sistemas de armazenamento eletroquímicos de energia na última década, uma vez que grande parte dos estudos apresentam resultados presentes na região superior a  $2 \text{ kW kg}^{-1}$  de densidade de potência e próximo ou superior a  $10 \text{ Wh kg}^{-1}$  de densidade energética. Segundo os autores, o objetivo principal de reunir resultados obtidos em diferentes pesquisas, por tipo de eletrodo e de eletrólitos nos diagramas de Ragone, foi avaliar a influência da seleção destes constituintes nas propriedades presentes nos diagramas. Entretanto, esta análise não permite uma visão bem definida dos grupos de materiais em regiões distintas. Isso foi justificado no estudo pelo fato de que tanto a densidade de energia quanto a densidade de potência são resultantes da convergência de fatores diversos. Estes incluem a área de superfície dos eletrodos, que pode variar de forma significativa dentro de um mesmo grupo de materiais; a relação com o desempenho do eletrólito utilizado, que impacta diretamente na janela de voltagem de operação dos componentes, sendo esta uma das variáveis de cálculo de ambas as propriedades; entre outras variáveis intrínsecas à metodologia de obtenção do supercapacitor, sua arquitetura bem como dos métodos de caracterização empregados.

As seções a seguir, apresentam, de forma resumida, as diferentes arquiteturas de construção e de tecnologias disponíveis para os constituintes dos dispositivos de armazenamento de energia. Um enfoque maior é dado para definições que são propostas para o supercapacitor estrutural objeto deste estudo, o EDLC.

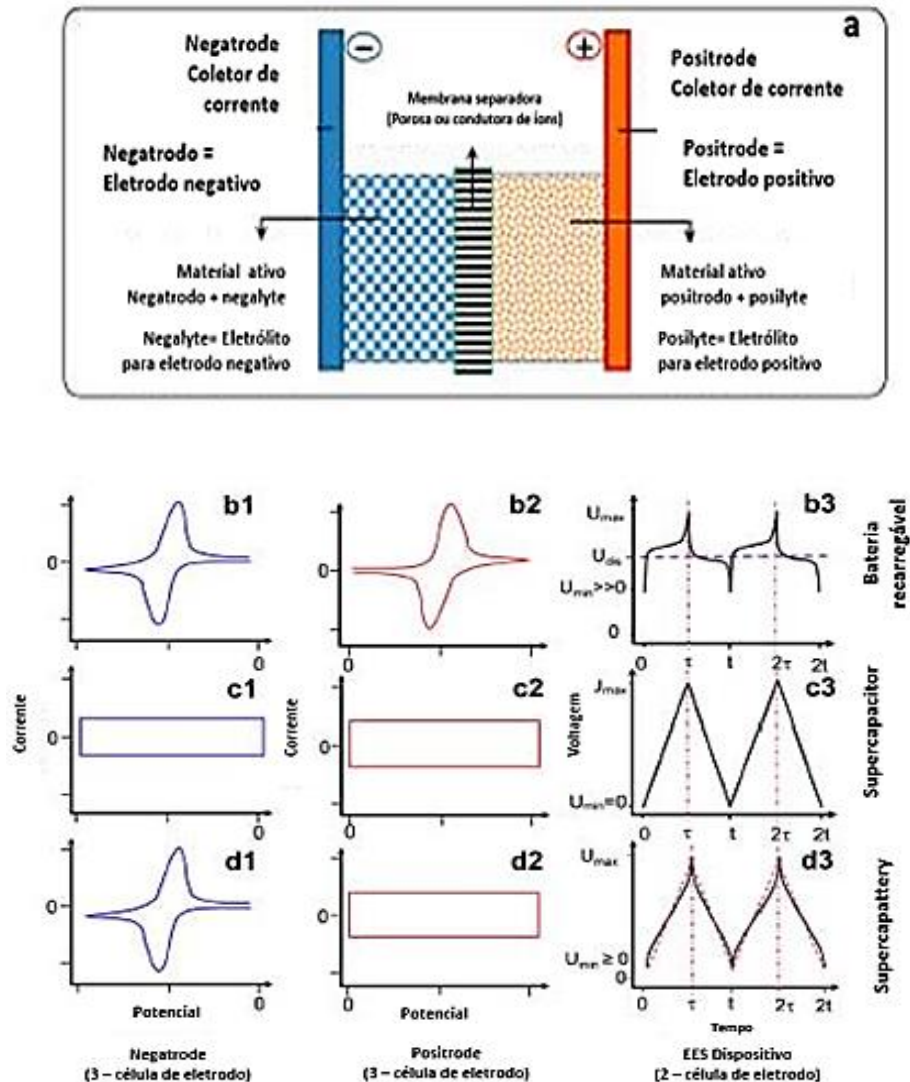
### 3.1 ARQUITETURA DE SUPERCAPACITORES

Os dispositivos de armazenamento de energia eletroquímicos (EES) podem ser divididos em três principais classes, conforme abordado por Chen (2017), sendo as baterias recarregáveis; os supercapacitores ou capacitores eletroquímicos de dupla camada (*Electrochemical Double Layer Capacitor-EDLC*) e os “*supercapaterries*”, cuja nomenclatura mais comum encontrada para esta classe híbrida é pseudocapacitores (CHEN, 2017).

As arquiteturas de sistemas de armazenamento de energia baseadas em reações de óxido redução entre eletrólitos e eletrodos, são denominadas baterias. Por sua vez, os componentes onde o armazenamento de energia ocorre de modo físico, ou seja, por meio da adsorção eletrostática de íons na interface entre o eletrodo e o eletrólito, quando submetidos a uma fonte de cargas de diferente polaridade em seus eletrodos, são denominados supercapacitores ou EDLCs. A presente tese tem o foco na obtenção de um dispositivo considerando a arquitetura EDLC. A Figura 11 ilustra uma representação esquemática de dispositivos EES onde é possível observar as nomenclaturas comumente aplicadas aos seus constituintes. Nesta figura também é possível observar o formato dos ciclos voltamétricos tipicamente apresentados para os eletrodos das três classes de dispositivos citados, considerando tanto a técnica de célula de 3 eletrodos, assim como, para o sistema avaliado pela técnica de célula de 2 eletrodos.

Conforme abordado por Chen (2017) neste estudo, o potencial máximo ( $U_{\max}$ ) de voltagem é considerado aquele onde o dispositivo não sofre danos críticos após o seu carregamento. Com relação à tensão mínima ( $U_{\min}$ ), é possível observar que os dispositivos que possuem reações de oxidação em seu princípio de funcionamento, como as baterias recarregáveis e os pseudocapacitores, não atingem potencial nulo após seu descarregamento, ao contrário dos supercapacitores (CHEN, 2017).

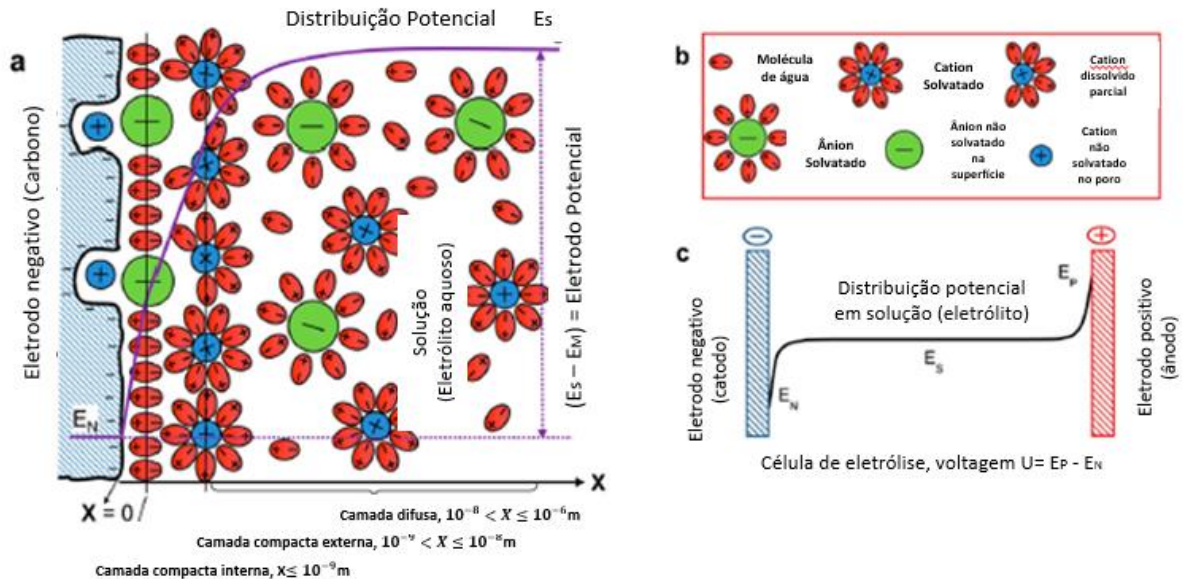
Figura 11 - (a) Representação esquemática de dispositivo EES típico considerando as principais nomenclaturas aplicadas aos seus constituintes. Comportamentos padrão para (b) baterias recarregáveis; (c) supercapacitores e (d) pseudocapacitores. (1 e 2) Ciclos voltamétricos típicos para eletrodos (1) negativos e (2) positivos. (3) para dispositivo.



Fonte: Adaptada de Chen (2017).

A Figura 12 representa esquematicamente o acúmulo de carga positiva no em torno e na interface entre um eletrodo de carbono poroso negativo e um eletrólito aquoso em um dispositivo EDLC. Na Figura 12 (a e c) entende-se por EN e EP, respectivamente, os potenciais negativo e positivo dos eletrodos e ES a perspectiva de potência no eletrólito relativamente longe do eletrodo (CHEN, 2017).

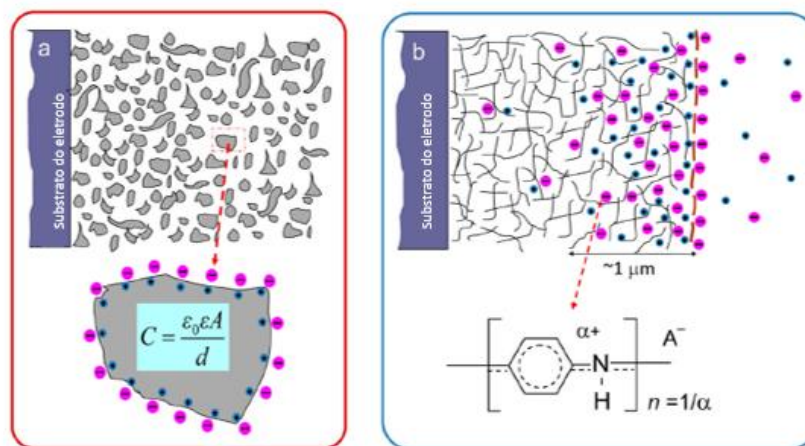
Figura 12 - (a) Representação de dispositivo EDLC na região de interface entre um eletrodo negativo de carbono poroso e um eletrólito aquoso (b) legenda referente aos símbolos de (a) e (c) a distribuição de potencial de uma solução de eletrólito entre os eletrodos positivo e negativo.



Fonte: Adaptada de Chen (2017).

A diferença de mecanismo para o acúmulo de carga elétrica comparando um eletrodo baseado em pó de carbono, e em um eletrodo de polianilina (CHEN, 2017) pode ser vista na Figura 13, respectivamente em (a) e (b). Nestas figuras esquemáticas pode ser compreendida a importância da área de superfície ativa que contribui para o bom desempenho de materiais carbonosos como, por exemplo, o grafeno e o nanotubo de carbono (CNT). A estes materiais será dado um enfoque maior nas seções 3.2 e 3.3.

Figura 13 - Esquema de mecanismos de transferência de energia em eletrodo de pó de carbono (EDLCs) e em eletrodo polimérico de polianilina.



Fonte: Adaptada de Chen (2017).

Conforme apresentado por Baptista e colaboradores (2019), assim como no esquema apresentado na Figura 13a, a capacitância apresentada para um dispositivo EDLC, pode ser obtida por meio da equação 1. Este cálculo é semelhante à capacitância considerada para um capacitor de placas paralelas, entretanto, para o caso de dispositivos EDLC, deve-se considerar como material dielétrico o eletrólito aplicado para determinação da permissividade. A espessura da camada dielétrica, neste caso, é considerada a camada de dissolução dos íons próxima à superfície do eletrodo. Esta camada, no caso de aplicação de um eletrólito aquoso, pode ser considerada de ordem nanométrica, conforme representado pela camada compacta presente na Figura 12 (CHEN, 2017; BAPTISTA *et al.*, 2019).

$$C = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{d} A \quad (1)$$

onde:

- (C) capacitância no eletrodo;
- (A) representa a área de interface do eletrodo em m<sup>2</sup>;
- (E) constante dielétrica do eletrólito;
- (E<sub>0</sub>) permissividade no vácuo (8, 854 x 10<sup>-12</sup> F/m) e
- (d) espessura da camada de dissolução de íons, considerando um dispositivo EDLC.

Outros estudos presentes na literatura, também citados por Baptista e colaboradores (2019), propõem que o cálculo de capacitância do dispositivo deve ser considerado em função do diâmetro dos poros de superfície do material do eletrodo, sendo estes classificados em micro (1-2 nm), meso (5-50 nm) e macroporos (60-100 nm). A abordagem proposta por Huang e colaboradores (2008) determina que a equação (1) seja aplicada para o cálculo da capacitância associada aos macroporos. Já para os mesoporos deve ser considerada a equação (2) e para os microporos a equação (3) (BAPTISTA *et al.*, 2019; HUANG; SUMPTER; MEUNIER, 2008).

$$C = \frac{\varepsilon}{b \ln \left[ \frac{b}{(b-d)} \right]} \cdot A \quad (2)$$

$$C = \frac{\varepsilon}{b \ln \left[ \frac{b}{a_0} \right]} \cdot A \quad (3)$$

Onde, adicional às variáveis já apresentadas na equação (1), têm-se:

- (b) é o diâmetro médio dos poros [meso para eq. (2) e micro eq (3)] e  
 (a) o tamanho efetivo dos íons.

Outra forma para o cálculo da capacitância do dispositivo EDLC, desta vez baseado em resultados de caracterizações eletroquímicas de voltametria cíclica, também é abordada na literatura (DA SILVA *et al.*, 2020), sendo esta determinada inicialmente pelo cálculo da carga voltamétrica ( $q$ ) determinada pela equação 4 e, posteriormente, obtendo-se a capacitância específica do dispositivo eletrodo utilizando-se a equação 5. Este método foi utilizado para os cálculos da determinação da capacitância específica para os dispositivos avaliados na presente tese.

$$q = \frac{1}{v} \int_{V_i}^{V_f} I \cdot dV \quad (4)$$

Onde:

$q$  = cálculo da carga anódica ou catódica verificada no diagrama da voltametria cíclica;

$v$  = velocidade de varredura do ciclo voltamétrico (V/s).

$$C' = \frac{q}{m \cdot \Delta V} \quad (5)$$

Onde:

$C'$ : representa a capacitância específica do dispositivo EDLC (F/g);

$\Delta V$ : a janela de potencial utilizada na voltametria cíclica;

$I$ : a corrente média resultante da caracterização em Ampere (A);

$m$ : representa a somatória da massa dos eletrodos simétricos do dispositivo EDLC.

Desta forma, a densidade energética específica ( $E'$ ) do dispositivo EDLC pode ser obtida por meio da equação (6):

$$E' = \frac{1}{2} C' \cdot \Delta V^2 \quad (6)$$

Já a densidade de potência específica do dispositivo que, assim como a densidade de

energia, é utilizada para a construção do diagrama de Ragone, pode ser obtida por meio da equação (7).

$$P' = \frac{\Delta V^2}{4 \cdot m \cdot R_{ESR}} \quad (7)$$

Onde:

P': densidade energética específica;

$\Delta V$ : a diferença de potencial representado pela tensão máxima em um EDLC;

R: a resistência em série equivalente, resultado da resistência na transferência de carga entre eletrodo e eletrólito, nesta tese avaliada por meio do *plot* de Nyquist;

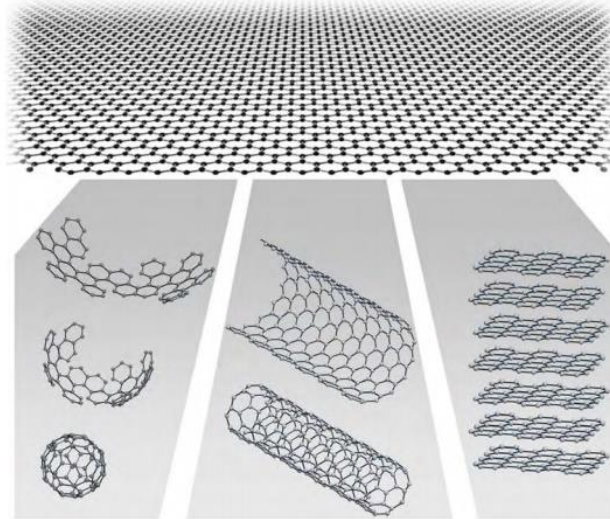
m: representa a somatória das massas dos dois eletrodos presentes no dispositivo EDLC simétrico.

### 3.2 ELETRODOS BASEADOS EM CARBONO

Conforme abordado nos cálculos de capacitância do dispositivo EDLC, a área superficial dos eletrodos é uma característica de extrema importância para o desempenho do dispositivo de armazenamento de energia. Ciszewski e colaboradores (2019) publicaram uma revisão que demonstra o desempenho elétrico de diferentes estruturas de materiais baseados em carbono, uma vez que elevadas áreas superficiais estão intrinsecamente presentes nesta família de materiais. A presente discussão é direcionada para informações referentes ao óxido de grafeno para a obtenção do eletrodo na concepção de dispositivo EDLC. Também é abordada a utilização de nanotubos de carbono, com o objetivo principal de garantir um aumento de espaço entre as camadas de grafeno no eletrodo, aumentando assim a acessibilidade dos íons na superfície responsável pelo armazenamento de carga (CISZEWSKI *et al.*, 2019). A Figura 14 mostra a construção das diferentes estruturas alotrópicas do carbono. A estrutura padrão apresentada na região superior representa a estrutura denominada grafeno, sendo esta considerada uma estrutura bidimensional (2D). Por meio de variações de construção, pode-se entender a formação do fulereno (0D) à esquerda, também conhecido por *buckyballs*. Ao centro, verifica-se a formação do nanotubo de carbono (1D – CNT) e à direita a obtenção das estruturas do grafite (3D) (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

A Tabela 2, mostra um resumo a respeito das propriedades dos eletrodos obtidos a partir das diferentes estruturas dos materiais baseados em carbono (RACCICHINI *et al.*, 2014).

Figura 14 - Formações baseadas em anéis de carbono que originam as diferentes variações dos materiais nanocarbonosos. Na parte superior observa-se a estrutura padrão 2D, que representa o grafeno, à esquerda a obtenção do fulereno (0D), ao centro o nanotubo de carbono (CNTs)(1D) e à direita, a estrutura do grafite (3D).



Fonte: Geim, Novoselov (2007).

Tabela 2 - Comparação das propriedades de eletrodos baseados em carbono.

|  | <b>Grafeno</b>         | <b>Nanotubo de Carbono</b> | <b>Fulereno</b>         | <b>Grafite</b>                          |
|--|------------------------|----------------------------|-------------------------|---|
| <b>Dimensões</b>   | 2                      | 1                          | 0                       | 3                                       |
| <b>Hibridização</b>  | sp <sup>2</sup>        | maioria sp <sup>2</sup>    | maioria sp <sup>2</sup> | sp <sup>2</sup>                         |
| <b>Dureza</b>  | Altíssima (uma camada) | Alta                       | alta                    | alta                                    |
| <b>Tenacidade</b>  | Flexível, elástico     | Flexível, elástico         | Elástico                | Flexível, não elástico                  |
| <b>Experimento SSA (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>           | -1,500                 | -1,300                     | 80-91                   | -10-20                                  |
| <b>Condutividade Elétrica (S cm<sup>-1</sup>)</b>              | -2,000                 | Dependente estruturalmente | 10                      | Anisotrópico: 2-3 x 10 <sup>4</sup> ; 6 |
| <b>Condutividade Térmica (W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)</b> | 4.840-5.300            | 3,500                      | 0.4                     | Anisotrópico: 1.500-2.000; 5-10         |

SSA: Área superficial específica

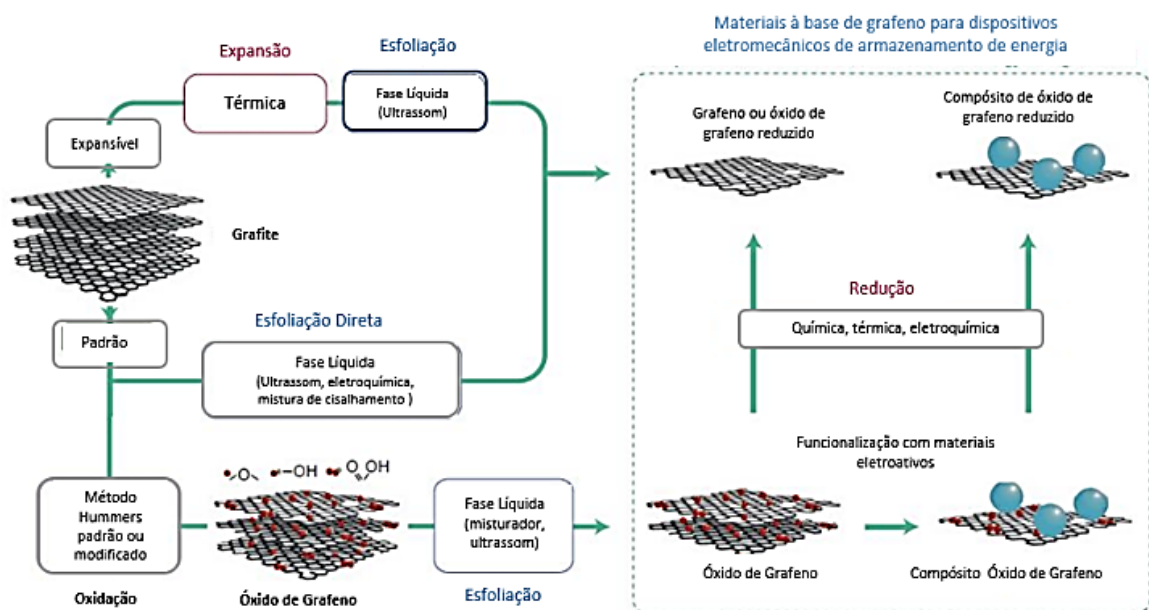
Fonte: Adaptada de Raccichini *et al.* (2014).

### 3.2.1 Óxido de grafeno

A obtenção do óxido de grafeno possui como uma de suas principais rotas de manufatura o método de Hummers. Este processo obtém o óxido de grafeno (GO) a partir do grafite que, em função de sua estrutura tridimensional, pode ser esfoliado com a utilização de meios ácidos resultando em camadas de grafeno oxidadas. Neste processo são inclusos os grupos funcionais do tipo hidroxilas (-OH) e epóxis (C-O-C) em ligações disponíveis no plano basal e carbonílicos

(-C=O) e carboxílicos (-COOH) nas arestas da camada de grafeno. Os grupos funcionais presentes nos planos basais contribuem tanto para aplicar forças de repulsão quanto para promover ligações fracas de van der Waals, associadas ao efeito de aglomeração das folhas de grafeno. O resultado prático desta oxidação é o aumento do caráter hidrofílico do material. A presença excessiva de grupos funcionais de oxigênio também contribui para a redução das propriedades elétricas do GO (WONG *et al.*, 2018). Neste sentido, ao compreender a função dos elementos presentes na oxidação química, diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de controlar o espaço existente entre as camadas de grafeno, conhecido também como *interlayer spacing* ou *d-spacing*, alterando com diferentes dopagens de elementos químicos, as propriedades físicas, químicas e mecânicas de filmes obtidos. Desta forma, em função da aplicação almejada com o emprego do grafeno pode ser necessário, após o processo de esfoliação química, a realização de processo adicional de redução para a exclusão dos grupos funcionais indexados na cadeia bidimensional de carbono, obtendo, então, o óxido de grafeno reduzido (rGO). A Figura 15, publicada por Raccichini e colaboradores (2014), mostra um resumo de diferentes rotas de obtenção química de óxido de grafeno (GO) e do óxido de grafeno reduzido (rGO), assim como específicas funcionalizações.

Figura 15 - Rotas mais aplicadas para obtenção de grafeno reduzido (rGO) para aplicação como eletrodo ativo.



Fonte: Adaptada de Raccichini *et al.* (2014).

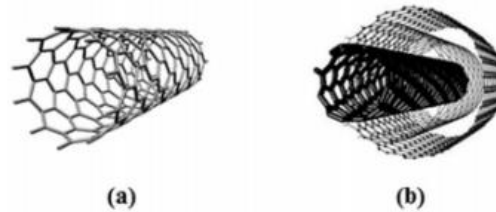
Outro método bastante aplicado na obtenção de nanofolhas de grafeno é o de esfoliação

mecânica, onde por meio deste estímulo as ligações presentes entre as camadas do grafite são quebradas para a separação das camadas 2D.

### 3.2.2 Nanotubo de carbono

Apresentados na Figura 16, os nanotubos de carbono representam a forma unidimensional das estruturas baseadas em carbono que, assim como, outras variações desta família, tem ganhado grande atenção ao longo das últimas décadas na literatura. Foi por meio do avanço de tecnologias de análise que, em 1991, Sumio Ijima comprovou através de microscopia eletrônica por transmissão esta formação estrutural (TRIGUEIRO, 2014). Na mesma figura podem ser observados nanotubos de carbono formados de mono ou de múltiplas camadas de grafeno, sendo denominados nanotubo de parede simples (CNT) em (a) e nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) em (b), em função de seu arranjo espacial.

Figura 16 – (a) Formação de nanotubo de carbono de parede simples (CNT) e (b) representação de nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWCNT).

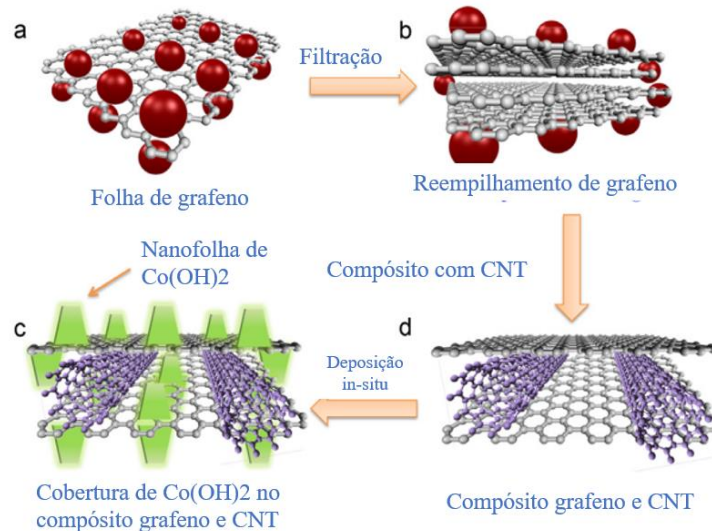


Fonte: Trigueiro (2014).

A Figura 17, adaptada de Cheng e colaboradores (2014), aborda o aumento da distância interplanar em eletrodos baseados em grafeno em função da adição de nanotubos de carbono entre planos de grafeno. Este estudo cita os benefícios de incremento de desempenho do dispositivo EDLC em função da maior mobilidade de íons, considerando o aumento da área superficial de contato com o eletrólito em aplicações de supercapacitores (CHENG *et al.*, 2014).

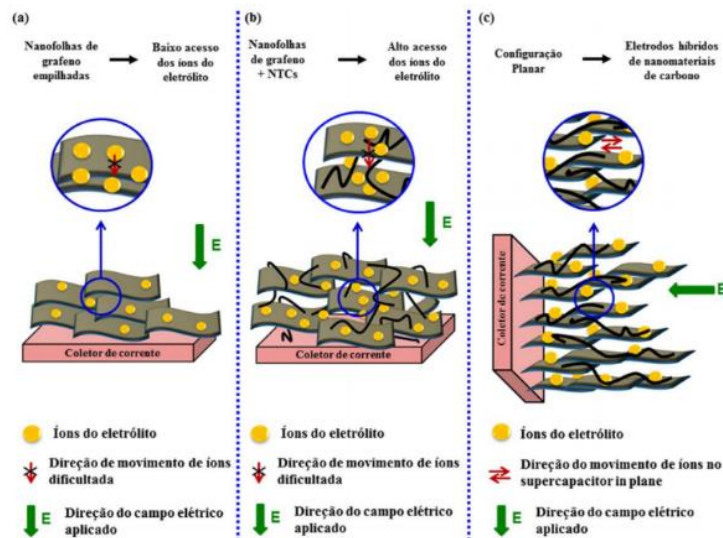
No estudo realizado por Trigueiro (2014) foi abordada a influência da adição de MWCNT no desempenho elétrico de eletrodos baseados em grafeno reduzido (rGO). A alteração das propriedades foi compreendida em função do aumento do espaçamento das camadas de nanofolhas de grafeno, conforme esquema apresentado nas Figuras 18a e 18b, onde as camadas de grafeno estão em arquitetura de empilhamento. Segundo o autor, este distanciamento promovido pelos nanotubos facilita a acessibilidade de íons na superfície das nanofolhas de grafeno. Já em (c), o esquema de construção de autoria de Trigueiro (2014) demonstra o sentido de condução preferencial, sendo esta uma arquitetura planar (TRIGUEIRO, 2014).

Figura 17 – Esquema de eletrodos baseados em grafeno. (a) grafeno de camada única com alta área de superfície ativa ( $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (b) empilhamento de camadas e redução de acessibilidade (c) presença de CNT para aumento da distância interplanar (d) eletrodo compósito de grafeno e CNT recoberto por nanofolhas de hidróxido de cobalto.



Fonte: Adaptada de Cheng *et al.* (2014).

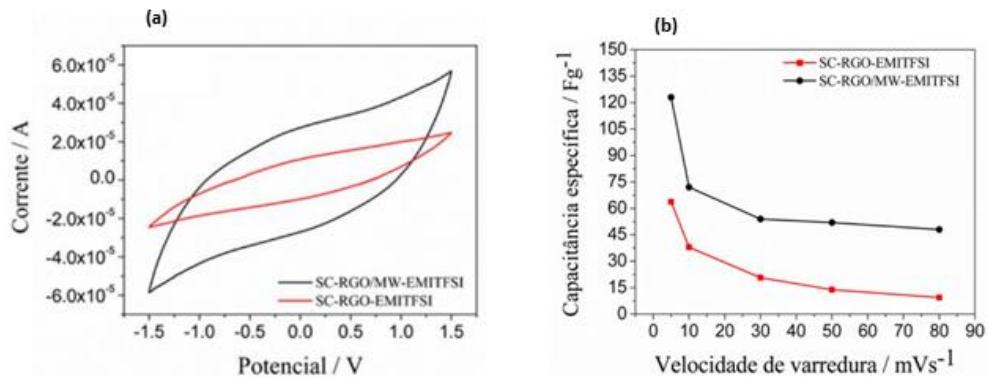
Figura 18 - Esquema de operação de eletrodo em EDLC, considerando diferentes orientações de eletrodo baseado em grafeno e o efeito de aplicação de MWCNT.



Fonte: Trigueiro (2014).

A Figura 19 mostra a melhoria das propriedades obtidas no dispositivo de armazenamento de energia (eletrodo), considerando a adição de nanotubos de carbono em filme de grafeno, podendo ser verificado em (a) o ciclo voltamétrico das variações de EDLC e em (b) o resultado da capacitância obtidos para os distintos eletrodos, considerando uma taxa de varredura de  $10 \text{ mV/s}$  (TRIGUEIRO, 2014).

Figura 19 - (a) Capacitâncias específicas dos capacitores de variações de eletrodo com e sem MWCNT, respectivamente representados pela curva em preto e em vermelho, obtidas por voltametria cíclica. (b) Voltamogramas dos capacitores formados por eletrodos de RGO e RGO/MW com taxa de varredura de 10 mV/s.



Fonte: Trigueiro (2014).

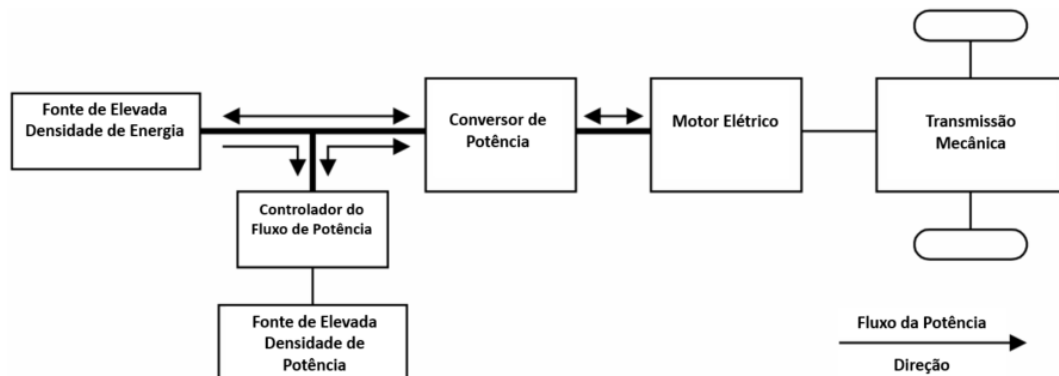
Com a mesma finalidade apresentada no estudo de Trigueiro (2014) e Cheng (2014), visando contribuir para o aumento da distância interplanar presente nas membranas nanocarbonosas, os MWNCTs foram utilizados nesta tese para a constituição dos eletrodos híbridos manufacturados e caracterizados.

### 3.3 UTILIZAÇÃO DE SUPERCAPACITORES EM SISTEMAS INTEGRADOS (BATERIA-SUPERCAPACITOR) DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

A combinação do supercapacitor (fonte e levada de densidade de potência) e bateria (fonte elevada de densidade de energia) é conhecida como sistema de armazenamento de energia híbrido (HESS - *hybrid energy storage system*) e neste arranjo (Figura 20) cada dispositivo possibilita um melhor desempenho nas fases de aceleração e desaceleração do veículo (torque), permitindo que o sistema esteja pronto para demandas de potências repentinas, no modo de aceleração/subida, onde ambas as fontes atendem simultaneamente a demanda do motor elétrico para criar o torque desejado, e, no modo de frenagem, sua autonomia é elevada por meio da recuperação da energia para o sistema híbrido de armazenamento (CAO; EMADI; MEMBER, 2012; PAPERSONLINE; BARZEGAR; BARZEGAR, 2017; CHAU; WONG, 2001).

Além da aplicação no setor automotivo para veículos elétricos, este tipo de sistema também pode ser atrativo para outros mercados, tais como, dispositivos eletrônicos móveis, sistemas de *backup* de memória de computadores, usinas eólicas e solares, portas de emergência de aeronaves e sistemas de dessalinização de água (BAPTISTA *et al.*, 2019).

Figura 20 - Configuração do sistema de armazenamento de energia híbrido (HESS) supercapacitor (fonte elevada de densidade de potência) / bateria (fonte elevada de densidade de energia) de um veículo elétrico (CHAU; WONG, 2001).



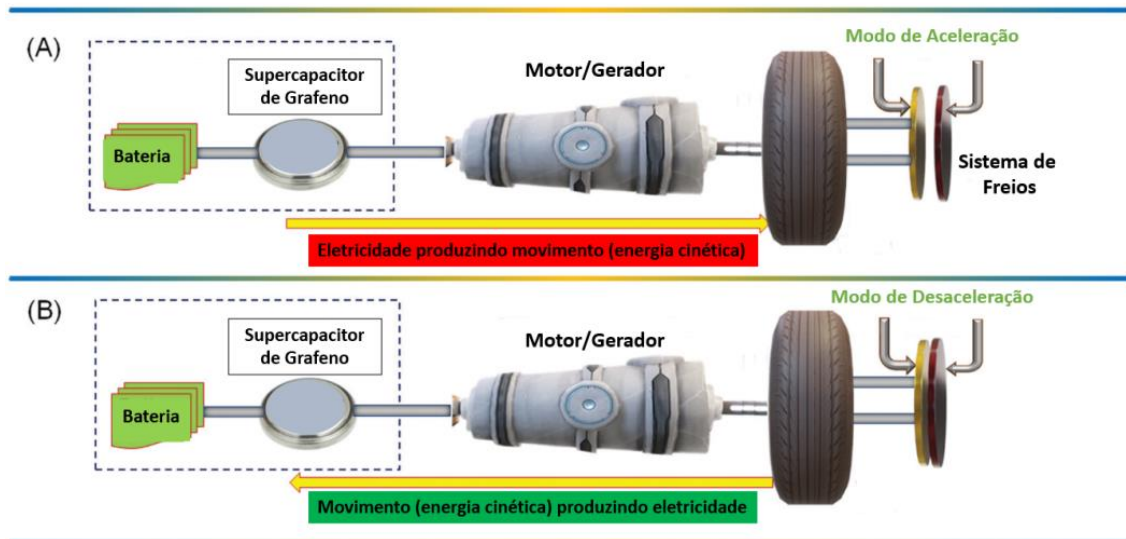
Fonte: Figura adaptada de Chau e Wong (2001).

O armazenamento de energia no supercapacitor do HESS possibilita o aumento da vida útil e a diminuição do tamanho das baterias e de seus componentes, contribuindo, assim, para a redução potencial de custo dos veículos elétricos, e para sua entrada no mercado mundial de veículos. A energia do HESS pode ser também dimensionada (sistema de gestão da energia) de forma mais eficiente nos diferentes modos de operação, de forma que a energia estocada no supercapacitor possa ser utilizada para acelerar o veículo e a energia estocada nas baterias possa ser utilizada para outros sistemas, como ar-condicionado, vidros elétricos, mídia ou outros dispositivos eletrônicos (KOUCHACHVILI; YAÏCI; ENTCHEV, 2018). O HESS baseado em supercapacitor-bateria é relevante para o setor de veículos pesados elétricos que experimentam muitos ciclos de movimento/parada durante o dia, como caminhões (médio porte) de carga, ônibus e caminhões da limpeza urbana (BAPTISTA *et al.*, 2019). Este tipo de sistema também é importante em veículos/máquinas de grande porte, como trens ferroviários, guindastes portuários e tratores utilizadas na área de mineração, que possuem motores híbridos elétricos, normalmente diesel-elétrico (MILLER, 2016).

Em estudo recente, o supercapacitor fabricado por Manoharan e Krishnamoorthy (2021) apresentou capacitância de  $35,96 \text{ F.g}^{-1}$ , janela de potencial de  $3,0 \text{ V}$ , densidade de potência de  $18750 \text{ W.kg}^{-1}$  e densidade de energia de  $44,95 \text{ W.h.kg}^{-1}$  e ciclo de longa vida (10.000 ciclos). Os autores demonstraram na prova de conceito do sistema HESS supercapacitor-bateria, cujo esquema de aplicação é apresentado na Figura 21, que o supercapacitor baseado em grafeno obteve ótimo desempenho, tanto para suprir as demandas de carga rápida durante os momentos de aceleração quanto para armazenar energia gerada no sistema de regeneração de energia nos momentos de desaceleração do veículo, incluindo baixa perda de carga em ampla faixa de

temperaturas (-15 °C e 80 °C) (MANOHARAN; KRISHNAMOORTHY, 2021).

Figura 21 - Princípio do mecanismo de operação do veículo elétrico durante aceleração e desaceleração no sistema HESS supercapacitor-bateria.



Fonte: Adaptada de Manoharan; Krishnamoorthy (2021).

Em condições de aceleração, a energia do supercapacitor é utilizada para suprir os picos de demanda de carga rápida do veículo, melhorando seu desempenho (a). Quando o veículo está desacelerando, o motor elétrico funciona como um gerador carregando o supercapacitor e deixando-o disponível para a demanda de carga rápida (b).

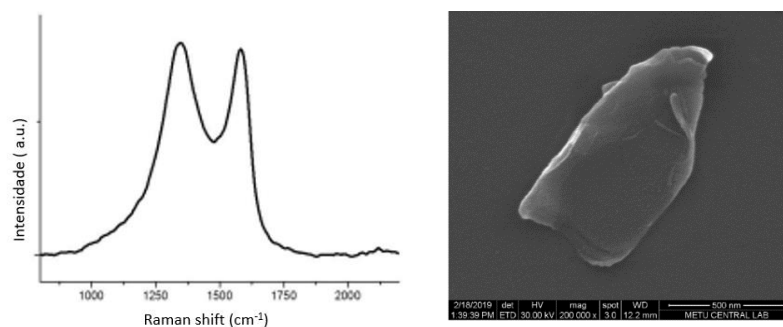
## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS NANOCARBONOSOS UTILIZADOS

O óxido de grafeno (GO), o óxido de grafeno reduzido (rGO) e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados (MWCNT), fabricados pela empresa Nanografi foram utilizados para a realização dos testes de manufatura de todas as membranas nanoestruturadas produzidas neste trabalho. A membrana baseada unicamente com a aplicação do GO foi denominada nesta tese por GOp (*oxide graphene paper*) e as membranas utilizando em sua composição o GO, rGO e o MWCNT foi denominada por HHp (*hyper hybrid paper*). A combinação de materiais unidimensionais (nanotubos de carbono) e materiais bidimensionais (grafeno) para projetar eletrodos nanocompósito de *graphene paper* para aplicação em supercapacitor tem sido amplamente estudada na literatura (LU *et al.*, 2011; JHA *et al.*, 2012; TRIGUEIRO *et al.* 2016; SUN, LI; LI, 2014; BONDAVALLI *et al.* 2013; YU; DAI, 2010).

Segundo o fabricante (Nanografi, 2022), o GO (NG01GO0102) foi produzido por esfoliação química pelo método Hummers modificado, e a purificação foi realizada por lavagem com solventes orgânicos e água destilada. O processo de redução para obtenção do rGO (NG01RGO0101) foi realizado por meio químico. As fichas de dados GO e rGO informam uma área superficial (SA) de 420 m<sup>2</sup>/g e 1562 m<sup>2</sup>/g, respectivamente, número de camadas médio  $\leq 5$  e grau de pureza acima de 99,5% para ambos os materiais. O comprimento médio lateral relatado para GO é de 7,5  $\mu\text{m}$  e para rGO está entre 1 e 5  $\mu\text{m}$ . Na Figura 22 são apresentados os resultados de espectroscopia Raman, e microscopia eletrônica de varredura (MEV) disponibilizados na folha de dados do fornecedor no qual é possível observar as bandas D e G e a morfologia do GO, respectivamente.

Figura 22 – Resultados de caracterização por espectroscopia Raman e MEV do GO disponibilizados pelo fabricante em sua folha de dados.

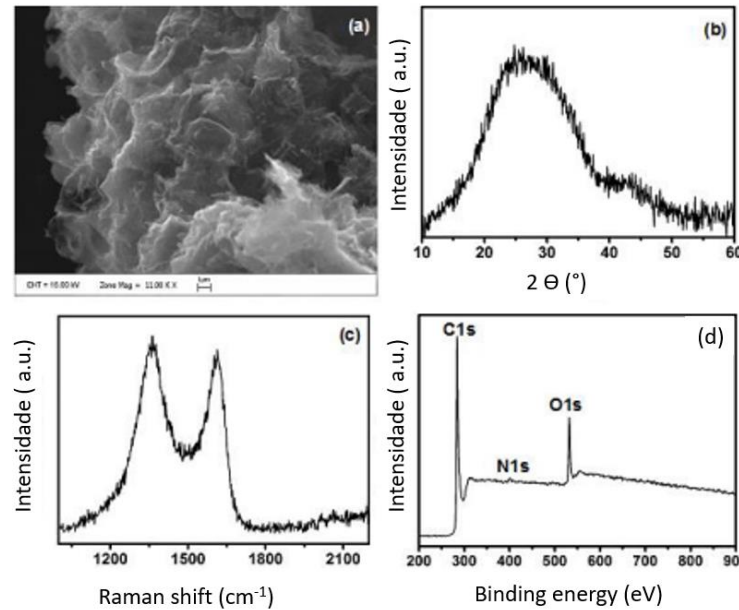


Fonte: Nanografi (2022).

Por sua vez, nas Figuras 23 e 24 são apresentados os dados de difração de raios X (DRX),

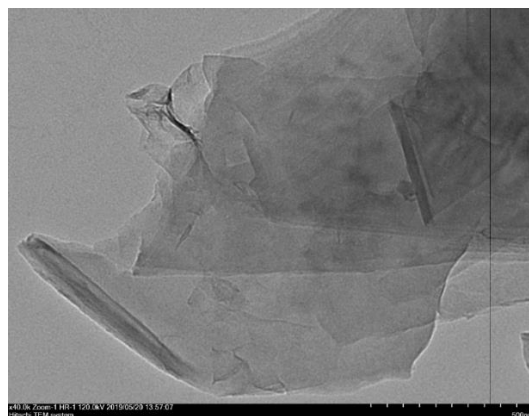
espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão (MET) disponibilizados na folha de dados do rGO comercial. Na imagem de MET (Figura 24) é possível observar o aspecto de transparência das folhas sobrepostas, característico de grafeno com baixo número de camadas.

Figura 23 - Resultados da caracterização por MEV (a), DRX (b), Raman (c) e XPS (d) disponibilizados pelo fabricante do RGO em sua folha de dados.



Fonte: Nanografi (2022).

Figura 24 – Microscopia eletrônica de transmissão do RGO disponibilizada pelo fabricante em sua folha de dados.



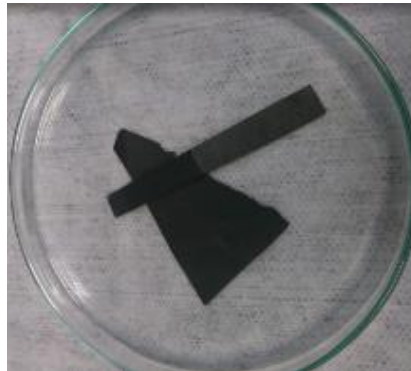
Fonte: Nanografi (2022).

Também de acordo com o fabricante, o MWCNT (NG01GM0115) foi produzido pelo método de CVD (*chemical vapor deposition*) em atmosfera de argônio. A ficha técnica do material indica que o MWCNT tem 0,3% em massa de grupos carboxila (-COOH), diâmetro

externo entre 48-78 nm, diâmetro interno entre 5-10 nm, comprimento entre 10-30  $\mu\text{m}$ , SA de 25  $\text{m}^2/\text{g}$  e 99,9% de grau de pureza.

O GO foi recebido na forma de lâminas conforme mostra Figura 25, tendo sido necessário cortá-las em pequenos pedaços com o uso de uma lâmina fina para melhorar o desempenho da dispersão durante o processo de sonificação.

Figura 25 – Filmes de GO conforme recebido do fabricante.



Fonte: Próprio autor.

O rGO e o MWCNT possuem aspecto de pó e foram utilizados conforme recebidos. Informações adicionais sobre os nanomateriais de carbono aplicados neste desenvolvimento estão disponíveis no site do fornecedor, rastreando os códigos comerciais GO (NG01GO0102), rGO (NG01RGO0101) e MWCNT (NG01GM0115) (Nanografi, 2022). A solução utilizada para a dispersão dos materiais nanocarbonosos, foi o álcool isopropílico 99,5% (CAS: 67-63-0) como meio líquido.

#### 4.2 MANUFATURA DE MEMBRANAS DE MATERIAIS NANOCARBONOSOS

Os processos de fabricação dos GOs foram baseados em métodos relatados na literatura (RIBEIRO *et al.*, 2021; TRIGUEIRO *et al.*, 2014; TRIGUEIRO *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2020). Utilizando aproximadamente 60 mg de nanomateriais em 100 mL de álcool isopropílico, as dispersões foram produzidas por sonificação para a obtenção das diferentes membranas pelo método de filtração à vácuo. Um estudo inicial de manufatura de membranas híbridas (HHp) foi realizado considerando diferentes proporções de massa de GO, rGO e MWCNT na dispersão, conforme presente na Tabela 3.

Esta etapa de otimização foi essencial para a definição da configuração e determinação da proporção dos constituintes da membrana híbrida (HHp), posteriormente aplicada na constituição dos supercapacitores. Este estudo permitiu avaliar sua manufaturabilidade e

condutividade elétrica de acordo com a composição das membranas além, da necessidade da aplicação do tratamento térmico.

Tabela 3 - Variações de percentual de massa de aplicação de materiais nanocarbonosos utilizados para a produção inicial das membranas.

| Amostras   | GO                 | rGO        | MWCNT      |
|------------|--------------------|------------|------------|
|            | massa (mg) - [wt%] |            |            |
| GO         | 60 [100%]          | -          | -          |
| rGO_52%    | 43 [48,3%]         | 46 [51,7%] | -          |
| rGO_67%**  | 23 [32,9%]         | 47 [67,1%] | -          |
| rGO_76% ** | 18 [23,7%]         | 58 [76,3%] | -          |
| rGO**      | -                  | [100%]     | -          |
| MWCNT_16%* | 51 [83,6%]         | -          | 10 [16,4%] |

\* Amostras apresentaram descolamento da membrana de filtração com aspecto frágil

\*\* Amostras sem formação de filme (aderentes a membrana de filtração)

Fonte: Próprio Autor.

Para a manufatura das membranas, as suspensões de nanomateriais em álcool isopropílico foram dispersas por sonificação em um ultrassom de ponta da marca Hielscher, modelo UP400St, por 60 minutos, no modo de configuração de potência líquida ajustado em 70% e a frequência pulso/ciclo em 50%. Conforme ilustrado na Figura 26a, um banho de gelo foi utilizado para controlar a temperatura do sistema. Todos os parâmetros do processo de sonificação aqui utilizados foram previamente estudados e otimizados em trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa para a dispersão dos nanotubos e a obtenção de *buckypapers* (SANTOS, 2021). Na Figura 26b observa-se o aspecto de superfície da dispersão após o processo de sonificação.

Figura 26 – (a) Dispersão de lâminas de GO em álcool isopropílico imersos em gelo para a redução da temperatura da suspensão, e b) Aspecto da superfície da dispersão após a conclusão do processo de sonificação

a)



Fonte: Próprio autor

b)



Fonte: Próprio autor

Em seguida, as membranas dos nanomateriais de carbono foram obtidas utilizando sistema de filtração a vácuo (Figura 27) em filtro de poliamida (47 mm de diâmetro, tamanho de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ ). As membranas de nanomateriais de carbono foram então removidas cuidadosamente do sistema de filtração, colocadas entre duas placas de Petri de vidro e secas a 100 °C por 60 min. Por fim, as membranas foram destacadas do filtro.

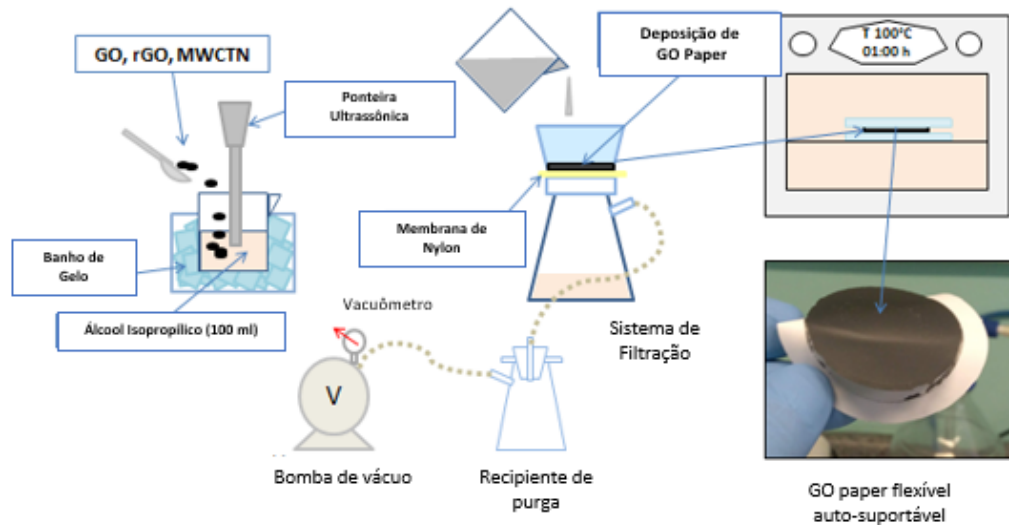
Figura 27 – Sistema de filtração a vácuo para a obtenção da membrana circular.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 28 mostra um esquema que resume as etapas de manufatura das membranas de materiais nanocarbonosos com característica autoportante (*free-standing*). Além das membranas de formato circular com aproximadamente 45 mm de diâmetro, utilizadas para as caracterizações iniciais e preparação dos eletrodos empregados nos dispositivos capacitivos em formato de célula moeda, foram manufaturadas também membranas de GO<sub>p</sub> e HH<sub>p</sub> em formato quadrado, com aproximadamente 100 mm de aresta, considerando dispositivo projetado e construído por Santos e colaboradores (SANTOS, 2021), presente na Figura 29.

Figura 28 – Esquema de manufatura de membranas nanocarbonosas.



Fonte: Próprio autor.

Figura 29 – Dispositivo metálico com dimensões de 100 mm x 100 mm utilizado na manufatura das membranas de maior dimensão, projetado por Santos e colaboradores (SANTOS, 2021) (à esquerda) e GOp aderido ao filtro de poliamida após processo de filtração (à esquerda).



Fonte: Próprio autor.

Em função dos diâmetros dos furos presentes na placa metálica do dispositivo, visando obter maior planicidade das membranas, antes da colocação do filtro de poliamida foram adicionados também uma malha polimérica comumente aplicada em processos de infusão (*infusion mesh*) e uma camada de tecido respirador de poliéster (*breather*) utilizado em bolsas de vácuo.

As membranas autoportantes, GOp e HHp manufaturadas, foram submetidas a um processo de tratamento térmico, iniciando com uma rampa de temperatura de 10 °C/min até 400 °C seguido de 30 minutos de permanência sob um fluxo de argônio de 15 L/min em um forno mufla com 10 L de capacidade. As membranas nanocarbonosas de maior dimensão podem

ser vistas na Figura 30 no início do processo de tratamento térmico.

Figura 30 – Processo de tratamento térmico sútil em GOp em atmosfera de argônio.



Fonte: Próprio autor.

Após o tratamento térmico, as membranas de GOp e HHp passaram a ser denominadas respectivamente como GOp\_TT e HHp\_TT. A espessuras das membranas foram medidas antes e após o tratamento térmico, com o apoio de um equipamento *Dial Test Indicator* Mitutoyo, com precisão de 0,01 mm, considerando o cálculo da espessura como a média de dez valores verificados em diferentes regiões de cada membrana.

#### 4.3 CARACTERIZAÇÕES DAS MEMBRANAS AUTOPORTANTES DE ÓXIDO DE GRAFENO

Para a otimização do processo de manufatura e da composição das membranas autoportantes de materiais nanocarbonosos, realizou-se a caracterização por termogravimetria (TGA), espectroscopia Raman, difração por raios-X e resistividade superficial utilizando ponteira de quatro pontas em corrente contínua, DC. Os aspectos morfológicos das membranas foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET).

As análises de termogravimetria foram realizadas em um equipamento marca *TA Instrument* modelo Q500. As amostras, com massa de 5 mg, foram aquecidas em porta-amostra de platina desde a temperatura ambiente até 400 °C a 10 °C/min sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/min.

Os ensaios de espectroscopia Raman foram realizados no equipamento Raman/AFM da

marca Witec, modelo Alpha 500, alocado na unidade de Materiais Avançados do IPT em São Paulo. Os parâmetros utilizados foram: faixa de 800 cm<sup>-1</sup> a 3500 cm<sup>-1</sup>, linha de laser de 532 nm (2,33 eV) com aproximadamente 1 mW de potência, grade de difração de 600 linhas/mm e objetiva de 100x.

Utilizando as membranas de formato circular manufaturadas, a resistividade elétrica superficial das membranas nanocarbonosas foi analisada em dispositivo de teste de quatro pontas, com fios de contato de ouro, sendo os externos ajustados com 5 mm de distância e os demais dispostos equidistantes em uma estação eletrônica JANDEL, modelo RM3000. A Figura 31 ilustra o equipamento utilizado com o suporte de pesquisadores do Laboratório do Plasmas e Processos (LPP) do Instituto de Tecnológico de Aeronáutica (ITA).

Figura 31 - Equipamento de medição de resistividade superficial de filmes por método de *probe* de quatro pontas (LPP-ITA).



Fonte: Próprio autor.

A condutividade elétrica foi calculada de acordo com a equação 8, baseado em Ribeiro, *et al.* (2021):

$$\sigma_{DC} = (R_s t)^{-1} \quad (8)$$

Onde  $\sigma_{DC}$  representa a condutividade elétrica de filme em corrente contínua,  $R_s$  é a resistência de folha ( $\Omega/\square$ ) e  $t$  representa a espessura ( $m$ ) da membrana nanocarbonosa.

Para as análises morfológicas, as amostras foram examinadas em um MEV da marca Zeiss, modelo EVO-MA10, a uma tensão de aceleração de 20 kV. Antes da análise, as amostras foram revestidas com paládio e ouro usando um mini *Sputter Coater* modelo *Polaron Emitech* SC7620 para produzir uma superfície condutora em atmosfera de alto vácuo. O revestimento por pulverização foi feito com uma tensão de aproximadamente 800 V e a duração do processo

foi de 120 segundos com velocidade nominal de 3 Å/s. Assim como a espectroscopia de Raman, estas análises também foram realizadas com o apoio da unidade de Materiais Avançados do IPT.

As análises por microscopia eletrônica por transmissão foram realizadas com o auxílio do Instituto de Estudos Avançados do Mar (IEAMAR) da UNESP. O equipamento utilizado foi o microscópio da marca FEI, modelo TECNAI SPIRIT (120 kV), conforme mostra a Figura 32. Para o preparo das amostras, primeiramente realizou-se a dispersão dos nanomateriais de carbono precursores e seus filmes (0,1 mg/mL) em isopropanol por sonificação. Em seguida, cerca de 10 µL de cada dispersão foi depositada em grades de cobre recobertas com filme de carbono com orifícios (*holey carbon*).

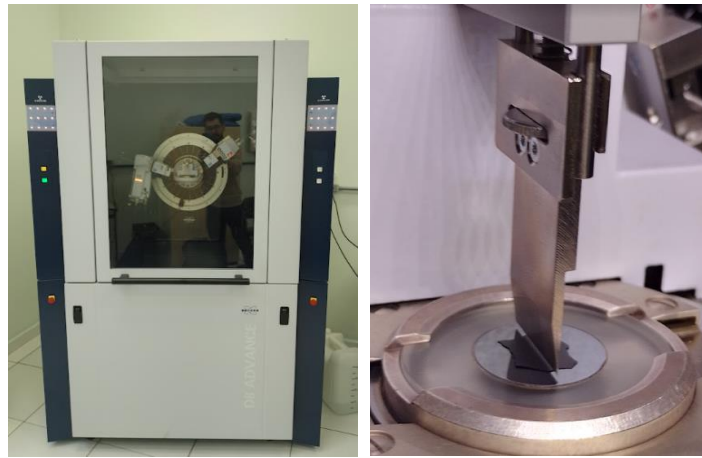
Figura 32 – Microscópio eletrônico de transmissão (120 kV) utilizado no IEAMAR.



Fonte: Próprio autor.

As análises de difratometria por raios-X foram realizadas no Departamento de Materiais da UNESP-FEG, utilizando equipamento de marca Bruker, e modelo D8 *Advanced*. Foram considerados raios-X com comprimento de onda  $\lambda=1,54$  nm (Cu  $K\alpha$ ), com parâmetros de tensão de 40V, corrente de 25 mA, fenda de 0,6 mm, passo de 0,02 e tempo de 0,35 s, no intervalo de  $2\theta$  de 5° a 55°. Para os materiais GO; GOp; GOp\_TT; HHp e HHp\_TT; as análises foram realizadas incidindo o feixe diretamente na superfície das membranas. Para o rGO e MWCNT, as análises foram realizadas utilizando-se porta-mostra para dispersão do pó na superfície. A Figura 33 mostra à esquerda o equipamento utilizado, e à direita a amostra GOp em formato de membrana utilizada para análise.

Figura 33 - Equipamento de DRX do DMT – FEG UNESP (à esquerda) e o porta amostra com a presença de membrana HHpTT ao longo da análise (à direita).



Fonte: próprio autor.

O cálculo da distância interplanar foi obtido considerando a equação de Bragg demonstrada na equação 9 (JOSHI *et al.*, 2023).

$$d = \frac{\lambda}{[2 \cdot \text{sen}(\theta)]} \quad (9)$$

Onde :

$d$  = representa a distância interplanar em nm

$\lambda$  = Comprimento de onda de do feixe empregado (1,54 nm)

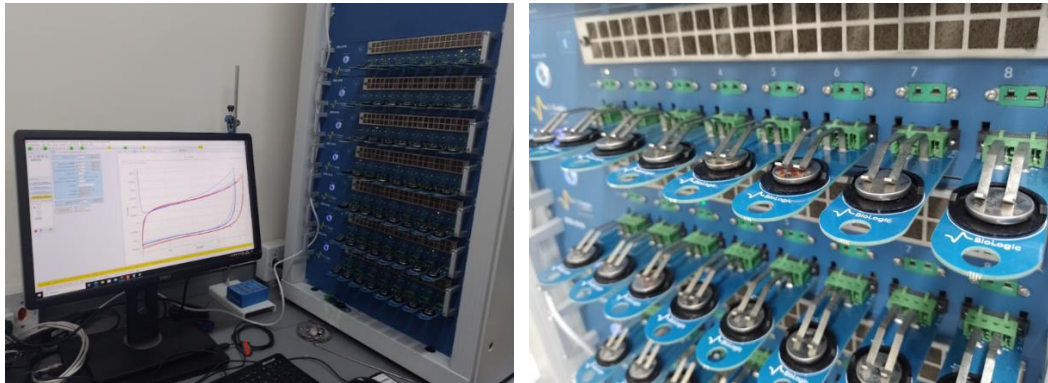
$\Theta$  = o ângulo de refração resultado da caracterização

Os ensaios de análise superficial (B.E.T. - Brunauer, Emmett e Teller) foram realizados com o suporte do Laboratório de Polímeros e Biopolímeros da UNIFESP e do Núcleo de Apoio à Pesquisa em Ciência e Engenharia de Materiais (NAPCEM) da UNIFESP, utilizando o método da fisissorção de  $N_2$ . Os ensaios foram realizados em um equipamento da marca Quantachrome Instruments, modelo Nova 4200e. Para a realização dos ensaios, as amostras foram previamente aquecidas a 100 °C e degaseificadas por 3 horas.

As análises eletroquímicas dos dispositivos EDLD em formato de moeda e de *pouch-cell* foram realizadas com o suporte da Divisão de Armazenamento Avançado de Energia (*Carbon Sci-Tech* – CINE) da Escola de Engenharia da Computação e Elétrica da UNICAMP, utilizando o equipamento potenciostato – galvanostato modelo 302N com módulo FRA do fornecedor AUTOLAB®, presente na Figura 34. As análises de voltametria cíclica foram realizadas

considerando uma taxa de varredura de 10mV/s e janela de potencial de 2,0 a 3,2V. A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada considerando um intervalo de frequência de 10 kHz a 10 mHz utilizando um sinal senoidal de 10 mV.

Figura 34 – Equipamento de multicanais para realização de análises eletroquímicas (CINE-UNICAMP).



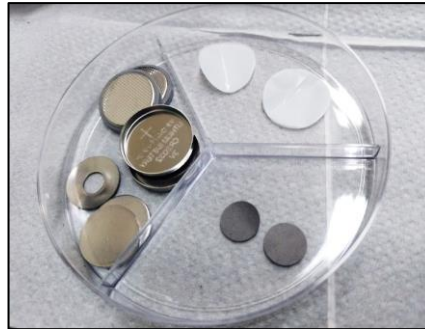
Fonte: Próprio autor.

#### 4.4 OBTENÇÃO DE SUPERCAPACITORES

Nesta etapa de execução, foram então fabricados os dispositivos em célula moeda e em formato de *Pouch-Cell* para a realização das análises eletroquímicas dos EDLCs. A construção dos dispositivos de armazenamento de energia contou com o suporte dos pesquisadores e a infraestrutura da Divisão de Armazenamento Avançado de Energia (*Carbon Sci-Tech – CINE*) da Escola de Engenharia da Computação e Elétrica da UNICAMP.

Inicialmente, foi realizada a manufatura de dois diferentes tipos dispositivos EDLC utilizando-se células moeda de 20 mm de diâmetro, com as membranas de óxido de grafeno após tratamento térmico para a redução de seus grupos funcionais (GOp\_TT), e com a variação de membrana híbrida, também após tratamento térmico (HHp\_TT). Os eletrodos circulares foram recortados em modelos de 10 mm de diâmetro. A Figura 35 mostra, os constituintes utilizados para a manufatura das células moeda em configuração EDLC, sendo constituído por uma cápsula superior e uma inferior da célula moeda do tipo CR2023, um espaçador de pressão, duas lâminas de contato, um filme polimérico separador de polipropileno (Cellgard®) de 25  $\mu\text{m}$  de espessura e tamanho de poros de 41%, e dois eletrodos de material nanocarbonoso por dispositivo, membranas estas objeto de estudo desta tese.

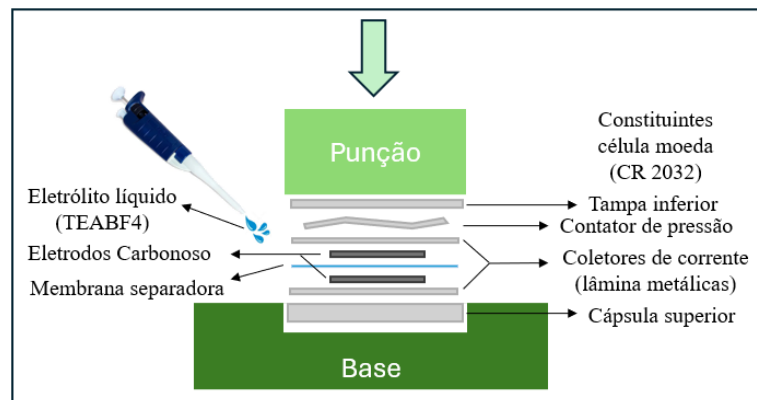
Figura 35 - Constituintes para montagem de célula moeda de formato CR2023.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 36 é possível verificar um esquema representando a construção das células moeda EDLC e seu formato simétrico característico. Considerando estudos prévios realizados pelo grupo de pesquisa da UNICAMP, o eletrólito orgânico *de* tetrafluoroborato de tetraetilamônio (TEABF<sub>4</sub>), foi empregado na constituição do EDLC, considerando o seu conhecido comportamento sinérgico em janelas de potencial elevadas de operação (3,0 V) juntamente com materiais carbonosos (VENANCIO *et al.*, 2023).

Figura 36 - Esquema de montagem de célula moeda para dispositivo EDLC.



Fonte: próprio autor

Antes da montagem, as massas das membranas baseadas em óxido de grafeno (GOp<sub>TT</sub> e HHp<sub>TT</sub>) foram avaliadas utilizando balança de precisão do modelo ATY224 da marca Shimadzu, para a determinação da massa de material ativo presente na célula capacitiva, sendo assim, verificados os valores de 2,2 mg e 2,5 mg para os eletrodos do tipo GOp<sub>TT</sub> e 4,8 mg e 5,1 mg para os eletrodos do tipo HHp<sub>TT</sub>.

O dispositivo EDLC foi então encapsulado em ambiente inerte utilizando *GloveBox* do modelo Unilab Pro da marca MBRAUN, conforme ilustra a Figura 37, contendo internamente uma prensa para selar o dispositivo (detalhamento à direita da mesma figura). Para a montagem

das células moedas capacitivas foi inserido 80  $\mu\text{L}$  do eletrólito líquido TEABF<sub>4</sub>.

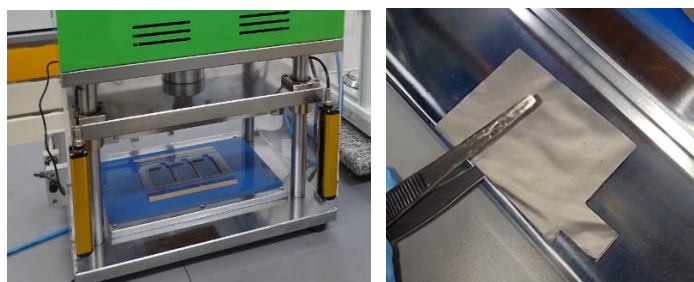
Figura 37 – *Glovebox* utilizada na preparação dos dispositivos capacitivos (à esquerda), detalhe da prensa instalada no interior cabine sob atmosfera inerte de argônio (à direita).



Fonte: próprio autor.

Para a montagem dos dispositivos EDLC em pacotes poliméricos selados, conhecidos como *Pouch-Cells*, as membranas GOp\_TT foram manufaturadas em dimensão de 100 mm x 100 mm e recortadas em dimensão retangular de 55 mm x 40 mm, conforme mostra a Figura 38 à direita, utilizando a prensa pneumática do modelo MQ300 da marca *Tob New Energy*, com formato padrão apresentado na mesma figura à esquerda.

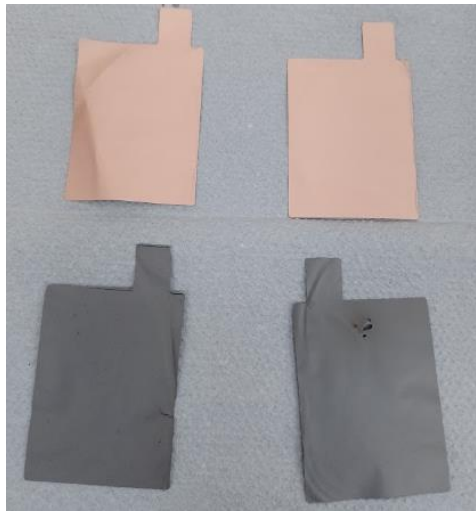
Figura 38 – Prensa de recorte de eletrodos e coletores de corrente em formato padrão para manufatura de *Pouch-cells*.



Fonte: próprio autor.

Visando mitigar o risco de quebra das extremidades de contato dos eletrodos carbonosos, foram adicionados ao dispositivo EDLC *Pouch-Cell*, coletores de corrente de cobre com 8  $\mu\text{m}$  de espessura que foram recortados com o uso do mesmo equipamento. A Figura 39 mostra os coletores de filme de cobre e as membranas nanocarbonosas GOp\_TT prontos para montagem do dispositivo.

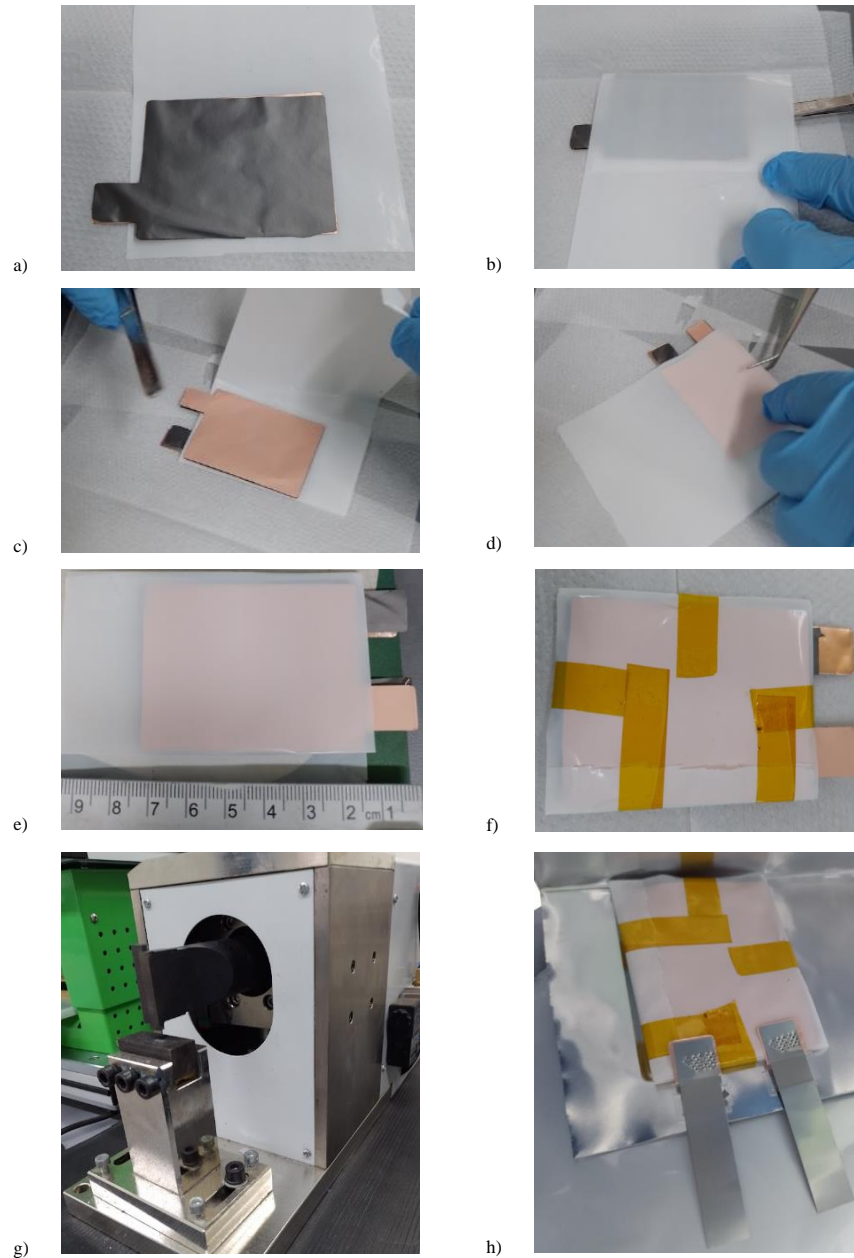
Figura 39 – Par de coletores de corrente recortados em filme de cobre (na parte superior) e o par de membranas GOp\_TT, recortados também em formato padrão (parte inferior).



Fonte: próprio autor.

Os eletrodos nanocarbonosos e os coletores de correntes foram então, de maneira simétrica, enrolados em filme separador de mesma especificação (cellgard®) daquela aplicada nos dispositivos moeda, conforme a sequência de imagens presentes na Figura 40, e por fim, suas laterais foram fixadas com o uso de fita adesiva polimérica de poliimida (kapton®). Extensões para a conexão no sistema de caracterização eletroquímica foram soldadas aos coletores de correntes com o uso de equipamento de soldagem por curto elétrico.

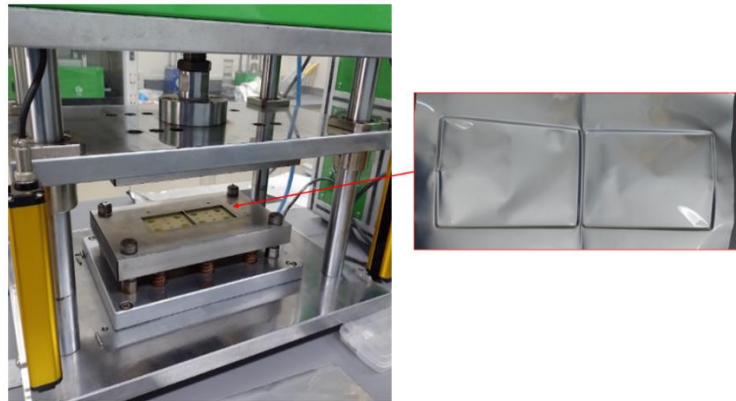
Figura 40 – Sequência da montagem dos conjuntos de coletor de corrente, membranas nanocarbonosas (eletrodo) e filme separador em disposição simétrica para EDLC: (a) ao (d) detalhamento da operação de montagem; (e) escala próxima do dispositivo para compreensão da dimensão; (f) o dispositivo estabilizado por fitas de poliimida; (g) o equipamento de soldagem dos contadores e em (h) o pacote pronto para o encapsulamento da *Pouch-Cell*.



Fonte: próprio autor.

Para o encapsulamento do EDLC, as coberturas foram conformadas a quente com o uso de vácuo para a obtenção do formato adequado para a montagem da *Pouch-Cell*, utilizando equipamento modelo SCK 200 da marca *Tob New Energy*, apresentado na Figura 41.

Figura 41 – Equipamento de conformação de invólucro polimérico para selagem de *Pouch-Cell*, no detalhamento o invólucro pronto para montagem.



Fonte: próprio autor.

O conjunto de eletrodos e coletores foi então inserido na cavidade do envelope polimérico cuja extremidades laterais foram seladas a quente também com o uso da prensa. Posteriormente, o conjunto foi inserido na *GloveBox* para a inserção de 50 mL do eletrólito líquido TEABF<sub>4</sub>. Então a extremidade superior foi selada sob atmosfera inerte. Em um processo ideal de construção da *Pouch-Cell*, uma etapa final é realizada retirando-se o gás inerte do interior do invólucro com o uso de vácuo e, após os primeiros ciclos de operação do dispositivo, esse processo é repetido para uma segunda extração, e então a *Pouch-Cell* é novamente selada em seu formato final. Entretanto, na Figura 42 (à esquerda) nota-se em função da quantidade de envelope sobressalente nas laterais, que para os dispositivos construídos para esta tese, não foi aplicada a execução desta etapa final da forma completa, tendo sido realizada somente a primeira compactação a vácuo. Na Figura 42 (à direita) são vê-se os conjuntos eletrodo/coletores antes da operação pra o encapsulamento dos EDLCs.

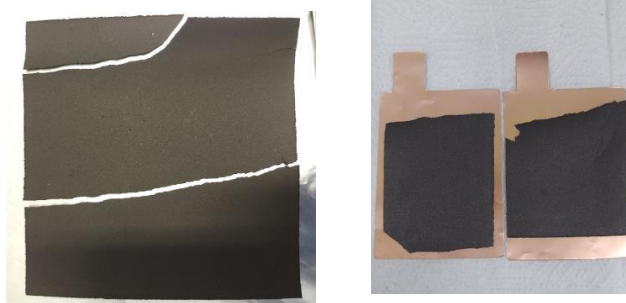
Figura 42 – *Pouch-cell* manufaturada antes (à esquerda), e após (à direita) encapsulamento em formato final de *Pouch-Cell*.



Fonte: próprio autor.

O mesmo processo de manufatura demonstrado nas figuras anteriores com a presença da membrana de GOp-TT, foi repetido para a *Pouch-Cell* utilizando a membrana de nanocompósito híbrido (HHp\_TT), entretanto, em função de seu comportamento frágil após o tratamento térmico, foi observada a presença de fissuras no filme, conforme mostra a Figura 43. Em razão deste fato, a etapa de recorte dos eletrodos foi realizada de forma manual, e os eletrodos foram então utilizados em dimensões menores do que o padrão usado inicialmente para a membrana GOp\_TT.

Figura 43 – Membrana HHp\_TT após tratamento térmico e seus eletrodos dispostos sobre os coletores de corrente de filme de cobre para montagem da *Pouch-Cell*.



Fonte: próprio autor.

Os eletrodos de ambos os tipos (GOp\_TT e HHp\_TT) tiveram a sua massa verificada previamente à montagem das *Pouch-Cell*, para posterior comparação dos resultados em função da massa de material ativo presente. As massas verificadas para os eletrodos de GOp\_TT foram de 42,0 e 44,4 mg e para os eletrodos de HHp\_TT de 48,4 e 51,5 mg.

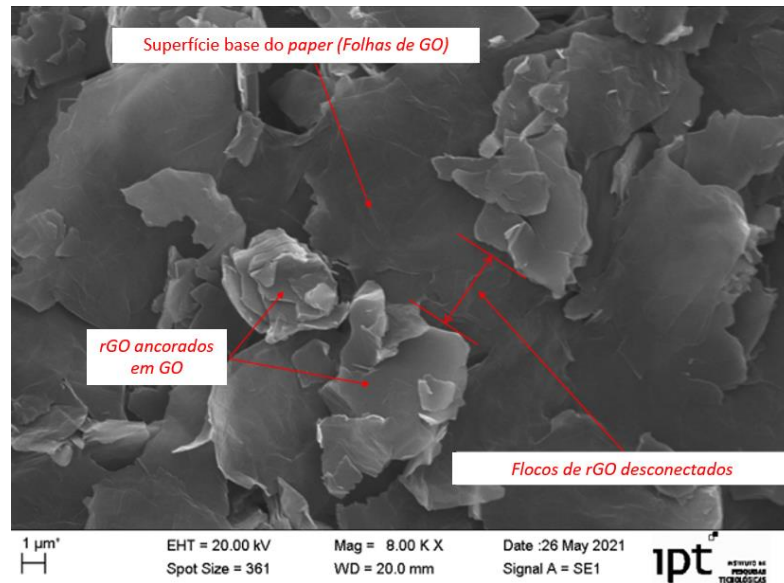
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A primeira etapa da avaliação da processabilidade das membranas autoportantes baseadas em óxido de grafeno (GO) demonstra a dependência da estabilidade da membrana em função da razão/concentração de GO na dispersão, conforme as observações da Tabela 3. As membranas obtidas com GO puro apresentaram uma operação simples de remoção do filtro de poliamida, e uma característica estrutural flexível, possuindo aproximadamente 30  $\mu\text{m}$  de espessura. Apesar do aspecto quebradiço das membranas rGO\_52% e MWCNT\_16%, foi possível prosseguir com a operação de remoção das membranas nanocarbonosas do filtro de poliamida, assim como com, a realização da medição de espessura, sendo estas próximas de 140  $\mu\text{m}$  e 90  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Variações de dispersões com uma maior porcentagem de massa de rGO, não resultaram na formação de membrana estável suficiente para a operação de remoção do filtro, conforme abordado na seção anterior (tabela 3).

Com as medições de resistividade de superfície em corrente contínua (DC) e o posterior cálculo de condutividade elétrica (equação 8), a propriedade da membrana baseada somente em GO foi considerada como isolante, por se encontrar fora do limite de medição pela técnica empregada. Esta propriedade era esperada em função da presença dos grupos funcionais presentes no plano basal e nas bordas do material bidimensional. A presença de grupos com oxigênio ligados à estrutura do grafeno é responsável por inibir a mobilidade eletrônica no GO, proporcionando um material com característica dielétrica. Esses grupos são relatados na literatura como grupos hidroxila ( $-\text{OH}$ ) e epóxi ( $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ) ligados no plano basal e grupos carboxílicos ( $-\text{COOH}$ ) fixados nas bordas da folha (MÁRQUEZ-LAMAS *et al.*, 2017). No entanto, esta característica isolante elétrica do GO não é adequada para aplicações em eletrodos. Dentre os métodos para melhorar a condutividade elétrica deste nanomaterial de carbono, a redução por tratamento térmico é amplamente utilizada por ser uma abordagem limpa e eficiente. A remoção dos grupos contendo oxigênio ocorre promovendo uma redução térmica do GO e, conseqüentemente, melhorando sua condutividade elétrica (YANG *et al.*, 2021).

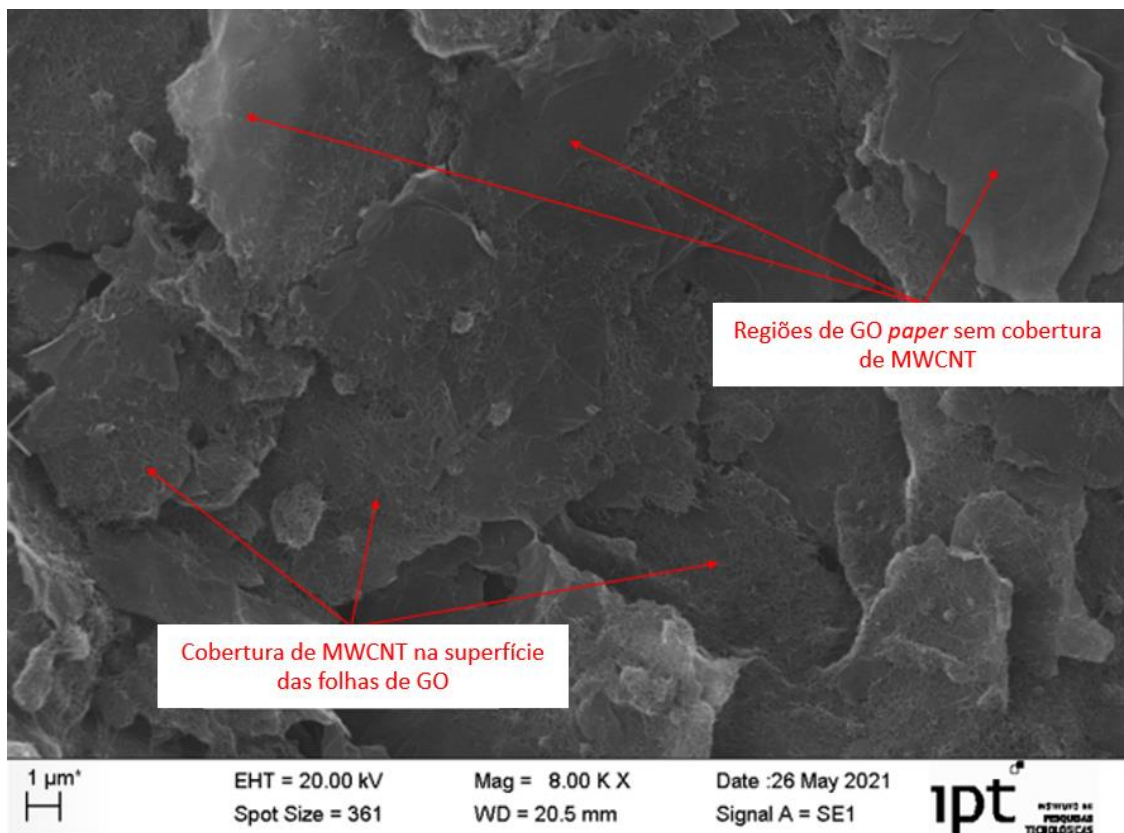
As membranas nanocarbonosas de rGO\_52% e MWCNT\_16% apresentaram condutividades relativamente baixas, sendo estas de 10 S/m e 100 S/m, respectivamente. As avaliações das morfologias das membranas por MEV destas amostras sugerem que os resultados de baixa condutividade estão relacionados à baixa conexão entre os rGOs ancorados na estrutura GO, para a membrana do tipo rGO\_52%, representada na Figura 44, e a descontinuidade da manta de MWCNT para a membrana MWCNT\_16%, apresentada na Figura 45.

Figura 44 - Presença de rGO ancorados na superfície de GO autoportante.



Fonte: Próprio autor.

Figura 45 - Presença de malha de MWCNT descontínua na superfície autoportante de GO.



Fonte: Próprio autor.

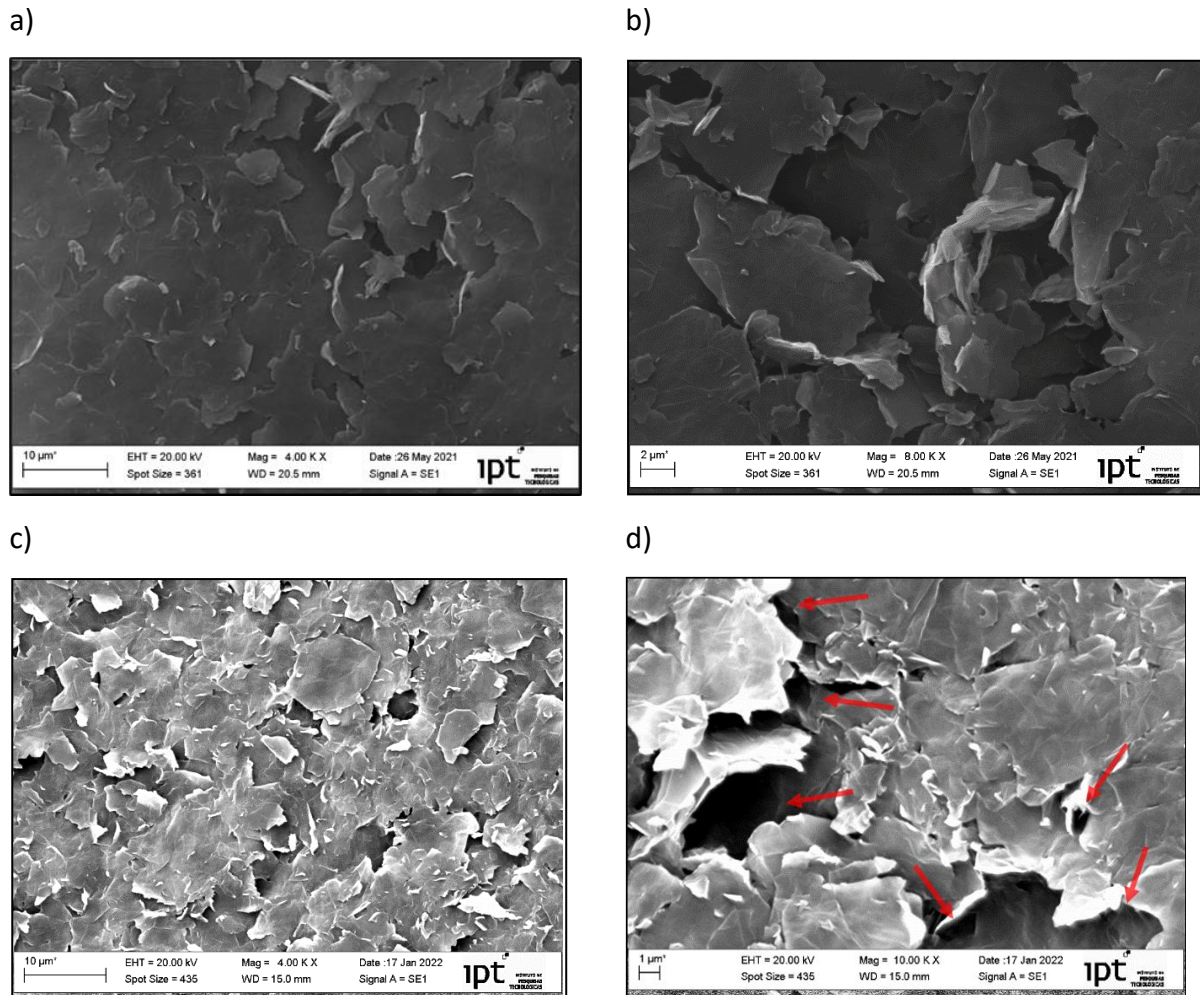
Após essas análises, os procedimentos de fabricação das membranas nanocarbonosas foram aprimorados, definindo a relação de constituintes de 50% em massa de GO, 25% de rGO e 25% de MWCNT (HHp – *hybrid graphene paper*), visando melhorar a condutividade elétrica, devido à melhor distribuição da rede de MWCNT na superfície do GO, aprimorando também a conectividade entre os flocos ou partículas de rGO. Adicionalmente foi estabelecido o processo de pós-tratamento térmico conforme descrito no capítulo anterior.

A membrana HHp apresentou um bom desempenho no momento da extração do filtro com característica autoportante, e aproximadamente 80 µm de espessura, entretanto, menos flexível que a amostra de GOp. Após a realização do tratamento térmico brando (TT) nos GOp e HHp, foram então realizadas medições de espessuras dos filmes GOp e HHp, onde não foram identificadas alterações significativas na espessura após o tratamento. Cabe salientar a precisão do sistema de medição de espessura com acurácia de 0,01mm.

As Figuras 46a e 46b mostram imagens de MEV da membrana de GO puro produzida, antes do tratamento térmico. Conforme observado, todas as amostras apresentam estruturas macroscópicas com flocos de GO ordenados e bordas bem definidas, sem a presença de danos visíveis ou impurezas. O tamanho médio lateral do GO relatado pelo fornecedor é de cerca de 7,5 µm, mesma ordem de tamanho observada para folhas presentes nas imagens de MEV. Desta forma, esses resultados sugerem que os parâmetros de sonificação e de filtração funcionaram adequadamente, mantendo o aspecto dimensional esperado para as folhas de GO na amostra nas membranas de materiais nanocarbonosos obtidas.

As Figuras 46c e 46d mostram as imagens de MEV da membrana GOp após o processo de tratamento térmico. Pode-se observar nesta imagem a presença de regiões de vazios/poros destacados na figura pelas setas vermelhas. De acordo com a literatura (YANG *et al.*, 2021), a saída de moléculas de gases CO, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> provenientes da reação de decomposição térmica dos grupos oxigenados na superfície do GO rompem a estrutura empilhada da membrana nanocarbonosa, formando estes poros/vazios (YANG *et al.*, 2021). Entende-se, que esta formação de vazios pela expulsão de gás da estrutura, possa contribuir para o aumento da área superficial das membranas. Este parâmetro é essencial para diferentes aplicações, como os eletrodos usados para supercapacitores (YE *et al.*, 2017) e membranas de nanofiltração (LIU; JIN; XU, 2015).

Figura 46 – GOP antes (a-b) e após (c-d) aplicação de tratamento térmico. Setas vermelhas indicam os canais formados na membrana potencialmente associados com a extração de gases durante o tratamento térmico.



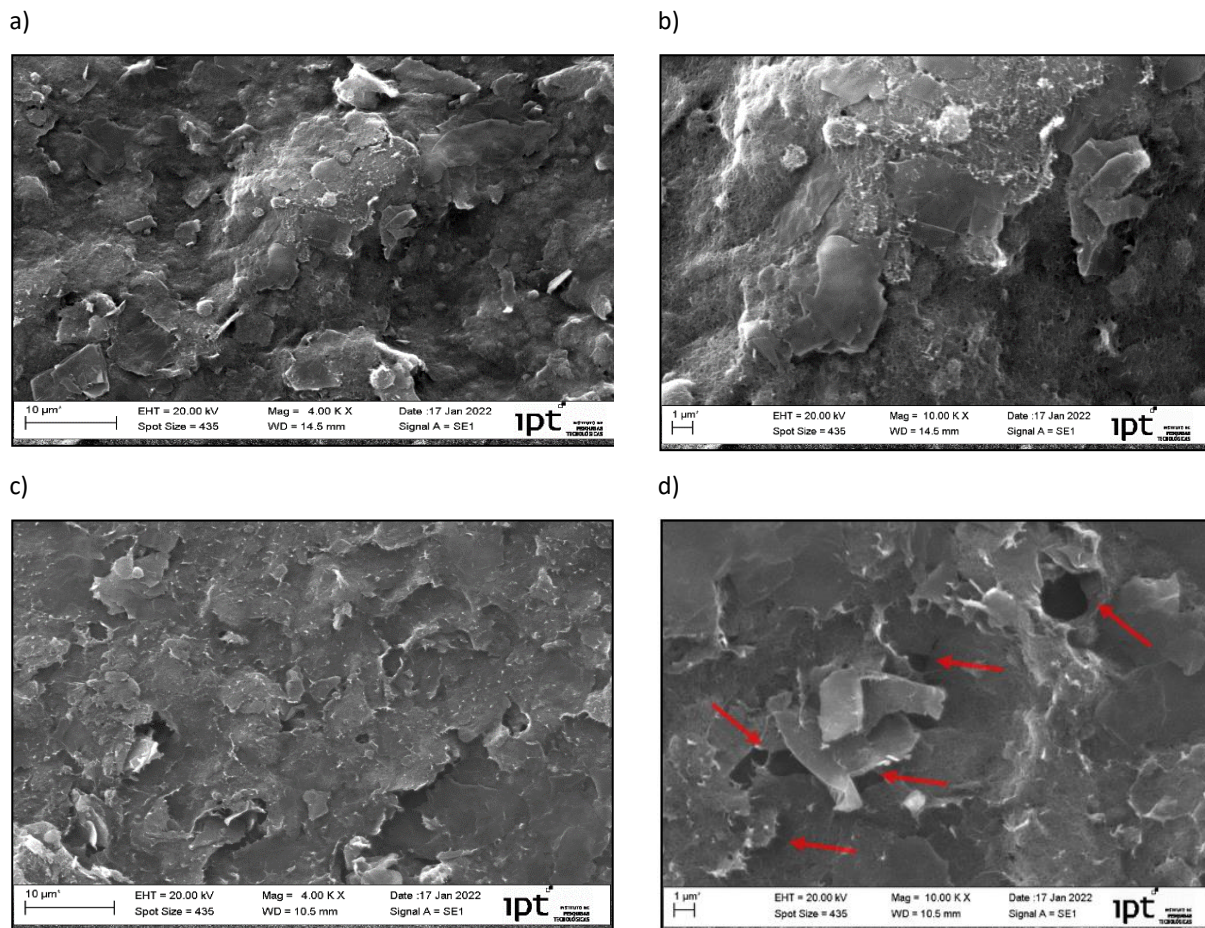
Fonte: Próprio autor.

A Figura 47 mostra nas imagens de MEV, a morfologia dos filmes híbridos produzidos pela mistura GO/rGO/MWCNT (HHp) sem (47 a-b) e com (47 c-d) tratamento térmico. A membrana nanocarbonosa híbrida apresentou uma melhor constituição de rede de MWCNT sob a superfície autoportante do GO, comparando com as primeiras imagens analisadas referente as membranas 16%\_MWCNT (Figura 45).

Pode-se observar, também, que o tamanho lateral do rGO encontra-se entre 1 μm e 5 μm, condizente com a informação prestada pelo fabricante. De forma análoga aos resultados da membrana GOP, a imagem de MEV nas Figuras 49 (c) e 49 (d) mostra a formação de vazios que podem ter sido ocasionados pela saída dos gases de decomposição na membrana híbrida (HHp). Esta microestrutura das membranas verificada por meio da microscopia eletrônica, revela que o possível efeito sinérgico entre os nanomateriais de carbono somado ao tratamento

térmico pode ser benéfico para a produção de eletrodos resultando em uma maior área superficial acessível ao eletrólito total.

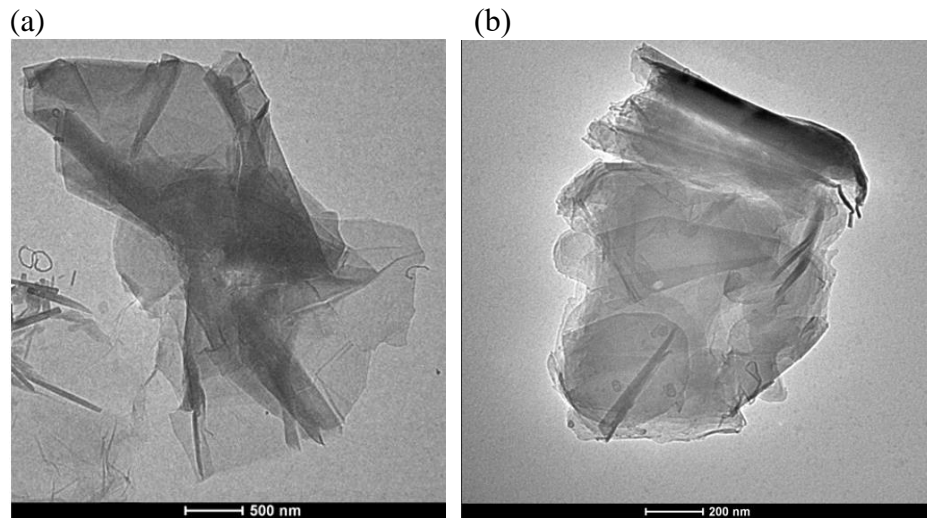
Figura 47 - HHp antes (a-b) e após (c-d) aplicação de tratamento térmico. Setas vermelhas demonstra hipótese de canais abertos na membrana híbrida em função da extração de gases durante o tratamento.



Fonte: Próprio autor.

As imagens apresentadas na Figura 48, obtidas por meio da microscopia eletrônica de transmissão, mostram os materiais constituintes GO e rGO oriundos do fabricante, sem qualquer processamento. Nestas é possível confirmar a presença de folhas de grafeno com aspecto íntegro e de poucas camadas, como pode ser observado pelo aspecto das dobras e transparência tanto para o GO (Figura 48a) quanto para o rGO (Figura 48b). Comparando as duas imagens por meio das escalas presentes, observa-se também a diferença no comprimento lateral de folha respectivamente para o GO e o rGO, corroborando com as informações descritas pelo fabricante na folha de dados do material.

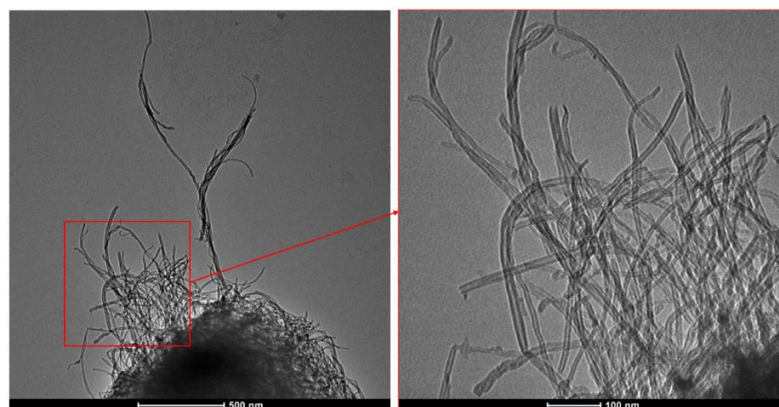
Figura 48 – (a) Imagens de MET para GO em magnitude de 20kX, e (b) para rGO em magnitude de 60kX .



Fonte: Próprio autor.

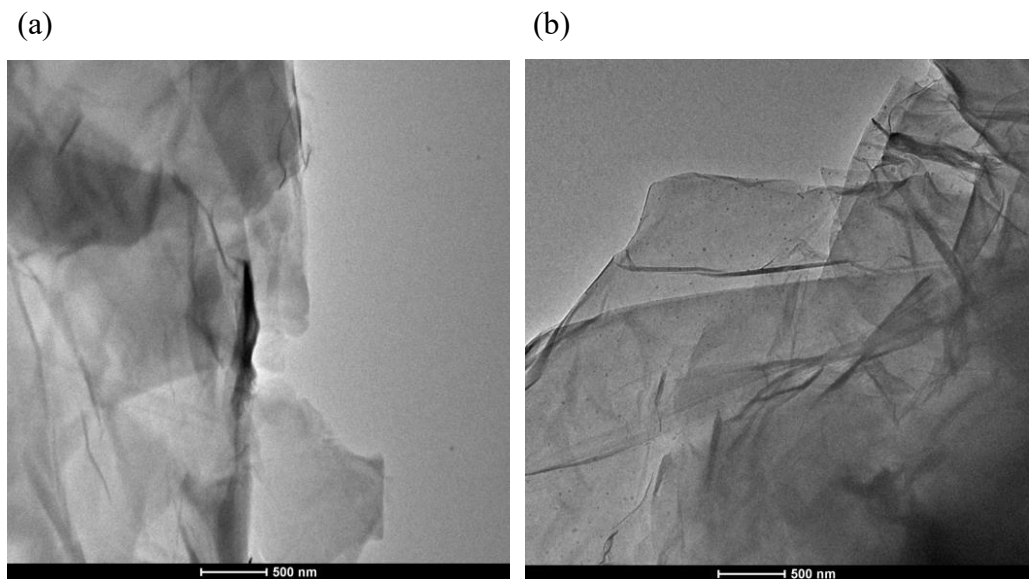
A Figura 49 apresenta as imagens de MET para a amostra de MWCNT, podendo ser verificados nanotubos com razão de aspecto elevada, comparando-se comprimento e diâmetro, e de paredes bem definidas. Já na Figura 50a é possível observar o aspecto íntegro das folhas de óxido de grafeno após a manufatura das membranas GOp, também com a presença da transparência e morfologia característica de poucas camadas com bordas bem definidas, sendo este padrão também avaliado na Figura 50b para as folhas de grafeno presentes no GOp após o tratamento térmico (GOp\_TT).

Figura 49 – Imagens de MET para MWCNT em magnitude de 43kx (à esquerda) e no detalhamento em 135kx (à direita).



Fonte: Próprio autor.

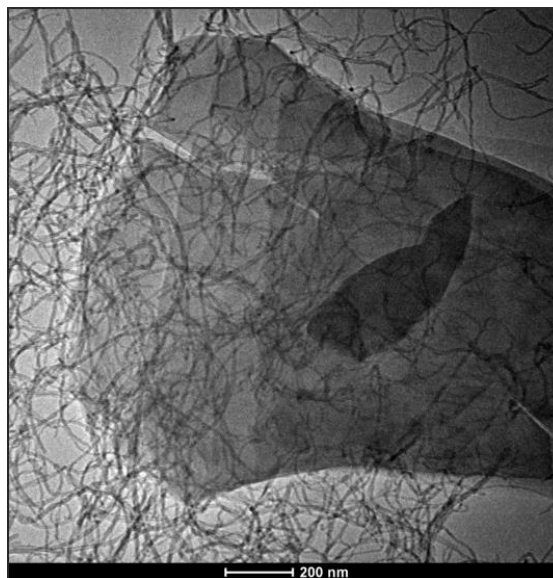
Figura 50 – (a) Imagens de MET para GOp e (b) de GOp\_TT ambas em magnitude de 26kx.



Fonte: Próprio autor.

Avaliando a imagem proveniente da amostra retirada da membrana híbrida (HHp), na Figura 51, é possível considerar o indício de interação entre as folhas de óxido de grafeno e os nanotubos em função da coexistência dos constituintes, mesmo após o processo de sonificação para preparação do espécime avaliado.

Figura 51 - Imagens de MET para HHp em magnitude de 60kx.



Fonte: Próprio autor.

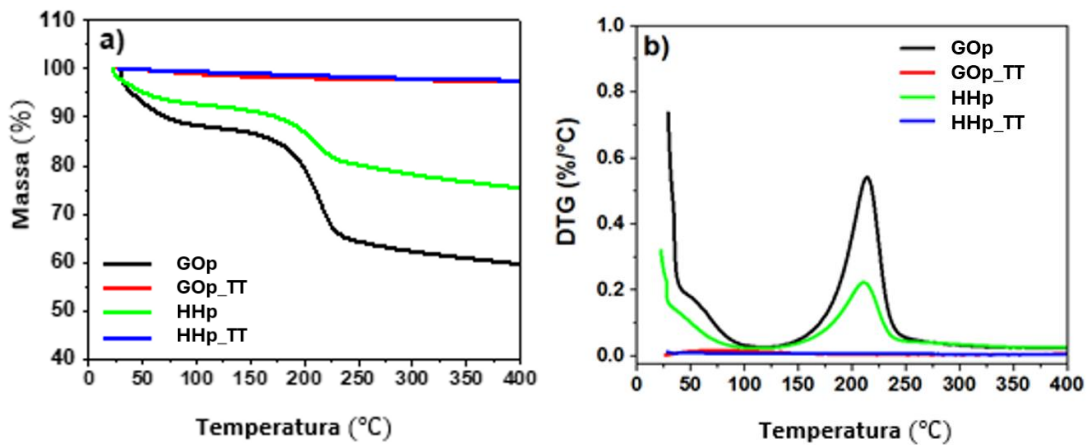
Neste trabalho, a análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar a presença dos

grupos oxigenados nas membranas nanocarbonosas, assim como, a eficiência de retirada destes grupos ao longo do tratamento térmico realizado. A correlação dos eventos térmicos observados nesta análise pode auxiliar na compreensão do grau de redução térmica das amostras. A Figura 52 mostra as curvas termogravimétricas e termogravimétricas diferenciais (DTG) obtidas. A Tabela 4 resume os principais eventos térmicos verificados para a membrana de óxido de grafeno (GOp) e para a membrana híbrida (HHp) antes e após o tratamento térmico. O primeiro e o segundo eventos térmicos estão relacionados à evaporação da água (e/ou substâncias voláteis do precursor GO ou do processo de fabricação do filme) e a decomposição de grupos funcionais contendo oxigênio, respectivamente.

Como esperado, as amostras tratadas termicamente apresentaram menores teores de água (GOp: 12% e GOp\_TT: 2,33%; HHp: 6,5% e HHp\_TT: 0,6%). O menor caráter higroscópico das membranas híbridas pode estar relacionado ao menor teor de grupos oxigenados, que são confirmados pelo segundo evento térmico observado. Comparando os resultados das amostras não tratadas e tratadas termicamente, a eficácia do processo de redução térmica realizado neste trabalho é confirmada pela diminuição da perda de massa de 27,7 % para 0 % (valor provavelmente abaixo do limite de detecção da técnica) e de 16,7 % para 1,5 % no segundo evento térmico observado para GOp e para a membrana híbrida (HHp), respectivamente (Tabela 4). A remoção dos grupos contendo oxigênio favorecem o aumento da condutividade elétrica dos filmes, assim como observado em (YANG *et al.*, 2021).

Os resultados verificados nas análises de TGA demonstram, também, o potencial de redução da temperatura para o tratamento térmico dos filmes de 400 °C, conforme aplicado no procedimento de manufatura, para 250 °C, com um baixo impacto à quantidade de grupos oxigenados extraídos das membranas, conforme evidenciado pela temperatura final de pico registrada na DTG na Figura 52(b).

Figura 52 - Curvas de TGA (a) e DTG (b) do GOp e das membranas híbridas (HHp) não tratados e tratados termicamente (TT) obtidos a 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4 - Principais eventos de decomposição observados na análise de TGA/DTG das amostras, temperaturas máximas (°C) e perda de massa (%).

| ID# Amostra | 1° evento térmico | 2° evento térmico  |
|-------------|-------------------|--|
| GOp         | 55 °C (12,0 %)    | 214 °C (27,7 %)<br><i>Onset: 173 °C / Endset: 239 °C</i> |
| GOp_TT      | 69 °C (2,33 %)    | ND*  |
| HHp         | 41 °C (6,5 %)     | 210 °C (16,7 %)<br><i>Onset: 160 °C / Endset: 234 °C</i> |
| HHp_TT      | 57 °C (0,6 %)     | 205 °C (1,5 %)<br><i>Onset: 160 °C / Endset: 287 °C</i>  |

\*Não detectado por TGA.

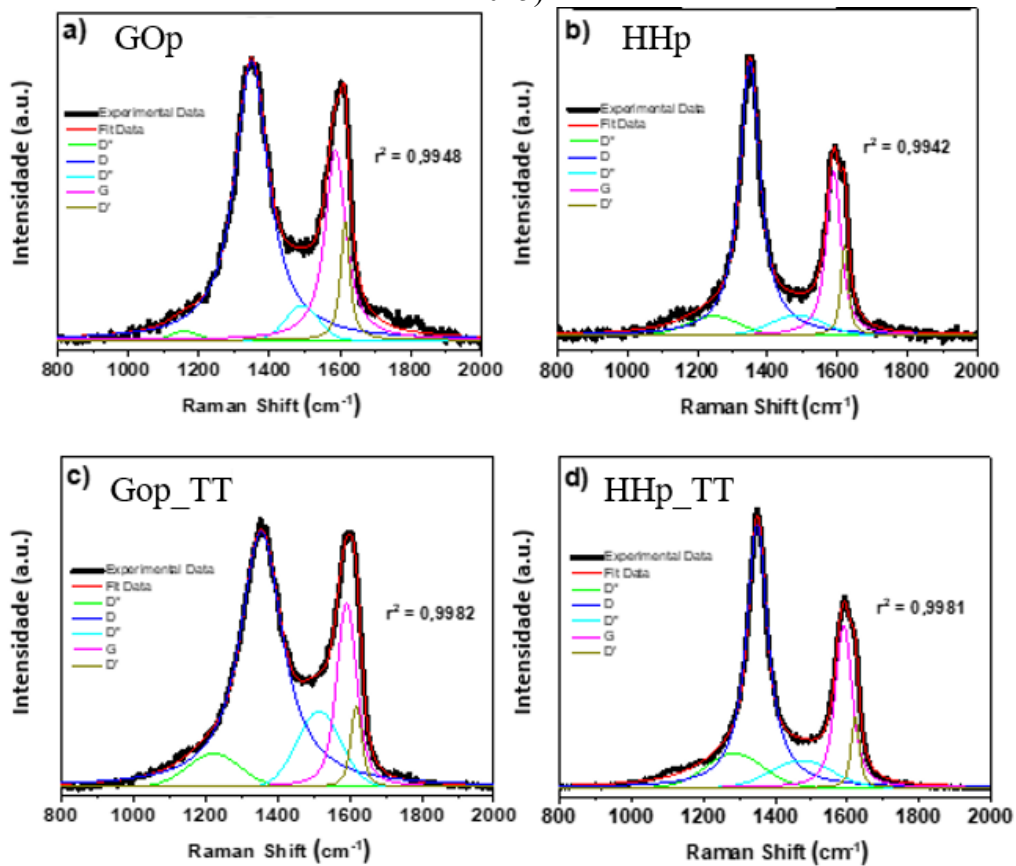
Fonte: Próprio autor.

A espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar o tamanho dos cristalitos, composição química e redução térmica das amostras. Para isso, os espectros Raman foram ajustados usando uma combinação de cinco funções atribuídas às bandas D\*, D, D'', G e D' (Figura 53) na faixa de 800 cm<sup>-1</sup> a 2000 cm<sup>-1</sup> e quatro funções atribuídas às bandas G\*, 2D, D+D' e 2D' (Figura 54) na faixa de 2000 cm<sup>-1</sup> a 3500 cm<sup>-1</sup>, conforme protocolo desenvolvido por Lopez-Diaz e colaboradores, e Claramunt e colaboradores (LOPEZ-DIAZ *et al.*, 2017; CLARAMUNT *et al.*, 2015).

A partir dos dados obtidos dos ajustes, calculou-se a razão de intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ), tamanho de cristalito ( $L_A$ ) e porcentagem de  $Csp^2$ , e os resultados estão apresentados na Tabela 5. A porcentagem de  $Csp^2$  foi calculada de duas formas, conforme proposto por

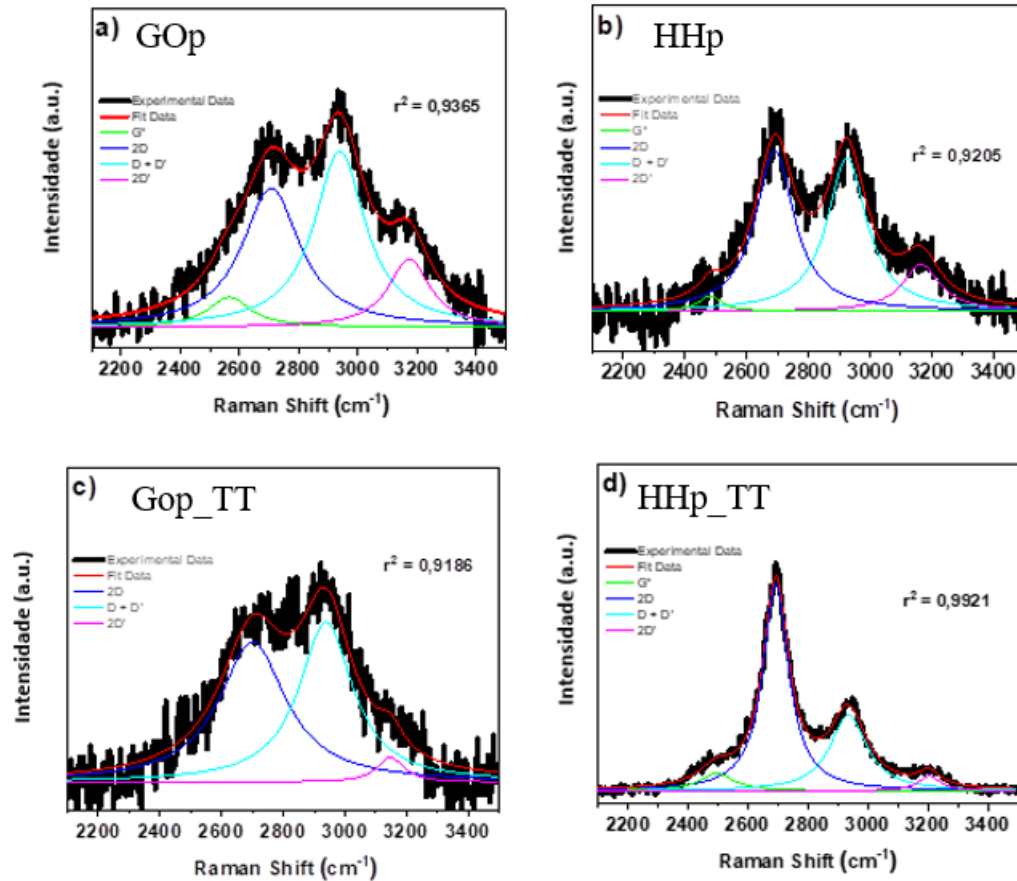
Lopez-Diaz e colaboradores (LOPEZ-DIAZ *et al.*, 2017): a partir da região das bandas D e G (bandas D e G do protocolo) e da região da banda 2D (banda 2D do protocolo) (Tabela 5). Estes resultados demonstram maiores valores de  $L_A$  e  $Csp^2$  e menor valor de  $I_D/I_G$  para as membranas submetidas ao tratamento térmico. Esses resultados indicam defeitos de menor grau e, potencialmente uma restauração parcial da rede  $sp^2$  de carbono causada pelo tratamento térmico na estrutura do nanomaterial de carbono presente na membrana, uma vez que, é possível observar os maiores valores de  $L_A$  e  $Csp^2$  para o GOp\_TT [ $L_A = 7,3$ ;  $Csp^2 = 70$  (DG); 69 (2D); 61(D+D')] em comparação com o HHp-TT [ $L_A = 7,1$ ;  $Csp^2 = 66$  (DG); 62 (2D); 59 (D+D')]. Neste caso, o processo de oxirredução se mostrou menos efetiva para o HHp\_TT corroborando os resultados de TGA que mostraram 1,5% (Tabela 5) do conteúdo do grupo oxigenado ainda presente na amostra híbrida.

Figura 53 – Espectro Raman em intervalo de comprimento de onda de  $800\text{ cm}^{-1}$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$  (regiões de bandas D e G) para GOp e HHp antes (a-b) e após (c-d) tratamento térmico (TT). As cinco funções (bandas D\*, D, D'', G e D') foram ajustadas para todas as amostras, de acordo com protocolo disponível na literatura (LOPEZ-DIAZ *et al.*, 2017; CLARAMUNT, 2015).



Fonte: Próprio autor.

Figura 54 - Espectro Raman em intervalo de comprimento de onda de  $2100\text{ cm}^{-1}$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$  (regiões da banda 2D) para GOp e HHp antes (a-b) e após (c-d) tratamento térmico (TT). As quatro funções (bandas  $G^*$ , 2D,  $D+D'$  e  $2D'$ ) foram ajustadas para todas as amostras, de acordo com protocolo disponível na literatura (LOPEZ-DIAZ *et al.*, 2017; CLARAMUNT, 2015).



Fonte: Próprio autor.

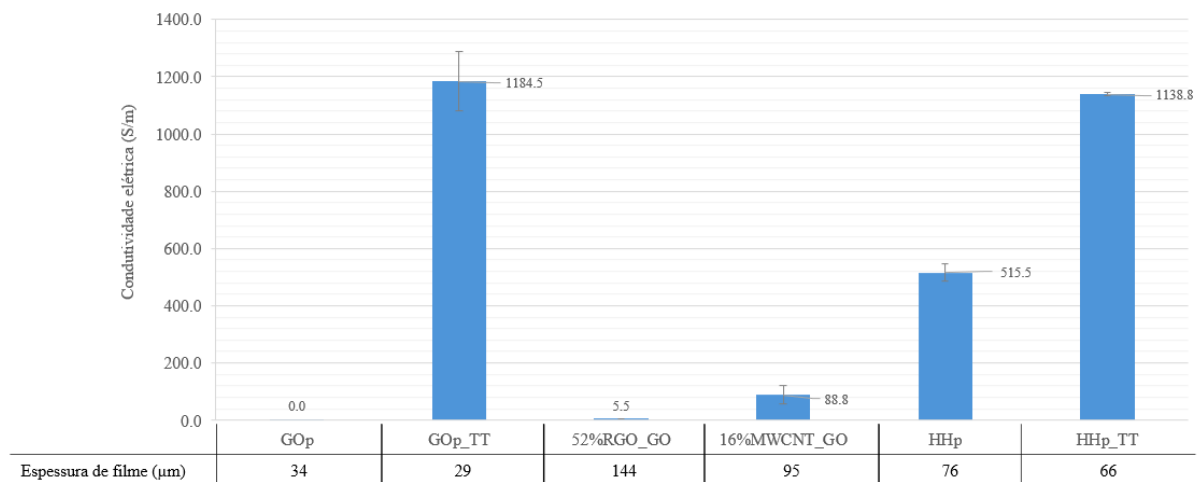
Tabela 5 – Razão  $I_D/I_G$  e valores máximos de bandas 2D e  $D + D'$  de membranas nanocarbonosas com e sem tratamentos térmico, utilizados como parâmetros para estimativas de porcentagens de  $C_{sp^2}$  conforme protocolo disponível na literatura (LOPEZ-DIAZ *et al.*, 2017; CLARAMUNT, 2015).

| Amostras | Protocolo em bandas D e G |               |                | Protocolo banda 2D                 |                           |   |                          |
|----------|---------------------------|---------------|----------------|------------------------------------|---------------------------|---|--------------------------|
|          | $I_D/I_G$                 | $L_A$<br>(nm) | $C_{sp^2}$ (%) | Posição<br>2D ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $C_{sp^2}$<br>(%)<br>(2D) | Posição<br>D+D'<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $C_{sp^2}$ (%)<br>(D+D') |
| GOp      | 1,5                       | 6,7           | 59             | 2694                               | 64                        | 2934                                    | 57                       |
| GOp_TT   | 1,4                       | 7,3           | 70             | 2699                               | 69                        | 2936                                    | 61                       |
| HHp      | 1,7                       | 6,0           | 41             | 2691                               | 60                        | 2691                                    | 53                       |
| HHp_TT   | 1,4                       | 7,1           | 66             | 2693                               | 62                        | 2693                                    | 59                       |

Fonte: Autoria própria.

Considerando os resultados de resistividade elétrica de quatro pontas, a condutividade elétrica foi calculada de acordo com a equação 8, para avaliar o efeito do tratamento térmico nas membranas nanocarbonosas. A Figura 55 mostra os resultados obtidos acompanhados dos resultados de medição de espessuras das membranas utilizados no cálculo da condutividade elétrica. Entende-se, o resultado nulo demonstrado para o GOp, um resultado provavelmente abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado.

Figura 55 – Condutividade elétrica de diferentes membranas baseadas em óxido de grafeno e em nanotubos de carbono.



Fonte: Próprio autor.

Como esperado, o GOp não tratado termicamente apresenta uma elevada resistência superficial e, conseqüentemente, baixa condutividade elétrica (considerada nula em função da escala de detecção do equipamento utilizado), corroborando com as discussões anteriores, considerando a presença dos grupos de oxigênio. A membrana híbrida antes do tratamento térmico obteve um resultado de condutividade elétrica em torno de 515 S/m. Esse comportamento pode ser explicado principalmente pelas condutividades elétricas superiores do MWCNT e do rGO em relação aos flocos de GO, e pela formação de redes condutoras de rGO/MWCNT ao longo do filme, observadas nas imagens de MEV (Figuras 49a e 49b).

As amostras tratadas termicamente apresentaram uma melhora significativa nas condutividades elétricas das membranas nanocarbonosas. Considerando a característica inicial isolante do GOp, a medida da resistividade após o processo de tratamento térmico resulta em um material de condutividade elétrica em torno de 1185 S/m (GOp\_TT). A medida da resistividade da membrana híbrida (HHp) mostra um aumento em torno de 45%, resultando em um material de condutividade elétrica de 1138 S/m após o tratamento (HHp\_TT). O aumento

da condutividade elétrica observado confirma que o tratamento térmico proporciona a redução dos grupos funcionais oxigenados e, potencialmente a restauração parcial da rede  $sp^2$  do óxido de grafeno, corroborando, assim, com os resultados de Raman e de TGA.

A Tabela 6 apresenta uma comparação da condutividade elétrica entre referências que avaliam membranas nanocarbonosas na literatura em comparação as membranas manufaturadas nesta tese. É importante notar que o processo de fabricação, tratamento e espessura do *graphene paper* podem ser diferentes entre os materiais relatados e, portanto, influenciar diretamente nos resultados de condutividade elétrica.

Tabela 6 – Comparação de resultados de condutividade elétrica para membranas nanocarbonosas presentes na literatura e dos resultados obtidos nesta tese.

| Constituinte dos <i>papers</i> | Razão em massa (m/m %) | Condutividade elétrica (S/m) | Referências da literatura        |
|--------------------------------|------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| rGO                            | 100                    | 500                          | (LIN <i>et al.</i> , 2012)       |
| rGO                            | 100                    | 810                          | (VALLÉS <i>et al.</i> , 2012)    |
| rGO                            | 100                    | 3000                         | (YANG <i>et al.</i> , 2021)      |
| rGO/MWCNT                      | 80/20                  | 1820                         | (SUN <i>et al.</i> , 2014)       |
| rGO/SWCNT                      | 50/50                  | 360                          | (JHA <i>et al.</i> , 2012)       |
| GNP/MWCNT                      | 84/16                  | 11.5                         | (LU <i>et al.</i> , 2011)        |
| MWCNT                          | 100                    | 1000                         | (RIBEIRO <i>et al.</i> , 2021)   |
| rGO/ MWCNT                     | 85/15                  | 2000                         | (TRIGUEIRO <i>et al.</i> , 2016) |
| GOp                            | 100                    | 0                            |                                  |
| GOp – TT                       | 100                    | 1184                         | Presente trabalho                |
| HHp (GO/rGO//MWCNT)            | 25/25/50               | 515                          |                                  |
| HHp_TT (GO/rGO//MWCNT)         | 25/25/50               | 1139                         |                                  |

Fonte: Próprio autor

Os resultados das análises de DRX, presentes na Figura 56, apresentam para o óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO) (Figura 56a) ainda sem manipulação, valores característicos do ângulo de espelhamento para as amostras avaliadas pelas diferentes posições dos picos no eixo  $x$  ( $2\theta$ ). A diferença de resultados entre estas duas variações analisadas inicialmente, pode ser explicada pela remoção dos grupos contendo oxigênio ao longo do processo de redução do óxido de grafeno e sua, conseqüente, aproximação interplanar, apresentando o GO, o ângulo de espalhamento de  $10,2^\circ$  e o rGO de  $23,5^\circ$ . Também é possível avaliar, para estes materiais, a presença do pico de reflexão de baixa intensidade em  $26,5^\circ$  para o GO, representando a formação característica de grafite, conforme discutido na literatura (JOSHI *et al.*, 2023). A comparação dos resultados de DRX expostos na Figura 56b, mostra os resultados semelhantes entre o GO e a amostra GOp, uma vez que a diferença existente entre o

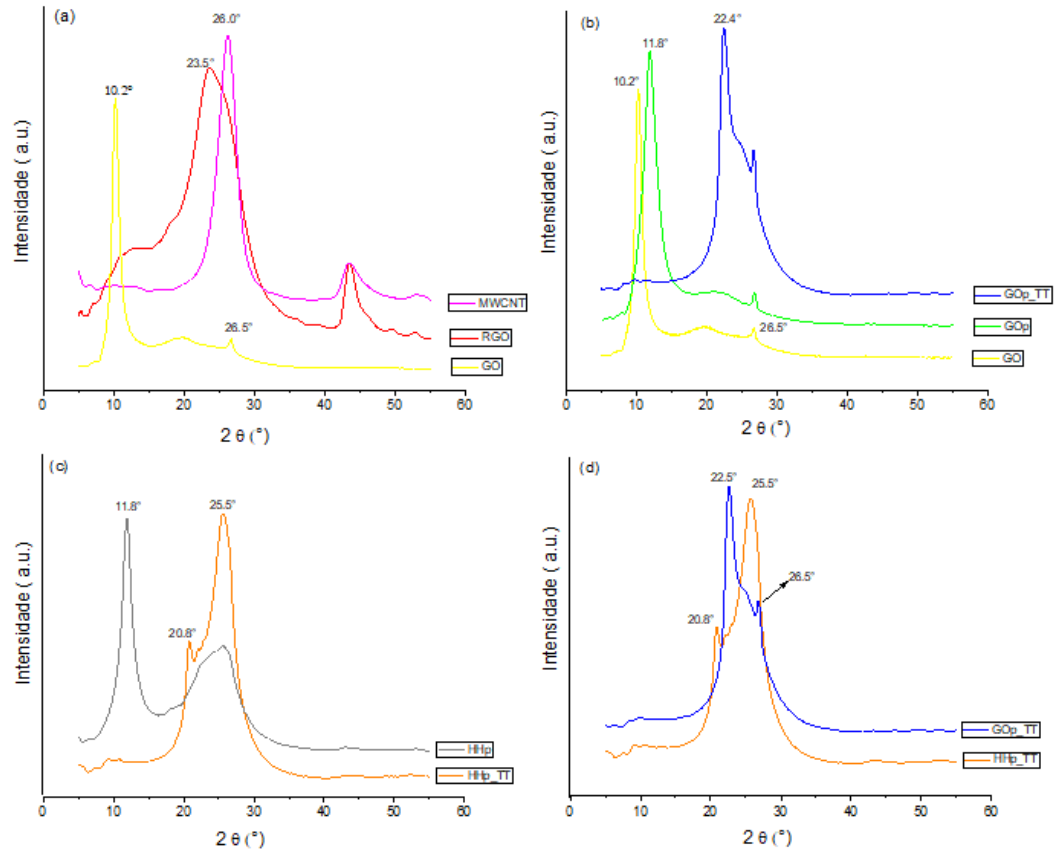
ângulo ( $2\theta$ ) verificado, representa, conforme cálculo realizado por meio da Lei de Bragg, em torno de 0,1 nm entre as distâncias interplanares, conforme apresentado na Tabela 7. Ainda no mesmo gráfico presente na figura 56b, também é possível inferir, sobre a eficiência do processo de tratamento térmico realizado nas membranas GOP\_TT, considerando a alteração do pico inicial de  $11,8^\circ$  no GOp para  $22,4^\circ$  no GOP\_TT, que, conforme citado na análise anterior para os materiais percursores, representa a redução do distanciamento interplanar em função da retirada dos grupos oxigenados, resultado este que também corrobora com as análises de TGA e espectroscopia Raman anteriormente apresentadas. A Figura 56c, apresenta uma comparação semelhante realizada entre o HHp e o HHp\_TT, onde é possível avaliar anteriormente ao tratamento térmico a presença do pico de reflexão próximo ao característico avaliado nos resultados do GO presente na estrutura do nanocompósito híbrido, de  $11,8^\circ$ . A presença de um segundo pico de reflexão de larga amplitude também pode ser verificada, e pode ser atribuída à sobreposição de picos referentes ao rGO e ao nanotubo de carbono. Ainda no detalhamento (c) para o HHp\_TT é possível verificar alteração do pico de reflexão principal para  $20,8^\circ$ , referente à presença do óxido de grafeno reduzido após o tratamento térmico. Por fim, na Figura 56-d, os mesmos resultados já discutidos para as membranas tratadas termicamente (GOP\_TT e HHp\_TT) são reunidos para facilitar a comparação entre eles.

Tabela 7– Cálculo da distância interplanar para os diferentes materiais avaliados por DRX utilizando a lei de Bragg e o comprimento de onda  $\lambda = 1,54$ .

| Amostra | $2\theta(^{\circ})$ | d (Å) |
|---------|---------------------|-------|
| GO      | 10,2                | 8,66  |
| rGO     | 23,5                | 3,78  |
| GOp     | 11,8                | 7,49  |
| GOp_TT  | 22,5                | 3,95  |
| HHp     | 11,8                | 7,49  |
| HHp_TT  | 20,8                | 4,27  |

Fonte: Próprio autor.

Figura 56 – Resultados de DRX para (a) materiais constituintes de membranas (GO, rGO e MWCNT); (b) comparativo de GO e a membrana GOp antes e após tratamento térmico (GOp\_TT); (c) comparativo de membrana híbrida (HHp) antes e após tratamento térmico (HHp\_TT); (d) comparativo de membranas tratadas termicamente (GOp\_TT, HHp\_TT).

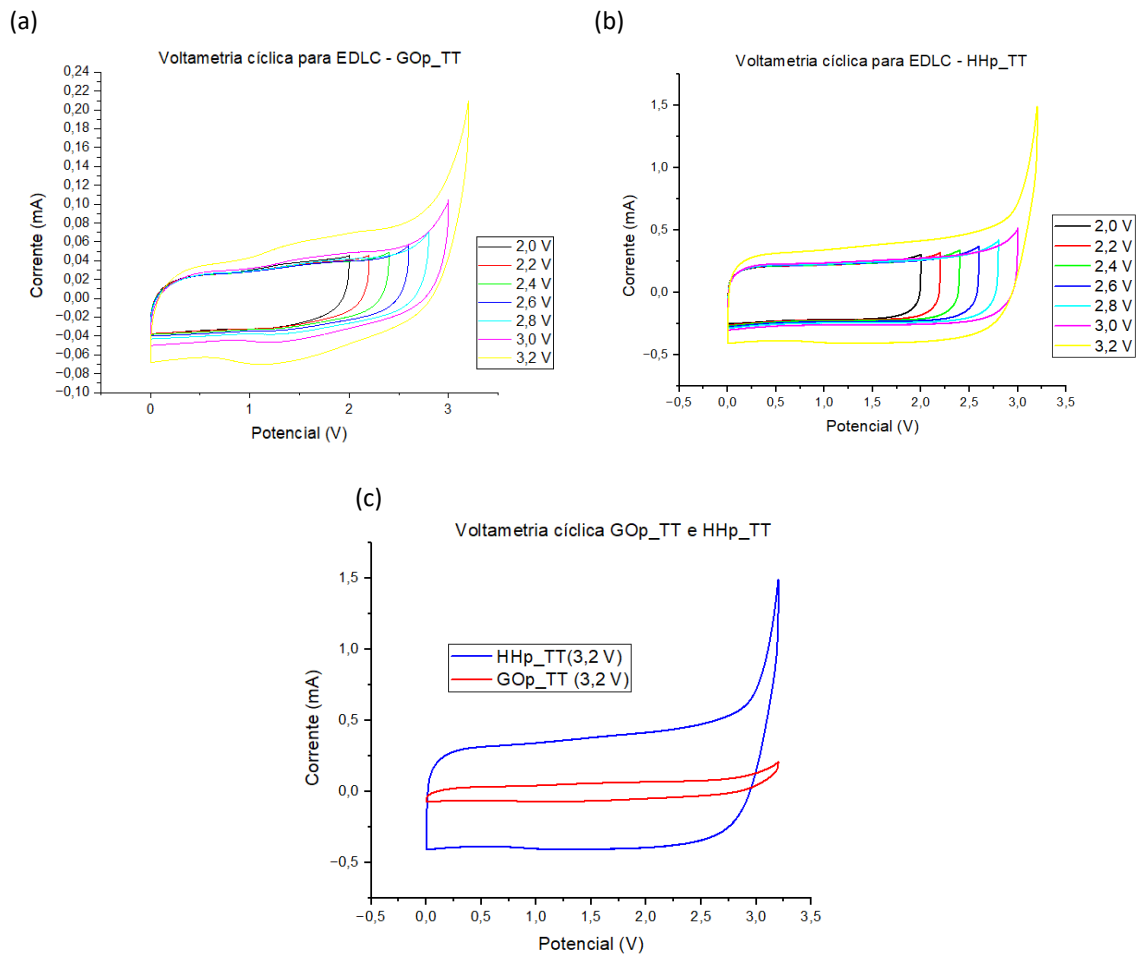


Fonte: Próprio autor.

As análises de B.E.T das membranas do tipo GOp e GOp\_TT não resultaram em valores aceitáveis para área específica de superfície ativa, uma vez que foram observados resultados negativos. Acredita-se que este resultado tenha ocorrido em função da reduzida massa das amostras disponibilizadas para a caracterização, possuindo aproximadamente 25 mg. Para amostras do tipo HHp e HHp\_TT, o resultado demonstra um aumento da área de superfície ativa de 220 para 250  $\text{m}^2/\text{g}$ , corroborando com a interpretação realizada nas análise de MEV, sobre o aspecto morfológico de formação de canais na membranas após tratamento térmico.

As voltametrias cíclicas realizadas em células moeda a uma velocidade de varredura de 10  $\text{mV/s}$  resultaram nos comportamentos apresentados na Figura 57a para o dispositivo EDLC com eletrodos GOp\_TT; Figura 57b para o dispositivo EDLC com eletrodo (HHp\_TT) e Figura 57c comparativo de dispositivos obtidos com diferentes eletrodos em janela de potencial de 3,2 V.

Figura 57 - Voltametria cíclica para EDLC com eletrodos simétricos de (a) GOp\_TT; de (b) HHp\_TT; Comparativo de (c) GOp\_TT e HHp\_TT em janela de potencial de 3,2V.



Fonte: Próprio autor.

Embora algumas variações de comportamento tenham sido verificadas nas mais elevadas janelas de potencial (3,0 e 3,2 V para o GOp\_TT e 3,2 V para o HHp\_TT), o padrão de armazenamento capacitivo pode ser verificado em ambos os dispositivos EDLC, aproximando-se os voltamogramas a formatos retangulares, conforme descrito na literatura (CHEN, 2017; DA SILVA *et al.*, 2020; TRIGUEIRO, 2019). A presença de picos agudos nas extremidades destes ciclos pode estar associada a processos de degradação e oxirredução na interface eletrodo/eletrólito, sendo este um indicativo para a adequada seleção da janela de potencial a ser empregada para o dispositivo de armazenamento de energia. Com relação ao comportamento da corrente nos dispositivos, nota-se também uma escala de corrente superior para o dispositivo constituído pelos eletrodos HHp\_TT, conforme evidenciado no detalhamento (c) da Figura 57.

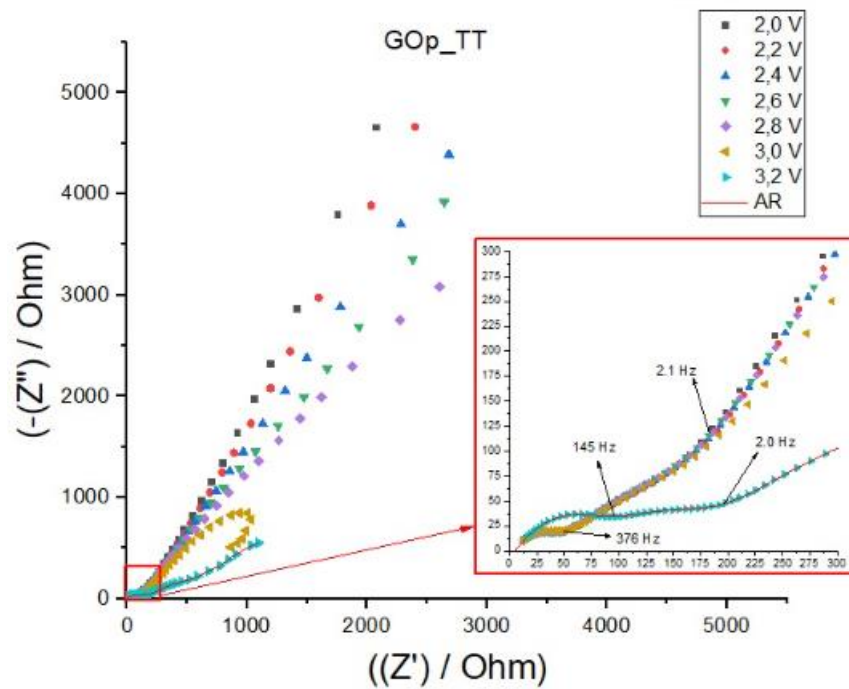
A partir dos dados das análises de voltametria cíclica, utilizando a equação 6, as

densidades de energia dos sistemas EDLC manufacturados foram calculadas, obtendo-se os valores de 9,9 W.h/kg e 40,5 W.h/kg, respectivamente para o GOp\_TT e HHp\_TT. Os cálculos da densidade de energia foram realizados considerando a variação de potencial de 2,8 V para a membrana GOp\_TT e 3,0V para HHp\_TT, em função da variação de corrente abrupta verificada ao final dos ciclos para ambas as membranas, somado ao comportamento descrito a seguir para as caracterizações de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

As avaliações dos resultados de EIE são realizadas por meio da interpretação do gráfico conhecido como diagrama de Nyquist. Para dispositivos EDLC que utilizam eletrodos carbonosos, estes são geralmente interpretados na literatura por duas zonas sendo, a região de alta frequência (mais próxima do eixo X ou eixo real – Z') e a região de baixa frequência, sendo a região de maior linearidade do gráfico. A leitura de resistência em ohms ( $\Omega$ ), avaliadas no eixo real, representa uma estimativa de seus valores em diferentes fases da transferência de cargas elétricas que ocorrem no dispositivo ao longo da análise, podendo ser verificada na zona de alta frequência a resistência em série equivalente, sendo esta uma importante variável para a determinação da densidade de potência do sistema de armazenamento (conforme descrito na equação 6).

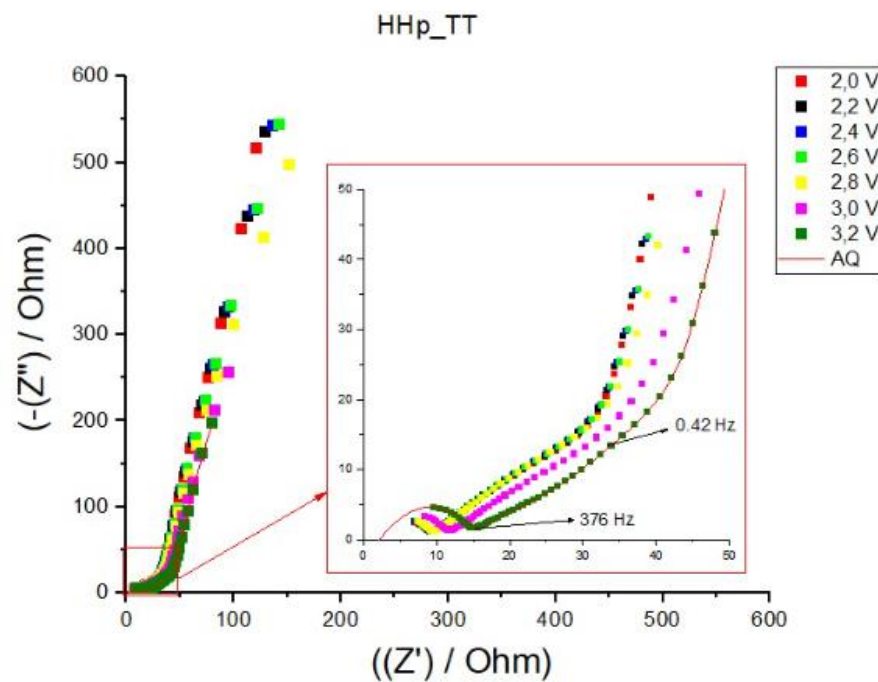
Os diagramas de Nyquist que foram obtidos nas avaliações das células moedas EDLC são apresentados na Figura 58, para os eletrodos de GOp\_TT, e na Figura 59, para os eletrodos de HHp\_TT. O detalhamento apresentado em ambos os gráficos representa uma aproximação na escala de resistência para uma melhor avaliação do comportamento dos dispositivos nas regiões de alta frequência, ao passo que os gráficos em suas escalas completas, apresentam as curvas para uma avaliação da região de baixa frequência de ciclagem de corrente. Os *plots* de Nyquist demonstram também as curvas resultantes para as diferentes janelas de potencial avaliadas.

Figura 58 - Diagrama de Nyquist resultante das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica para a célula moeda EDLC contendo eletrodos GOp\_TT.



Fonte: Próprio autor.

Figura 59 - Diagrama de Nyquist resultante das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica para a célula moeda EDLC contendo de HHp\_TT.



Fonte: Próprio Autor.

Com relação ao comportamento do EDLC simétrico de GOp\_TT (Figura 58), conforme demonstrado no detalhamento da região de alta frequência, é observado uma alteração da resposta resistiva do sistema ao considerar a máxima janela potencial (3,2 V), em comparação com as demais avaliações. Nota-se a presença de um prolongamento do semicírculo até a região de aproximadamente 145 Hz, cuja resistência ( $R_2$ ) pode ser lida no eixo real em torno de 100  $\Omega$ . Por sua vez, para as demais janelas de potencial, a região de semicírculo encontra-se limitada a frequência de aproximadamente 376 Hz, cuja resistência pode ser lida em torno de 50  $\Omega$ .

Por meio da ferramenta computacional ORIGIN®, utilizando a função matemática de extrapolação conforme o método da *spline* de Akima, considerando o cruzamento em  $x=0$  (ORIGIN, 2024), o semicírculo foi estendido até o cruzamento do eixo real para a determinação de  $R_1$ , onde encontrou-se uma estimativa de resistência de 5  $\Omega$ . Ainda na Figura 60, considerando agora a região de baixa frequência, foi possível avaliar nas curvas entre os gráficos de 2 a 2,8 V, comportamentos bastante semelhantes e característicos de eletrodos de óxido de grafeno, conforme descreve a literatura (TRIGUEIRO, 2019 ; JOSHI *et al.* 2023), com a presença de um ângulo de aproximadamente 45° para os eixos.

Entretanto, nota-se, também, que à medida que o potencial é elevado, ocorre uma tendência de redução deste ângulo, o que pode ser interpretado como um aumento da resistência à penetração dos íons nos poros de menor tamanho do eletrodo, com o aumento do potencial (SANTOS *et al.* 2023). Por fim, observa-se também no mesmo gráfico, que as avaliações para o potencial de 3,0 V e 3,2 V apresentam comportamentos diferenciados em baixa frequência, com o aumento expressivo da resistência de mobilidade dos íons nos menores poros do eletrodo, podendo indicar um limite de operação para o conjunto de eletrodo GOp\_TT e eletrólito TEABF4 em 2,8 V. Entretanto, para esta confirmação, um maior número de repetições e o emprego do método estatístico qui-quadrado para validação dos dados experimentais se faz necessário, conforme visto na literatura (NUNES *et al.*, 2022).

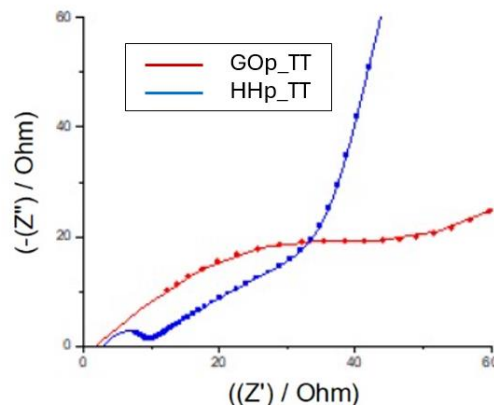
Já para o dispositivo com eletrodos híbridos (HHp\_TT), nota-se (Figura 59) um comportamento resistivo inferior, mesmo em condição de janela de potencial de 3,2 V, conforme visto no detalhamento do gráfico para a região de alta frequência. Realizando a extrapolação do semicírculo pelo mesmo método descrito no gráfico anterior, estima-se um  $R_1$  de aproximadamente 2,5  $\Omega$  e o  $R_2$  inferior a 15  $\Omega$  para todas as janelas de potencial. Observa-se também que, na região de baixas frequências, as inclinações das porções lineares dos gráficos possuem ângulos superiores com relação ao eixo real, quando comparados aos resultados apresentados para o GOp\_TT. Além disso, observa-se ainda a manutenção desta inclinação com o aumento da janela de potencial, o que sugere boa acessibilidade às regiões de poros com

acesso mais restrito, mesmo com o aumento da janela de potencial (NUNES *et al.*, 2022).

Esta melhoria de acessibilidade em baixas frequências podem ser atribuída ao aumento da distância interplanar observada para a membrana híbrida por meio da caracterização de DRX, uma vez que as ligações presentes nos grupos funcionais ligados à cadeia dos nanotubos contribuem para manter os planos adjacentes do óxido de grafeno mais acessíveis (TRIGUEIRO, 2019; CHENG *et al.* 2014).

A Figura 60 mostra a comparação do comportamento dos sistemas capacitivos apresentados em mesma escala, considerando a janela de potencial de 2,8 V, para facilitar a visualização. Esta voltagem foi considerada para análise em função do comportamento observado em janelas de potencial superiores para o eletrodo GOp\_TT. Desta forma, as  $R_{ESR}$  para as aplicações dos eletrodos de GOp\_TT e HHp\_TT foram consideradas respectivamente, 50  $\Omega$  e 15  $\Omega$ .

Figura 60 - Diagrama de Nyquist comparativo para amostras GOp\_TT em janela de potencial de 2,8 V e HHp\_TT em janela de potencial de 3,0 V.



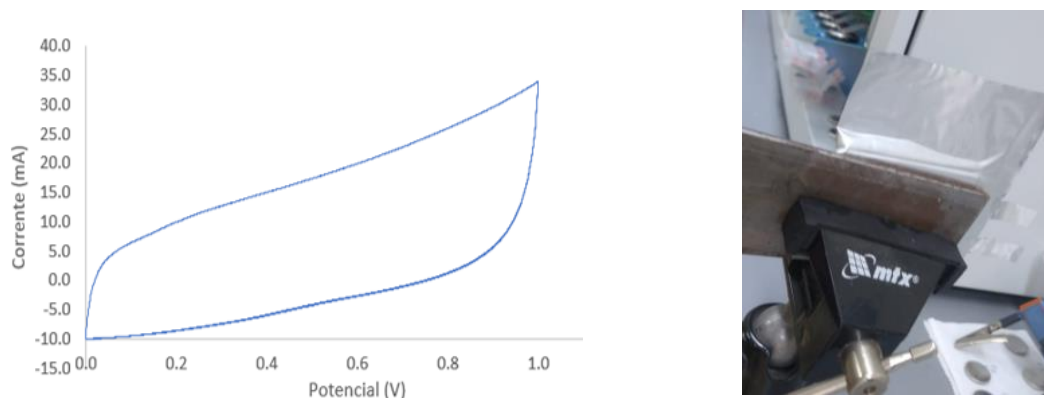
Fonte: Próprio autor.

Tendo sido determinado os valores para as resistências por meio da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica, calculou-se, então, os valores estimados para as densidades de potência dos diferentes dispositivos EDLC manufacturados, conforme equação 7. Os valores obtidos foram de 8,3 kW/kg e 18,2 kW/kg, respectivamente, para o GOp\_TT e HHp\_TT. As mesmas janelas de potência empregadas para o cálculo da densidade de energia foram usadas para os cálculos da densidade de potência, sendo 2,8 V tanto para o GOp\_TT quanto para o HHp\_TT.

Para os dispositivos manufacturados em formato *Pouch-Cell*, foi evidenciado por meio de voltametria cíclica o funcionamento de um dos dispositivos manufacturados com o emprego das membranas nanocarbonosas híbridas (HHp\_TT).

Na Figura 61 (à esquerda) pode ser observado o ciclo voltamétrico obtido para esta *Pouch-cell*. Após múltiplos cíclicos de carga e descarga, considerando a janela de potencial de 1,0 V, o dispositivo EDLC foi retirado da bancada de análise, e novamente conectado para a realização dos ciclos de maior voltagem (2,0 –3,2 V). Entretanto, após a interrupção do ciclo inicial o dispositivo não retornou à operação. Entende-se, que esta falha possa ter ocorrido em função de ruptura interna dos eletrodos, em consequência do método de ensaio empregado. Uma vez que, o sistema de selagem à vácuo não se encontrava operante para a conclusão da manufatura do dispositivo, foi necessário submeter pressão externa aplicada por duas placas metálicas, para garantir o contato entre os eletrodos e coletores. Esse procedimento pode ter exposto a *Pouch cell* a um carregamento excessivo e degradado os eletrodos, em função de seu comportamento frágil apresentado após o tratamento térmico das membranas de HHP. A Figura 61 (à direita), mostra o dispositivo EDLC *Pouch-Cell* HHP\_TT, submetido à pressão externa no momento desta caracterização.

Figura 61 – Ciclo voltamétrico de *Pouch-Cell* operando em janela de potencial de 1,0 V no gráfico, e dispositivo comprimido entre placas metálicas ao longo da avaliação.



Fonte: Próprio autor.

O dispositivo EDLC *Pouch-Cell*, montado com os eletrodos de GOp\_TT, falhou na operação desde a primeira tentativa de contato com o dispositivo de análise. Desta forma, para uma compreensão concreta acerca do processo de manufatura de *Pouch-Cell* com as membranas de óxido de grafeno e de suas características eletroquímicas, seriam necessárias a realização de novos testes considerando métodos padrão de caracterização, permitindo, assim, uma melhor compreensão da operação relacionada intrinsecamente com a aplicação das novas membranas propostas.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O procedimento de manufatura de membranas autoportante com os materiais nanocarbonoso comerciais investigados nesta tese, demonstrou ser uma via simplificada para a obtenção de potenciais eletrodos para supercapacitores. Por meio do trabalho desenvolvido foram investigadas diferentes concentrações de óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e nanotubo de carbono, que permitiram compreender o importante papel dos grupos funcionais presentes no GO para a estruturação da membrana autoportante, embora indesejados devido ao aumento que geram na resistividade elétrica do filme. Da mesma forma, foi possível observar ao longo deste estudo o papel fundamental dos nanotubos de carbono para contribuir com o aumento da condutividade elétrica das membranas. Para esta avaliação foi de fundamental importância a utilização da técnica de microscopia eletrônica de varredura, para análise da morfologia das variações de membranas avaliadas. Também de fundamental importância, a análise de resistividade de elétrica por quatro pontas, contribuíram para aprimorar a constituição dos filmes e para confirmação da necessidade de aplicação de tratamento térmico, visando o aumento da condutividade elétrica das membranas estudadas pelo processo de oxirredução.

A efetividade dos parâmetros de processamento empregados na manufatura das membranas foi comprovada também por meio de análises de espectroscopia Raman, que evidenciaram as bandas características (D, G, D+D' e 2D'), antes e após os procedimentos de manufatura utilizados, assim como, a alteração da razão  $I_D/I_G$ , com a redução dos grupos funcionais após o tratamento térmico. Além disso, esses resultados corroboram com as observações realizadas pela técnica de termogravimetria, ou seja, com as diferenças de perda de massa nos diferentes eventos térmicos avaliados, demonstrando a ausência dos grupos funcionais, e assim, a redução ocorrida nas membranas de óxido de grafeno e híbrida.

Ressalta-se que, assim como, as técnicas citadas nos parágrafos anteriores, as imagens de microscopia eletrônica de varredura também corroboram para a confirmação dos procedimentos de manufatura adotados, uma vez que, mesmo após o processo de dispersão dos materiais comerciais e a reestruturação dos filmes pelo processo de filtração a vácuo, o aspecto da folha de grafeno com poucas camadas, continuou sendo observado. Também foi verificada na amostra avaliada da membrana híbrida, a preservação de longas cadeias de nanotubo juntamente com a presença de grafeno, sugerindo a presença de ligação entre os materiais nanocarbonosos utilizados.

Esta relação estrutural entre os nanomateriais também pode ser sugerida considerando o aumento da distância interplanar detectado pela técnica de difração de raios X, que pode ser

explicado pelas ligações estabelecidas pelos defeitos de bordas das folhas de grafeno e os nanotubos. Nota-se, ainda, que a ordem de grandeza deste aumento interplanar do grafeno ocorre na escala de um décimo de nanômetro, e que conforme observado nas imagens de MET, o diâmetro externo dos nanotubos utilizados variam em uma escala décimos de nanômetros, não sendo assim identificado por esta técnica o distanciamento dos planos adjacentes em função da restrição do comprimento de onda na técnica empregada ( $\lambda=1,54$  nm do Cu K $\alpha$ ).

Embora não tenha sido possível caracterizar a área superficial específica das membranas autoportantes de óxido de grafeno, antes e após o seu tratamento térmico, as análises para a membrana híbrida indicam o aumento da área superficial, sendo este resultado compreendido pelo aumento do distanciamento das folhas, complementado pela criação de canais de saída dos gases, oriundos do processo de redução dos grupos oxigenados, inicialmente conectados ao plano basal do grafeno e na funcionalização dos nanotubo, conforme discutido nos resultados das análises de MEV.

Ainda sobre a manufatura dos filmes, ao longo da análise dos processos de manufatura das membranas autoportantes nanocarbonosas, o método de manufatura de membranas de maior dimensão pode ser aprimorado, obtendo-se então as membranas de óxido de grafeno com aspecto íntegro e sem a formação de relevos oriundos do dispositivo, sendo esta uma característica importante para a preparação dos filmes empregados como eletrodo na manufatura dos dispositivos EDLC. Entretanto, sobre a integridade e flexibilidade dos filmes produzidos, cabe reforçar a necessidade de aprimoramento desta metodologia de manufatura, uma vez que os filmes se tornaram frágeis após o procedimento de tratamento térmico, e, de maneira mais significativa no filme híbrido, podendo inclusive ser a causa da falha dos dispositivos de maior dimensão fabricados em formato de *Pouch-Cell*.

Após definido o processo de manufatura dos nanocompósitos de carbono em forma de membrana, deu-se início à manufatura e caracterização dos dispositivos supercapacitores em formato de EDLC. Inicialmente encapsulados em formato de célula moeda simétrica, os eletrodos de óxido de grafeno e híbrido demonstraram massa reduzida, sendo esta uma importante variável para o cálculo final de densidade de energia e potência específica.

Comparando os resultados de voltametria cíclica do EDLC constituído pelo GOp e o de HHp, evidenciou-se um aumento da carga armazenada para o dispositivo de membrana híbrida, assim como, o aumento de estabilidade em janela de potencial superior ao longo da operação. Baseado neste resultado, foi possível calcular a densidade de energia dos dispositivos fabricados.

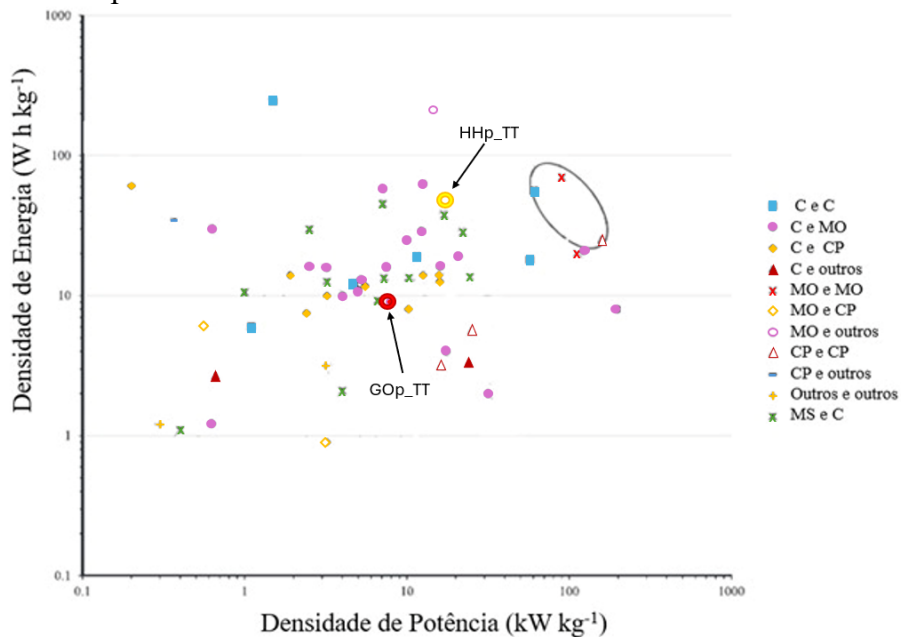
Por meio das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica, tendo como

resultados os gráficos de Nyquist, observou-se dispositivos com comportamento característico de supercapacitores de óxido grafeno, assim como, visto na literatura para materiais carbonosos. Verificou-se, o ciclo de transferência de carga inicial por um semicírculo, passando por uma reta característica com inclinação próxima de  $45^\circ$  e, posteriormente, se inclinando em direção ao eixo imaginário, demonstrando, um comportamento governado por mecanismo capacitivo. Com esta análise, foi possível observar o aumento gradativo da resistência em baixa frequência para aplicação do eletrodo GOP. Esta região da curva de Nyquist, representa a resistência à mobilidade das cargas para acessar os menores poros presente nos materiais carbonosos.

Comparando com os resultados obtidos pela mesma técnica para os dispositivos EDLC com membranas de HHp, pode-se observar a melhoria deste comportamento com uma alteração menos expressiva da inclinação das retas e o, conseqüente, deslocamento dos resultados, conforme a elevação da janela de potencial. Este resultado sugere que o aumento existente entre os planos adjacentes do grafeno, considerando a inserção dos nanotubos na estruturação da membranas, facilitou a mobilidade de carga elétrica no material, reduzindo, a sua resistividade em baixa frequência, dados estes que corroboram tanto com a avaliação de resistividade superficial realizada ainda na membrana, como com a análise de B.E.T para a membrana HHp, uma vez que nesta o aumento de superfície também foi observado no filme nanoestruturado.

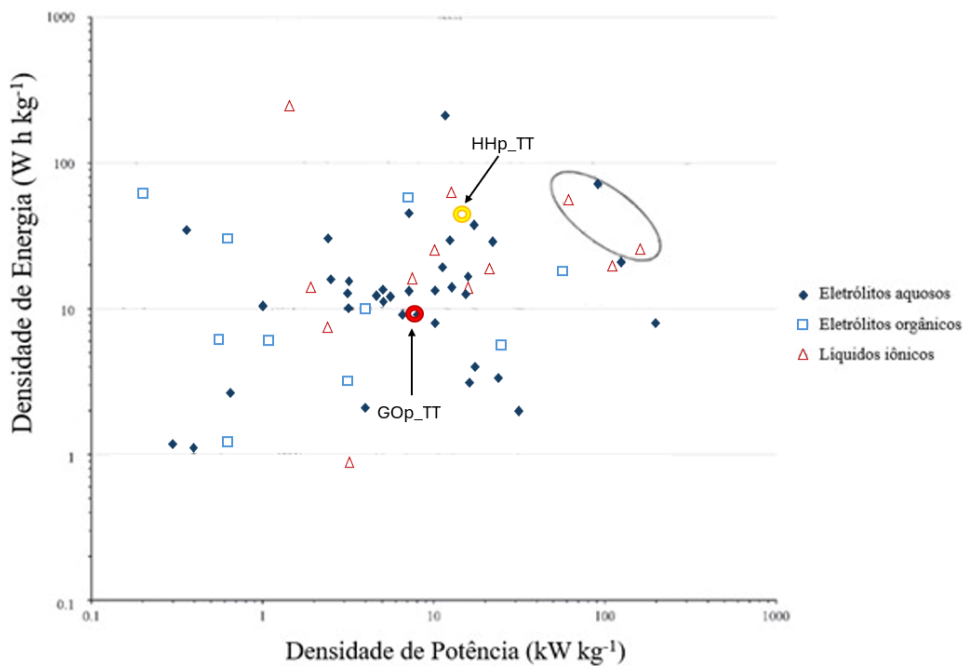
Baseado nos resultados encontrados para a densidade de energia e densidade de potência específica na presente tese, observa-se um comparativo dos resultados por meio da adaptação dos diagramas de Ragone publicados em revisão da literatura dedicada à aplicações de supercapacitores contendo diferentes tecnologias de eletrodo e de eletrólito por BAPTISTA e colaboradores (BAPTISTA *et al.*, 2019). A Figura 62 e 63 demonstra os resultados separados em diferentes grupos baseados no tipo de eletrodo utilizado.

Figura 62 - Diagrama de Ragone comparativo com resultados da literatura citados por tecnologia de eletrodo incluindo dispositivos EDLC em formato de célula moeda manufacturados na presente tese.



Fonte: Adaptado de Baptista *et al.* (2019).

Figura 63 - Diagrama de Ragone comparativo com resultados da literatura citados por tecnologia de eletrodo incluindo dispositivos EDLC em formato de célula moeda manufacturados na presente tese.



Fonte: Adaptado de Baptista *et al.* (2019).

Como resultado das caracterizações eletroquímicas dos dispositivos manufacturados, é possível afirmar que os dispositivos EDLC, obtidos com as membranas produzidas nesta tese

aplicadas como eletrodo, demonstraram um comportamento satisfatório com relação à densidade de potência e densidade de energia, em especial a membrana híbrida, sendo seu resultado equiparado e, por vezes superior, a estudos relevantes presentes na literatura, conforme ilustrado nas figuras 62 e 63, considerando a aplicação de eletrodos de grafenos e de eletrodos simétricos de carbono (TRIGUEIRO, 2019; MANOHARAN; KRISHNAMOORTHY, 2021; BAPTISTA *et al.*, 2019). Cabe ressaltar que o desempenho obtido é resultado de uma combinação das características não só dos eletrodos, mas também dos demais constituintes presentes no supercapacitor, fundamentais para esta realização, como a membrana separadora e o eletrólito utilizado, que permitiram uma operação estável em janela de potencial de 2,8 V, assim como, a baixa resistência em série obtida na construção da célula.

## 6.1 CONCLUSÕES

Na presente tese foi possível realizar com sucesso, o desenvolvimento e a caracterização de membranas nanoestruturadas autoportantes (*free-standing*) de óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (rGO) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) para uso como eletrodos de dispositivo capacitor de dupla camada (EDLC) utilizando uma via simplificada com uso de materiais comerciais, visando o escalonamento da tecnologia. O método de tratamento térmico empregado na manufatura se mostrou efetivo para o aumento da condutividade elétrica das membranas, resultando em 1184 S/m e 1139 S/m, respectivamente para a produzida com óxido de grafeno (GOp) e para a híbrida (HHp).

A manufatura dos dispositivos EDLC em formato de célula moeda, utilizando as membranas nanocarbonosas autossuportáveis, demonstrou potencial vantagem quando comparado ao método que utiliza a folha de cobre como suporte aos eletrodos carbonosos aplicados em forma de tinta, em prol da redução da massa final dos dispositivos de armazenamento de energia. Entretanto, avaliando a manufatura do dispositivo de maior capacidade de armazenamento de energia elétrica, a *Pouch-cell*, o emprego do eletrodo autossuportável ainda é desafio, uma vez que a característica frágil da membrana impede a conexão direta com as superfícies dos polos de contato, operação esta realizada por soldagem conforme apresentado ao longo da tese. A caracterização do dispositivo EDLC, em formato de célula moeda, com eletrodos de GOp resultaram em uma densidade de energia de 9,9 W.h/kg, e densidade de potência de 8,3 kW/kg. Estes resultados foram aprimorados com o uso da membrana HHp como eletrodo, obtendo-se uma densidade de energia de 40,5 W.h/kg, e

densidade de potência de 18,2 kW/kg. Estes resultados podem ser considerados efetivos quando comparados com valores apresentados na literatura, sendo parte deste desempenho associado a reduzida massa dos eletrodos obtidos. Cabe ressaltar que, um processo de otimização da manufatura das membranas nanocarbonosas para a redução de sua espessura poderá no futuro elevar o potencial de aplicação desta tecnologia, considerando esta variável associada diretamente ao resultado de condutividade elétrica e de massa ativa dos eletrodos.

## 6.2 TRABALHOS FUTUROS

Entende-se que um importante caminho ainda precisa ser percorrido na escala de maturidade tecnológica das membranas nanocarbonosas avaliadas nesta tese, para que sejam incorporadas em laminados compósitos multifuncionais com matriz de eletrólito sólido para o armazenamento de energia em componente estrutural. Entretanto, os conceitos compreendidos ao longo deste estudo, serão cruciais para orientar a manufatura das membranas nanoestruturadas de óxido de grafeno e nanotubos de carbono tendo como base materiais comerciais, contribuindo, assim, para o processo de escalonamento desta tecnologia alternativa de armazenamento de energia em estudos futuros.

Cabe ressaltar que no campo das caracterizações das membranas, existe um grande potencial para melhoria e elucidação de dúvidas associadas aos resultados apresentados, por exemplo, empregando métodos estatísticos nas técnicas de microscopia para as análises de morfologia das amostras, e utilizando adicionais técnicas de caracterização para análise da presença de ligações entre os constituintes nanocarbonosos empregados, como a espectroscopia de fotoelétrons (XPS).

Incrementando o potencial de continuidade dos estudos relacionados a esta tese, também é possível citar o potencial de otimização do processo de manufatura das membranas nanocarbonosas autoportante baseadas em óxido de grafeno e nanotubos de carbono, visando a redução de sua espessura, sendo esta variável relacionada diretamente a massa final dos eletrodos e, conseqüentemente, a elevação das densidades de energia e de potência específicas dos dispositivos EDLC.

Associado a utilização das membranas nanocarbonosas autossuportáveis para os dispositivos *Pouch Cell*, observou-se ao longo dos experimentos desta tese, a necessidade da melhoria do comportamento estrutural das membranas, uma vez que, conforme resultados apresentados, se mostraram frágeis após a realização do tratamento térmico para aumento da

condutividade elétrica. Nesta aplicação, também foi observada a necessidade de se desenvolver um método de ligação direta entre as membranas autoportantes e os polos de contato do dispositivo *Pouch Cell*, com o intuito de explorar o benefício das membranas autoportantes com a eliminação do filme de cobre empregado como coletor de corrente, obtendo, assim, uma maior redução potencial de massa no dispositivo final.

Ressalta-se também, que a propriedade de membrana condutiva, com um processo de manufatura e tratamento térmico relativamente simplificado, também pode ser objeto de interesse para outras aplicações na área dos compósitos multifuncionais, à exemplo de tecnologia de materiais furtivos, membranas resistivas para processos de união de compósitos termoplásticos (*susceptor*), sensores, entre outras.

## REFERÊNCIAS

- ASP, L. E.; LEIJONMARCK, S.; CARLSON, T.; LINDBERGH, G. Realization of structural battery composite materials. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS*, 20, 2015, Copenhagen. **Proceedings** [...].Copenhagen: AAU, 2015.
- BAPTISTA, J.M.; SAGU, S.J.; KG U. W.; LOBATO K. State-of-the art materials for high power and high energy supercapacitor: performance metrics and obstacles for the transition from lab to industrial scale - a critical approach. **Chemical engineering journal**, Netherlands, v. 374, p. 1153-1179, 2019.
- BARZEGAR, F.; MOMODU, D.; ZHANG, L.; XIA X.; MANYALA, N. Design and characterization of asymmetric supercapacitor useful in hybrid energy storage systems for electric vehicles. **IFAC**, United Kingdom, v. 50, p. 83–87, Dec. 2017.
- BRITISH BROADCASTING CORPORATION. **Ban on new petrol and diesel cars in UK from 2030 under PM's green plan**. London: BBC, 2020. Disponível em:<https://www.bbc.com/news/science-environment-54981425>. Acesso em: 16 ago. 2022.
- BONDAVALLI, P.; DELFAURE, C.; PRIBAT, D.; LEGAGNEUX, P. Supercapacitor electrode based on mixtures of graphene/graphite and carbon nanotubes fabricated using a new dynamic air-brush deposition technique in carbon nanotubes, graphene, and associated devices. *In: SPIE NANOSCIENCE AND ENGINEERING*, 2013, San Diego. **Proceedings** [...]. San Diego: SPIE, 2013.
- CAO, J.; EMADI, A.; MEMBER, S. A new battery / ultracapacitor hybrid energy storage system for electric, hybrid, and plug-in hybrid electric vehicles. **IEEE transactions on power electronics**, New York, v. 27, n. 1, p. 122–132, 2012.
- CHAU, K. T.; WONG, Y. S. Hybridization of energy sources in electric vehicles. **Energy conversion and management**, United Kingdom, v. 42, p. 1059-1069, June 2001.
- CHEN, G. Z. Supercapacitor and supercapattery as emerging electrochemical energy stores. **International materials reviews**, United Kingdom, v. 62, p. 173-202, 2017.
- CHENG,Q.; TANG, J.; SHINYA, N.; QIN, L. C. CO(OH)<sub>2</sub> nanosheet-decorated graphene–CNT composite for supercapacitors of high energy density. **Science and technology of advanced materials**, United Kingdom, v. 15, p. 014206, Jan. 2014.
- CISZEWSKI, M.; KOSZOREK, A.; RADKO, T.; SZATKOWSKI, P.; JANAS, D. Review if the selected carbon-based materials for symmetric supercapacitor application, 2018, **Journal of electronic materials**, USA, v. 48, n. 2, 2019.
- CLARAMUNT, S.; VAREA, A.; LOPEZ-DIAZ, D.; VELÁZQUEZ, M.; CORNET, A.; CIRERA, A. The importance of interbands on the interpretation of the Raman spectrum of graphene oxide. **The journal of physical chemistry C**, USA, v.119, p. 10123-10129, April 2015.

DEKA, B. K.; HAZARIKA, A.; KWON, O.; KIM, D.; PARK, Y.; PARK, H. Multifunctional enhancement of woven carbon fiber/ZnO nanotube-based structural supercapacitor and polyester resin-domain solid-polymer electrolytes. **Chemical engineering journal**, Netherlands, v. 325, p. 672-680, Oct. 2017.

DEMATTIA, N. Is the BMW i3 one of the best BMWs of all time? **BMWBlog**, Chicago, 2020, Disponível em: <https://www.bmwblog.com/2020/11/29/bmw-i3-bestbmw/>. Acesso em: 16 ago. 2022.

FRANCIS, S. Lamborghini unveils energy storing electric supercar **Composite World Press (CWP)**, USA, 2018, Disponível em: <https://www.compositesworld.com/articles/lamborghini-unveils-energy-storing-electric-supercar>. Acesso em: 08 ago. 2022.

GEIM, A.K.; NOVOSELOV, K.S. **The rise of grapheme**. arxiv, Nova York, 2007. Disponível em: <https://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0702/0702595.pdf>. Acesso em: 08 ago. 2022.

GONZÁLEZ, C.; VILATELA, J.J.; MOLINA-ALDEREGUÍA, J.M.; LOPES, C.S.; LLORCA, J. Structural composites for multifunctional applications: current challenges and future trends. **Progress in material science**, United Kingdom, v. 89, p. 194-251, Aug. 2017.

GOZDZ, A.S.; WARREN, P.C. **Method for making laminated rechargeable battery cells**. Depositante: Valence Technology Inc. US5840087A. Depósito: 18 Sept. 1996. Concessão: 24 Nov. 1998.

HUANG, J.; SUMPTER, B.G.; MEUNIER, V. A universal model for nanoporous carbon supercapacitor applicable to diverse regimes, carbon materials and electrolytes. **Chemistry Europe: a European journal**, Germany, v. 14, p. 6614-6626, July 2018.

ING, S; SUNARSO, J.; WONG, B., LIN, H., YU, A; JIA, B. Towards enhanced energy density of graphene-based supercapacitors: current status, approaches, and future directions. **Journal of power sources**, Netherlands, v. 396, p. 182–206, June 2018.

JAVAID, A.; HO, K.K.; BISMARCK, A.; STEINKE, J.H.G.; SHAFFER, M.S.P.; GREENHALGH, E.S. Carbon fibre-reinforced poly(ethyleneglycol) diglicidylether based multifunctional structural supercapacitor composites for electrical energy storage applications. **Journal of composite materials**, United Kingdom, v. 50, p. 2155-2163, Sept. 2015.

JHA, N.; RAMESH, P.; BEKYAROVA, E.; ITKIS, M. E.; HADDON, R.C. High energy density supercapacitor based on a hybrid carbon nanotube-reduced graphite oxide architecture. **Advanced energy materials**, USA, p. 438-444, April 2012.

JOSHI, R.A.; ADHIKARI, A.B.; DEY, A.C.; LAHIRI, I. Green reduction of graphene oxide as a substitute of acidic reducing agents for supercapacitor applications. **Materials science & engineering B**, USA, v. 287, 116128, Oct 2022.

KIM, B.K.; SY, S.; YU, A; ZHANG, J. Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion. **Handbook of clean energy systems**, USA, v. 50-2. p. 83–87, July 2015.

KOUCHACHVILI, L.; YAÏCI, W.; ENTCHEV, E. Hybrid battery / supercapacitor energy storage system for the electric vehicles. **Journal of power sources**, Netherlands, v. 374, p. 237–248, June 2018.

LIN, X.; SHEN, X.; ZHENG, Q.; YOUSEFI, N.; YE, L.; MAI, Y.; KIM, J. Fabrication of highly aligned, conductive, and strong graphene papers using ultralarge graphene oxide sheets. **ACS nano**, USA, v. 6, p. 10708-10719, Nov. 2012.

LIU, G.; JIN, W.; XU, N. Graphene-based membranes. **Chemical society reviews.**, United Kingdom, v.44, p. 5016-5030, May 2015.

LIU, S., HU, K., CERRUTI, M. & BARTHELAT, F. Ultra-stiff graphene oxide paper prepared by directed-flow vacuum filtration. **Carbon**, USA, v. 158, p. 426-434, Mar. 2020.

LÓPEZ-DÍAZ, D.; LÓPEZ HOLGADO, M.; GARCÍA-FIERRO, J. L.; VELÁZQUEZ, M. M. Evolution of the Raman spectrum with the chemical composition of graphene oxide. **The journal of physical chemistry C**, USA, v. 121, p. 20489-20497, Aug. 2017.

LU, X. ; DOU, H.; GAO, B; YUAN, C; YANG, S; HAO, L.; SHEN, L; ZHANG, X. A flexible graphene/multiwalled carbon nanotube film as a high performance electrode material for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, New York, v. 56, p. 5115-5121, May 2011.

MANOHARAN, S.; KRISHNAMOORTHY, K. High-power graphene supercapacitors for the effective storage of regenerative energy during the braking and deceleration process in electric. **Materials chemistry frontiers**, United Kingdom, v. 5, p. 6200-6211, June 2021.

MÁRQUEZ-LAMAS, U.; MARTÍNEZ-GUERRA, E.; TOXQUI-TERÁN, A.; AGUIRRE-TOSTADO, F.; LARA-CENICEROS, T. E.; BONILLA-CRUZ, J. Tuning the mechanical, electrical, and optical properties of flexible and free-standing functionalized graphene oxide papers having different interlayer d spacing. **The journal of physical chemistry C**, USA, v. 121, p. 852-862, Dec. 2017.

MILLER, J. R. Engineering electrochemical capacitor applications. **Journal of power sources**, Netherlands, v. 326, p. 726–735, Sept. 2016.

MUJIB, S. B.; REN., Z; MUKHERJEE, S.; SOARES, D. M.; SINGH, G. Design, characterization, and application of elemental 2D materials for electrochemical energy storage, sensing, and catalysis. **Materials advances**, United Kingdom, v. 1, p. 2562–2591, Aug. 2020.

NANOGRAFI, **Nanoparticles**. Materials datasheet [2022]. Disponível em: <https://nanografi.com>. Acesso em 16 ago. 2022.

NGUYEN, S.; ANTHONY, D. B.; QIANM, H.; YUE, C.; SINGH, A.; BISMARCK, A.; SHAFFER, M.S.P.; GREENHALGH, E.S. Mechanical and physical performance of carbon aerogel reinforced carbon fiber hierarchical composites. **Composites science and technology**, United Kingdom, v. 182, p. 107720, Sept. 2019.

NISSAN MO|TOR CORPORATION, **Innovation**. A fuel cell system that generates electricity from bioethanol to power a vehicle. [2022] Disponível em: <https://www.nissan->

global.com/EN/INNOVATION/TECHNOLOGY/ARCHIVE/E\_BIO\_FUEL\_CELL/. Acesso em: 16 ago. 2022.

NUNES, W.G.; PASCON, A.M.; FREITAS, B.; SOUSA, L.G.; FRANCO D.V.; ZANIN, H.; SILVA, L.M. Electrochemical behavior of symmetric electrical double-layer capacitors and pseudocapacitors and identification of transport anomalies in the interconnected ionic and electronic phases using the impedance technique. **Nanomaterials**, Switzerland v.12, p. 676, Feb. 2022.

O'BRIEN, D. J.; BAECHLE, D. M.; WETZEL, E. D. - Design and performance of multifunctional structural composite capacitors. **Journal of composite materials**, United Kingdom, v. 45, p. 2797–2809, Oct. 2011.

ORIGINLAB, **Mathematics**. Detalhamento da metodologia de extrapolação matemática empregada pelo software ORIGIN conforme a Spline de Akima. [2024]. Disponível em: <https://www.originlab.com/doc/en/Origin-Help/Math-Inter-Extrapolate-YfromX#Algorithm>. Acesso em: jan. 2024.

RAJEEVAN, S.; JOHN, S.; GEORGE, S. C. Polyvinylidene fluoride: a multifunctional polymer in supercapacitor applications. **Journal of power sources**, Netherlands, v. 504, n. January, p. 230037, Aug. 2021.

RIBEIRO, B.; CORREDOR, J. A. R.; SANTOS, L. F. P.; GOMES, N. A. S.; REZENDE, M. C. Electrical conductivity and electromagnetic shielding performance of glass fiber-reinforced epoxy composites with multiwalled carbon nanotube buckypaper interlayer. **Journal of materials science: Materials in Electronics**, USA, v. 32, p. 1962-1976, Jan. 2021.

SANTOS, L. F. P. **Processamento e caracterização de compósitos termoplásticos multifuncionais reforçados com fibras de carbono e buckypapers de nanotubos de carbono**. 2021. Tese (Doutorado em engenharia mecânica na área de materiais) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2021.

SANTOS, J.P.; RUFINO, F.C; YUTAKA, J.I.; FERNANDES, R.C; VICENTINI, R.; PAGAN, C.; SILVA, L.M.; ZANIN, H. Best practices for electrochemical characterization of supercapacitors. **Journal of energy chemistry**, China, v. 80, p. 265–283, Jan 2023.

SILVA, L.M.; REINALDO, C.; MOREIRA, C.; SANTOS, J.H.M.; SOUZA, L.; PIRES, B.; VICENTINI, R.; NUNES, W.G; ZANIN, H. Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials. **Energy storage materials**, Netherlands, v. 27, p. 555–590, 2019.

SOARES, B. G. Ionic liquid: A smart approach for developing conducting polymer composites. **Journal of molecular liquids**, Netherlands, v. 262, p. 8-18, July. 2018

SUN, M.; WANG, G.; LI, X.; LI, C. Irradiation preparation of reduced graphene oxide/carbon nanotube composites for high-performance supercapacitors. **Journal of power sources**, Netherlands, v. 245, p. 436-444, Jan. 2014.

TENG, K.; NI, Y.; WANG, W.; WANG, H.; XU, Z.; CHEN, L.; KUANG, L.; MA, M.; FU, H.; JING, L. Adjustable micro-structure, higher-level mechanical behavior and conductivities of preformed graphene architecture/epoxy composites via RTM route. **Composites: part A**, United Kingdom, v. 94, p.178–188, Mar. 2017.

TESLA, **Models**. Electric powertrain, [2022]. Disponível em: <https://www.tesla.com/models>. Acesso em:16 ago. 2022.

THOMAS, J. P.; QIDWAI, M. A. Mechanical design and performance of composite multifunctional materials. **Acta materialia**, United Kingdom, v. 52, p. 2155 – 2164, May 2004.

TRIGUEIRO, J.P. **Desenvolvimento de supercapacitores de alto desempenho baseados em eletrodos nanoestruturados e eletrólitos de líquidos iônicos**. 2014. Tese (Doutorado em Ciências – Químicas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

TRIGUEIRO, J. P. C.; LAVALL, R. L.; SILVA, G. G. Supercapacitors based on modified graphene electrodes with poly(ionic liquid). **Journal of power sources**, Netherlands, v. 256, p. 264-273, Jun. 2014.

TRIGUEIRO, J. P. C.; LAVALL, R. L.; SILVA, G. G. Nanocomposites of graphene nanosheets/multiwalled carbon nanotubes as electrodes for in-plane supercapacitors. **Electrochimica Acta**, New York, v. 186, p. 312-322, Jan. 2016.

VALLÉS, C.; DAVID NÚÑEZ, J.; BENITO, A. M.; MASER, W. K. Flexible conductive graphene paper obtained by direct and gentle annealing of graphene oxide paper. **Carbon**, USA, v. 50, p. 835-844, Mar. 2012.

VENANCIO, R.; VICENTINI, R.; PINZÓN, C.M.J.; CORREA, D.A.; MIRANDA, A.N.; QUEIROZ, A.C.; DEGASPERI, F.T.; SIQUEIRA, L.J.A.; SILVA, L.M.; ZANIN, H. Combining electrochemical, molecular simulation and operando techniques to investigate the stability of electrodes and organic electrolytes used in edlc's. **Energy storage materials**, Netherlands, v. 62, n. 102943, Sept 2023.

WONG, S.I.; SUNARSO, J.; WONG, B.T.; LIN, H.; YU, A.; JIA, B. Towards enhanced energy density of graphene-based supercapacitors: current status, approaches, and future directions. **Journal of power sources**, Netherlands, v. 396, p. 182-206, Aug. 2018.

YAN, J.; WANG, Q.; WEI, T.; FAN, Z. Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities. **Advanced energy materials**, Germany, v. 4, p. 1300816, Dec. 2014.

YANG, Y.; SHEN, H.; YANG, J.; REN, X.; GAO, K.; WANG, Z. Enhanced conductivity and flexibility in reduced graphene oxide paper by combined chemical-thermal reduction. **Journal electron mater**, USA, v. 50, p. 6991-6999, Sept. 2021.

YE, X.; ZHU, Y.; TANG, Z.; WAN, Z.; JIA, C. In-situ chemical reduction produced graphene paper for flexible supercapacitors with impressive capacitive performance. **Journal of power sources**, Netherlands, v. 360, p.48-58, Aug. 2017.

YU, D.; DAI, L. Self-assembled graphene/carbon nanotube hybrid films for supercapacitors. **The journal of physical chemistry letters**, USA, v. 1, p, 467-470, Dec. 2010.

YU, Y.; ZHANG, B.; FENG, M.; QI, G.; TIAN, F.; FENG, Q.; YANG, J.; WANG, S. Multifunctional structural lithium ion batteries based on carbon fiber reinforced plastic composites. **Composites science and technology**, United Kingdom, v. 147, p. 62-70, July 2017.

ZHANG, J.; CHEN, S.; QIN, B.; ZHANG, D.; GUO, P.; HE, Q. Preparation of hyperbranched polymeric ionic liquids for epoxy resin with simultaneous improving of strength and toughness. **Polymer**, London, v. 164, p. 154-162, Feb. 2019.

ZHAO, X.; SANCHEZ, B.M.; DOBSON, P.J.; GRANT, P.S. The role of nanomaterials in redox-based supercapacitors for next generation energy storage devices. **Nanoscale**, United Kingdom, v. 3, p. 839-855, Jan. 2011.