

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

MAX KRAPF COSTA

**ESFERAS DE CARBONO PRODUZIDAS PELO MÉTODO STÖBER MODIFICADO
PARA APLICAÇÃO EM ELETRODOS DE SUPERCAPACITOR**

Porto Alegre - RS

2024

MAX KRAPF COSTA

**ESFERAS DE CARBONO PRODUZIDAS PELO MÉTODO STÖBER MODIFICADO
PARA APLICAÇÃO EM ELETRODOS DE SUPERCAPACITOR**

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC, da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciências e Tecnologia dos Materiais

Orientadora: Prof.^a. Dr.^a. Célia de Fraga Malfatti

Porto Alegre – RS

2024

MAX KRAPF COSTA

**ESFERAS DE CARBONO PRODUZIDAS PELO MÉTODO STÖBER MODIFICADO
PARA APLICAÇÃO EM ELETRODOS DE SUPERCAPACITOR**

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovado em sua forma final pela Orientadora e pela banca examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof.^a Dr.^a Célia de Fraga Malfatti

Prof. Dr. Rodrigo de Lemos Peroni – Coordenador PPGEM

Aprovado em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adilar Gonçalves dos Santos Junior (DEMET/UFRGS)

Prof. Dra. Elen Almeida Leal da Silva (PUCRS)

Prof. Dra. Gisele Aparecida Amaral Labat (INPE)

Prof. Dr. Andrés Cuña Suárez (UDELAR/Uruguai)

Dedico este trabalho à minha
Vó Lorena Borges Krapf
(in memoriam).

*"Sempre que você olhar para as
estrelas, pense em uma delas como
minha alma. Onde quer que você
esteja, eu estarei olhando para você.
Nunca se esqueça disso."
Prime O.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à minha família pelo apoio e suporte em todas as fases da minha vida e a compreensão em meus afastamentos físicos devido à rotina de trabalho e estudos.

Agradeço ao laboratório de pesquisa em corrosão – LAPEC – por ter disponibilizado toda a estrutura para que esse trabalho fosse possível.

Agradeço aos colegas do LAPEC e em especial à Prof.^a Dr.^a. Célia Malfatti pela confiança e oportunidade em desenvolver toda a pesquisa com a sua orientação, além dos incentivos e desafios propostos.

Agradeço ao Prof. Dr. Andrés Cuña Suárez pelas valiosas contribuições ao trabalho.

Agradeço à Dra. Gisele Aparecida Amaral Labat e ao INPE pela colaboração que foi fundamental para a concretização deste trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS.....	3
1.1.1 Objetivo Geral.....	3
1.1.2 Objetivos Específicos.....	3
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1 Componentes para Armazenamento de Energia	4
2.1.1 Supercapacitores	5
2.2 Materiais utilizados para produção de Supercapacitores.....	8
2.2.1 Esferas de Carbono	16
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1 Síntese das Esferas de Carbono	19
3.2 Confeção dos Eletrodos	21
3.3 Caracterização do Material	22
3.3.1 Caracterização Eletroquímica.....	22
3.3.2 Caracterização Morfológica e Química	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
4.1 Caracterização Morfológica e Química	28
4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	28
4.1.2 Espectroscopia Raman.....	31
4.1.3 EDS	32
4.1.4 Análise de Área Superficial	35
4.2 Caracterização Eletroquímica	37
4.2.1 Voltametria Cíclica	37
4.2.2 Curvas Galvanostáticas de Carga e Descarga	40
5. CONCLUSÃO.....	45
6. TRABALHOS FUTUROS	46
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico Ragone (potência específica versus energia específica).....	5
Figura 2 - Mecanismos de armazenamento. a) Dupla camada e b) Pseudocapacitância.	6
Figura 3 - Tipos de capacitores e seus eletrodos.....	7
Figura 4 - Representação gráfica do grafeno.....	11
Figura 5 - Representação gráfica do grafeno.....	12
Figura 6 - Representação dos tipos de esferas de carbono.....	16
Figura 7 - Fluxograma do processo de produção e caracterização das amostras. ...	20
Figura 8 - Imagem das amostras preparadas.....	21
Figura 9 - Bastões de grafite com material preparado	22
Figura 10 - Dispositivo para medição eletroquímica.....	22
Figura 11 - MEV da amostra RpH10 (Resorcinol como precursor)	28
Figura 12 - MEV da amostra RpH07 (Resorcinol como precursor)	29
Figura 13 - MEV da amostra TpH10 (Tanino como precursor).....	29
Figura 14 - MEV da amostra TpH07 (Tanino como precursor).....	30
Figura 15 - MEV da amostra Carvão ativado comercial.....	30
Figura 16 - Gráfico do Espectro de Deslocamento Raman.....	31
Figura 17 - Energia Dispersiva de Raio x da amostra RpH10.....	33
Figura 18 - Energia Dispersiva de Raio x da amostra RpH07.....	33
Figura 19 - Energia Dispersiva de Raio x da amostra TpH10.	34
Figura 20 - Energia Dispersiva de Raio x da amostra TpH07.	34
Figura 21 - Energia Dispersiva de Raio x da amostra Carvão ativado comercial.....	34
Figura 22 - Voltametria Cíclica versões com resorcinol e com tanino.	38
Figura 23 - Voltametria Cíclica versões com resorcinol, tanino e CA em 50mV/s.	39
Figura 24 - Voltametria Cíclica versões com resorcinol e tanino, pH07 e pH10, em 50mV/s.	39
Figura 25 - Carga e Descarga das amostras com pH10 em 1 A.g ⁻¹ e 2 A.g ⁻¹ e CA.....	41
Figura 26 - Carga e Descarga das amostras com pH10 e pH07 em 1 A.g ⁻¹	42
Figura 27 - Relação entre capacitância e densidade de corrente.	43
Figura 28 - Densidade de energia e densidade de potência das amostras pH10 e CA	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Precursores de carvão ativado.	10
Tabela 2 - Descrição das amostras.	20
Tabela 3 - Dados Raman.....	32
Tabela 4 - Composição elementar das amostras por EDS.....	35
Tabela 5 - Área superficial, volume e dimensional das amostras.....	37
Tabela 6 - Capacitância e resistência das versões em diferentes densidades de corrente.....	42

LISTA DE ABREVIATURAS

BET	Brunauer-Emmett-Teller Metodology
CNT	Nanotubo de Carbono
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de raio-X
EDLC	Electrochemical Double Layer Capacitor
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
RF	Resorcinol-Formol
ESR	Equivalent series resistance
PANI	Polianilina
Raman	Espectroscopia Raman
VC	Voltametria Cíclica
EC	Esfera de Carbono
SWNT	Single walled nanotube
MWNT	Multi walled nanotube
TEOS	Tetraetil ortossilicato
PTFE	Politetrafluoretileno
CA	Carvão ativado comercial

LISTA DE SÍMBOLOS

H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
KOH	Hidróxido de Potássio
$^{\circ}\text{C}$	Graus Célsius
K	Kelvin
RuO_2	Óxido de Rutênio
NiO	Óxido de Níquel
Ni	Níquel
MnO_2	Dióxido de Manganês
Nb	Nióbio
Nb_2O_5	Pentóxido de Nióbio
NbO_2	Dióxido de Nióbio
NH_4OH	Hidróxido de Amônio
NaOH	Hidróxido de Sódio
F	Faraday
N_2	Nitrogênio

RESUMO

Nesse trabalho foram desenvolvidos materiais para serem aplicados em eletrodos de supercapacitores. Supercapacitores são componentes que armazenam uma grande quantidade de energia tendo como característica altos valores de capacitância quando comparados aos capacitores convencionais, como os capacitores eletrolíticos, por exemplo, os quais também são capazes de armazenar e liberar energia de uma forma extremamente rápida quando comparado com as baterias, além de possuir uma vida útil maior. Embora o supercapacitor se destaque pela sua alta densidade de potência; sua densidade de energia é menor do que a das baterias, levando em consideração dispositivos de tamanhos similares. Portanto, uma bateria consegue armazenar mais energia que um supercapacitor. Assim sendo, é importante que se desenvolva novos componentes para que suas características menos vantajosas sejam melhoradas. Uma forma de aumentar sua performance é desenvolver novos materiais para seus eletrodos. Características muito importantes, aos eletrodos, são a sua área superficial e sua condutividade. Com o aumento da área é possível atingir maiores valores de capacidade de armazenamento de energia e com uma condutividade mais elevada o componente consegue proporcionar melhores regimes de carga e descarga, visto que assim, é aumentada a eficiência no transporte de elétrons. Estruturas de carbono na forma de esferas conseguem propiciar alta condutividade e grandes áreas superficiais. Essas esferas podem ser desenvolvidas em tamanho submicrométrico, incorporando, assim, suas vantagens morfológicas e eletroquímicas. Portanto, nesse trabalho, foram obtidas, esferas submicrométricas de carbono utilizando, como base da síntese, o método Stöber, empregando tanino obtido através do processo de lixiviação da casca da Acácia-Negra (*Acacia mearnsii*), como precursor natural. As esferas obtidas mostraram-se promissoras, pois além de apresentarem uma morfologia dentro do esperado para esse tipo de síntese, também apresentaram valores eletroquímicos que justificam um estudo mais aprofundado considerando sua utilização em eletrodos de supercapacitores. Os valores de área superficial das esferas produzidas a partir do tanino atingiram até $507 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e capacitância de $66,3 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$.

Palavras-chave: Método Stöber, Tanino, Supercapacitores, Esferas de carbono.

ABSTRACT

In this work, materials were developed to be applied in supercapacitor electrodes. Supercapacitors are components that store a large amount of energy, characterized by high capacitance values when compared to conventional capacitors, such as electrolytic capacitors, for example. They can also store and release energy extremely quickly compared to batteries, in addition to having a longer lifetime. Although supercapacitors stand out for their high power density, their energy density is lower than that of batteries, considering devices of similar sizes. Therefore, a battery can storage more energy than a supercapacitor. Hence, it is essential to develop new components to improve its less advantageous characteristics. One way to increase its performance is by developing new materials for its electrodes. The electrode's surface area and conductivity are crucial characteristics. Increasing the surface area enables higher energy storage capacity, and with higher conductivity, the component can provide better charge and discharge rates, thereby increasing electron transport efficiency. Carbon structures in the form of spheres can provide high conductivity and large surface areas. These spheres can be developed in submicrometric sizes, incorporating their physical and chemical advantages. Thus, in this work, submicrometric hollow carbon spheres were obtained using the Stöber method, employing tannin obtained through the leaching process of the Black Wattle bark (*Acacia mearnsii*), as a natural precursor. The developed spheres proved to be promising, as they not only exhibited the expected morphology for this type of synthesis, but also showed electrochemical values that justify further investigation for their use in supercapacitor electrodes. The surface area values of the spheres produced from tannin reached up to $507 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and a capacitance of $66.3 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$.

Keywords: Stöber method, Tannin, Supercapacitors. Carbon spheres.

1. INTRODUÇÃO

A busca por novas fontes de energia e o desenvolvimento de meios mais eficientes para armazená-las cresce de maneira proporcional ao avanço tecnológico em todo o planeta [1, 2, 3]. Com o surgimento de tecnologias que desempenham múltiplas funções e suas conseqüentes necessidades de autonomia energética; as pesquisas que buscam desenvolver maneiras de armazenar uma maior quantidade de energia possível, em um dispositivo, sempre garantindo sua durabilidade e eficiência, além de trabalhar com materiais que não afetem o meio ambiente, se tornaram peças fundamentais para o avanço tecnológico nos dias atuais, pois tão importante quanto gerar energia é também encontrar uma forma de guardar essa energia, seja para uso imediato ou futuro [4, 5, 6].

Atualmente o combustível de origem fóssil, como o petróleo e o gás natural, é o mais amplamente utilizado no mundo, porém traz diversos problemas relacionados ao meio ambiente e principalmente à saúde das pessoas em razão da emissão de dióxido de carbono e outros gases, além de ser uma fonte não renovável de energia [7, 8]. O aquecimento global e o aumento de poluentes na nossa atmosfera acabam por causar danos, não somente à saúde dos seres, mas também à economia, devido ao aumento de desastres naturais, agravamento da desigualdade social e ao impacto na agricultura ocasionado pelas mudanças climáticas [9, 10, 11].

Em meio a essa necessidade em encontrar uma forma de explorar fontes de energia que não agridam o meio ambiente, investimentos em fontes de energia renováveis, como a energia eólica e solar, vem crescendo nos últimos anos [12, 13, 14].

É importante que o desenvolvimento das tecnologias dos componentes de armazenamento de energia elétrica avance para que possamos aproveitar de maneira mais eficiente a geração dessas fontes de energia. Dentre esses componentes se destacam o capacitor convencional, o supercapacitor e a bateria [15, 16, 17, 18].

Os supercapacitores vem ganhando destaque entre os dispositivos de armazenamento de energia, pois além de conseguir armazenar elevada capacitância, são capazes de liberá-la de forma rápida, características essenciais

para diversas aplicações, como em armazenamento de energias renováveis, turbinas eólicas, células solares, veículos elétricos entre outras [6, 19, 20,21].

Por outro lado, o supercapacitor não apresenta densidade de energia muito elevada quando comparado às baterias. Isso representa que esse dispositivo armazena menos energia por unidade de massa em relação às baterias [22, 23].

Nesse trabalho foi desenvolvido um material poroso, na forma de esfera oca de carbono, para ser utilizado como eletrodo de supercapacitores. As esferas de carbono (ECs) permitem um maior armazenamento de energia em sua estrutura, pois sua superfície composta de poros aumenta significativamente a área ativa do material. Outras características importantes desse material, proporcionada pela sua estrutura diferenciada, são sua densidade relativamente baixa, boa estabilidade química e térmica [24, 25, 26, 27, 28].

Para a obtenção das ECs foi utilizado o método Stöber em conjunto com resorcinol e formol como precursores de carbono. O material utilizado como precursor de sílica foi o TEOS, sendo assim possível desenvolver a estrutura oca das esferas [29, 30].

Independentemente da área de pesquisa, é essencial que se considere a questão ambiental durante o desenvolvimento e produção de um novo produto. Visando encontrar um meio de amenizar os impactos ambientais que alguns materiais acabam por ocasionar ao meio ambiente, se optou por avaliar e testar o tanino, pois se trata de um material natural, não prejudicial ao meio ambiente, barato e abundante e que vem sendo estudado como precursor de carbono, mostrando resultados importantes em algumas aplicações [31, 32, 33].

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver esferas de carbono utilizando como base o método Stöber, empregando como precursor o tanino da Acácia-Negra (*Acacia mearnsii*), visando a sua aplicação como material para eletrodos de supercapacitores.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver esferas ocas de carbono utilizando como base do método Stöber.
- Utilizar como precursor de carbono um material que não agrida o meio ambiente.
- Caracterizar quimicamente e morfologicamente o material desenvolvido.
- Avaliar o material desenvolvido através de curvas galvanostáticas de carga e descarga e de voltametria cíclica.
- Caracterizar o material utilizando as técnicas MEV, Raman, EDS e BET.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Componentes para Armazenamento de Energia

O desenvolvimento de componentes que tenham por função armazenar energia vem crescendo nas últimas décadas impulsionado pelas tecnologias que dependem desses dispositivos para o seu avanço.

Componentes como o capacitor convencional, o supercapacitor e as baterias vêm se tornando protagonistas nas mais variadas linhas de pesquisas, sendo fundamental para o seu aprimoramento, o desenvolvimento dos materiais que constituem seus eletrodos [34].

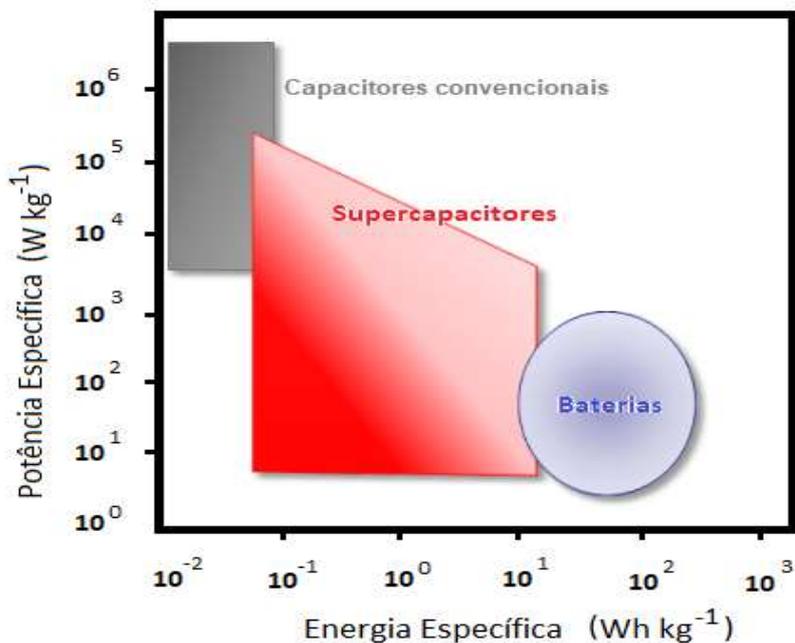
Cada tipo de componente é mais adequado para um tipo de aplicação específica e seu comportamento eletroquímico lhe conferirá características diferentes em relação à capacitância, densidade de energia, densidade de potência e a vida útil dos dispositivos [19, 20].

Por serem utilizadas em automóveis, celulares e ficarem em local de fácil acesso ao usuário, as baterias são os dispositivos mais conhecidos do público em geral. Elas têm como característica elevada densidade de energia, porém como suas reações químicas são lentas esses componentes acabam por suportar baixas densidades de potência elétrica [35].

Os capacitores convencionais têm seu princípio de armazenamento através do acúmulo de cargas, de forma eletrostática, nos seus eletrodos, sendo esses separados por um material isolante. Apesar da velocidade de carga e descarga ser extremamente rápida; esse tipo de componente ainda não é capaz de armazenar grande quantidade de energia, tendo principalmente, como limitante, o material dielétrico utilizado nesse tipo de tecnologia [36].

Para tentar suprir essas lacunas deixadas pelas baterias (baixa potência específica) e pelos capacitores convencionais (baixa energia específica) tem se desenvolvido pesquisas em cima dos supercapacitores, pois esses componentes são muito eficientes no transporte de cargas, além de armazenarem grande quantidade de energia [37, 38]. A Figura 1 mostra o comparativo desses componentes através do gráfico Ragone.

Figura 1 - Gráfico Ragone (potência específica versus energia específica).



Fonte: Adaptado pelo autor. [4]

2.1.1 Supercapacitores

Supercapacitores, também chamados de capacitores eletroquímicos, são componentes que armazenam uma grande quantidade de energia quando comparados aos capacitores convencionais, como o eletrolítico, por exemplo. Também são capazes de liberar energia de uma forma extremamente rápida ao serem comparados com as baterias [39, 40].

O capacitor eletroquímico é formado por dois eletrodos (que ficam em contato com coletores de corrente elétrica) separados mecanicamente por um isolante. Esse isolante, que é normalmente feito de fibras de papel natural ou sintético (dependendo da aplicação), fica impregnado com um eletrólito e deve permitir a transferência iônica das cargas através desse líquido.

Os supercapacitores podem ser divididos em três categorias dependendo da maneira com que eles armazenam energia em seu interior. Assim temos os supercapacitores de dupla camada (EDLC), os pseudocapacitores e os supercapacitores híbridos [38, 41, 42].

Os componentes denominados supercapacitores de dupla camada armazenam as cargas elétricas de maneira eletrostática. Esse processo, não faradaico, ou seja, sem transferência de carga entre eletrodo/eletrólito, ocorre ao se

aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos do componente, ocasionando um acúmulo de íons, do eletrólito, na superfície dos eletrodos e de carga oposta à sua polaridade. Assim se obtém uma interface de dupla camada em cada um dos eletrodos.

Ao se aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos do capacitor de dupla camada, o eletrodo positivo atrai íons negativos do eletrólito, os ânions, para a sua superfície. Já o eletrodo carregado negativamente atrai, para a sua superfície, os íons positivos, cátions. A formação dessas duas interfaces entre eletrodos e eletrólito é chamada de dupla camada e é responsável pelo armazenamento de energia nos EDLCs [43, 44].

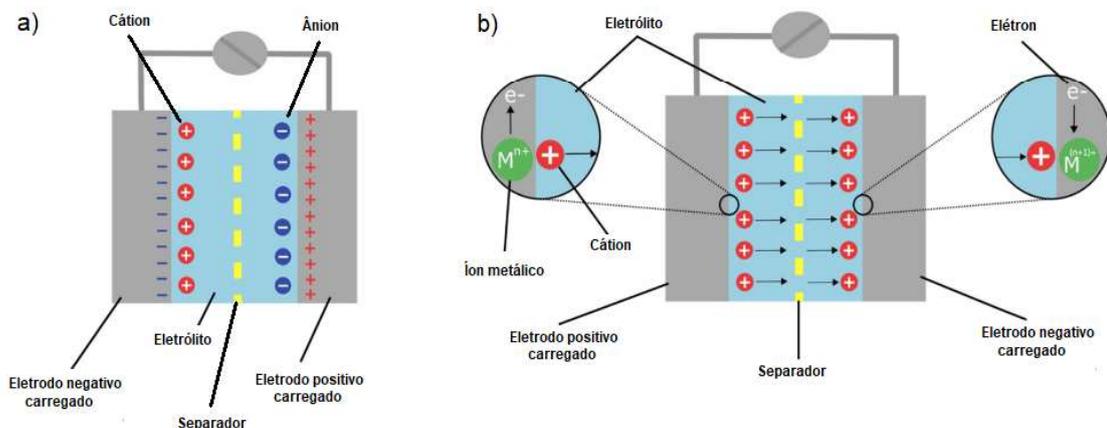
Os capacitores eletroquímicos podem também armazenar energia através de processos em que há transferência de cargas elétricas entre o eletrodo e o eletrólito.

O armazenamento dos pseudocapacitores acontece através do mecanismo chamado redox, as reações faradaicas, sendo um processo diferente ao do capacitor de dupla camada, que ocorre de maneira eletrostática. Nesse dispositivo acontecem os processos de oxidação e redução, onde os elétrons são retirados ou cedidos ao eletrodo, respectivamente [43, 44].

Nesses componentes os íons que estão na interface eletrólito-eletrodo absorvem cargas por meio da transferência de elétrons dando origem à reação, que é limitada pela mobilidade dos íons [45].

Ambos os tipos de armazenamentos estão representados na Figura 2.

Figura 2 - Mecanismos de armazenamento. a) Dupla camada e b) Pseudocapacitância.



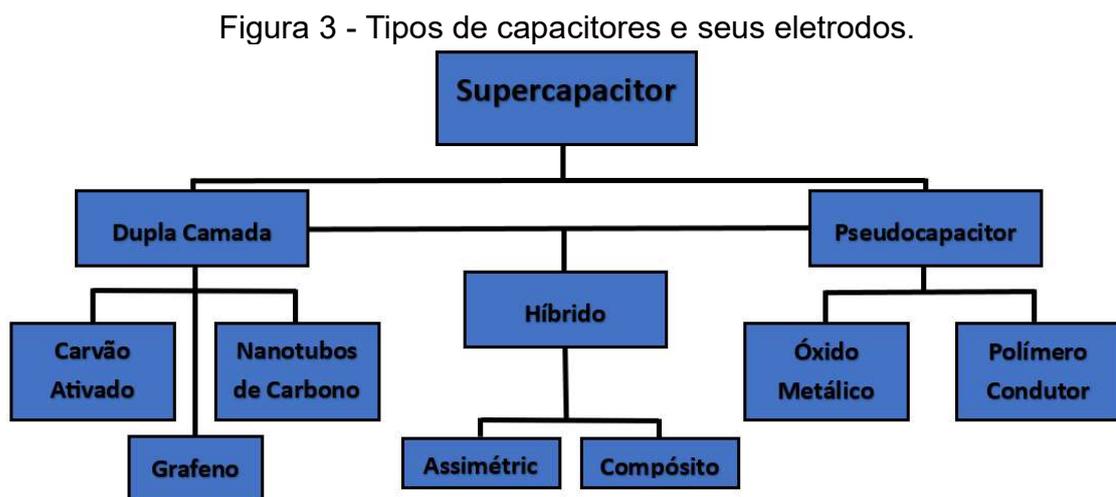
Adaptado pelo autor. (Miller et al. 2018, [109])

Supercapacitores Híbridos utilizam as duas formas de armazenamento citadas acima. Um eletrodo composto de carbono armazena energia na forma eletrostática em dupla camada e o outro eletrodo, normalmente composto por um óxido metálico ou polímero condutor, na forma de reações faradaicas [46].

Os principais objetivos deste tipo de capacitor eletroquímico é se valer da vantagem de cada uma das duas formas de armazenar energia, assim como, amenizar os pontos fracos delas. A alta velocidade de carga e descarga dada pelos EDLCs devido ao processo eletrostático combinada com a maior capacitância do processo redox fazem deste tipo de capacitor um componente bastante estudado, pois conseguem atingir valores de maior potência e energia quando comparados aos capacitores constituídos por somente um dos processos de armazenamento de energia, além de ampliar a faixa de tensão de trabalho [47, 48].

Os capacitores híbridos também podem ser feitos a partir da combinação do carbono com um óxido de metal ou do carbono com um polímero condutor, em ambos os eletrodos. Nesse caso são chamamos de capacitores híbridos simétricos e apresentam alta densidade de energia, alta densidade de potência e boa ciclabilidade.

Abaixo, na Figura 3, se encontra um esquema com os tipos de capacitores eletroquímicos e seus principais materiais de eletrodo.



Adaptado pelo autor. (Najib et al. 2019, [49])

Uma forma de aprimorar o desempenho dos supercapacitores é investigar alternativas de materiais para compor seus eletrodos, contribuindo para o aumento

de sua capacitância, proporcionar uma densidade de energia e de potência mais elevadas e ampliar sua vida útil.

2.2 Materiais utilizados para produção de Supercapacitores

O tipo de capacitor eletroquímico e suas características são determinadas pelos materiais que o compõe. A qualidade da interação entre os eletrodos e o eletrólito, assim como o movimento dos elétrons e íons é dependente de cada material que foi escolhido para compor o sistema capacitivo.

Além dos materiais utilizados na produção dos eletrodos, o eletrólito também tem grande influência no desempenho dos supercapacitores. A resistência equivalente (ESR) e a potência específica estão estreitamente ligadas à performance dos dispositivos, visto que a janela eletroquímica do eletrólito ditará a diferença de potencial que pode ser aplicada ao componente [50].

A escolha do eletrólito normalmente está relacionada ao tipo de aplicação que se deseja empregar ao dispositivo. Eletrólitos aquosos entregam uma resistência elétrica menor comparada aos eletrólitos orgânicos. Por outro lado, os materiais orgânicos atingem uma faixa de tensão de trabalho maior.

Os eletrólitos são comumente divididos em três grupos: aquoso, orgânico e os líquidos iônicos.

A categoria dos eletrólitos aquosos tem por características alta condutividade iônica, baixa resistência interna e um pequeno diâmetro de moléculas; o que acaba por facilitar a sua penetração nas camadas mais estreitas dos eletrodos. A principal desvantagem dessa categoria é a sua estreita janela de potencial de trabalho, o que acaba por limitar seu uso em aplicações onde se requer picos de tensões mais elevados. Dentre os eletrólitos aquosos mais utilizados estão o H_2SO_4 (ácido) e o eletrólito KOH (alcalino) [51].

A maioria dos dispositivos de armazenamento de energia utilizam eletrólitos orgânicos. Em aplicações de supercapacitores esse tipo de eletrólito consegue atingir um potencial de até aproximadamente 3V. Além de serem atraentes pelo elevado potencial, os eletrólitos orgânicos também possuem baixa volatilidade e alta estabilidade eletroquímica, porém possuem baixa condutividade iônica, alta

viscosidade que limitam a densidade de potência do componente, além de serem prejudiciais ao meio ambiente podendo liberar compostos tóxicos [51, 52].

A categoria dos líquidos iônicos vem sendo utilizada, em supercapacitores, a menos tempo que os eletrólitos citados acima. Assim como os eletrólitos orgânicos, os líquidos iônicos conseguem armazenar mais energia que os eletrólitos aquosos, pois possuem uma janela de potencial maior. Os líquidos iônicos são muito pouco voláteis, aprestam boa mobilidade de seus íons e baixa toxicidade [51, 53].

Os líquidos iônicos apresentam baixa capacitância específica e alta viscosidade quando comparados aos outros tipos de eletrólitos. A alta viscosidade e baixa condutividade iônica acabam influenciando negativamente o desempenho em potência específica dos componentes que utilizam esse eletrólito [51, 52].

2.2.2 Materiais para eletrodo de Supercapacitores

Já os materiais que constituem o eletrodo são responsáveis por conferir a forma como a energia será armazenada no interior do capacitor, assim como desenvolver as características capacitivas, de densidade de potência e de densidade de energia.

Materiais constituídos de carbono são os mais amplamente empregados como eletrodos de supercapacitores. Carbono ativado, grafeno e nanotubos de carbono são muito utilizados devido as suas elevadas áreas superficiais, alta condutividade elétrica, boa estabilidade química; além de serem relativamente baratos [47, 50]. O carbono é um átomo constituinte dos compostos orgânicos, logo os materiais orgânicos podem ser utilizados como precursores de carbono [54]. Com isso se abre um leque de possibilidades de estudo ao redor das aplicações do carbono, sendo uma delas a utilização como eletrodo.

Com esse tipo de material é possível armazenar energia através do mecanismo de dupla camada elétrica, que é formada entre a superfície do eletrodo de carbono e o eletrólito, e por isso, a capacitância tem uma dependência importante com a superfície dos eletrodos, assim como o quanto desta área superficial está acessível aos íons do eletrólito [55].

O material de carbono mais utilizado para eletrodos de supercapacitores é o carbono ativado. Comparado aos outros materiais de carbono ele é barato, abundante e fácil de ser obtido, além de ter uma área superficial elevada [56].

A estrutura do carbono ativado é de extrema importância para se atingir maiores áreas superficiais. Seus poros apresentam diversos tamanhos com diâmetros na faixa dos microporos (<2nm), mesoporos (de 2nm até 50nm) e macroporos (maiores que 50nm). É importante observar essa característica, pois os íons do eletrólito não conseguem acessar os poros do eletrodo se esses forem relativamente menores, e assim, o conjunto acaba por deixar de aproveitar toda a capacidade eletrostática que o material pode oferecer [57,58].

Para que esses materiais tenham sua porosidade aumentada e assim atinjam uma maior área superficial um processo chamado de ativação é feito para modificar as suas superfícies. O processo de ativação pode ser físico ou químico.

A ativação física é obtida submetendo o material precursor em um tratamento térmico a alta temperatura, entre 700°C e 1200°C, na presença de gases como o argônio ou nitrogênio, por exemplo. Para ativar quimicamente o material, se utiliza temperaturas mais baixas na presença de ativantes como o hidróxido de sódio, ácido fosfórico ou cloreto de zinco [56].

A Tabela 1 apresenta diversos precursores de carvão ativado e suas respectivas áreas superficiais.

Tabela 1 - Precursores de carvão ativado.

Precursor de carbono	Método de ativação	BET (m².g⁻¹)
Casca de coco	KOH	1660
Madeira de eucalipto	KOH	2970
Bambu	KOH	1290
Celulose	KOH	2460
Amido de batata	KOH	2340
Amido	KOH	1510
Sacarose	CO ₂	2100
Borras de cerveja	KOH	3560
Fibra de banana	ZnCl ₂	1100
Grão de milho	KOH	3200
Bagaço da cana-de-açúcar	ZnCl ₂	1790
Casca de damasco	NaOH	2335
Concha de Sementes de Girassol	KOH	2510
Café moído	ZnCl ₂	1020

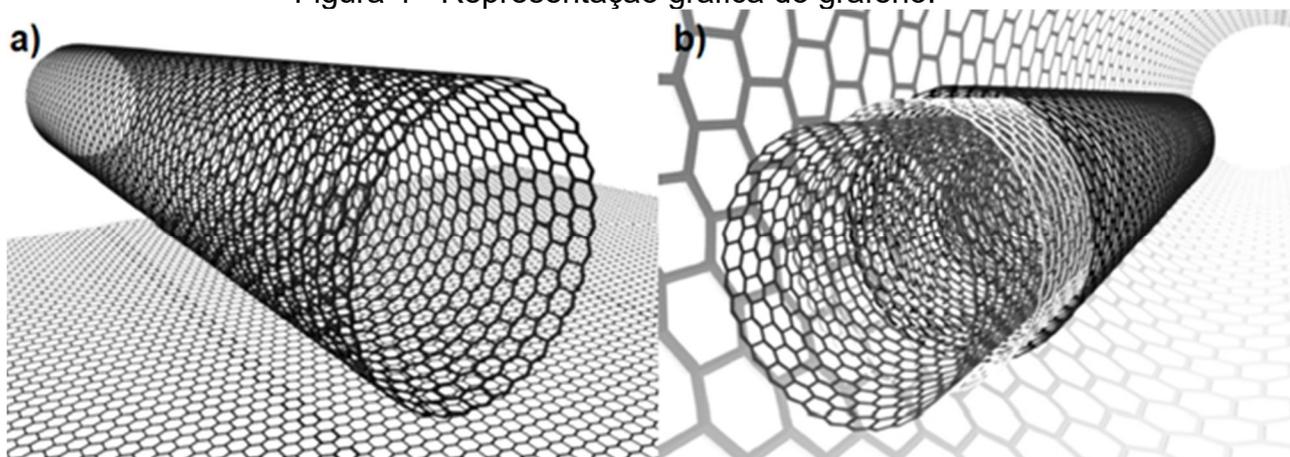
Adaptada pelo autor. (Gonzales, 2015, [39])

Outro material muito utilizado são os nanotubos de carbono (CNTs), Figura 4. São materiais formados por moléculas de nanoestruturas cilíndricas sendo classificados como nanotubos de parede simples (SWNT) ou nanotubos de paredes de múltiplas camadas (MWNT) dependendo do número de folhas de grafeno em sua estrutura. Os SWNT são muito flexíveis e possuem tamanhos em torno de 5nm enquanto os MWNT atingem comprimentos que giram na média de 20 nm [49].

Os CNTs por terem uma boa condutividade elétrica e área superficial acessível; são normalmente considerados como candidatos quando se deseja desenvolver supercapacitores com alta potência, além de servirem como suporte para materiais ativos em sua superfície.

Uma desvantagem é que os CNTs têm baixa área superficial chegando a valores próximos de $500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ resultando em baixa densidade de energia [60]. Outro ponto negativo é que sua capacitância gravimétrica é baixa em relação ao carvão ativado; o que pode ser facilmente melhorado se combinado os nanotubos de carbono com carvão ativado através de uma síntese [56].

Figura 4 - Representação gráfica do grafeno.



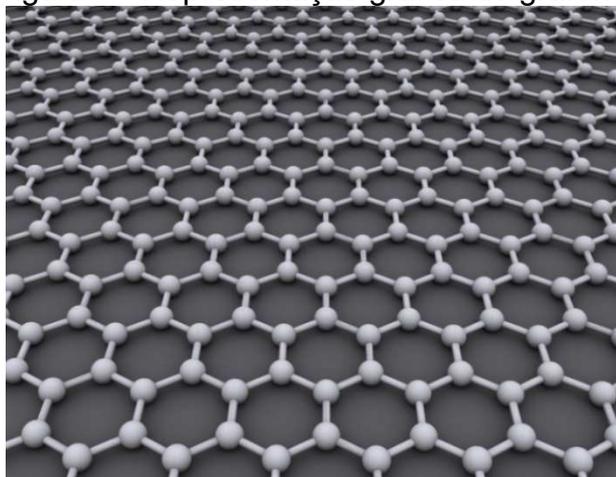
Adaptada pelo autor. (Ferreira et al. 2009, [110])

O grafeno, Figura 5, também é um material que tem sido muito estudado nos últimos tempos, em diversas áreas, devido as suas notáveis qualidades combinadas com sua fácil obtenção e por ser um material barato de ser produzido, visto que é feito a partir da grafita, mineral abundante na natureza.

Esse material tem um grande potencial para ser utilizado em dispositivos que armazenam energia, pois tem uma alta condutividade elétrica, boa estabilidade química além de sua alta área superficial [60, 62].

O grafeno é um material extremamente fino e leve, apresentando átomos de carbono em uma estrutura hexagonal. Conhecido também como “papel nanocompósito” ele apresenta uma condutividade elétrica maior que a do carvão ativado, alta flexibilidade e resistência mecânica. Possui área superficial em torno de $2630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e capacitância de 550 F.g^{-1} [56].

Figura 5 - Representação gráfica do grafeno.



Fonte: Página de enciclopédia online [111].

Materiais que também estão sendo bastante utilizados em desenvolvimentos de eletrodos para supercapacitores são os óxidos metálicos e os polímeros condutores.

Óxidos metálicos ajudam no armazenamento de energia através das reações faradaicas rápidas que ocorrem tanto na região da superfície dos eletrodos como em suas regiões internas, chamadas de *bulk*. Diferentemente das baterias de lítio na qual os íons estão intercalados na estrutura dos materiais a pseudocapacitância dos óxidos metálicos estão fracamente ligados à sua superfície. Os grupos funcionais presentes na superfície, assim como os contornos de grão, podem atuar como excelentes centros redox para o armazenamento de cargas [46].

São materiais que apresentam alta capacidade específica e baixa resistência elétrica, sendo ambas características essenciais para o desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores [46, 59].

O óxido de rutênio é o óxido metálico que apresenta melhores resultados eletroquímicos para supercapacitores. Possui alta condutividade elétrica, ampla janela de potencial, alta vida útil, alta estabilidade química/térmica e propriedades de oxidação-redução.

Por ter capacitância específica e condutividade relativamente altas além de ótima reversibilidade em suas reações redox é o óxido de transição mais estudado.

Por ter capacitância específica e condutividade relativamente altas além de ótima reversibilidade em suas reações redox é o óxido de transição mais estudado. Porém esse material é caro e tóxico, sendo um empecilho para ser aplicado em produtos comerciais [63].

Devido a isso outros óxidos metálicos vêm sendo estudados como alternativa ao RuO₂ assim como a sua própria utilização como compósito em uma combinação com materiais de carbono.

Uma das alternativas ao RuO₂ é o NiO por ser um óxido barato e de fácil obtenção, além de possuir boa estabilidade térmica e química e longa vida útil. As sínteses com o óxido de Ni são geralmente de fácil preparo e o seu custo é um fator que atrai estudos, além de ser um material que não agride o meio ambiente.

Quando combinado com o carbono ele apresenta alta capacidade específica e estabilidade mecânica se tornando um material promissor para aplicação em eletrodos de supercapacitores [64].

Alguns estudos mostram que nanopartículas de NiO apresentam capacitância de 500 F.g⁻¹ em densidade de corrente de 1 A.g⁻¹ em soluções aquosas para partículas na ordem de 5-10 nm.

Porém sua baixa condutividade elétrica ainda o tornam um material que demanda mais estudos para que a sua utilização seja viável.

Um meio encontrado para amenizar a baixa condutividade desse óxido é o desenvolvimento de um composto de NiO com outro material de alta condutividade, como por exemplo, o carbono, nano tubos de carbono e o grafeno [65, 66].

Nanoestruturas de Ni depositadas em nanofibras de carbono mostram bons resultados onde após 10.000 ciclos de carga e descargas a eficiência coulombica se

mantem em 98%. A combinação desses materiais fornece ao sistema um rápido movimento aos elétrons devido á estrutura de carbono além da contribuição pseudocapacitiva do óxido de Ni [67].

O óxido de manganês vem sendo utilizado devido ao seu baixo custo e disponibilidade natural, além de não causarem problemas ao meio ambiente.

A boa interação desse óxido com eletrólitos aquosos também o faz uma boa alternativa de material para eletrodo [68].

Um dos métodos mais utilizados para a utilização desse material é a deposição eletroquímica, onde se obtém um filme uniforme com sua espessura podendo ser controlada.

Filmes de nanoporos de dióxido de manganês foram produzidos por eletrodeposição na superfície de aço inoxidável. Foi obtido capacitância de 305 F.g^{-1} em em densidade de corrente de 1 A.g^{-1} [28]. Em um outro estudo, foram criados nanocompósitos de MnO_2/rGO . Em folhas de rGO foi depositada nanopartículas de MnO_2 formando uma estrutura com grande área superficial melhorando a movimentação dos íons dentro da estrutura e assim aumentando a condutividade do sistema e atingindo uma capacitância específica de 473 F.g^{-1} com uma densidade de corrente de $0,25 \text{ A.g}^{-1}$ [69].

Algumas pesquisas vêm ganhando destaque nos últimos anos em que se utilizam o nióbio. Esse elemento tem se mostrado importante em diversas aplicações como a utilização em ligas metálicas na área aeroespacial e como material para eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia.

Os óxidos de nióbio estão disponíveis em diferentes estequiometrias, sendo as mais estudadas o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e o dióxido de nióbio (NbO_2).

O pentóxido de Nb é um sólido branco, semicondutor, estável ao ar e insolúvel em água. Dependendo do tempo e temperatura de seu tratamento térmico, natureza de seus precursores e variáveis da síntese, pode adquirir diferentes fases cristalográficas, como ortorrômbica, pseudo-hexagonal, além da estrutura amorfa [70].

Óxidos de transição, como o pentóxido de nióbio, apresentam reações redox quando incorporados aos eletrodos de supercapacitores, e com isso, conseguem aumentar a energia armazenada no sistema. Porém esses óxidos têm baixa condutividade elétrica e baixa estabilidade química [71].

Devido à baixa condutividade desse material, se faz necessário a introdução de um outro material que possa minimizar essa característica. Um composto formado com carbono, por exemplo, se torna uma alternativa de extrema importância para compensar essa característica e assim desenvolver um eletrodo com maior potencial de aplicabilidade.

Alguns estudos já mostram bons resultados aliando a alta condutividade e área superficial do carbono com a alta pseudocapacitância do Nb_2O_5 na fase ortorrômbica.

Lim et al (2015) obtiveram uma boa melhora na capacidade específica, densidade de energia e densidade de potência de eletrodos compostos por Nb cobertos por carbono. Através de um sistema de microemulsão de água em óleo, controlando a fase cristalina do Nb_2O_5 através da utilização de uma solução ácida (ortorrômbica) ou básica (pseudo-hexagonal), ele mostrou que cobrir as partículas de nióbio traz vantagens importantes para o desempenho de eletrodos com aplicação em supercapacitores [71].

Outro estudo, elaborado por Zhang et al (2018), apresenta resultados onde a estrutura, Fig. (7), de Nb_2O_5 coberta por carbono consegue elevar o desempenho eletroquímico dos eletrodos, mostrando que a capacidade específica, dada em m.A.h.g^{-1} é superior à do material de nióbio, em taxas de varredura acima de 10 mV.s^{-1} , quando esse não é protegido por uma casca de carbono. Essa arquitetura onde esferas de carbono mesoporosas cobrem nanopartículas de pentóxido de nióbio facilita o transporte de cargas e a difusão de íons trazendo excelente propriedade pseudocapacitiva [72].

Os polímeros condutores são materiais que também vem sendo utilizados e estudados para aplicações em eletrodos de supercapacitores devido a sua pseudocapacitância. A alta condutividade e o baixo custo são características atrativas que levam esses materiais a serem escolhidos, porém sua baixa capacitância faz com que eles não tenham uma faixa de aplicação muito abrangente. Devido a degradação mecânica dos eletrodos constituídos de polímeros condutores durante ciclos de carga e descarga, o comportamento eletroquímico fica abaixo do esperado [73].

Uma forma de cobrir essa característica indesejada é a utilização de óxidos de transição juntamente ao polímero com o objetivo de melhorar seu desempenho.

A polianilina (PAni) é um polímero condutor e é o material polimérico mais promissor para ser utilizado como eletrodo em supercapacitores. Seu baixo custo, fácil obtenção e alta condutividade são fatores importantes a seu favor. Degradação mecânica ao longo de ciclos de carga e descarga é um ponto negativo que pode ser compensando utilizando materiais de carbono em uma combinação com o PAni e assim também aumentar sua capacitância [74].

2.2.1 Esferas de Carbono

O carbono tem sido estudado nas suas diversas formas e estruturas, especialmente quando desenvolvido em dimensões nanométricas, pois assim é possível desenvolver novas formas de armazenar energia e aprimorando, inclusive, propriedades de materiais que já vem sendo utilizados.

As esferas de carbono são materiais desenvolvidos em formato esférico e são divididas em quatro grupos principais. Podem ser sintetizadas em escala nanométrica e micrométrica, onde se destacam as esferas sólidas, as cascas esféricas, *core-shell* e *yolk-shell* [75, 76, 77]. A representação dessas esferas pode ser vista na Figura 6.

Figura 6 - Representação dos tipos de esferas de carbono.



Fonte: adaptada pelo autor [112]

Carbono na forma esférica pode atingir áreas superficiais elevadas, além de possuir alta estabilidade química e baixa densidade.

As esferas de carbono podem ser desenvolvidas a partir de diferentes técnicas, como descarga de arco, ablação por laser, compressão por choque e deposição de vapor químico, porém esses processos acabam se tornando caros

devido à forma de controle de parâmetros como a pressão e temperaturas, por exemplo [78, 79, 80].

Esferas ocas de carbono apresentam capacitância específica entre 95 F.g⁻¹ a 300 F.g⁻¹ em eletrólito aquoso, desenvolvidas em diferentes técnicas [81, 82, 83, 84, 85].

Uma maneira simples de criar a nanoesferas de carbono utiliza o método Stöber.

Seguindo esse método; partículas esféricas podem ser preparadas através da hidrólise de um alcóxido, como o tetraetilortosilicato (TEOS), em etanol, hidróxido de amônio, e água deionizada [86].

O tamanho das esferas, sua dispersão e morfologia podem ser controlados com a variação na concentração dos componentes utilizados na síntese.

Complementando o método de Stöber, com o objetivo de produzir materiais de carbono, a incorporação do resorcinol e do formol é uma abordagem amplamente utilizada na literatura [30, 87].

As resinas de RF (resorcinol/formaldeído) são boas fontes precursoras de carbono, pois resultam em porosidade e área superficial relativamente altas; o que é essencial para a utilização em capacitores eletroquímicos [88, 89].

O formaldeído é utilizado nas sínteses de nanoesferas de carbono com a função de ser o agente reticulante; fazendo a reação de polimerização, aumentando a molécula e assim formando uma estrutura tridimensional.

O resorcinol é um composto químico orgânico, branco e sólido que tem alta solubilidade em água. É um material muito utilizado na indústria, sendo parte importante na fabricação de plásticos, borrachas, corantes, revestimentos e produtos dermatológicos, dentre outros.

Apesar de fazer parte da formulação de produtos que posteriormente serão aplicados na pele, o resorcinol, se utilizado em altas concentrações ou com uso excessivo, se torna prejudicial à saúde e pode causar lesões na pele e prejudicar o sistema respiratório, por exemplo [90, 91].

Reduzir o custo dos materiais e processos, assim como, encontrar materiais que não prejudiquem o meio ambiente e a saúde dos seres é de fundamental importância em qualquer área.

Um material que vem se candidatando como alternativa com grande potencial para sínteses onde se deseja desenvolver materiais de carbono com alta porosidade, é o tanino.

O tanino é um produto natural e barato que pode ser encontrado em diversas plantas. É encontrado em folhas, cascas de árvores, raízes e frutas. Uma das funções do tanino é a de proteger as plantas contra herbívoros, pois confere um sabor amargo que acaba por afastá-los [31, 32]. São biomoléculas polifenólicas que apresentam uma alta quantidade de carbono em sua composição, cujo teor depende, essencialmente, de sua fonte vegetal [92].

Alguns estudos, utilizando o tanino como precursor de carbono, demonstraram bons resultados com valores de área superficial entre $510 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e $1810 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ em síntese sol-gel [93, 94]. Em outro trabalho, esferas de poliestireno foram sintetizadas, para servirem como *template*, a partir de uma polimerização em emulsão utilizando o persulfato de potássio como iniciador do processo e então foi adicionado o tanino em um processo sol-gel para desenvolver esferas ocas de carbono, apresentando área superficial de $1971 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e capacitância de $265 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ em $0,5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ [95].

Liu M. et al (2018) desenvolveram esferas maciças através do método Stöber utilizando ácido tânico como precursor de carbono. Nesse estudo foi atingida área superficial de $327 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [96].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese das Esferas de Carbono

O desenvolvimento das esferas de carbono se deu através do método Stöber utilizando um precursor de sílica como *template* com o objetivo de deixar o material oco [29, 48]. O pH da solução foi modificado para verificar se seria possível melhorar o desempenho eletroquímico do material.

A síntese se inicia ao adicionar 9,0 mL de NH_4OH em solução contendo 30 mL de água deionizada e 210 mL de etanol. A solução é misturada com o auxílio de um agitador magnético durante 10 minutos em temperatura ambiente (23°C). Após esta primeira etapa é adicionado 6mL de TEOS sendo mantida em agitação por mais 40 minutos, mas agora com temperatura de 40°C . Depois de transcorrido os 40 minutos é adicionado, na versão com resorcinol, 1,5 g de resorcinol e 3 g de formol e na versão com tanino, 1,5g de tanino com 3g de formol e então as soluções ficaram em agitação magnética, permanecendo assim por mais 24h em temperatura de 40°C .

Para estudar a influência do pH da solução, no resultado do desenvolvimento, seu valor foi modificado por meio da adição de NaOH , para aumentá-lo, e da adição de H_2SO_4 para reduzi-lo.

Após o processo descrito acima, o material foi lavado e separado utilizando uma centrífuga, e então, seguiu para etapa de secagem em estufa a 80°C por 24 h. O material já seco passou por um tratamento térmico em forno tubular durante 3 h com fluxo de N_2 a 700°C .

Para a remoção da sílica foi utilizado NaOH 4M e posto o material em agitação magnética com temperatura de 23°C por 24 h. Após a etapa de remoção da sílica, o material foi lavado com água deionizada e separado com a ajuda de uma centrífuga.

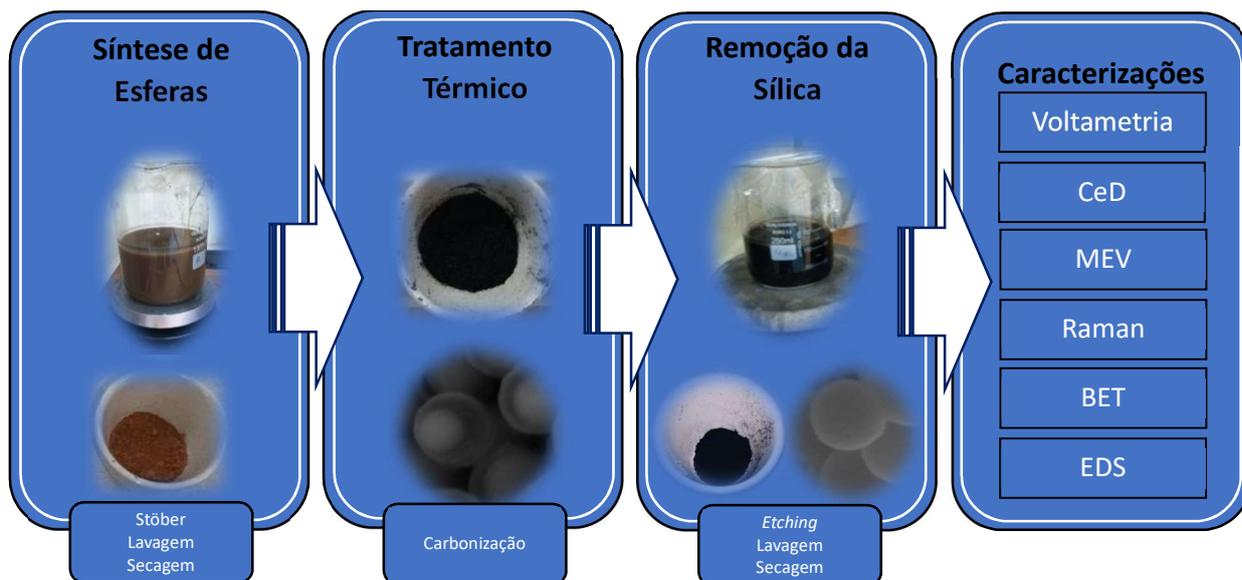
O material foi colocado em uma estufa a 80°C por 24 h, para secagem, sendo então considerado pronto para ser utilizado no preparo dos eletrodos.

O procedimento para a produção das amostras está resumido na Figura 7 e as versões desenvolvidas são encontradas na Tabela 2.

Além do uso do tanino e do resorcinol, como precursor de carbono, também foi utilizado o carvão ativado (CA) para efeito de comparação. Esse material não é utilizado na síntese; é um material pronto com o qual podemos fazer as medições

eletroquímicas, morfológicas e químicas para termos uma base comparativa maior nas nossas análises. O carvão ativado utilizado é um pó fino e preto que foi tratado para aumentar a sua porosidade, característica importante para materiais de eletrodos de supercapacitores.

Figura 7 - Fluxograma do processo de produção e caracterização das amostras.



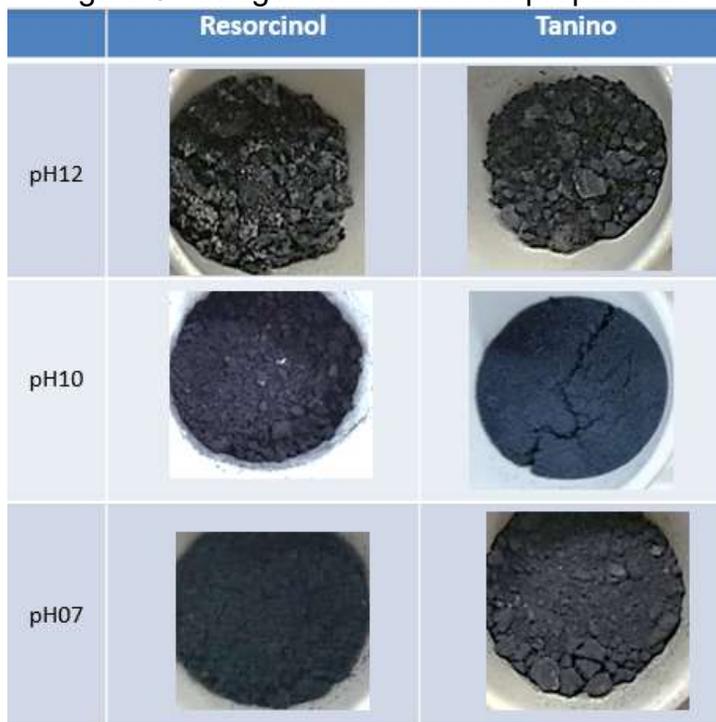
Fonte: Autor.

Tabela 2 - Descrição das amostras.

Versão	Descrição
RpH10	Esfera obtida com precursor resorcinol pH10
RpH07	Esfera obtida com precursor resorcinol pH07
RpH12	Esfera obtida com precursor resorcinol pH12
TpH10	Esfera obtida com precursor tanino pH10
TpH07	Esfera obtida com precursor tanino pH07
TpH12	Esfera obtida com precursor tanino pH12
CA	Carvão ativado comercial

As versões desenvolvidas em pH07 e pH10 apresentam característica visual que se assemelha a um pó fino, conforme esperado. Já a versão em pH12 apresentou aspecto empedrado ficando o material muito agregado. As imagens das amostras podem ser vistas na Figura 8.

Figura 8 - Imagem das amostras preparadas



3.2 Confeção dos Eletrodos

O material desenvolvido foi colocado sobre bastões de grafite, Figura 9, em uma mistura contendo 80% do material preparado, 10% de Vulcan (agente condutivo) e 10% de PTFE em pó, que tem por função dar liga ao composto de materiais, totalizando, em média, 1,5 mg de material sobre cada bastão de grafite.

A mistura dos materiais foi feita com um agitador magnético.

Os materiais utilizados foram misturados por 3h em um becker em solução contendo etanol em temperatura de 40°C. Após a etapa de mistura, com o auxílio de um pipetador, o material foi colocado sobre os bastões de grafite e levados à estufa onde permaneceram por 24h; ficando, então, prontos para a análise eletroquímica.

Figura 9 - Bastões de grafite com material preparado



Fonte: Autor

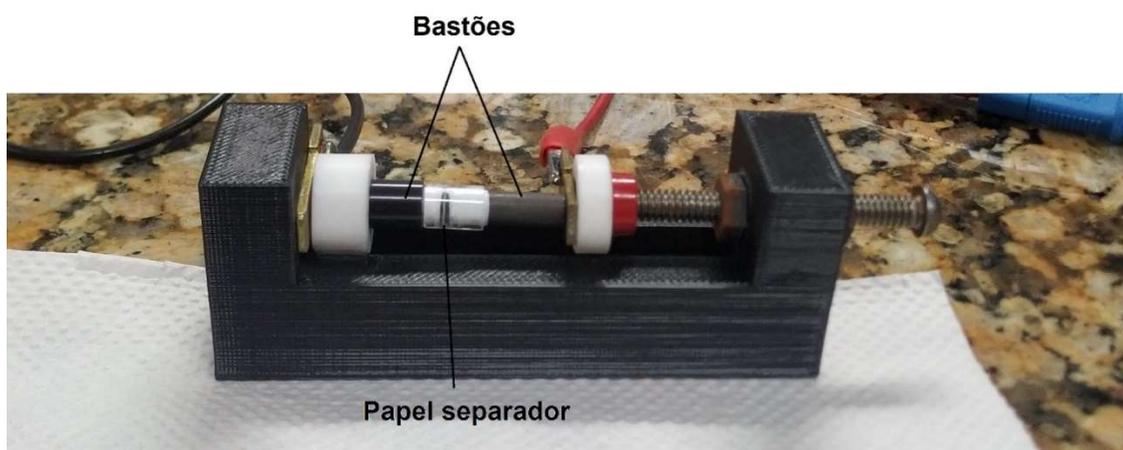
3.3 Caracterização do Material

3.3.1 Caracterização Eletroquímica

Para avaliar o comportamento eletroquímico do material, com o objetivo de verificar o desempenho capacitivo, foram feitas medições de voltametria cíclica, e curvas galvanostáticas de carga e descarga.

Foi utilizado um sistema de dois eletrodos, como mostra a Figura 10. As amostras foram avaliadas em eletrólitos aquoso H_2SO_4 1M.

Figura 10 - Dispositivo para medição eletroquímica



Fonte: Autor

3.3.1.1 Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria cíclica é uma técnica em que é aplicado um potencial, em um intervalo predefinido, entre os eletrodos de um dispositivo e então uma medida de corrente é relacionada a cada variação desse potencial. Essa técnica é utilizada para estudar os fenômenos químicos e físicos que acontecem entre a superfície de eletrodos e eletrólitos.

A corrente medida com a voltametria cíclica é composta de uma componente não faradaica e por uma componente faradaica e o gráfico resultante dessa análise irá nos apresentar o tipo de reação que ocorre com o material que se está analisando. A voltametria cíclica é importante para a determinação da quantidade de cargas acumuladas na superfície dos eletrodos e pode ser observada através da área do gráfico gerado, assim como, observar se o material que se está desenvolvendo é estável nas faixas de tensão de aplicação em que o dispositivo final irá operar.

As curvas de voltametria cíclica foram obtidas utilizando taxas de varredura de 10 mV.s⁻¹, 20 mV.s⁻¹ e 50 mV.s⁻¹ com intervalo de potencial de 0 V até 1 V em equipamento AUTOLAB PGSTAT302 N potentiostat equipment.

3.3.1.2 Curvas Galvanostática de Carga e Descarga

A caracterização eletroquímica por carga e descarga galvanostática é feita aplicando-se uma densidade de corrente ao sistema e assim obtendo tendo como resposta um potencial elétrico que varia ao longo do tempo até atingir um limite estabelecido para o carregamento do dispositivo. Após o carregamento ser concluído, a densidade de corrente agora é aplicada no sentido inverso fazendo com que o dispositivo seja descarregado [97].

Esse tipo de análise é importante, pois com ela é possível calcular a capacitância específica de um capacitor através da sua curva de descarga.

A capacitância pode ser calculado utilizando a equação E.1.

$$C_S = \frac{4.i.\Delta t}{\Delta V.m} \quad (\text{E.1})$$

onde C (F/g) é a capacitância, I (A) é a corrente de descarga, Δt (s) é o tempo de descarga, ΔV (V) é o potencial de descarga e m (g) é a massa dos eletrodos [98].

Outras características importantes de um capacitor são a densidade de energia e a potência de energia do sistema.

A densidade de energia específica de um dispositivo pode ser calculada através da equação E.2, onde C é a capacitância, V a tensão de operação. Já a potência específica é encontrada através da equação E.3, com E sendo a energia do dispositivo e t o tempo de descarga [99].

$$E = \frac{C.V^2}{2} \quad (\text{E.2})$$

$$P = \frac{E}{t} \quad (\text{E.3})$$

As análises de carga e descarga galvanostática foram realizadas com o equipamento AUTOLAB PGSTAT302 N potentiostat equipment.

3.3.2 Caracterização Morfológica e Química

3.3.2.1 MEV

A análise morfológica das amostras foi feita através da microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) utilizando um microscópio com filamento de tungstênio da marca TESCAN, modelo MIRA3.

Essa técnica fornece informações mais precisas sobre as amostras comparadas com o microscópio óptico que consegue ampliações em torno de 2.000 vezes somente. Já o MEV é capaz de aumentar em até 300.000 vezes as imagens captadas pelo seu sensor. Outra vantagem do MEV em relação ao microscópio óptico é a sua resolução que fica na ordem de 2 a 5 nm enquanto o óptico é de 0,5 μm .

O funcionamento do MEV se baseia na geração de um feixe de elétrons que varre a superfície da amostra, interagindo com ela, e assim formando sinais que são convertidos em imagens, fornecendo então informações sobre a morfologia dos

materiais. O feixe de elétrons é criado a partir de uma fonte geradora diretamente sobre a superfície da amostra que se deseja estudar. A energia dos elétrons resultante da interação com a amostra é interpretada por um detector gerando imagens de alta resolução.

3.3.2.2 Área Superficial

A análise superficial dos materiais porosos é amplamente requerida quando se deseja mensurar algumas características importantes para o seu desenvolvimento como, por exemplo, sua área superficial, tamanho e volume dos seus poros.

O modelo matemático mais utilizado para a determinação da área superficial de um material é o Brunauer, Emmett e Teller (BET) que se baseia na adsorção de moléculas de gases para medir a área superficial do material.

A amostra é exposta a um gás (N_2) a 77 K que fica adsorvido em sua superfície em uma determinada pressão relativa. Essa pressão é medida antes e após o gás entrar em equilíbrio com a superfície da amostra.

Quando um material é exposto a um gás, em um sistema controlado de pressão, esse material vai adsorvendo o gás em suas camadas mais internas aumentando a massa do material e diminuindo a pressão do gás até que ambas assumam um valor constante. Dessa forma é possível calcular a quantidade de gás adsorvido pelo material através da diminuição de pressão do sistema e assim é possível obter a área superficial da amostra [100].

A quantidade de gás adsorvido pode ser representada em um gráfico chamado de isoterma de adsorção que auxiliam a mensurar a capacidade que um material tem em adsorver o gás N_2 e assim permitindo uma melhor interpretação termodinâmica [101].

As análises foram feitas utilizando o equipamento de marca Micromeritics, modelo ASAP 2020 Plus.

3.3.2.3 Raman

A espectroscopia Raman é muito usada na caracterização de materiais que contém carbono. A base dessa técnica está ligada à propriedade que os átomos e

moléculas que constituem os materiais tem em absorver e emitir energia na região do espectro eletromagnético. Com isso é possível obter informações a respeito da composição química e da estrutura cristalina das amostras analisadas [102].

A técnica Raman utiliza uma fonte monocromática de luz que ao incidir sobre a superfície de uma amostra tem suas ondas eletromagnéticas espalhadas com energia igual ou diferente da energia da luz incidente. Com o espalhamento sofrido pelos fótons é possível determinar os estados eletrônicos, vibracionais e rotacionais das amostras.

Para os materiais carbonáceos os picos do método Raman se encontram no intervalo de 1000 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} para energia de excitação no espectro visível. Existem dois picos que pertencem a esse intervalo e são chamados de banda D (1200 cm^{-1} a 1400 cm^{-1}) e banda G (1500 cm^{-1} a 1600 cm^{-1}). A banda D é conhecida como a banda amorfa, pois ela está associada à baixa grafitação da fibra dos materiais de carbono. Já a banda G está relacionada com as vibrações C-C do grafite [80, 103].

A espectroscopia foi feita utilizando um espectrômetro Labram Hr Evolution modelo Horiba Scientific (514,6 nm).

3.3.2.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de raio-X (EDS)

Além de gerar imagens o Microscópio Eletrônico de Varredura pode ser utilizado para se analisar os elementos que constituem um material. Dessa forma é necessário que um microscópio seja acoplado ao MEV para que através da técnica de Espectroscopia por Energia Dispersiva, os elementos químicos na superfície da amostra sejam identificados. Os elementos foram analisados acoplado um detector EDS de marca Oxford, modelo X-MAX 50 ao MEV de marca TESCAN, modelo MIRA3.

A Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X é uma técnica que se baseia na detecção de raios-X que são emitidos por uma amostra após o equipamento bombardear sua superfície com um feixe de elétrons.

Para fazer esse tipo de análise, um analisador de Raio X é acoplado ao MEV e assim as frequências de radiação liberadas no espectro do Raio X podem ser analisadas.

Uma vantagem em utilizá-la é que, por ser uma técnica não destrutiva, a mesma amostra utilizada em uma análise inicial pode ser utilizada em outra etapa de obtenção de dados, e assim ser examinada mais de uma vez evitando o desperdício de material e acompanhando a evolução experimental com o mesmo material desenvolvido.

Para realizar esse tipo de análise, a amostra é colocada no compartimento do MEV, seguido pela criação de um vácuo, possibilitando assim iniciar a análise da amostra. Como os elétrons de cada elemento químico possuem uma assinatura bem específica, após a superfície do material em análise ser bombardeada pelo feixe de elétrons do equipamento, um movimento de elétrons acontece nos átomos da amostra, emitindo, conseqüentemente, energia de Raio-X que será, então, interpretada pelo equipamento relacionando-as com cada elemento constituinte da amostra em análise [104].

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As versões RpH12 e TpH12, desenvolvidas em síntese com pH12, não foram testadas, pois os materiais se apresentaram muito agregados e dificultaram a dispersão, prejudicando dessa forma a preparação de eletrodos.

4.1 Caracterização Morfológica e Química

4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das esferas sintetizadas foi investigada por meio de MEV e assim foi possível visualizar a geometria e a superfície de cada amostra. A Figura 11 apresenta a micrografia da amostra RpH10, em diferentes ampliações, em que é possível verificar que as esferas de carbono se encontram aglomeradas e apresentam tamanhos homogêneos na ordem de 440 nm de diâmetro.

A Figura 12 mostra que a versão RpH07 também criou aglomerados de esferas, porém com diâmetro médio de aproximadamente 330 nm, menor em relação a versão de resorcinol com pH10. Além disso é observável, em algumas esferas da versão RpH07, que existe algo encapsulado por essas esferas. Essa característica no interior das esferas de pH07 foi analisada e mostrada nas análises que seguem neste capítulo.

Figura 11 - MEV da amostra RpH10 (Resorcinol como precursor)

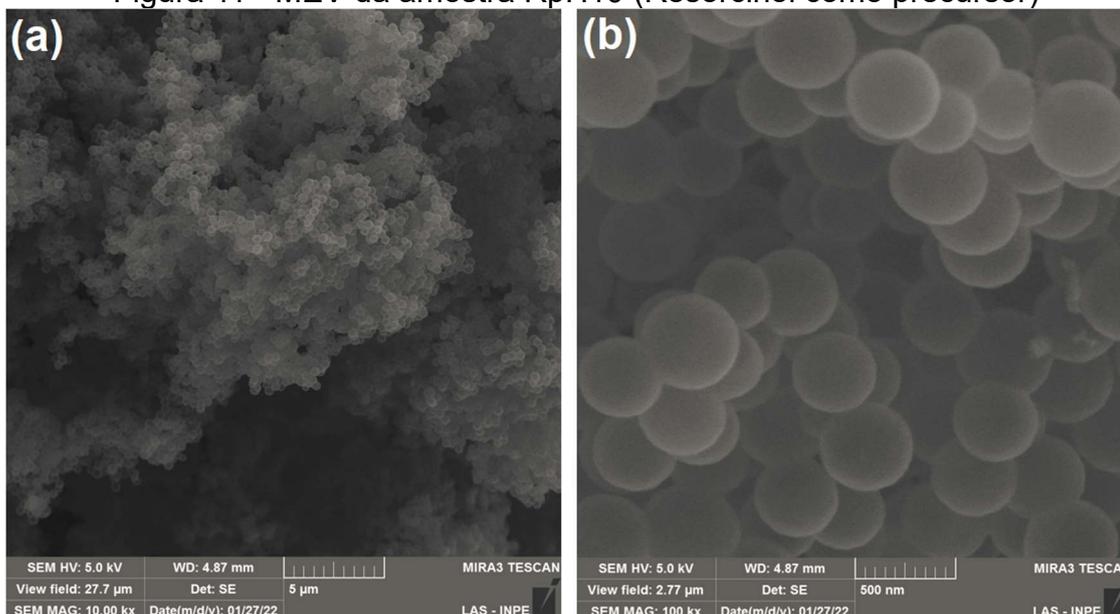
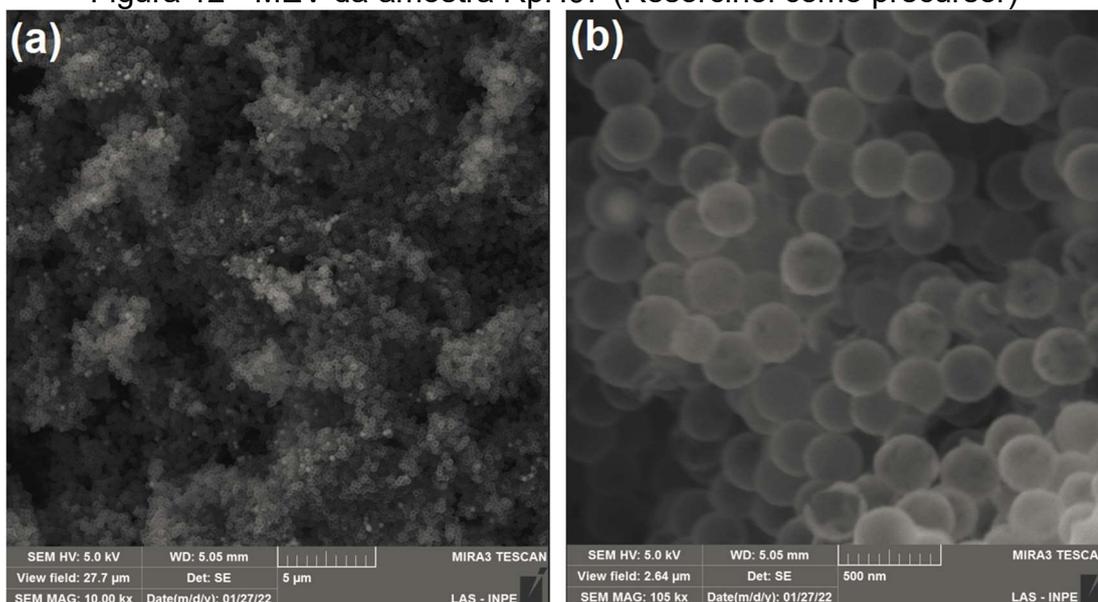


Figura 12 - MEV da amostra RpH07 (Resorcinol como precursor)



As versões desenvolvidas com o tanino como precursor, TpH10 e TpH07, são apresentadas na Figura 13 e Figura 14, respectivamente. Em ambas as versões é marcante a presença de material no interior das esferas, sendo mais abundante na versão com pH10. Essa versão apresenta esferas com diâmetro médio de 356 nm e a versão TpH07 226 nm.

Figura 13 - MEV da amostra TpH10 (Tanino como precursor)

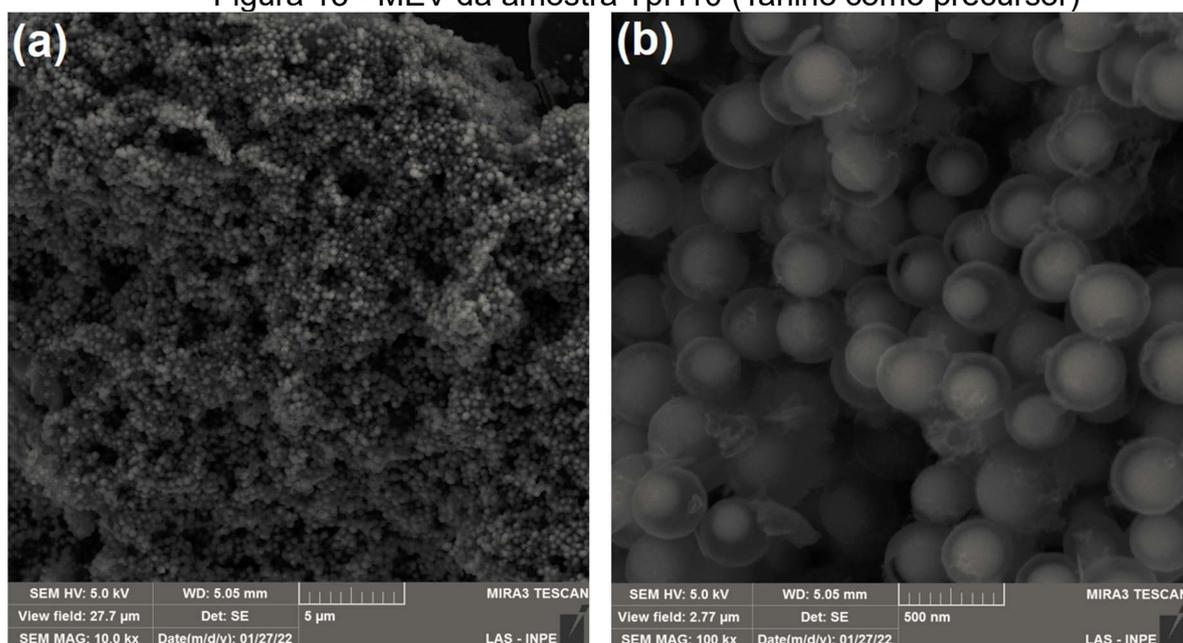
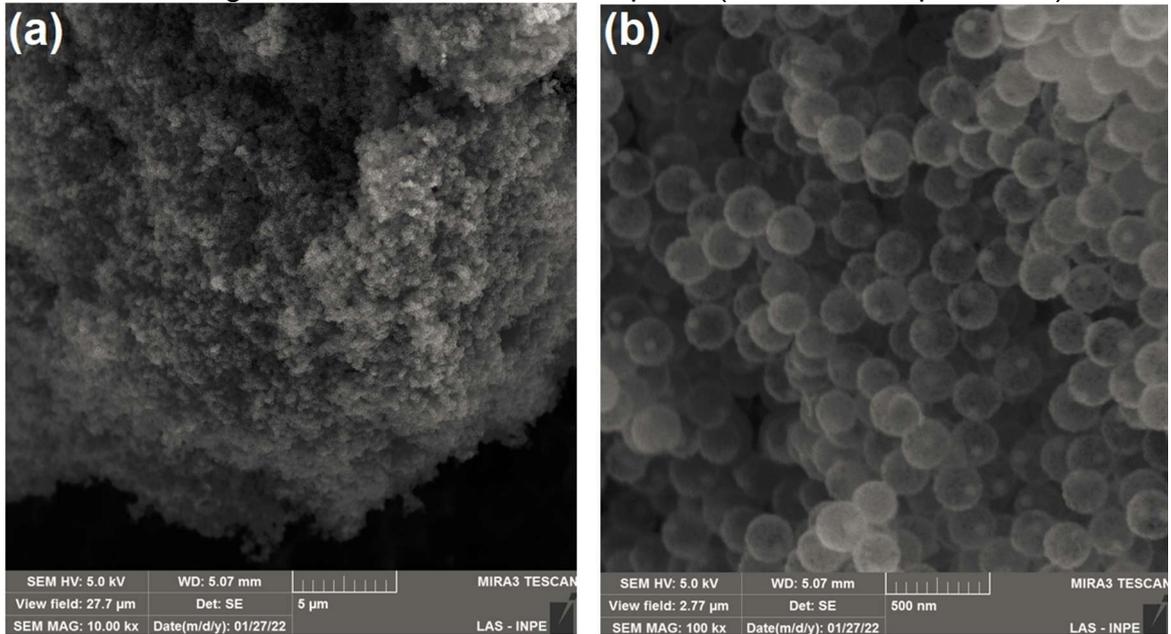
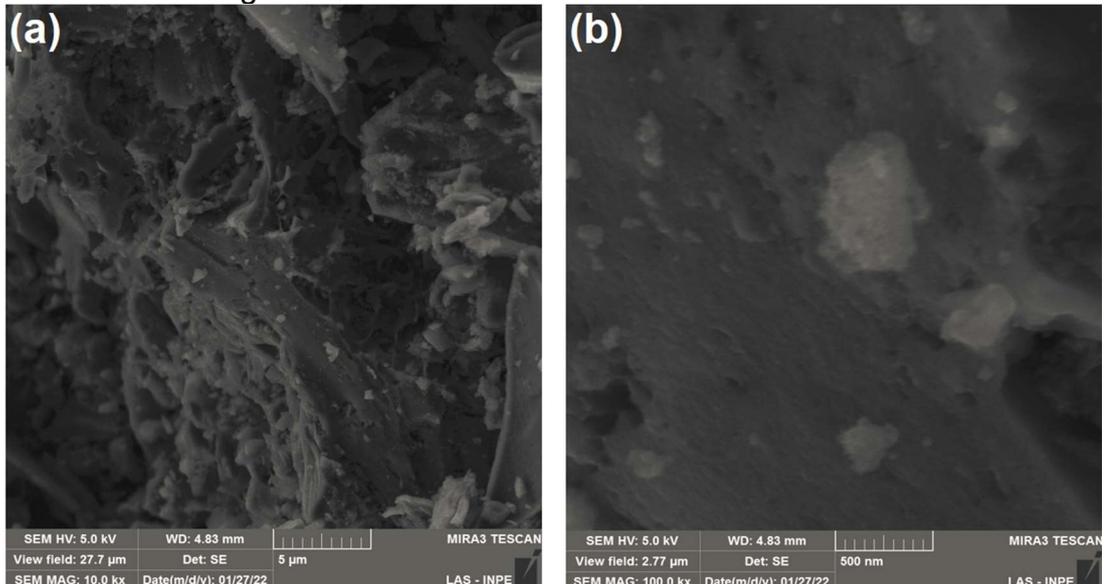


Figura 14 - MEV da amostra TpH07 (Tanino como precursor)



A Figura 15 se refere a amostra com carvão ativado, de uso comercial, utilizada como parâmetro nas medições eletroquímicas.

Figura 15 - MEV da amostra Carvão ativado comercial



A imagem do carvão ativado mostra um material com morfologia irregular composto por fendas, o que faz com que sua área superficial seja aumentada.

4.1.2 Espectroscopia Raman

Para confirmar o caráter amorfo esperado para essas amostras de carbono, foi realizada análise com espectrografia Raman, para a faixa de deslocamento de 750 cm^{-1} até 2250 cm^{-1} , como mostrada na Figura 16, que nos permite estudar comportamento vibracional dos materiais de carbono.

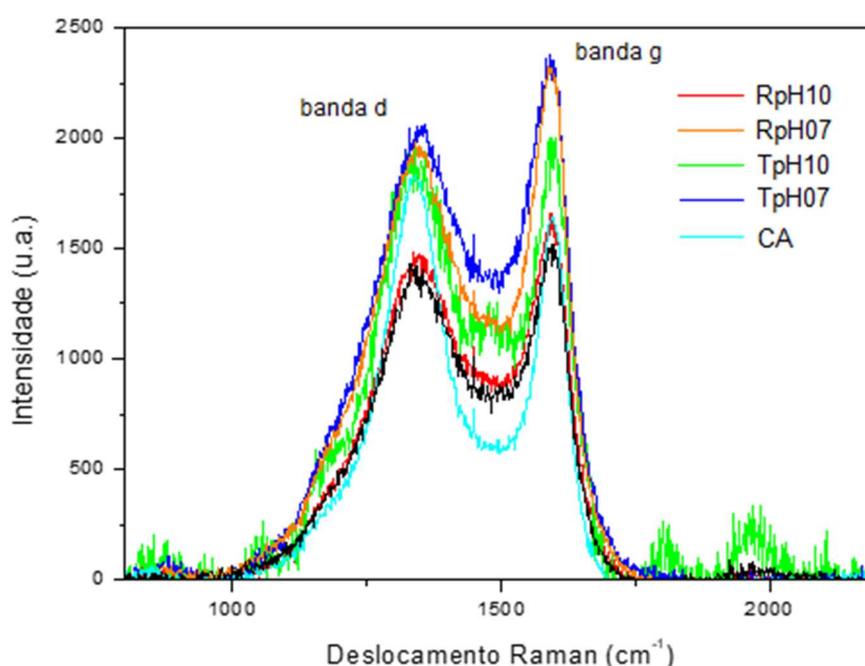
A banda D é induzida por defeitos que levam a perda da simetria cristalina, ativando este modo no espalhamento, devido a desordem dos materiais [105]. Já a banda G é associada ao grau de organização de materiais grafitícios.

A presença dos picos dessas bandas, em aproximadamente 1350 cm^{-1} e 1510 cm^{-1} , banda D e banda G, respectivamente, caracteriza a presença de carbono amorfo [106].

A correlação entre as bandas G e D, nas curvas do gráfico, mostram que todos os materiais desenvolvidos têm estrutura amorfa.

As versões RpH07 e TpH07 apresentam uma maior intensidade da banda G indicando presença de átomos de carbono organizados segundo a estrutura cristalina hexagonal, similar ao que é observado no grafite. Ou seja, apesar de serem amorfas essas duas versões podem apresentar uma certa quantidade de estrutura grafitícia.

Figura 16 - Gráfico do Espectro de Deslocamento Raman das amostras RpH10, RpH07, TpH10, TpH07 e CA.



A relação entre a intensidade das bandas D e G (ID/IG), está apresentada na Tabela 3 e pode ser avaliada para verificar o grau de cristalinidade dos materiais. Valores de ID/IG menores que 0,3 são típicos de grafite, enquanto carbono amorfo apresenta valores maiores. Todas as amostras sugerem características de material amorfo.

Tabela 3 - Dados Raman.

Amostra	Banda D ID (u.a)	Banda G IG (u.a)	ID/IG
RpH10	1468	1615	0,90
RpH07	1962	2307	0,85
TpH10	1915	1966	0,97
TpH07	2052	2338	0,88
CA	1821	1631	1,11

4.1.3 EDS

A análise feita com Espectroscopia de Energia Dispersiva de raio-X nos mostra a composição química que constitui as amostras e é apresentada nas Figuras 17, 18, 19, 20 e 21.

Devido ao tipo de síntese, todos os elementos já eram esperados como constituintes do material, exceto a sílica, que deveria ter sido totalmente removida na etapa com hidróxido de sódio, o que somente ocorreu na versão em que se utilizou o resorcinol como precursor de carbono e com a solução em pH10. Como a sílica é o material que serve de *template* para que possamos desenvolver as esferas ocas, isso nos leva a concluir que ela é o material encontrado no interior de algumas esferas, como mostrado através da análise de MEV.

A composição completa de cada versão pode ser vista na Tabela 4.

A análise na Figura 17, mostra que, na versão com resorcinol pH10, a quantidade de sílica na amostra é muito baixa, fato que corrobora com a análise MEV feita nessa versão, pois é possível visualizar que no interior das esferas de carbono não existe material encapsulado que poderia ser relacionado à sílica.

A intensidade do pico relacionado à sílica da versão RpH07, na Figura 18, é levemente superior quando comparado à versão RpH10 na Figura 17. Esse fato pode ser confirmado através da análise por MEV, pois é visível que, em algumas esferas de carbono dessa versão, existe pequenas esferas em seu interior, ou seja, não foi possível remover por completo o *template* das esferas.

A análise por MEV da versão TpH10, Figura 13, apresentava o interior das esferas de carbono com uma concentração muito alta de algum material, que acreditávamos ser a sílica. A Figura 19, da análise por Energia Dispersiva de Raio X, apresenta uma concentração elevada do elemento Si, confirmando que, nesta versão de amostra, não foi possível remover a sílica do núcleo das esferas. De acordo com a Figura 20 a versão TpH07 também apresenta vestígios de Si na sua composição.

As amostras desenvolvidas com pH07 apresentam uma pequena quantidade de enxofre. O enxofre é proveniente da etapa de redução do pH de 10 para 07, pois nessa etapa foi adicionado H_2SO_4 para tornar a solução relativamente mais ácida.

Figura 17 - Energia Dispersiva de Raio x da amostra RpH10.

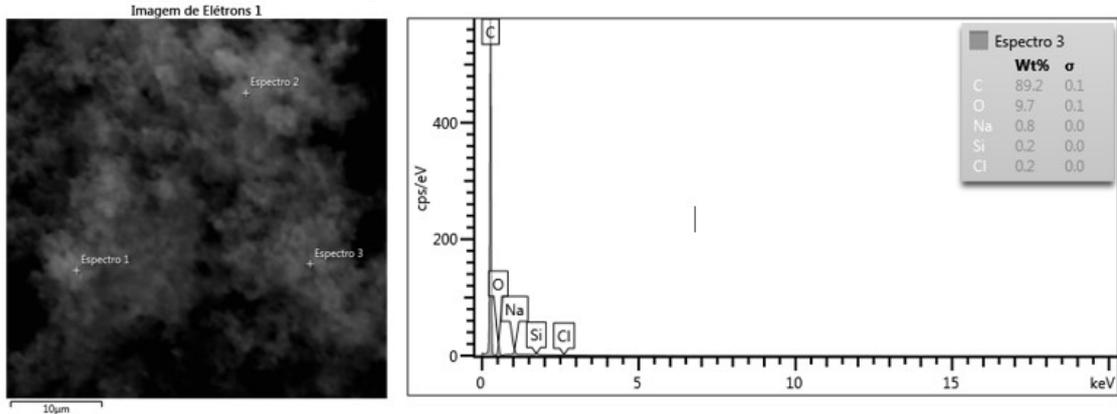


Figura 18 - Energia Dispersiva de Raio x da amostra RpH07.

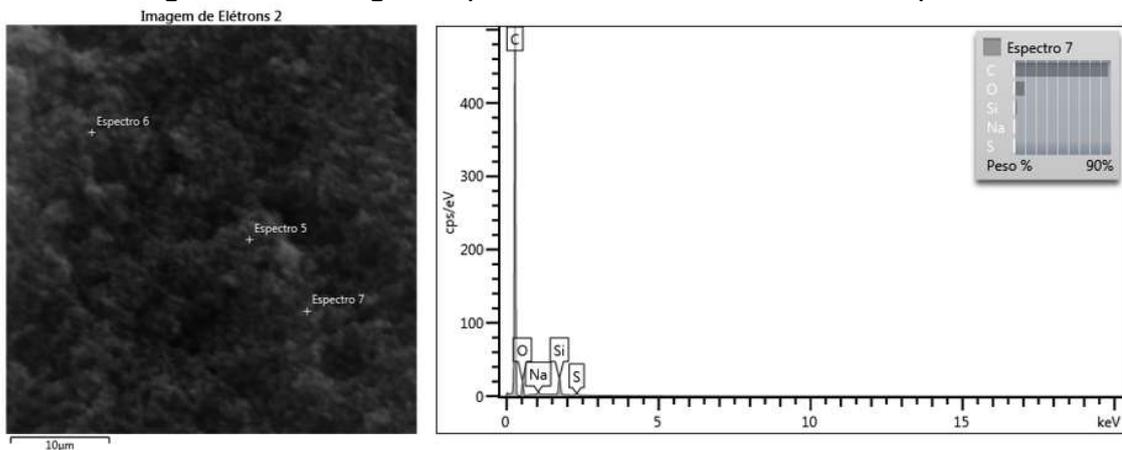


Figura 19 - Energia Dispersiva de Raio x da amostra TpH10.

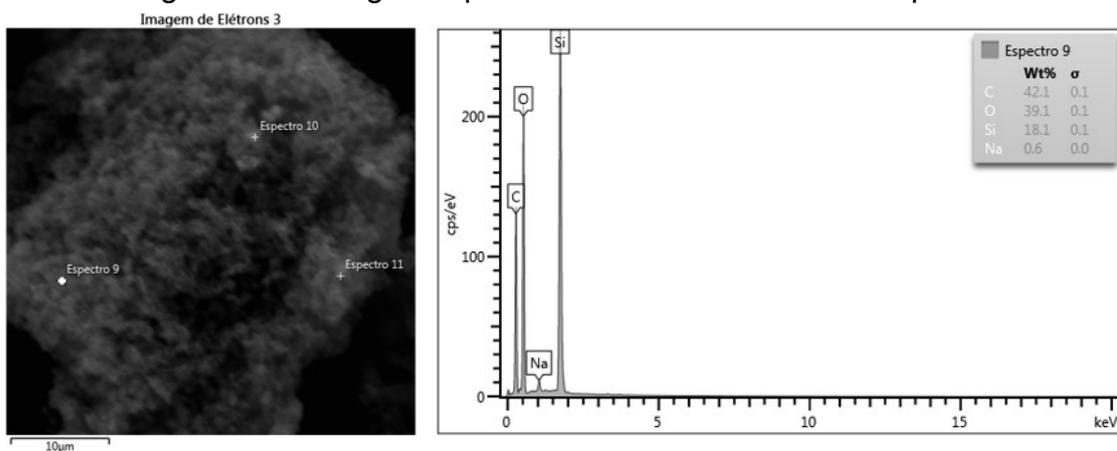


Figura 20 - Energia Dispersiva de Raio x da amostra TpH07.

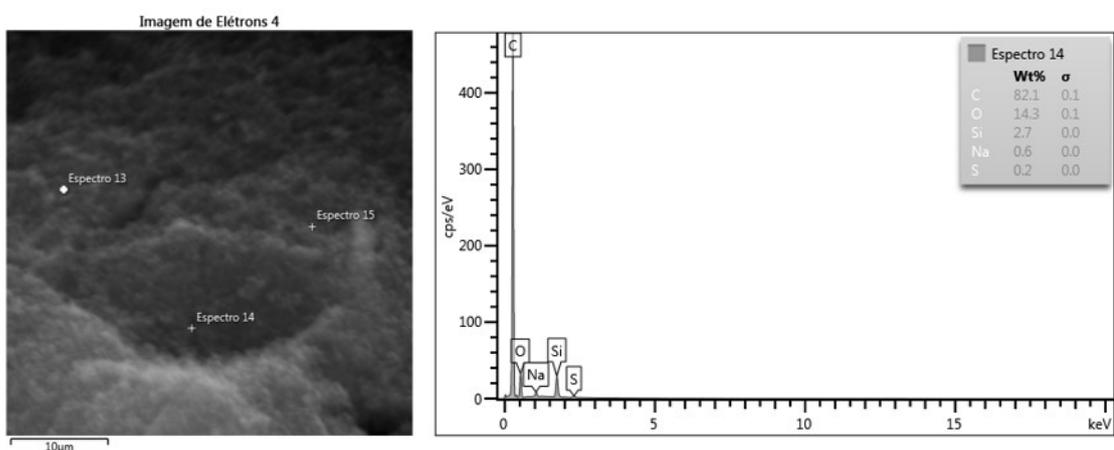


Figura 21 - Energia Dispersiva de Raio x da amostra Carvão ativado comercial.

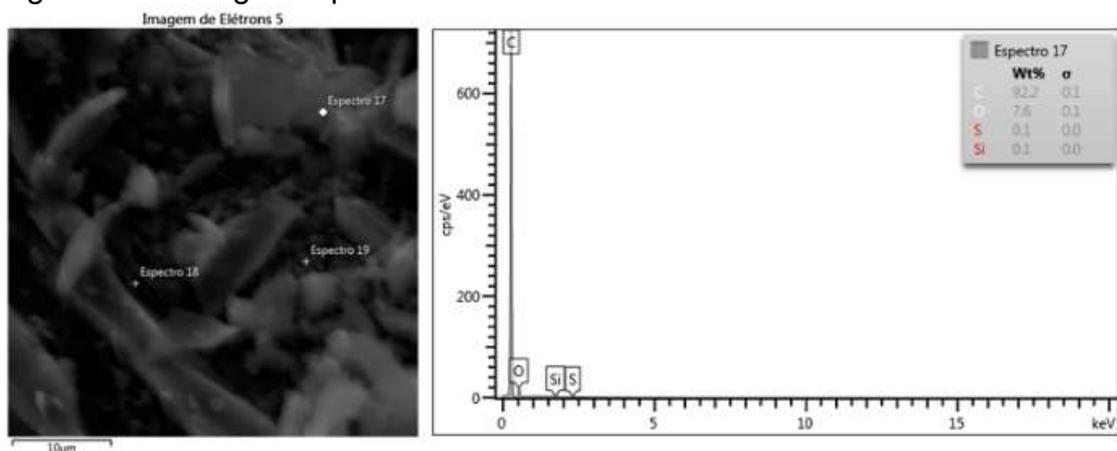


Tabela 4 - Composição elementar das amostras por EDS

Versão	Carbono wt%	Oxigênio wt%	Sódio wt%	Silício wt%	Cloro wt%	Enxofre wt%
RpH10	89,2	9,7	0,8	0,2	0,2	-
RpH07	87,4	9,5	0,4	2,4	-	0,3
TpH10	42,1	39,1	0,6	18,1	-	-
TpH07	82,1	14,3	0,6	2,7	-	0,2
CA	92,2	7,6	-	0,1	-	0,1

A análise com EDS nos mostra que a sílica não foi removida por completo em algumas versões. Com base nesses resultados foi feita uma tentativa de remoção utilizando um método mais agressivo.

Alguns trabalhos apresentam uma outra forma de remoção da sílica em materiais de carbono, como alternativa ao hidróxido de sódio [29, 48, 75].

Foi feita uma tentativa utilizando uma concentração de 10% de ácido fluorídrico, mantida em agitação por 1h. Após a etapa de agitação, o material foi lavado e secado em uma estufa.

A capacitância obtida foi muito baixa, atingindo o valor de $2F.g^{-1}$ em densidade de corrente de $1A.g^{-1}$, sendo provável que o HF acabou danificando o material.

4.1.4 Análise de Área Superficial

A superfície das esferas foi investigada por adsorção-dessorção isotérmica de nitrogênio a 77 K. Os dados obtidos através do método BET estão na Tabela 5.

A versão RpH10 foi a que apresentou maior área superficial, $2093 m^2.g^{-1}$ e dentro das versões desenvolvidas com tanino a TpH07 é a que tem maior área superficial, $507 m^2.g^{-1}$. Comparando, isoladamente, as esferas produzidas com o mesmo precursor, resorcinol ou tanino, as versões que o EDS mostra ter menos sílica são as de maior área superficial e maior volume.

O fato dessas amostras terem resultados melhores, comparados aos das outras versões, combinada às imagens de MEV e análise de EDS, que mostram que a sílica está presente nas esferas, provavelmente obstruindo seus poros, é um indicativo de que é possível melhorar esses resultados através de uma remoção de Si mais eficiente.

Mesmo a sílica interferindo sensivelmente nos resultados, existe um indicativo de que, sendo ela removida por completo, as versões com tanino, principalmente a TpH10, devem apresentar bons resultados de área superficial e volume, pois mesmo com uma quantidade alta do elemento Si na versão TpH10, ela apresenta área de 457 m², valor distante da versão com resorcinol, mas que ainda assim é um resultado que merece maior investigação, pois quando comparado com outras pesquisas onde também foram desenvolvidas esferas de tanino, mas por métodos diferentes, a versão TpH10 obtém um maior valor de área superficial [93, 96].

A referência 93 produziu um material de carbono através de uma síntese sol-gel utilizando o tanino como precursor apresentou área superficial de 236 m².g⁻¹. O estudo citado na referência 96 desenvolveu esferas de carbono maciças utilizando como precursor o ácido tânico e apresentou valores de área superficial de 327 m².g⁻¹. O ácido tânico é um tipo específico de tanino que é extraído através de processos adicionais. Logo é mais difícil de ser obtido e com um tempo de extração maior; o que acaba por encarecer o produto.

Esses valores encontrados para a versão com tanino também são ligeiramente superiores ao valor relatado em um estudo onde o resorcinol foi usado como precursor de esferas de carbono preparadas com amino ao invés de amônia como fonte catalizadora [107].

O comparativo das áreas do nosso estudo com as referências citadas acima estão na Tabela 5.

O volume total de poros na versão RpH10 foi de 2,10 cm³.g⁻¹, sendo 49% de microporos e 51% de mesoporos, já o volume total de poros nas superfícies das esferas de tanino TpH10 é de 0,26cm³.g⁻¹, sendo 70% constituído por microporos e 30% por mesoporos.

A grande diferença no valor da área superficial e do volume total da versão RpH10 em relação às outras versões, principalmente às com tanino, possivelmente se deve ao fato de a sílica não ter sido removida, por completo, nessas amostras, sendo assim, esse material pode estar obstruindo as cavidades das esferas de carbono diminuindo os valores de área superficial e volume total.

Tabela 5 - Área superficial, volume e dimensional das amostras

Versão	Área Superficial m ² .g ⁻¹	Ø Esfera nm	Ø poro nm	V total 0.97 cm ³ .g ⁻¹	VDR cm ³ .g ⁻¹	Vmeso cm ³ .g ⁻¹	V _{DR} / V _{0.97}	V _{meso} / V _{0.97}	Ref.
RpH10	2093	440	4,0	2,10	1,02	1,08	0,49	0,51	Este trabalho
RpH07	757	330	2,9	0,55	0,31	0,24	0,56	0,44	
TpH10	457	356	2,3	0,26	0,18	0,08	0,70	0,30	
TpH07	507	226	3,2	0,40	0,21	0,19	0,52	0,48	
CA	1234	-	2,5	0,76	0,49	0,27	0,65	0,35	
0	236	-	-	0,1	0,088	0,012	0,88	0,12	[93]
TAF-C	327	470	-	-	-	-	-	-	[96]
CS-R	416	500	2,1	-	-	-	-	-	[107]

V_{dr} = volume microporo

V_{meso} = volume mesoporo

4.2 Caracterização Eletroquímica

4.2.1 Voltametria Cíclica

As Figura 22, Figura 23 e Figura 24 mostram o comparativo das curvas de voltametria cíclica, em eletrólito aquoso H₂SO₄ 1M, para as versões desenvolvidas. Foram utilizadas taxas de 10 mV.s⁻¹, 20 mV.s⁻¹ e 50 mV.s⁻¹ e janela de potencial de 0V até 1V.

A Figura 22 mostra o gráfico comparativo das versões RpH10 e TpH10 em diferentes taxas de varredura. A Figura 23 compara as versões, desenvolvidas em pH10, com um carvão ativado de uso comercial e a Figura 24 compara o desempenho de ambos os precursores de carbono, para as amostras desenvolvida em pH07 e pH10, em 50 mV.s⁻¹

Como as amostras com pH07 apresentaram resultados voltamétricos muito abaixo do que encontramos para as versões com pH10; não foi dada continuidade na análise com outras taxas de varredura.

As versões RpH12 e TpH12, desenvolvidas em síntese com pH12, não foram testadas, pois os materiais se mostraram muito granulados e de difícil dissolução, e assim não foi possível preparar os eletrodos.

Todas as curvas foram obtidas de materiais preparados que não haviam sido submetidos a nenhum outro teste eletroquímico.

Todas as versões testadas apresentaram comportamento capacitivo.

Curvas mais próximas de uma forma retangular são típicas de materiais que armazenam as cargas através da dupla camada. A ausência de picos de corrente ao

logo das curvas de voltametria indica que não ocorre reações de redução e oxidação e indica que os materiais são armazenados pelo acúmulo de carga na dupla camada do eletrodo e eletrólito. Todas as versões apresentam esse formato próximo ao retângulo, apesar de que, tanto no início da curva quanto no final, uma leve inclinação é visível quando comparada com a versão CA (carvão ativado) conforme Figura 23, indicando que existe uma certa resistência em todas as versões.

A versão RpH10, desenvolvidas com resorcinol apresentou maior amplitude de corrente para uma mesma taxa de varredura, quando comparadas com as versões com tanino e com a versão CA, indicando então, uma maior capacitância específica.

A menor amplitude na densidade de corrente dos materiais, nas versões com tanino, se deve, possivelmente, ao acúmulo de sílica nas esferas de carbono dessas versões.

Figura 22 - Voltametria Cíclica versões com resorcinol e com tanino.

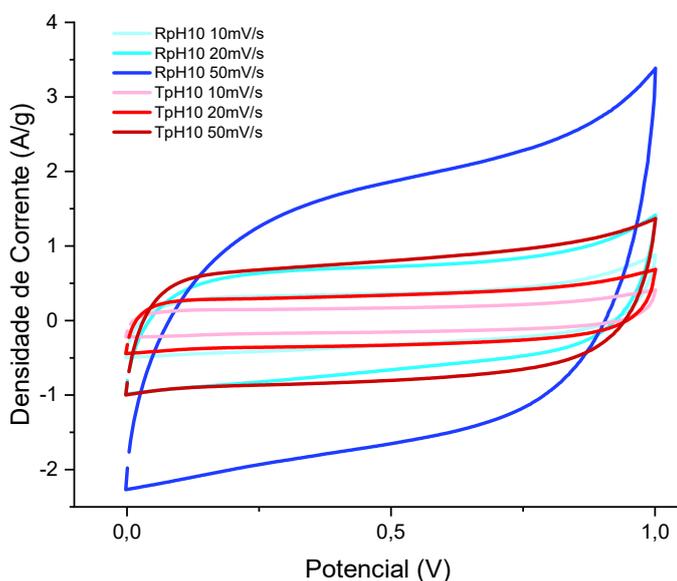


Figura 23 - Voltametria Cíclica versões com resorcinol, tanino e CA em 50mV/s.

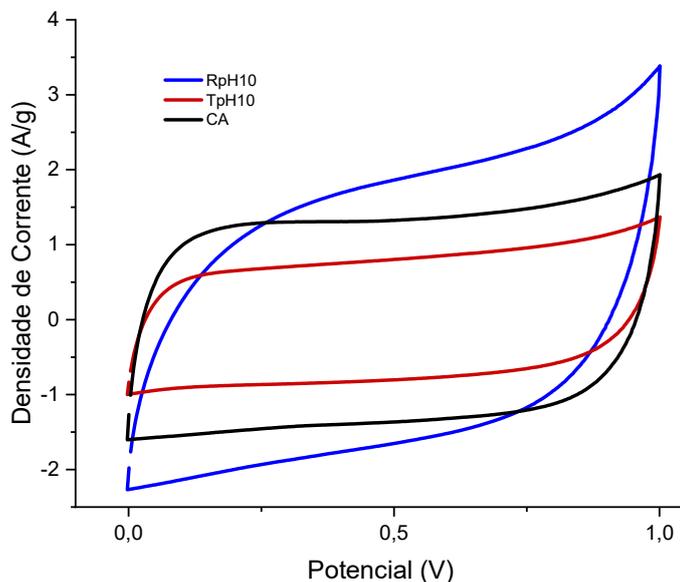
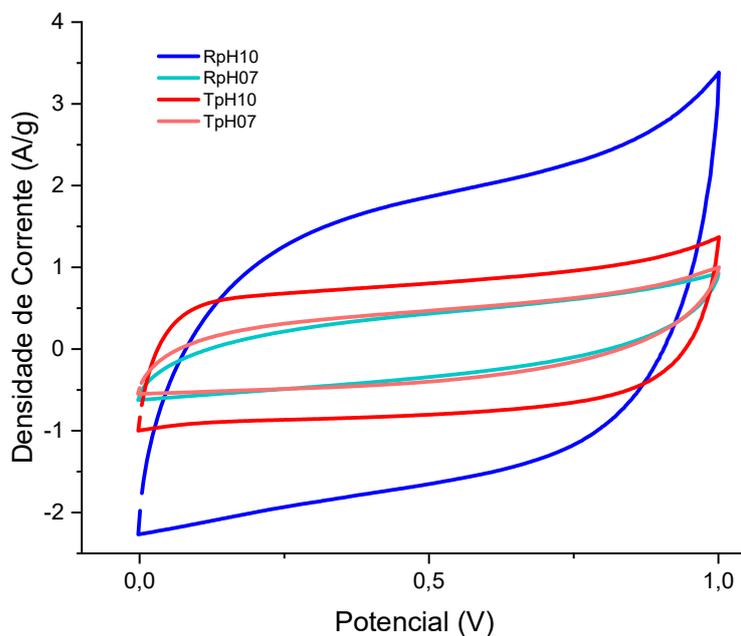


Figura 24 - Voltametria Cíclica versões com resorcinol e tanino, pH07 e pH10, em 50mV/s.



Embora as curvas de voltametria das amostras desenvolvidas com pH07, Figura 24, mostrem um desempenho abaixo das versões desenvolvidas em pH10, é interessante comentar que ambas amostras (resorcinol e tanino em pH07)

apresentam comportamento muito semelhante, mostrando uma densidade de corrente bem próxima ao passo que a tensão varia. Com a análise de EDS foi possível mensurar que as duas versões contêm quantidades de silício relativamente parecidas, 2,4% para a versão RpH07 e 2,7% para a versão TpH07, e isso, pode ter sido o determinante para o desempenho mais equilibrado, o que não ocorreu nas versões desenvolvidas em pH10.

4.2.2 Curvas Galvanostáticas de Carga e Descarga

A Figura 25 mostra as curvas de carga e descarga das amostras desenvolvidas em pH10 e CA, em densidade de corrente de 1 A.g⁻¹ e 2 A.g⁻¹ e a Figura 26 mostra o comparativo das curvas de carga e descarga em densidade de corrente de 1 A.g⁻¹ das versões com pH10 e pH07. A análise das amostras com pH07 em densidades de corrente mais elevadas não foi realizada, pois os resultados obtidos em 1A.g⁻¹ foram considerados insuficientes para uma investigação mais ampla, além do fato de que o tempo para finalizarmos este trabalho já estava no limite.

A forma triangular é típica de materiais que acumulam cargas através da dupla camada, sendo essa característica observada em todas as versões analisadas. A linearidade das curvas de subida e descida estão de acordo com os resultados da voltametria cíclica e mostram que não existe efeito pseudocapacitivo atuando nos materiais desenvolvidos [108].

As amostras RpH10 e TpH10 apresentam uma inclinação mais acentuada, comparada com a versão CA, na etapa de carga, característica que se deve, provavelmente, à resistência apresentada por essas versões que acaba por causar uma demora maior para que o sistema atinja a tensão de 1 V.

Todas as versões apresentam o fenômeno de queda ôhmica, embora a versão CA se mostre em menor intensidade. As amostras preparadas com tanino foram as que mais apresentaram essa característica. A perda ôhmica é observada em componentes eletroquímicos quando no início do processo de descarga o potencial sofre uma queda e logo em seguida se reestabelece. Esse fenômeno é associado à resistência interna dos componentes, sendo as suas possíveis causas a estrutura dos eletrodos, o tipo de eletrólito utilizado e a qualidade dos contatos

elétricos. A partir dos valores de queda de potencial, obtidos no início da curva de descarga, foi calculado o ESR das amostras para as correntes de 1 A, 2 A, 3 A e 4 A que podem ser visualizadas na Tabela 6.

A tabela 6 também apresenta as capacitâncias das amostras em diferentes densidades de correntes. Somente foram submetidas em ciclos de carga e descarga em densidades maiores, as amostras RpH10, TpH10 e CA, pois foram as versões que apresentaram melhores valores de capacitância em 1 A.g^{-1} .

O cálculo da capacitância foi feito com base no tempo da curva de descarga realizada durante o teste de carga e descarga de acordo com a equação E.1

Figura 25 - Carga e Descarga das amostras com pH10 em 1 A.g^{-1} e 2 A.g^{-1} e CA.

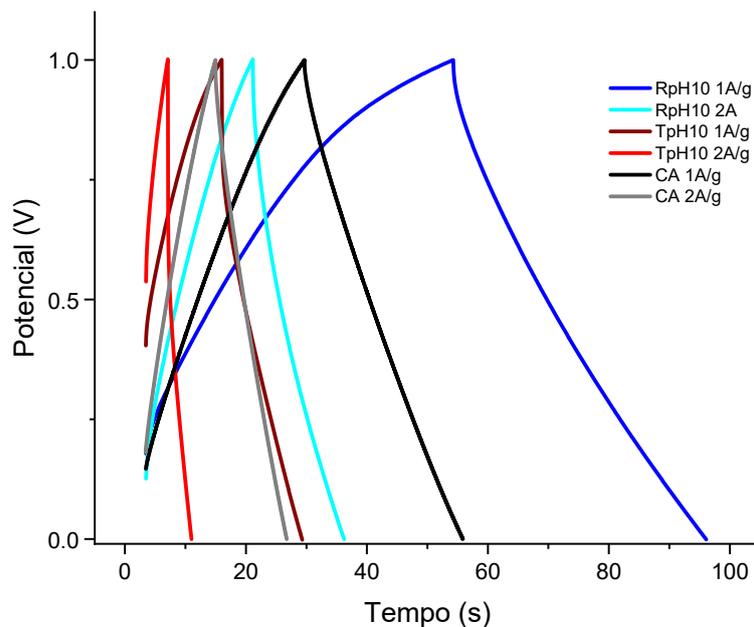


Figura 26 - Carga e Descarga das amostras com pH10 e pH07 em 1 A.g⁻¹.

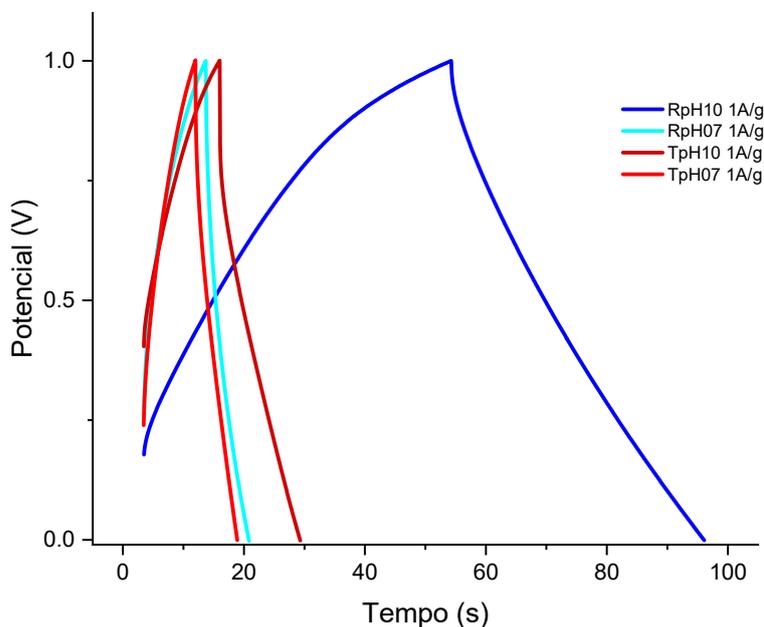


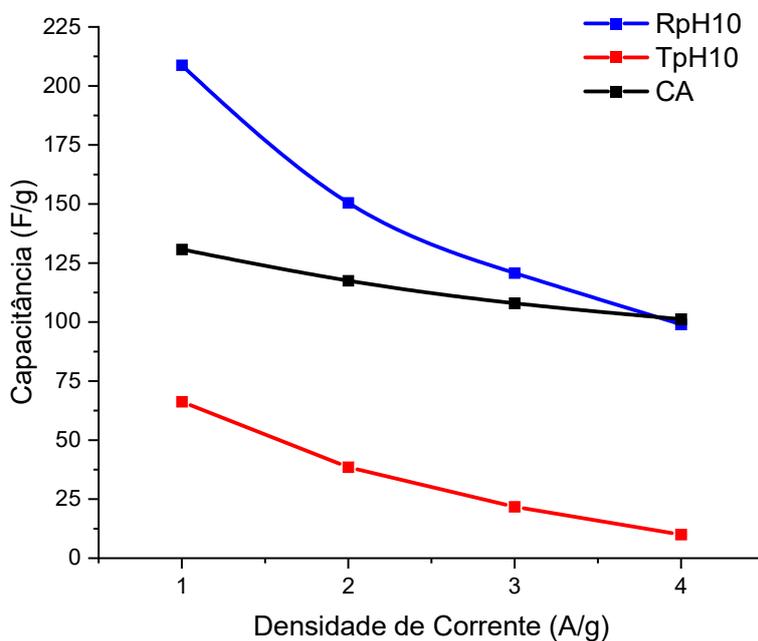
Tabela 6 - Capacitância e resistência das versões em diferentes densidades de corrente

Versão	Cap (F)	ESR (Ω)						
	1 A.g ⁻¹		2 A.g ⁻¹		3 A.g ⁻¹		4 A.g ⁻¹	
RpH10	208,8	7,9	150,5	10,0	120,8	9,2	99,0	8,8
RpH07	35,0	11,0	-	-	-	-	-	-
TpH10	66,3	22,7	38,5	25,4	21,8	24,5	10,0	23,7
TpH07	32,5	18,3	-	-	-	-	-	-
CA	130,8	4,3	117,5	4,2	108,0	3,8	101,2	4,0

Cap= Capacitância

A relação da capacitância com a densidade de corrente para as curvas de carga e descarga estão apresentadas na Figura 27.

Figura 27 - Relação entre capacitância e densidade de corrente.

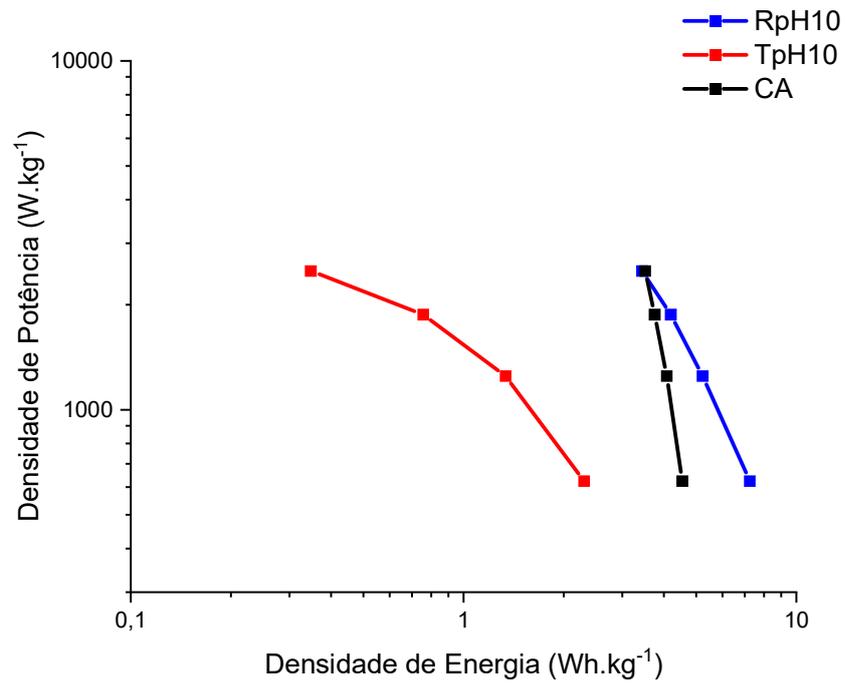


A Figura 28 mostra o comparativo da densidade de energia, em Wh kg^{-1} e densidade de potência em W kg^{-1} , das amostras RpH10, TpH10 e CA. Os valores foram calculados utilizando as equações E.2 e E.3, respectivamente. Como um supercapacitor é formado por dois eletrodos em série; é necessário que se faça as devidas correções na equação E.2, assim como ajustar ambas as equações para a obtenção dos resultados nas unidades de densidade de energia e densidade de potência apresentadas.

A versão RpH10 apresentou o maior valor de densidade de energia que foi de $7,2 \text{ Wh.kg}^{-1}$ em uma densidade de potência de $0,62 \text{ kW.kg}^{-1}$ medidos em corrente de 1 A e tendo como potência máxima $2,5 \text{ kW.kg}^{-1}$ em corrente de 4 A.

A versão TpH10 obteve densidade de energia máxima de $2,3 \text{ Wh.kg}^{-1}$ em potência de $0,62 \text{ kW.kg}^{-1}$ medidos em 1 A; atingindo a potência máxima de $2,5 \text{ kW.kg}^{-1}$ em 4 A de corrente.

Figura 28 - Densidade de energia e densidade de potência das amostras pH10 e CA



5. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados nesse trabalho indicam que utilizar o tanino como precursor para a produção de esferas de carbono porosas, com tamanho em escala manométrica, é promissor.

Foi possível obter esferas de carbono, a partir do emprego desse material natural (tanino), que é abundante e barato

Todas as amostras obtidas se apresentaram na forma de esferas, independentemente do valor inicial de pH e do tipo de precursor (tanino ou resorcinol).

As curvas galvanostáticas e voltamétricas, das versões com tanino, apresentam valores de carga e descarga e amplitude de corrente de menor expressão quando comparadas às curvas da versão com resorcinol.

A grande diferença nos valores das análises eletroquímicas é justificada com base nas análises morfológicas e elementares.

A análise feita por MEV identificou que todas as versões com tanino apresentavam material em seu núcleo, possivelmente sílica. Já nas amostras preparadas com resorcinol foi observado que somente a versão desenvolvida com pH07 ficou com resquícios de sílica em seu interior. O MEV mostra que a versão RpH10, que mostrou os melhores resultados eletroquímicos, ficou praticamente livre do material usado para template.

Com o EDS foi possível mensurar que as versões com o tanino apresentavam grande quantidade de Si em sua estrutura, logo se conclui que a etapa de remoção da sílica não foi eficiente para essas versões e isso pode ter obstruído significativamente os poros das paredes dessas esferas diminuindo consideravelmente o potencial do desempenho eletroquímico que a versão com tanino pode oferecer aos eletrodos.

As esferas de carbono obtidas apresentaram potencial emprego em eletrodos de supercapacitores, ainda que essa propriedade precise ser ainda otimizada.

6. TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros se sugere a utilização de um meio mais eficaz para retirada da sílica do interior das nanoesferas de carbono.

Também pode ser feita uma gama maior de testes eletroquímicos, tanto de voltametria cíclica quanto de carga e descarga a fim de verificar mais a fundo o comportamento dos materiais.

É importante também que se estude mais a fundo a síntese de produção do material para que se desenvolva esferas de menor diâmetro e maior área superficial, o que pode ser feito alterando a proporção dos materiais utilizados na própria síntese, além da busca por substituições, da amônia e do TEOS, por materiais que não agredam o meio ambiente.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GOLDEMBERG, J. PESQUISA E DESENVOLVIMENTO NA ÁREA DE ENERGIA. SÃO PAULO EM PERSPECTIVA, 14(3) 2000.
- [2] Niraj K.; Su-Bin K.; Lee, S.; Park, S. Recent Advanced Supercapacitor: A Review of Storage Mechanisms, Electrode Materials, Modification, and Perspectives. Department of Chemistry, Inha University, Incheon 22212, Korea. 21 October 2022.
- [3] Beretta, G. World energy consumption and resources: an outlook for the rest of the century. Int. J. Environmental Technology and Management, Vol. 7, Nos. 1/2, 2007
- [4] Zaharaddeen, S.; Iro, C.; Subramani, S.S.. A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor. Int. J. Electrochem. Sci., 11 (2016) 10628 – 10643
- [5] Dubey, R.; Guruviah, V. Review of carbon-based electrode materials for supercapacitor energy storage. SENSE Department, VIT University, Chennai, TN 600127, India. Springer-Verlag GmbH Germany
- [6] Sahin, M.E.; Blaabjerg, F.; Sangwongwanich, A. A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments. Energies 2022, 15, 674
- [7] Fontes de Energia - Disponível no site da Empresa de Pesquisa Energética – EPE: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/fontes-de-energia>
- [8] Matriz Energética - Disponível no site da Empresa de Pesquisa Energética – EPE: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>
- [9] Junges, A.; Santos, V.; Massoni, N. EFEITO ESTUFA E AQUECIMENTO GLOBAL: UMA ABORDAGEM CONCEITUAL A PARTIR DA FÍSICA PARA EDUCAÇÃO BÁSICA. Experiências em Ensino de Ciências V.13, No.5 2018
- [10] Abbass, K., Qasim, M.Z., Song, H. et al. A review of the global climate change impacts, adaptation, and sustainable mitigation measures. Environ Sci Pollut Res 29, 42539–42559 (2022).
- [11] Diffenbaugh, N.; Burke, M. Global warming has increased global economic inequality. Edited by Ottmar Edenhofer, Potsdam Institute for Climate Impact Research, Potsdam, Germany, and accepted by Editorial Board Member Hans J. Schellnhuber March 22, 2019
- [12] Li Y, Li H, Chang M, Qiu S, Fan Y, Razzaq HK and Sun Y (2022), Green energy investment, renewable energy consumption, and carbon neutrality in China. Front. Environ. Sci. 10:960795.

- [13] Kilinc-Ata N, Dolmatov IA. Which factors influence the decisions of renewable energy investors? Empirical evidence from OECD and BRICS countries. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2023 Jan;30(1)
- [14] Dolf Gielen, Francisco Boshell, Deger Saygin, Morgan D. Bazilian, Nicholas Wagner, Ricardo Gorini, The role of renewable energy in the global energy transformation, *Energy Strategy Reviews*, Volume 24, 2019, Pages 38-50
- [15] Abraham Alem Kebede, Theodoros Kalogiannis, Joeri Van Mierlo, Maitane Berecibar, A comprehensive review of stationary energy storage devices for large scale renewable energy sources grid integration, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 159, 2022
- [16] YAO, L., YANG, B., CUI, H. et al. Challenges and progresses of energy storage technology and its application in power systems. *J. Mod. Power Syst. Clean Energy* 4, 519–528 (2016).
- [17] Wei He, Marcus King, Xing Luo, Mark Dooner, Dacheng Li, Jihong Wang, Technologies and economics of electric energy storages in power systems: Review and perspective, *Advances in Applied Energy*, Volume 4, 2021.
- [18] Chakraborty, M.R.; Dawn, S.; Saha, P.K.; Basu, J.B.; Ustun, T.S. A Comparative Review on Energy Storage Systems and Their Application in Deregulated Systems. *Batteries* 2022, 8, 124
- [19] Subasinghage, K.; Gunawardane, K.; Padmawansa, N.; Kularatna, N.; Moradian, M. Modern Supercapacitors Technologies and Their Applicability in Mature Electrical Engineering Applications. *Energies* 2022, 15, 7752.
- [20] G Gautham Prasad et al 2019 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 561 012105
- [21] Tony Kealy, The need for energy storage on renewable energy generator outputs to lessen the Geeth effect, i.e. short-term variations mainly associated with wind turbine active power output, *Energy Reports*, Volume 9, 2023, Pages 1018-1028
- [22] Shifei Huang, Xianglin Zhu, Samrat Sarkar, Yufeng Zhao; Challenges and opportunities for supercapacitors. *APL Mater* 1 October 2019; 7 (10): 100901.
- [23] Lakshmi, K.C.S.; Vedhanarayanan, B. High-Performance Supercapacitors: A Comprehensive Review on Paradigm Shift of Conventional Energy Storage Devices. *Batteries* 2023, 9, 202.
- [24] G. A. Ferrero, A. B. Fuertes and M. Sevilla. N-doped porous carbon capsules with tunable porosity for high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry*. 2014.
- [25] Fangwei Ma, a Hui Zhao. A facile route for nitrogen-doped hollow graphitic carbon spheres with superior performance in supercapacitors. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 13464

- [26] Ming Xu,^a Qiang Yu,^a Zhenhui Liu. Tailoring porous carbon spheres for supercapacitors. *Nanoscale*, 2018, 10, 21604–21616
- [27] Jia Liu, Xianyou Wang, Jiao Gao, Youwei Zhang, Qun Lu, Min Liu, Hollow porous carbon spheres with hierarchical nanoarchitecture for application of the high performance supercapacitors, *Electrochimica Acta*, Volume 211, 2016, Pages 183-192
- [28] Juan Du, Lei Liu, Beibei Liu, Yifeng Yu, Haijun Lv, Aibing Chen, Encapsulation pyrolysis synchronous deposition for hollow carbon sphere with tunable textural properties, *Carbon*, Volume 143, 2019, Pages 467-474
- [29] Sijin, Li. Hollow carbon spheres, synthesis and applications – a review. *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 12686.
- [30] Jian, Liu. Extension of The Stober Method to the Preparation of Monodisperse Resorcinol Formaldehyde Resin Polymer and Carbon Spheres. 2011.
- [31] Labat, G. et al.. Tannin Gels and Their Carbon Derivatives: A Review, *Biomolecules* 2019, 9, 587.
- [32] Labat, G. et al. Carbon Foams Based on Natural Polyphenolics (Tannin) as Electromagnetic Radiation Absorber Material, XI Work Shop on Aerospace Engineering and Technologies 2020.
- [33] Quílez-Bermejo J, Pérez-Rodríguez S, Celzard A and Fierro V (2022) Progress in the Use of Biosourced Phenolic Molecules for Electrode Manufacturing. *Front. Mater.* 9:810575
- [34] Karan Kamleshbhai Patel, Tushar Singhal, Varun Pandey, T.P. Sumangala, M.S. Sreekanth, Evolution and recent developments of high performance electrode material for supercapacitors: A review, *Journal of Energy Storage*, Volume 44, Part B, 2021, 103366, ISSN 2352-152X
- [35] Lin, Zhaoyang and Goikolea, Eider and Balducci, Andrea and Naoi, Katsuhiko and Taberna, Pierre-Louis and Salanne, Mathieu and Yushin, Gleb N. and Simon, Patrice Materials for supercapacitors: When Li-ion battery power is not enough. (2018) *Materials*
- [36] Sun, J. et al. A Review on the Conventional Capacitors, Supercapacitors, and Emerging Hybrid Ion Capacitors: Past, Present, and Future. *Adv. Energy Sustainability Res.* 2022, 3, 2100191.
- [37] Augustyn, V., Simon, P., Dunn, B. "Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage"; *Energy & Environmental Science*, 7, 1597–1614, (2014).
- [38] Swati Sharma, Prakash Chand, Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review, *Results in Chemistry*, Volume 5, 2023.

- [39] Ander González, Eider Goikolea, Jon Andoni Barrena, Roman Mysyk, Review on supercapacitors: Technologies and materials, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 58, 2016.
- [40] Miller JR, Simon P. Materials science. Electrochemical capacitors for energy management. Science. 2008 Aug 1;321(5889):651-2.
- [41] Poonam, Kriti Sharma, Anmol Arora, S.K. Tripathi, Review of supercapacitors: Materials and devices, Journal of Energy Storage, Volume 21, 2019.
- [42] Noor I. Jalal et al. A review on Supercapacitors: types and components 2021 J. Phys.: Conf. Ser. 1973 012015
- [43] Xuli Chen. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage. National Science Review 4: 453–489, 2017
- [44] Kumar N, Kim SB, Lee SY, Park SJ. Recent Advanced Supercapacitor: A Review of Storage Mechanisms, Electrode Materials, Modification, and Perspectives. Nanomaterials (Basel). 2022
- [45] Prateek Bhojane, Recent advances and fundamentals of Pseudocapacitors: Materials, mechanism, and its understanding, Journal of Energy Storage, Volume 45, 2022.
- [46] Zhi, M., Chengcheng Xiang, Jiangtian Li, Ming Li and Nianqiang Wu - Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review - Nanoscale, 2013, 5, 72
- [47] Aricò, A., Bruce, P., Scrosati, B. et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. Nature Mater 4, 366–377 (2005)
- [48] Zhang, S., 2018. Constructing T-Nb₂O₅@Carbon hollow core-shell nanostructures for highrate hybrid supercapacitor. Journal of Power Sources 396 88–94
- [49] Najib, S. Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: mini review. Nanoscale Adv., 2019,1, 2817-2827
- [50] Rezende, I., Borges, L., Pereira, R. Supercapacitors: Review. Research, Society and Development, v. 11, n. 15, e226111537069, 2022.
- [51] T.S. Bhat, P.S. Patil, R.B. Rakhi, Recent trends in electrolytes for supercapacitors, Journal of Energy Storage, Volume 50, 2022.
- [52] Gajewska, K., Moyseowicz, A., Minta, D. et al. Effect of electrolyte and carbon material on the electrochemical performance of high-voltage aqueous symmetric supercapacitors. J Mater Sci 58, 1721–1738 (2023).

- [53] Wang, X., Li, Y., Lou, F. Enhancing capacitance of supercapacitor with both organic electrolyte and ionic liquid electrolyte on a biomass-derived carbon. : RSC Adv., 2017, 7, 23859
- [54] Olabi, A.G.; Abbas, Q.; Abdelkareem, M.A.; Alami, A.H.; Mirzaeian, M.; Sayed, E.T. Carbon-Based Materials for Supercapacitors: Recent Progress, Challenges and Barriers. *Batteries* 2023, 9, 19.
- [55] Forouzandeh, P.; Kumaravel, V.; Pillai, S.C. Electrode Materials for Supercapacitors: A Review of Recent Advances. *Catalysts* 2020, 10, 969
- [56] Zaharaddeen S. Iro. A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor - Department of Electrical and Electronics Engineering, SRM University, Kattankulathur, India 603203 - 2016.
- [57] Liu Y, Chen H and Li L (2022), Applications and challenges of porous carbon with different dimensions in supercapacitors—a mini review. *Front. Energy Res.* 10:951701
- [58] Hao, Shimeng, "Hierarchically Porous Carbon Materials and LiMn_2O_4 Electrodes for Electrochemical Supercapacitors" (2015). Graduate Theses, Dissertations, and Problem Reports. 5760
- [59] Na, C., Zhang, Y. Metal oxide-based supercapacitors: progress and prospectives. *Nanoscale Adv.*, 2019, 1, 4644.
- [60] Liu, C. et al. Graphene-Based Supercapacitor with a Ultrahigh Energy Density. *Nano Lett.* 2010, 10, 4863–4868.
- [61] Kang, Y., All-solid-state flexible supercapacitors based on papers coated with carbon nanotubes and ionic-liquid-based gel electrolytes. *Nanotechnology* 23 (2012) 065401
- [62] Li, Q., Horn, M., A Review of Supercapacitors Based on Graphene and Redox Active Organic Materials. *Materials* 2019, 12, 703
- [63] Borestein, A. Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review, *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 12653
- [64] Zhao, B. NiO mesoporous nanowalls grown on RGO coated nickel foam as high performance electrodes for supercapacitors and biosensors - Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen, China.
- [65] Carbone M, Missori M, Micheli L, Tagliatesta P, Bauer EM. NiO Pseudocapacitance and Optical Properties: Does The Shape Win? *Materials (Basel)*. 2020 Mar 20;13(6):1417
- [66] Deng, W., Liu, Y. Enhanced electrochemical capacitance of nanoporous NiO based on an eggshell membrane. *RSC Advances*, 2(5), 1743 – 2012.

- [67] Nunes, W. et al. Charge-storage mechanism of highly defective NiO nanostructures on carbon nanofibers in electrochemical supercapacitors. *Nanoscale*, 2021,13, 9590-9605
- [68] Acznik, I., Lota, K. Carbon-Supported Manganese Dioxide as Electrode Material For Asymmetric Electrochemical Capacitors. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 2518 - 2534
- [69] Gomaa A.M. Ali, Mashitah M. Yusoff, H. Algarni, Kwok Feng Chong, One-step electrosynthesis of MnO₂/rGO nanocomposite and its enhanced electrochemical performance, *Ceramics International*, Volume 44, Issue 7, 2018.
- [70] Lopes, O. et al. ÓXIDOS DE NÍOBIO: UMA VISÃO SOBRE A SÍNTESE DO Nb₂O₅ E SUA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA. *Quim. Nova*, Vol. 38, No. 1, 106-117, 2015
- [71] Lim, E. et al. Facile Synthesis of Nb₂O₅@Carbon Core_Shell Nanocrystals with Controlled Crystalline Structure for High-Power Anodes in Hybrid Supercapacitors. *American Chemical Society. VOL. 9 ' NO. 7 ' 7497–7505 ' 2015*
- [72] Zhang, S. et al. Constructing T-Nb₂O₅@Carbon hollow core-shell nanostructures for highrate hybrid supercapacitor. *Journal of Power Sources* 396 88–94
- [73] MASTRAGOSTINO, M., C. Arbizzani and F. Soavi. Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors *Solid State Ionics*, 148 (2002) 493.
- [74] Cheng, Q. Polyaniline modified graphene and carbon nanotube composite electrode for asymmetric supercapacitors of high energy density *J. Power Sources*, 241 423.
- [75] Amit A. Deshmukh, Sabelo D. Mhlanga, Neil J. Coville, Carbon spheres, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Volume 70, Issues 1–2, 2010, Pages 1-28.
- [76] Cao, K. et al. Recent Advances in the Fabrication and Functionalization of Nanostructured Carbon Spheres for Energy Storage Applications. *KONA Powder and Particle Journal* No. 40 (2023) 197–218
- [77] Hussain, I. et al. Hollow nano- and microstructures: Mechanism, composition, applications, and factors affecting morphology and performance. *Coordination Chemistry Reviews* 458 (2022) 214429
- [78] Deshmukh, A. Carbon spheres. *Materials Science and Engineering R* 70 (2010) 1–28

[79] Carmen Judith Gutiérrez-García et al. Synthesis of carbon spheres by atmospheric pressure chemical vapor deposition from a serial of aromatic hydrocarbon precursors, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Volume 112, 2019, Pages 78-85.

[80] Munhoz, M. COMPÓSITO NANOESTRUTURADO DE ESFERAS DE CARBONO POROSO SOBRE FELTRO DE FIBRA DE CARBONO PARA ELETRODOS DE SUPERCAPACITORES. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais – 2020

[81] Fang, X. et al. A multiple coating route to hollow carbon spheres with foam-like shells and their applications in supercapacitor and confined catalysis. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 6191.

[82] Dai, Y. et al. Controlled Synthesis of Ultrathin Hollow Mesoporous Carbon Nanospheres for Supercapacitor Applications. *ASC - Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53, 3125–3130.

[83] Chen, X. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 396 (2012) 246– 250.

[84] Liu, C. et al. Controllable Synthesis of Functional Hollow Carbon Nanostructures with Dopamine As Precursor for Supercapacitors. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015.

[85] Shrestha, L.K.; Wei, Z.; Subramaniam, G.; Shrestha, R.G.; Singh, R.; Sathish, M.; Ma, R.; Hill, J.P.; Nakamura, J.; Ariga, K. Nanoporous Hollow Carbon Spheres Derived from Fullerene Assembly as Electrode Materials for High-Performance Supercapacitors. *Nanomaterials* 2023, 13, 946.

[86] STÖBER, W., FINK A. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE* 26, 62—69 (1968).

[87] Sarah, L. Controlling particle size in the Stöber process and incorporation of calcium. Applied Physics Department, University of Vigo, E.I.I., Lagoas-Marcosende E 36310, Vigo, Spain.

[88] Ahmed, M. Advances in Tailoring Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Adv. Mater.* 2011, 23, 2887–2903.

[89] Kakunuri, M. Resorcinol-formaldehyde derived carbon xerogels: A promising anode material for lithium-ion Battery. Centre for Carbon Materials, International Advance Research Centre for Powder Metallurgy and New Materials, Hyderabad 500005, Telangana, India. *Materials Research Society* 2017.

[90] Oliveira, R. A QUÍMICA E TOXICIDADE DOS CORANTES DE CABELO. *Quim. Nova*, Vol. 37, No. 6, 1037-1046, 2014.

- [91] Santos, D. Determinação eletroquímica de fenóis após processos de degradação de benzeno usando sensor a base de nanotubos de carbono. Dissertação apresentada para obter o título de mestre na Universidade de São Paulo. 2021
- [92] Quílez-Bermejo J, Pérez-Rodríguez S, Celzard A and Fierro V (2022) Progress in the Use of Biosourced Phenolic Molecules for Electrode Manufacturing. *Front. Mater.* 9:810575. doi: 10.3389/fmats.2022.810575
- [93] 19 N. M. Mikovaa. Synthesis and Properties of Carbon Gels Based on Larch Bark Tannins and Hydrolysis Lignin, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2022, Vol. 95, No. 3, pp. 393–40 DOI: 10.1134/S1070427222030089
- [94] Braghiroli, F. Labat, G. Boss, A. Lacoste, C. Pizzi, A. Tannin Gels and Their Carbon Derivatives: A Review. *Biomolecules* 2019, 9, 587; doi:10.3390/biom9100587
- [95] Koopmann, A. et al. Tannin-Based Nanoscale Carbon Spherogels as Electrodes for Electrochemical Applications. *ACS Appl. Nano Mater.* 2021, 4, 14115–14125
- [96] Liu, M. et al. Stöber synthesis of tannic acid–formaldehyde resin polymer spheres and their derived carbon nanospheres and nanocomposites for oxygen reduction reaction. *Journal of Colloid and Interface Science* 528 (2018) 1–9
- [97] M. Kaur, K. Pal, Review on hydrogen storage materials and methods from an electrochemical viewpoint, *J. Energy Storage*. 23 (2019)
- [98] Meryl D. Stoller. Ruoff, R. Best practice methods for determining an electrode material's performance for Ultracapacitors. *Energy Environ. Sci.*, 2010, 3,
- [99] C. Li, Prof. Y. Chen, Prof. L. Fu, Prof. Y. Wu State Key Laboratory of Materials-oriented Chemical Engineering Nanjing Tech University Nanjing 211816, China. *Adv. Sci.* 2019, 6, 1801665
- [100] Andrade, R. Preparação e Caracterização de Carvão Ativado a partir de Material Alternativo Lignocelulósico. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química. 2014.
- [101] Reis, D. Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do estearato de magnésio. Monografia apresentada ao curso de pós-graduação Lato Sensu como requisito para obtenção do título de especialista em tecnologias industriais farmacêuticas. 2013.
- [102] Santos. A et al. APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN NA CARACTERIZAÇÃO DE MINERAIS PERTENCENTES A UMA GEOCOLEÇÃO. *Quim. Nova*, Vol. 42, No. 5, 489-496, 2019
- [103] Junior, M. Baldan, M. ROTINA DE AJUSTE DO ESPECTRO RAMAN DE PRIMEIRA ORDEM PARA MATERIAIS CARBONOSOS. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE

[104] Vieira, M. et al. X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) coupled with scanning electron microscope (SEM): fundamentals and applications in dairy products. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 10, e262101018622, 2021

[105] Tuinstra, F. Koenig J. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* 53, 1126 (1970); doi: 10.1063/1.1674108

[106] De Falco G, Bocchicchio S, Commodo M, Minutolo P and D'Anna A (2022) Raman Spectroscopy of Nascent Soot Oxidation: Structural Analysis During Heating. *Front. Energy Res.* 10:878171. doi: 10.3389/fenrg.2022.8781

[107] Huanhuan, Yaoa. Carbon spheres prepared by amino acid-catalyzed resorcinol- formaldehyde polymerization for supercapacitors, *Journal of Alloys and Compounds* 926 (2022) 166948

[108] Mai, LQ., Minhas-Khan, A., Tian, X. et al. Synergistic interaction between redox-active electrolyte and binder-free functionalized carbon for ultrahigh supercapacitor performance. *Nat Commun* 4, 2923 (2013). <https://doi.org/10.1038/ncomms3923>

[109] Miller, E., Hua, Y., Tezel, F. Materials for energy storage: Review of electrode materials and methods of increasing capacitance for supercapacitores. *Journal of Energy Storage*. doi.org/10.1016/j.est.2018.08.009

[110] Ferreira, S., 2009. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Quím. Nova* 32 (7)

[111] Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Grafeno>. Acesso em: 16 nov. 2021.

[112] Orbay, S.; Sanyal, A. Molecularly Imprinted Polymeric Particles Created Using Droplet-Based Microfluidics: Preparation and Applications. *Micromachines* 2023, 14, 763. <https://doi.org/10.3390/mi14040763>