



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES



sid.inpe.br/mtc-m21c/2020/02.06.02.03-TDI

COMPÓSITO NANOESTRUTURADO DE ESFERAS DE CARBONO POROSO SOBRE FELTRO DE FIBRA DE CARBONO PARA ELETRODOS DE SUPERCAPACITORES

Manuella Gobbo de Castro Munhoz

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Maurício Ribeiro Baldan, e Gisele Aparecida Amaral-Labat aprovada em 06 de março de 2020.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3USS2EB>>

INPE
São José dos Campos
2020

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GBDIR)

Serviço de Informação e Documentação (SESID)

CEP 12.227-010

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/7348

E-mail: pubtc@inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):

Presidente:

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CGCPT)

Membros:

Dra. Carina Barros Mello - Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE)

Dr. Alisson Dal Lago - Coordenação-Geral de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CGCEA)

Dr. Evandro Albiach Branco - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (COCST)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial (CGETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação-Geral de Observação da Terra (CGOBT)

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação - (CPG)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Cauê Silva Fróes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES



sid.inpe.br/mtc-m21c/2020/02.06.02.03-TDI

COMPÓSITO NANOESTRUTURADO DE ESFERAS DE CARBONO POROSO SOBRE FELTRO DE FIBRA DE CARBONO PARA ELETRODOS DE SUPERCAPACITORES

Manuella Gobbo de Castro Munhoz

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Maurício Ribeiro Baldan, e Gisele Aparecida Amaral-Labat aprovada em 06 de março de 2020.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3USS2EB>>

INPE
São José dos Campos
2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Munhoz, Manuella Gobbo de Castro.

C279c Compósito nanoestruturado de esferas de carbono poroso sobre feltro de fibra de carbono para eletrodos de supercapacitores / Manuella Gobbo de Castro Munhoz. – São José dos Campos : INPE, 2020.

xxii + 72 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2020/02.06.02.03-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2020.

Orientadores : Dr. Maurício Ribeiro Baldan, e Dra. Gisele Aparecida Amaral-Labat.

1. Supercapacitores. 2. Caracterização Eletroquímica.
3. Carbono Poroso. 4. Esferas de Carbono. I.Título.

CDU 661.66



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): **Manuella Gobbo de Castro Munhoz**

Título: "COMPÓSITO NANOESTRUTURADO DE ESFERAS DE CARBONO POROSO SOBRE FELTRO DE FIBRA DE CARBONO PARA ELETRODOS DE SUPERCAPACITORES"

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de **Mestre** em **ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores**

Dr. Maurício Ribeiro Baldan

Presidente / Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado Reprovado

Dra. Gisele Aparecida Amaral Labat

Orientador(a) / PMT/USP / São José dos Campos - SP

Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado Reprovado

Dra. Graziela da Silva Savonov

Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado Reprovado

Dr. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva

Convidado(a) / PMT/USP / São Paulo - SP

Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado Reprovado

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

São José dos Campos, 06 de março de 2020

“Aquilo que eu desconheço é a minha melhor parte, porque aquilo que eu ainda não sei é meu território de renovação, é o terreno em que eu posso fazer de outro modo, em que eu posso crescer, me elevar. O que eu já sei, é mera repetição”.

Clarice Lispector

À Deus, fortaleza do meu coração.

Aos meus Pais Manoel e Marlene, que conduziram e incentivaram minha educação.

Ao meu esposo Alan e a minha família, minhas fontes de carinho e conforto.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por tudo e, principalmente, pela vida dos meus familiares. Agradeço aos meus pais por todo tempo dedicado, por guiarem e darem força a cada um dos meus passos.

Agradeço ao meu esposo Alan por embarcar nesse desafio ao meu lado, pelo carinho e compreensão nos dias de alegria e de angústia.

Agradeço ao Dr. Maurício Ribeiro Baldan pela oportunidade que garantiu a realização desse trabalho, por ir além da orientação, pela dedicação, pelos ensinamentos, pela paciência e pelo aporte durante esses dois anos de aprendizado.

Agradeço à Dra. Gisele Aparecida Amaral Labat pela confiança que depositou em mim, por sua generosidade, pelos sábios conselhos, pelo cuidado e pelos conhecimentos e experiências transmitidos.

Agradeço a M.e Aline Castilho Rodrigues pela amizade, por ser um exemplo de comprometimento, pela dedicação do seu tempo compartilhando sua experiência, e pela contribuição imensurável ao meu crescimento acadêmico.

Aos demais colegas Ana Paula, Aline F., Ariane, Alan, Beatriz, Guilherme e Luana, que colaboraram com o desenvolvimento do trabalho, com as técnicas de caracterização e, sem dúvidas, estiveram ao meu lado durante este processo. E, também, pela parceria e pelos momentos de descontração.

Ao grupo de Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais Aplicados a Aeronáutica e Aeroespacial por me receber tão bem. Aos pesquisadores Dr. Jorge, Dr. Jossano e Dr. Sérgio pelos cursos oferecidos ao programa de pós graduação, e por todos os momentos de discussão enriquecedores.

À CAPES, pela oportunidade e pelo apoio financeiro, e ao INPE, pela infraestrutura, que possibilitaram o desenvolvimento e a conclusão deste desafio.

Aos colegas do fretado Marcio, Carol, José Carlos e Cíntia pelos conselhos e pelo companheirismo nas viagens para São Paulo.

À compreensão de todos que contribuíram de diversas maneiras para o desenvolvimento e a concretização desta dissertação.

RESUMO

Supercapacitores são dispositivos de alta capacidade de armazenamento de energia elétrica. Eles são amplamente estudados na literatura devido ao seu elevado potencial de aplicação em sistemas de geração de energia, veículos elétricos híbridos e outros dispositivos elétricos. Apesar de fornecer mais energia, os supercapacitores possuem capacidade de armazenamento de carga volumétrica inferior quando comparado às baterias, cerca de 3 a 30 vezes menor. Portanto, o desenvolvimento e implantação de novos dispositivos com maior eficiência dependem de novos materiais para eletrodos e eletrólitos, assim como o ajuste de suas propriedades eletroquímicas. A presença de uma estrutura porosa 3D (esferas) pode facilitar um maior armazenamento de cargas dentro da estrutura de rede formada no eletrodo. Pode-se, ainda, ressaltar que os eletrodos utilizando esferas porosas de carbono (ECs) sobre o suporte carbonoso apresentam a vantagem de baixo custo, sobretudo devido à utilização de uma metodologia simplificada de deposição. Nesse trabalho, foram desenvolvidos e caracterizados compósitos nanoestruturados feitos a partir da deposição de ECs sobre feltros de fibra de carbono, visando verificar seu potencial como eletrodo de supercapacitores. A síntese das esferas de carbono porosas foi realizada utilizando a extensão do método de Stöber, bem como a produção do compósito nanoestruturado a partir da deposição de esferas sobre feltro de carbono. As estruturas morfológicas dos materiais apresentaram diferenças em função das condições do tratamento térmico empregado de carbonização e ativação. A estrutura formada exibiu excelentes propriedades eletroquímicas em comparação à eletrodos desenvolvidos utilizando ECs, possivelmente associados ao tratamento de ativação. Exemplo disto foram as amostras ativadas com cavidades porosas circulares uniformemente distribuídas, área superficial elevada e microporosa. As caracterizações eletroquímicas das amostras ativadas exibiram maior amplitude na densidade de corrente nas voltametrias cíclicas, resultando em uma maior área diretamente relacionada ao valor elevado de capacitância. As curvas galvanostáticas de carga-descarga e as voltametrias cíclicas apresentaram falta de linearidade, indicando a presença de efeitos faradaicos durante as varreduras e caracterizando o mecanismo de armazenamento de energia destes materiais como híbrido. Essas características proporcionaram um excelente desempenho capacitivo eletroquímico das amostras, que pode ser atribuído à sua área superficial específica, facilmente acessível ao eletrólito e aos grupos contendo nitrogênio na superfície do carbono que originam efeito pseudocapacitivo devido às reações redox faradaicas. Os valores de capacitância dos eletrodos alcançaram valores de até 327 F g^{-1} .

Palavras-chave: Supercapacitores. Caracterização eletroquímica. Carbono poroso. Esferas de carbono.

NANOSTRUCTURED COMPOSITE OF POROUS CARBON SPHERES ON ACTIVATED CARBON FIBER FELT FOR SUPERCAPACITOR ELECTRODES

ABSTRACT

Supercapacitors are devices with high electrical energy storage capacity. They are widely studied in the literature due to their high potential for application in power generation systems, hybrid electric vehicles, and other electrical devices. Despite providing more energy, supercapacitors have a lower volumetric charge storage capacity when compared to batteries, which are about 3 to 30 times smaller. Therefore, the development and implantation of new devices with greater efficiency depends on new materials for electrodes and electrolytes, as well as the adjustment of their electrochemical properties. The presence of a 3D porous structure (spheres) can facilitate greater storage of charges within the network structure formed on the electrode. It can also be emphasized that the electrodes using porous carbon spheres (CS) on the carbonaceous support have the advantage of low cost, mainly due to the use of a simplified deposition methodology. In this work, nanostructured composites made from the deposition of CS on carbon fiber felts were developed and characterized, to verify their potential as a supercapacitor electrode. The synthesis of the porous carbon spheres was performed using the extension of the Stöber method, as well as the production of the nanostructured composite from the deposition of spheres on carbon felt. The morphological structures of the materials showed differences depending on the conditions of the heat treatment employed for carbonization and activation. The formed structure exhibited excellent electrochemical properties compared to electrodes developed using CS, possibly associated with the activation treatment. An example of this was the activated samples with uniformly distributed circular porous cavities, elevated surface area and microporosity. The electrochemical characterizations of the activated samples exhibited greater amplitude in current density and cyclic voltammetry, resulting in a larger area directly related to the high capacitance value. The galvanostatic charge-discharge curves and cyclic voltammetry showed a lack of linearity, indicating the presence of faradaic effects during sweeps and characterizing the energy storage mechanism of these materials as a hybrid. These characteristics provided the excellent electrochemical capacitive performance of the samples, which can be attributed to their specific surface area, easily accessible to the electrolyte, and the nitrogen groups on the carbon surface, which give rise to a pseudocapacitive effect due to faradaic redox reactions. The capacitance values of the electrodes reached values of up to 327 F g^{-1} .

Keywords: Supercapacitors. Electrochemistry Characterization. Porous carbon. Carbon spheres.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 – Diagrama de Ragone.	6
Figura 2.2 – Mecanismos de armazenamento de energia (a) DCE e (b) pseudocapacitância (par redox representado pelas espécies M^{N+} e $M^{(N+1)}$).	8
Figura 2.3 – Estrutura molecular da Poliacrilonitrila.	13
Figura 3.1 – Esquema representativo do desenvolvimento do compósito nanoestruturado.	18
Figura 3.2 – Diagrama representativo da metodologia utilizada no desenvolvimento do trabalho.	20
Figura 3.3 – Aparato experimental.	22
Figura 4.1 – MEV-FEG da amostra A0 com magnificação de (a) 10 kx e (b) 50 kx.	23
Figura 4.2 – MEV-FEG da amostra B0 com magnificação de (a) 10 kx e (b) 50 kx.	24
Figura 4.3 – MEV-FEG da amostra A1 com magnificação de (a) 10 kx e (b) 50 kx.	25
Figura 4.4 – MEV-FEG da amostra A2 com magnificação de (a) 10 kx e (b) 50 kx.	26
Figura 4.5 – MEV-FEG da amostra B1 com magnificação de (a) 10 kx e (b) 50 kx.	26
Figura 4.6 – MEV-FEG da amostra B2 com magnificação de (a) 10 kx e (b) 50 kx.	27
Figura 4.7 – Espectros de Deslocamento Raman das amostras (a) A0, (b) B0, (c) A1, (d) A2, (e) B1 e (f) B2.	28
Figura 4.8 – Espectro XPS completo das amostras.	32
Figura 4.9 – Espectro XPS de alta resolução da amostra A0, (a) C 1s, (b) O 1s e (c) N 1s.	35
Figura 4.10 – Espectro XPS de alta resolução da amostra B0, (a) C 1s, (b) O 1s e (c) N 1s.	36

Figura 4.11 – Espectro XPS de alta resolução da amostra A1, (a) C 1s, (b) O 1s e (c) N 1s.....	37
Figura 4.12 – Espectro XPS de alta resolução da amostra A2, (a) C 1s, (b) O 1s e (c) N 1s.....	38
Figura 4.13 – Espectro XPS de alta resolução da amostra B1, (a) C 1s, (b) O 1s e (c) N 1s.....	39
Figura 4.14 – Espectro XPS de alta resolução da amostra B2, (a) C 1s, (b) O 1s e (c) N 1s.....	40
Figura 4.15 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ das amostras B0, A2, B1 e B2.....	41
Figura 4.16 – Distribuição da largura de poros para as amostras (a) B0, (b) A2, (c) B1 e (d) B2 a partir de isotermas de N ₂ a 77 K.	43
Figura 4.17 – Voltametria cíclica das amostras em 3 eletrodos.	44
Figura 4.18 – Curvas galvanostáticas de carga e descarga das amostras a 1 mA.....	45
Figura 4.19 – Relação entre capacitância específica e densidade de corrente, calculada a partir das curvas de carga e descarga.	47
Figura 4.20 – Estabilidade a longo prazo sob ciclagem a 10 mA.....	48
Figura 4.21 – Densidade de potência em relação a densidade de energia das amostras desenvolvidas.....	49
Figura 4.22 – Espectroscopia de impedância eletroquímica das amostras.....	50
Figura A.1 – Comparação microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.....	59
Figura A.2 – Classificação isotermas segundo a IUPAC.....	62
Figura A.3 – Representação esquemática de uma célula de três eletrodos	66

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1 – Comparação de capacitâncias específicas de esferas de carbono obtidas por diferentes métodos.	16
Tabela 3.1 – Nomenclatura e descrição das amostras.	20
Tabela 4.1 – Parâmetros do ajuste de espectro Raman para A0.....	29
Tabela 4.2 – Parâmetros do ajuste de espectro Raman para B0.....	29
Tabela 4.3 – Parâmetros do ajuste de espectro Raman para A1.....	30
Tabela 4.4 – Parâmetros do ajuste de espectro Raman para A2.....	30
Tabela 4.5 – Parâmetros do ajuste de espectro Raman para B1.....	30
Tabela 4.6 – Parâmetros do ajuste de espectro Raman para B2.....	30
Tabela 4.7 – Razão D_1/G_1 calculada para as amostras.....	31
Tabela 4.8 – Razão O/C e N/C para as amostras	33
Tabela 4.9 – Energia de ligação das espécies identificadas nas amostras por XPS.	34
Tabela 4.10 – Área superficial, volume de poros e microporos.....	42

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BET	Área superficial determinada por Adsorção de nitrogênio, empregando isotermas BET (Brunauer, Emmett e Teller)
CGCD	Curva Galvanostática de Carga e Descarga
Cs	Capacitância específica
CVD	Deposição química em fase vapor do inglês <i>Chemical vapour deposition</i>
DCE	Dupla camada elétrica
DFT	Teoria do funcional da densidade do inglês <i>Density Functional Theory</i>
EC	Esfera de Carbono
ESR	Resistência em Série Equivalente do inglês <i>Equivalent series resistance</i>
FCA	Fibra de carbono ativado
FEG	Canhão de emissão de campo do inglês <i>Field Emission Gun</i>
FWHM	Largura a meia altura do inglês <i>Full Width at Half Maximum</i>
GE	<i>General Electric</i>
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PAN	Poliacrilonitrila
PANox	Feltro de fibra de poliacrilonitrila pré oxidado
PRI	<i>Pinnacle Research Institute</i>
Raman	Espectroscopia Raman
RF	Resorcinol-Formaldeído
SOHIO	<i>Standard Oil of Ohio</i>
VC	Voltametria cíclica
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do inglês <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1	INTRODUÇÃO 1
1.1	Objetivos 3
1.1.1	Objetivo geral 3
1.1.2	Objetivos específicos 3
1.2	Apresentação da dissertação 4
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... 5
2.1	Dispositivos de armazenamento de energia..... 5
2.1.1	Supercapacitores 6
2.1.2	Materiais dos eletrodos de supercapacitores 9
2.1.2.1	Processos de ativação e modificação de superfície..... 11
2.1.2.2	Feltro de fibra de carbono 12
2.1.2.3	Esferas de carbono 14
3	MATERIAIS E MÉTODOS..... 18
3.1	Síntese das esferas de carbono..... 18
3.2	Feltro de carbono 18
3.3	Produção do compósito..... 19
3.4	Caracterização do material..... 21
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES 23
4.1	Caracterização morfológica, estrutural e química 23
4.1.1	Microscopia eletrônica de varredura 23
4.1.2	Espectroscopia Raman 27
4.1.3	XPS 31
4.1.4	Análise de área superficial 40
4.2	Caracterização eletroquímica..... 43
4.2.1	Voltametria cíclica 43
4.2.2	Curvas galvanostáticas de carga/descarga..... 45
4.2.3	Espectroscopia de impedância..... 49
5	CONCLUSÕES 52
5.1	Trabalhos futuros 53

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54
APÊNCIDE A - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO	58
A.1 Espectroscopia Raman	58
A.2 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo.....	59
A.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	60
A.4 Análise de área superficial	61
A.5 Caracterização eletroquímica.....	64
A.5.1 Célula de três eletrodos	65
A.5.2 Voltametria cíclica	66
A.5.3 Curvas galvanostáticas de carga e descarga.....	67
A.5.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica	68
APÊNDICE B – PUBLICAÇÕES	70

1 INTRODUÇÃO

A população atual é dependente de recursos fósseis para suprir a demanda de energia elétrica desde a revolução industrial. Com o aumento da população e o desenvolvimento de novas tecnologias, a demanda total de energia no mundo, de, aproximadamente, 13 bilhões de toneladas de petróleo em 2012, poderá alcançar mais de 18 bilhões de toneladas até 2035. O resultado desse consumo é o esgotamento e a distribuição desigual dos recursos naturais, que pode expor a população à escassez de energia (RAZA et al., 2018).

Desta forma, sistemas de geração de energia a partir de fontes renováveis como hidroelétricas, parques eólicos ou usinas heliotérmicas, são uma alternativa para solucionar este problema energético. Como o armazenamento da energia gerada é fundamental, estão sendo desenvolvidos novos dispositivos de armazenamento de energia utilizando materiais de fácil obtenção e tecnologias de baixo custo. Estes sistemas suportam a natureza intermitente das fontes de energia renováveis e ainda melhoram a eficiência dos sistemas de transmissão e distribuição de energia (LIBICH et al., 2018).

Exemplo disto são os supercapacitores, dispositivos de armazenamento de energia que têm sido amplamente estudados na literatura (SNOOK; KAO; BEST, 2011; ZHANG et al., 2018; ZHU et al., 2016). Estes dispositivos, também chamados de capacitores eletroquímicos, são comercialmente empregados em sistemas de regeneração de frenagem, sistemas de partida, nivelamento de carga, corte de pico e suavização de energia, sobretudo devido ao alto potencial de armazenamento de energia. Entretanto, os supercapacitores possuem uma capacidade de armazenamento de carga cerca de 3 a 30 vezes menor do que as baterias, apesar de fornecer mais energia com o mesmo volume. Além disso, o desenvolvimento de novos supercapacitores torna-se iminente devido ao fato de os dispositivos existentes possuírem uma tensão operacional que deve ser mantida baixa para evitar a decomposição química dos eletrólitos. Dessa forma, o desenvolvimento e a implantação de dispositivos com maior eficiência depende

de novos materiais de eletrodos e eletrólitos, além do ajuste de suas propriedades (GONZÁLEZ et al., 2016; MIRZAEIAN et al., 2017).

As estruturas química e morfológica dos eletrodos são de extrema importância para um bom desempenho do material. A estrutura química determina o tipo de armazenamento esperado, dupla camada ou pseudocapacitância (reações faradaicas). Enquanto a presença de uma estrutura porosa 3D pode promover um maior armazenamento de cargas dentro da estrutura de rede formada, a deposição de polímeros ou metais em diferentes materiais porosos, originando eletrodos híbridos, proporciona a presença do efeito faradaico como mecanismo de armazenamento de energia (MIRZAEIAN et al., 2017; WANG et al., 2015).

Os materiais mais utilizados comercialmente como eletrodos de supercapacitores são os carbonos porosos, por apresentarem alta disponibilidade de matéria prima, estabilidade química, condutividade elétrica e custo relativamente baixo. Outra vantagem é a sua disponibilidade em várias formas, como pós, filmes, esferas, fibras, tecidos, feltros, géis e nanotubos. Além disto, estes materiais apresentam uma estrutura porosa que pode ser controlável durante a sua produção. A área de superfície destes materiais é elevada, cerca de 1000 até 3000 m² g⁻¹, o que proporciona regiões abundantes para o acúmulo de íons e proporcionam uma maior eficiência na estocagem de energia (REY-RAAP et al., 2017).

Nesse trabalho, foram desenvolvidos e caracterizados compósitos nanoestruturados a partir da deposição de esferas porosas de carbono sobre feltros de fibra carbono, para a formação de uma estrutura tridimensional para aplicação como eletrodo de supercapacitores. Para isso, foram sintetizadas esferas poliméricas pelo método Stöber (LIU et al., 2011) e, após a deposição das esferas sobre feltro, o compósito foi carbonizado, originando um material de carbono nanoestruturado 3D. As condições de tratamento térmico dos compósitos foram avaliadas por meio do desempenho eletroquímico dos eletrodos e das estruturas químicas e morfológicas dos materiais, caracterizadas por meio de espectroscopia Raman (RAMAN), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) e Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

(XPS). Além disso, a área superficial obtida por adsorção de nitrogênio (BET) e distribuição de tamanho de poros do compósito também foi avaliada. O material também foi caracterizado por meio de curvas galvanostáticas de carga-descarga, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica, no intuito de avaliar as propriedades do compósito nanoestruturado para aplicação como supercapacitor.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver e caracterizar compósitos nanoestruturados de esferas porosas de carbono sobre feltro de fibra carbono e verificar o seu potencial para aplicação como eletrodo de supercapacitores.

1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar esferas de carbono porosas pelo método Stöber;
- Produzir compósito nanoestruturado a partir da deposição de esferas sobre feltro de carbono;
- Avaliar as condições de tratamento térmico do compósito no desenvolvimento dos eletrodos;
- Caracterizar a estrutura química e morfológica do material sintetizado por meio de espectroscopia Raman (RAMAN), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) e Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS);
- Quantificar a área superficial (BET) e distribuição de tamanho de poros do compósito desenvolvido;
- Caracterizar o material por meio da avaliação de curvas galvanostáticas de carga-descarga, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica;

- Avaliar as propriedades texturais e eletroquímicas do compósito nanoestruturado produzido para aplicação como supercapacitor.

1.2 Apresentação da dissertação

Essa dissertação foi dividida em 5 capítulos. O primeiro abordou a introdução e os objetivos, enquanto os capítulos seguintes são detalhados a seguir.

A fundamentação teórica, no segundo capítulo, contém a literatura básica sobre dispositivos de armazenamento de energia e também uma breve revisão bibliográfica dos estudos recentes relacionados aos materiais que estão sendo desenvolvidos para aplicação em supercapacitores.

A metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho é apresentada no terceiro capítulo, com a descrição das técnicas e processos empregados nas etapas de síntese do material compósito, além das caracterizações morfológica, química e eletroquímica.

No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos com a metodologia utilizada. Esse capítulo também contém a discussão dos resultados, no qual as características e propriedades obtidas do compósito desenvolvido foram comparadas com materiais presentes em estudos e pesquisas atuais.

O quinto capítulo dessa dissertação apresenta as conclusões alcançadas com o desenvolvimento do trabalho, bem como sugestões de novos trabalhos que podem ser desenvolvidos como desdobramentos.

Finalmente, no apêndice A estão descritos, sucintamente, os conceitos e fundamentos das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho. Ainda, são apresentadas no apêndice B as publicações realizadas durante o período do mestrado nos eventos: XVII Brazil MRS Meeting, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 10 Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais, XVIII Brazil MRS Meeting, 8º Congresso Brasileiro de Carbono .

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

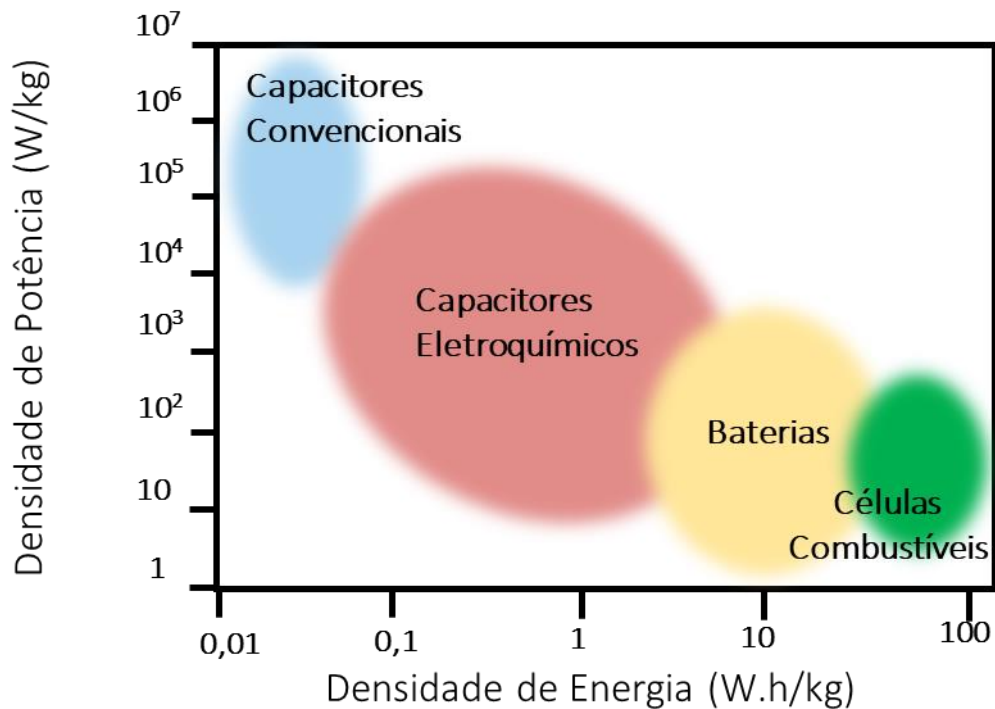
2.1 Dispositivos de armazenamento de energia

O estudo e desenvolvimento de novos sistemas de armazenamento de energia deve acompanhar as modernizações dos equipamentos elétricos utilizados pela sociedade. A seleção desses dispositivos para sua aplicação final compreende critérios como vida útil, energia e potência específica. As baterias, dispositivos mais utilizados para armazenamento de energia, possuem como limitador de potência a resistência interna associada a baixa velocidade de suas reações químicas. Dessa forma, em elevadas correntes as baterias têm sua capacidade de fornecimento de energia reduzida. Além disso, em grande parte das aplicações utilizam-se materiais tóxicos para a fabricação dos eletrodos (ATMAJA; AMIN, 2015).

Já os capacitores convencionais têm o armazenamento baseado na formação de dipolos elétricos nos eletrodos, que são separados pela presença de um material dielétrico. O armazenamento de cargas ocorre de forma eletrostática ao longo da superfície dos eletrodos do capacitor. Nestes casos, a capacidade de armazenamento dos dispositivos é muito pequena, limitada pela fina espessura do material dielétrico (MAX, 2013).

Os capacitores eletroquímicos, dispositivos baseados no armazenamento de energia eletroquímica, se destacam entre os capacitores planos e eletrolíticos. Eles apresentam alta densidade de energia (quantidade de energia armazenada por massa de, aproximadamente, 10 Whkg^{-1}) e alta densidade de potência (taxa de transferência de energia em relação ao tempo, sendo que a capacidade de variação alcançada é de até 10 kWkg^{-1}). As taxas de carga e descarga e a vida útil dos capacitores eletroquímicos são mais elevadas quando comparadas aos dispositivos mais populares como baterias e capacitores convencionais, como apresentado na Figura 2.1 (MIRZAEIAN et al., 2017).

Figura 2.1 – Diagrama de Ragone.



Fonte: Adaptada de Goodenough, Abruna e Buchanan (2007).

O capacitor eletroquímico também é conhecido como supercapacitor, pois sua capacidade de armazenamento de carga é superior aos capacitores convencionais. Dessa forma, estes dispositivos podem ser empregados em sistemas que exigem rendimento de alta potência, preenchendo uma lacuna existente entre baterias e capacitores comuns (GOODENOUGH; ABRUNA; BUCHANAN, 2007).

2.1.1 Supercapacitores

Os supercapacitores consistem de um meio condutor de íons (eletrólito) em contato com um material eletroativo (eletrodo) sobre coletores de corrente. Os dois eletrodos são separados por um separador, que impede o contato elétrico entre os eletrodos e permite a transferência de cargas. Os dispositivos podem ser classificados de acordo com o mecanismo de armazenamento ou da configuração da célula. Neste sentido, são originados os capacitores de dupla

camada elétrica (DCE), pseudocapacitores e capacitores híbridos (GONZÁLEZ et al., 2016).

Os primeiros experimentos em dispositivos supercapacitores foram realizados entre os anos 1950 e 1970 pelas empresas americanas General Electric (GE) e Standard Oil of Ohio (SOHIO), que alcançaram a capacidade de ~1 F. Esse tipo de supercapacitor foi patenteado em 1971 pela SOHIO, mas apenas em 1982 houve o lançamento comercial do dispositivo “*Gold Cap*” pela Panasonic, que apresentava uma alta resistência equivalente em série (LIBICH et al., 2018).

Ainda em 1982, o primeiro supercapacitor baseado no conceito de DCE foi desenvolvido para fins militares pelo *Pinnacle Research Institute* (PRI), apresentando uma baixa resistência equivalente. Dez anos depois, a Maxwell colocou no mercado os “*BoostCap*”, que apresentam capacidade nominal de 1 kF e ainda são comercializados (LIBICH et al., 2018).

Os supercapacitores híbridos vêm sendo desenvolvidos desde 2007, quando se iniciaram os estudos da presença do fenômeno faradaico. Este fenômeno aumenta a capacidade do dispositivo e, também, as densidades de energia volumétrica e gravimétrica específica dos capacitores DCE. Atualmente, estes supercapacitores são usados sobretudo em veículos elétricos, como carros de passeio, trens e ônibus. Outra grande área de aplicação destes dispositivos são os sistemas de captação de energia baseados em energias renováveis, que utilizam painéis solares ou turbinas eólicas (MILLER, 2018).

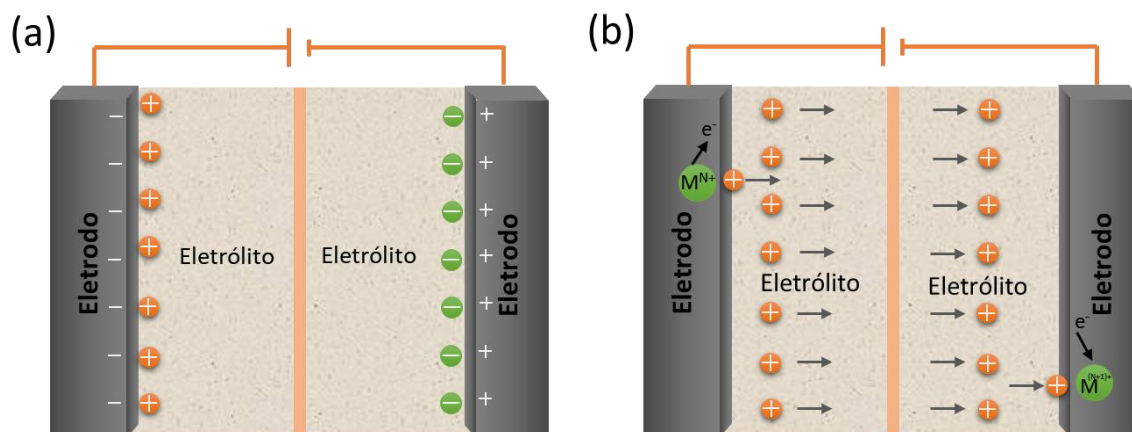
O armazenamento nos capacitores ocorre quando uma tensão elétrica é aplicada nos coletores de corrente através do capacitor. Um dos eletrodos fica carregado positivamente, enquanto o outro fica carregado negativamente. Logo, o campo elétrico se direciona da placa positiva para a negativa. A capacidade de armazenamento destes dispositivos é dada em Coulomb por volt ($C V^{-1}$) ou farad (F), e é descrita por:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.1)$$

onde C é a capacitância, Q a quantidade de carga armazenada em cada uma das placas e V é a tensão elétrica aplicada através do capacitor (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Conforme descrito anteriormente, o armazenamento de energia elétrica pode ocorrer por dois mecanismos distintos, DCE e pseudocapacitância, e são representados na Figura 2.2. Basicamente, o mecanismo de armazenamento de energia não faradaico nos capacitores está relacionado ao acúmulo de carga na superfície do material do eletrodo por meio da DCE. Além disso, o processo faradaico está presente apenas a partir da utilização de materiais eletroativos nos eletrodos. Por esta razão, os materiais utilizados na fabricação desses dispositivos têm influência direta em seu desempenho (MILLER; HUA; TEZEL, 2018).

Figura 2.2 – Mecanismos de armazenamento de energia (a) DCE e (b) pseudocapacitância (par redox representado pelas espécies M^{N+} e $M^{(N+1)+}$).



Fonte: Adaptada de Miller, Hua e Tezel (2018).

No mecanismo de armazenamento de energia baseado na DCE não faradaico, o campo elétrico no interior da dupla camada armazena a energia proveniente do acúmulo eletrostático. Sendo assim, um campo elétrico intenso resulta da proximidade das cargas, o qual pode ser intensificado com a utilização de materiais porosos. Isto ocorre na interface entre os materiais do eletrodo e do

eletrólito, onde a DCE é formada pelo plano de cargas na superfície do eletrodo e das cargas opostas as da superfície do eletrodo. Logo, a DCE de materiais com alta área superficial é proporcionalmente maior, o que influencia diretamente na capacidade de armazenamento de energia (ZHANG et al., 2018).

Os pseudocapacitores exibem processos faradaicos, ou seja, são baseados no armazenamento de energia eletroquímica por meio de reações de oxidação e redução. Essas reações ocorrem na superfície do eletrodo, limitando-se pela mobilidade dos íons, isto é, pela difusão das espécies eletroativas. Os materiais que apresentam esse mecanismo são os óxidos de metais de transição, os polímeros condutores e os carbonos porosos funcionalizados. Materiais capacitivos com superfície ativa, propícios para reações redox, possibilitam o aumento na densidade de energia nos processos faradaicos e, por apresentarem ambos mecanismos, são denominados dispositivos híbridos (MILLER; HUA; TEZEL, 2018).

2.1.2 Materiais dos eletrodos de supercapacitores

Vários materiais são empregados como eletrodos de supercapacitores. Conforme foi apresentado, existem dois tipos de mecanismos para os supercapacitores, e cada tipo utiliza uma ampla variedade de materiais. Grande parte das pesquisas mencionam a utilização de materiais de eletrodos baseados parcial ou totalmente em carbono. Como o armazenamento destes materiais estão baseados na DCE, a maioria deles são submetidos à processos químicos ou físicos para aumentar sua porosidade e capacidade de adsorção (MILLER; HUA; TEZEL, 2018).

Dentre os materiais que possuem o efeito faradaico como mecanismo de armazenamento de energia estão os polímeros condutores, que exibem altas capacitâncias específicas. No entanto, estes polímeros condutores possuem uma vida útil curta. Os óxidos metálicos também tem seu mecanismo baseado no efeito faradaico. As estruturas amorfas destes materiais expõem elevadas áreas de superfície e favorecem a difusão de íons no material (MILLER; HUA; TEZEL, 2018).

A pesquisa científica tem buscado dois direcionamentos no desenvolvimento de novos materiais para eletrodos, baseados em materiais compósitos e materiais nanoestruturados. Para a aplicação em supercapacitores, a combinação de diferentes materiais é uma abordagem relevante devido ao efeito sinérgico que pode ser obtido. Assim, os materiais resultantes podem superar as desvantagens de cada substância e incorporar as vantagens de todos os constituintes. Os materiais nanoestruturados se referem comumente a materiais ou estruturas que possuem pelo menos uma dimensão entre 1 e 100 nm, possuindo, assim, alta área superficial (CHENG, 2014). Com isso, as nanoestruturas podem fornecer uma cinética mais rápida aos eletrodos, com comprimentos curtos de transporte/difusão para íons e elétrons, além de mais locais eletroativos para armazenamento de energia faradaica (WANG; ZHANG; ZHANG, 2012).

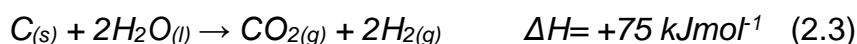
A alta porosidade de materiais carbonosos são de grande interesse para a fabricação de eletrodos de supercapacitores. No entanto, a acessibilidade à porosidade está relacionada com a distribuição do tamanho dos poros¹ e com as características superficiais. Desta forma, carbonos mesoporosos (poros entre 2-50 nm) são mais comumente usados em eletrodos e, por apresentarem poros maiores, permitem boa acessibilidade de íons, além de uma elevada quantidade de carga que pode ser armazenada e entregue. Assim, a ativação de materiais carbonosos é normalmente efetuada, ou seja, ocorre a introdução de microporos (< 2 nm) no material. Isto fornece uma maior área de superfície e mais locais para a adsorção de íons eletrolíticos (GAO et al., 2019; MA et al., 2013; MIRZAEIAN et al., 2017; PANDOLFO; HOLLENKAMP, 2006; WANG et al., 2015).

¹ Os poros são classificados de acordo com seu tamanho pela IUPAC (SING, 1985): microporos (larguras inferiores a 2 nm), mesoporos (larguras entre 2 e 50 nm) e macroporos (larguras superiores a 50 nm).

2.1.2.1 Processos de ativação e modificação de superfície

Processos de ativação química e física são procedimentos que permitem a modificação dos materiais, principalmente no desenvolvimento de porosidade, visando alcançar elevadas áreas de superfície de diversos materiais. Além disto, a modificação superficial do material também é observada pela introdução de novos grupos funcionais.

A ativação física consiste em tratamento térmico na presença de CO₂ e H₂O. O mecanismo e a cinética da ativação física consistem na introdução do fluxo do gás, logo inicialmente ocorre a difusão do gás oxidante e sua adsorção na superfície do material. Em seguida, ocorrem as seguintes reações de oxidação do carbono (MAX, 2013):



A partir destas reações ocorre a dessorção dos produtos gerados, e os gases são difundidos para fora do material. Desta forma, a estrutura do material sofre uma degradação por meio das reações oxidativas e, em seguida, os poros dos cristalitos de carbono sofrem uma corrosão gradual, multiplicando o seu volume (SOARES, 2001).

Esse tratamento térmico resulta na elevação da área da superfície dos materiais dos eletrodos em mais de 700 vezes, comparado a materiais não tratados. Além disso, essa modificação traz benefícios para as propriedades eletroquímicas do material, atribuídas ao aumento da condutividade elétrica e da quantidade de locais ativos. Também ocorre o aprimoramento da molhabilidade, proporcionada

pela introdução dos grupos nitrogenados e oxigenados na superfície dos materiais de carbono (HUONG LE; BECHELANY; CRETIN, 2017).

Outro tratamento muito utilizado é a ativação química, que envolve o uso de produtos químicos como ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio, para ativar a superfície dos materiais carbonosos. As amostras podem ser tratadas quimicamente em ácido sulfúrico, ácido nítrico ou sua mistura, obtendo materiais com uma grande quantidade de oxigênio quimicamente absorvido na superfície. A lavagem dos materiais é uma etapa subsequente, efetuada cuidadosamente com água destilada (HUONG LE; BECHELANY; CRETIN, 2017).

Várias pesquisas também reportam a combinação entre tratamentos térmicos e químicos para melhorar o comportamento eletroquímico dos materiais. O exemplo de ativação mais comum, com a combinação de tratamentos, é utilizando o hidróxido de potássio (KOH) em torno de 800 °C que, além de desenvolver a porosidade, também proporciona a formação de grupos funcionais de oxigênio na superfície dos eletrodos como carboxilas (COOH), aldeídos (CH=O) e hidroxilas (OH) (HUONG LE; BECHELANY; CRETIN, 2017).

Com relação a modificação superficial, a oxidação eletroquímica é um tratamento alternativo que também proporciona uma alteração da superfície do material, na qual pode-se obter a formação de grupo funcionais carboxilas (COOH) nos materiais de eletrodos e uma melhor molhabilidade. Neste caso, o tratamento mais usual consiste na aplicação de corrente ou potencial constante em soluções ácidas, como 0.5 M ácido sulfúrico (H₂SO₄) (HUONG LE; BECHELANY; CRETIN, 2017).

2.1.2.2 Feltro de fibra de carbono

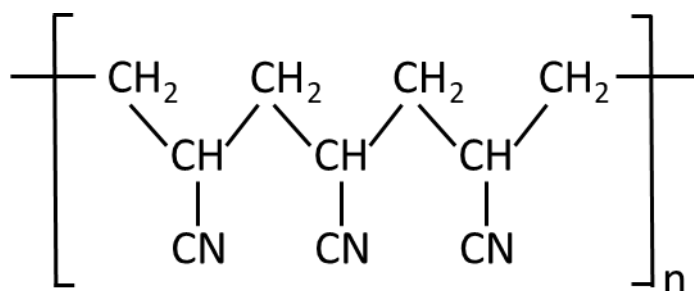
Os feltros de fibra de carbono são um exemplo de material carbonáceo que apresenta características como boa condução elétrica, presença de grupos funcionais superficiais e estrutura tridimensional com elevada área superficial, que proporcionam locais abundantes para reações redox e acúmulo de íons. Além disso, esses materiais têm custo relativamente baixo (feltros de origem

têxtil), aumentando ainda mais o interesse associado à sua aplicação (HUONG LE; BECHELANY; CRETIN, 2017).

Vários tipos de fibras podem ser utilizados como precursores na produção de fibras de carbono. Todavia, a característica final de cada fibra é variável em função do precursor utilizado. As fibras mais utilizadas como precursoras são poliacrilonitrila (PAN), fibras de celulose (viscose, rayon, algodão), piches de petróleo e alcatrão de hulha. A temperatura de tratamento térmico de cada uma também é usada para classificar as fibras finais, já que, basicamente, a pirólise (comumente chamada de carbonização) controla a cristalinidade (remoção de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio) e redução dos defeitos na fibra, originando as fibras de carbono (FLAMÍNIO; PARDINI, 2006).

O precursor mais utilizado para obtenção das fibras de carbono são as fibras de poliacrilonitrila (PAN), no qual o polímero precursor contém grupos nitrila altamente polares ligados a cadeia principal de carbono, Figura 2.3. A obtenção da fibra pode ser realizada por dois processos: via seca e via úmida. Na fiação a seco, o polímero fundido é extrudado em pequenos capilares de uma fiação, solidificando na forma de fibra. Na fiação via úmida, o polímero é dissolvido em solvente adequado, por exemplo, o DMF (dimetilformamida), para extrusão em um banho de coagulação (FLAMÍNIO; PARDINI, 2006).

Figura 2.3 – Estrutura molecular da Poliacrilonitrila.



Fonte: Adaptada de Flamínio e Pardini (2006).

O processo para fabricação dos feltros inclui o puncionamento das fibras precursoras por agulha seguido de tratamentos térmicos de carbonização,

determinando a estrutura do feltro resultante. A conversão da fibra PAN em fibras de carbono é realizada em etapas, iniciando com a estabilização oxidativa da PAN em temperaturas entre 200 e 300 °C. Nesta etapa é originada a PANox, na qual ocorre a incorporação de oxigênio e conversão da cadeia termoplástica da fibra em cadeia termorrígida cíclica, com a perda de massa pela volatilização de substâncias como: H₂O, NH₃, HCN e CO₂ (WU et al, 2009). Isto proporciona a resistência necessária para os tratamentos de carbonização seguintes em temperaturas elevadas (de 800 °C até 1700 °C) sob atmosfera inerte (Ar, N₂) (FLAMÍNIO; PARDINI, 2006; HUONG LE; BECHELANY; CRETIN, 2017).

O estudo das propriedades de feltros de fibra de carbono é pouco realizado para aplicação em capacitores, supercapacitores, células solares eletroquímicas ou baterias de íons de lítio, pois, apesar das características e aplicações se apresentarem atrativas, sua natureza hidrofóbica (falta de interação com o eletrólito) e sua compressibilidade (capacidade de acomodação das fibras modificando a estrutura tridimensional) restringem suas aplicações. Para a aplicação de eletrodos de feltro em supercapacitores, a escolha da modificação é altamente importante, porque essas aplicações requerem eletrodos nanoestruturados com condutividade considerável. Neste sentido, podem ser realizados tratamentos superficiais nos feltros. Os tratamentos oxidativos, por exemplo, proporcionam a incorporação de grupos funcionais na superfície do material, além de gerar microporosidade que altera a morfologia da fibra. Esses processos podem ocorrer via fase gasosa, em ambiente oxidante (O₃, CO₂ e ar), ou via fase líquida por meio de reações químicas (NaOH, HNO₃, H₂O₂, KMnO₄) e eletroquímicas (HNO₃, NaOH) (FLAMÍNIO; PARDINI, 2006; HUONG LE; BECHELANY; CRETIN, 2017).

2.1.2.3 Esferas de carbono

Esferas de carbono (ECs) são materiais de carbono com formato esférico ou quase esférico. Exemplos de ECs são bolas de carbono, nanoesferas de carbono, microesferas de carbono, microesferas mesoporosas, entre outros. Cada uma delas apresentam propriedades distintas em função do tamanho e da

morfologia. As forças de *van der Waals* que atuam nas ECs induzem sua aproximação quando estas têm diâmetros inferiores a 1000 nm e, por isto, geralmente se apresentam aglomeradas.

A produção de materiais esféricos pode ser realizada por meio de diversas estratégias sintéticas. O estudo de sílica esférica é uma rota de síntese alternativa para produção de esferas de carbono de forma monodispersa controlada. As rotas de síntese para obtenção de ECs mais conhecidas utilizam técnicas como deposição de vapor químico (CVD), descarga por arco, ablação a laser e processos em autoclave. Esses processos de síntese são onerosos devido ao uso controlado de pressão e temperatura (DESHMUKH; MHLANGA; COVILLE, 2010).

Atualmente, esferas de carbono mesoporoso têm se tornado interessante como materiais para eletrodos de capacitores elétricos de dupla camada. Isto é devido à sua alta estabilidade química, alta área superficial, baixa condutividade térmica e baixa densidade. A superfície das esferas contém grupos funcionais (COOH, OH, etc.) que podem ser dopados ou funcionalizados, podendo ser convertidos em outros grupos funcionais ativos para reações faradaicas por meio de tratamentos de ativação. Esses tratamentos também proporcionam a formação de porosidade, resultando em elevada área superficial específica, propícia para a formação da dupla camada. Assim, é possível que as ECs sejam utilizadas em baterias e células eletroquímicas (DU et al., 2019).

ECs obtidas por diferentes métodos apresentaram valores significativos de capacitância específica (entre 208 a 310 F g⁻¹), em eletrólito aquoso H₂SO₄, conforme apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Comparação de capacitâncias específicas de esferas de carbono obtidas por diferentes métodos.

Ref.	S_{BET} (m^2g^{-1})	Eletrólito	Taxa de Varredura	C_s (F g^{-1})	Ciclos
(LI et al., 2011)	1321	2 M H_2SO_4	$0,5 \text{ A g}^{-1}$	208	1000
(TASHIMA et al., 2011)	3301	1 M H_2SO_4	$1,0 \text{ mV s}^{-1}$	219	-
(LI et al., 2007)	1330	5 M H_2SO_4	$1,0 \text{ A g}^{-1}$	211	-
(MA et al., 2017)	2234	3 M H_2SO_4	$0,1 \text{ A g}^{-1}$	309	5000
(FERRERO; FUERTES; SEVILLA, 2015)	2690	1 M H_2SO_4	$0,1 \text{ A g}^{-1}$	310	5000

Uma técnica simplificada na produção de esferas é denominada método de Stöber. O método consiste na hidrólise e condensação de alcóxidos de sílica em solventes alcóolicos na presença de água e de um catalisador básico, que possibilita o controle de tamanho, distribuição de partícula e morfologia (STÖBER; FINK; BOHN, 1968). A obtenção de esferas poliméricas utilizando uma extensão do método de Stöber foi reportada utilizando resina fenólica RF (Resorcinol e Formaldeído) como fonte de carbono, já que ela é utilizada para preparar diversos materiais carbonosos nanoestruturados. A resina fenólica é utilizada como precursor por formar estruturas semelhantes à sílica para a polimerização. Além disto, as esferas poliméricas podem ser transformadas em esferas de carbono monodispersas por um processo de carbonização (LIU et al., 2011). A síntese de esferas de carbono coloidais a partir desse método é considerada um procedimento simples, versátil, de baixo custo, sendo apropriado para produção em escala industrial.

A extensão do método de Stöber, utilizado neste trabalho, produz ECs, cuja estrutura esférica porosa sobre feltro de fibra de carbono possibilita formação de uma estrutura tridimensional que proporciona aumento da área superficial, beneficiando a difusão iônica da solução. Ainda, a utilização de procedimentos

adicionais de ativação física da superfície dessas esferas proporciona a presença de microporos ao material e, com isto, favorece uma maior capacidade eletroquímica do material devido à maior área de superfície específica (MA et al., 2013).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese das esferas de carbono

A obtenção das ECs se inicia com a síntese das esferas poliméricas utilizando uma solução de resorcinol e formaldeído, seguindo a extensão do método Stöber (LIU et al., 2011). Neste método, é adicionado 0,4 mL de NH_4OH a uma solução aquosa de 80 mL de etanol absoluto e 200 mL de água deionizada. A solução permanece em agitação por 1 h, seguido da adição de 1,0 g de resorcinol e 1,4 mL de formaldeído. A reação é mantida sob agitação durante 24 horas a 30 °C, como apresenta na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Esquema representativo do desenvolvimento do compósito nanoestruturado.



3.2 Feltro de carbono

A produção do compósito nanoestruturado utilizou feltro de origem têxtil, já estudado e utilizado em outros trabalhos (AMARAL JUNIOR et al., 2017; RODRIGUES et al., 2019b). Foram selecionados dois feltros: o feltro de fibra PAN oxidada (PANox) e o feltro de fibra de carbono ativado (FCA).

O PANox 200 g m⁻² foi obtido a partir da fiação a úmido de uma fibra PAN de 5,0 dtex², da conversão em feltro a partir de um processo têxtil, e de uma pré oxidação padrão do feltro por 50 minutos a 245 °C.

O FCA foi obtido da carbonização a 900 °C por 20 minutos, a uma taxa de 20 °C/minuto em argônio, e ativação a 1000 °C em CO₂ por 2 horas. Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno tubular elétrico EDG, utilizando tubo de quartzo.

3.3 Produção do compósito

Os dois feltros utilizados como suporte para as esferas originaram dois lotes de amostras. O primeiro lote (A) utilizou o PANox como substrato, enquanto o segundo lote (B) utilizou o FCA. Foram definidas duas amostras para utilização como amostra de referência (sem deposição de esferas), denominadas A0 e B0. A amostra A0 se refere a PANox submetida à carbonização de 900 °C por 2 horas com rampa de 5 °C/min. A amostra B0 é referente a FCA, definida como amostra padrão para o lote B.

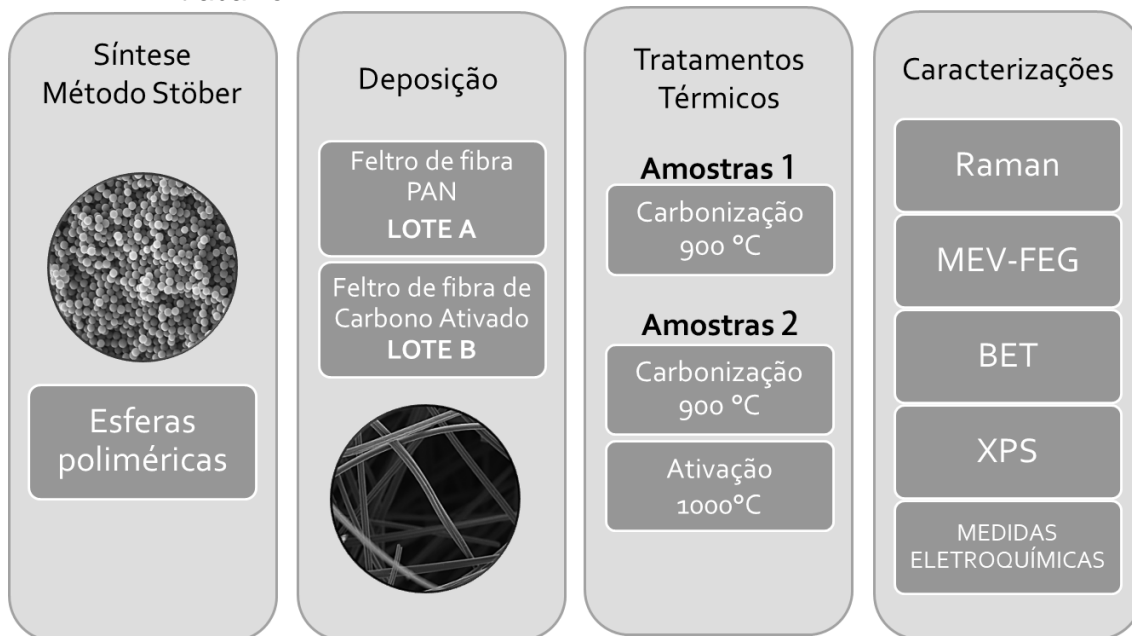
Cerca de 2% em massa de esferas RF (em solução) foi depositada no substrato do lote A (PANox) e no substrato do lote B (FCA). Em seguida, as amostras foram secas em temperatura ambiente por 24 horas. Após a deposição, uma amostra de cada lote foi submetida somente à uma carbonização de 900 °C por 2 horas com rampa de 5 °C/min, denominadas A1 e B1. A outra amostra de cada lote foi submetida à carbonização de 900 °C por 2 horas, com rampa de 5 °C/min, e ativação a 1000 °C por 20 minutos, denominadas A2 e B2. O procedimento utilizado para o desenvolvimento do compósito está representado na Figura 3.2 e a nomenclatura das amostras são descritas na Tabela 3.1.

² dtex = decitex, equivalente ao peso em gramas de 10.000 metros de filamento (PEARCE, 2006).

Tabela 3.1 – Nomenclatura e descrição das amostras.

Nomenclatura	Descrição das amostras
A0	Feltro PANox submetido a carbonização
A1	Feltro PANox com deposição de esferas submetido a carbonização.
A2	Feltro PANox com deposição de esferas submetido a carbonização e ativação.
B0	Feltro de fibra de carbono ativado (FCA)
B1	FCA com deposição de esferas submetido a carbonização.
B2	FCA com deposição de esferas submetido a carbonização e ativação.

Figura 3.2 – Diagrama representativo da metodologia utilizada no desenvolvimento do trabalho.



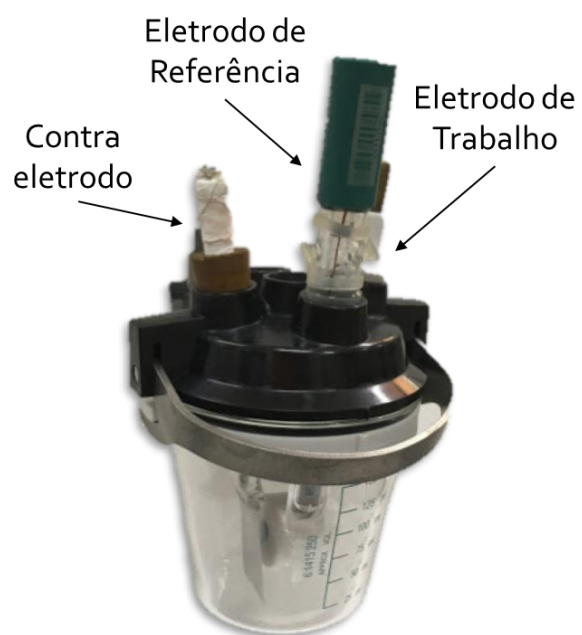
3.4 Caracterização do material

Os compósitos foram caracterizados utilizando as técnicas experimentais apresentadas na Figura 3.2 e descritas no Apêndice 1. A espectroscopia Raman foi realizada utilizando o equipamento da marca Horiba Scientific, modelo Labram Hr Evolution, com o laser 515 nm no LABAS/INPE. A microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) foi feita em um microscópio com filamento de tungstênio da marca TESCAN, modelo VEGA 3. As propriedades da superfície das amostras, como volume total dos poros e área superficial, foram obtidas por medidas de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N₂) por meio do equipamento da marca Micromeritics (ASAP 2020 plus). As amostras foram previamente tratadas termicamente durante 24 horas a uma temperatura de 250 °C. As amostras também foram caracterizadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), no espectrômetro Kratos Axis Ultra XPS com Radiação monocromada Al-K α 1486,6 eV em uma potência de 120 W (operando a 30 μ A e 12 kV). Para a realização da análise XPS as amostras foram isoladas em câmaras até atingirem o ultra alto vácuo mantido abaixo de 7×10^{-9} Torr durante a aquisição do espectro. Os espectros completos foram obtidos na faixa de energia de ligação entre 0 e 1200 eV em uma energia de passe de 160 eV. As varreduras de alta resolução das regiões C 1s, O 1s e N 1s foram realizadas com uma energia de passe de 40 eV.

As medidas eletroquímicas das amostras foram realizadas por meio de curvas galvanostáticas de carga e descarga, voltametria cíclica e impedância eletroquímica. O equipamento utilizado foi o Potenciostato Autolab PGSTAT 302N, onde foi empregada uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos, Figura 3.3. O contra eletrodo e o eletrodo de referência utilizados foram uma placa de platina e Ag/AgCl, respectivamente. Todas as amostras foram avaliadas em eletrólito aquoso H₂SO₄ 2M. Para a utilização do material como eletrodo de trabalho foram cortadas peças circulares de 8 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. As voltametrias cíclicas (VC), foram realizadas a 50 mV s⁻¹, no intervalo de -0,2 e 1,0 V, a fim de abranger os potenciais de evolução do eletrólito, pois em potenciais muito negativos podem causar a formação do

hidrogênio enquanto muito positivos podem formar oxigênio, associados à eletrólise da água.

Figura 3.3 – Aparato experimental.



4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização morfológica, estrutural e química

4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia do material foi investigada com auxílio do MEV-FEG, evidenciando a geometria e característica superficial de cada uma das seis amostras, bem como a característica morfológica da interface entre as esferas e as fibras. Estes resultados são apresentados nas micrografias com magnificação de 10.000 e 50.000 vezes, respectivamente em (a) e (b) para as Figuras de 4.1 a 4.6.

A Figura 4.1 apresenta as micrografias de filamentos da amostra A0 e a Figura 4.2 apresenta as micrografias de filamentos da amostra B0, ambas sem deposição de esferas. As morfologias das A0 e B0 são similares, ambas exibem sulcos ao longo da superfície da fibra, característicos do processo de fabricação das fibras de carbono via úmida (RODRIGUES et al., 2019a). As fibras também exibem uma estrutura maciça, na qual não são encontrados defeitos aparentes.

Figura 4.1 – MEV-FEG da amostra A0 com magnificação de (a) 10 kx e (b) 50 kx.

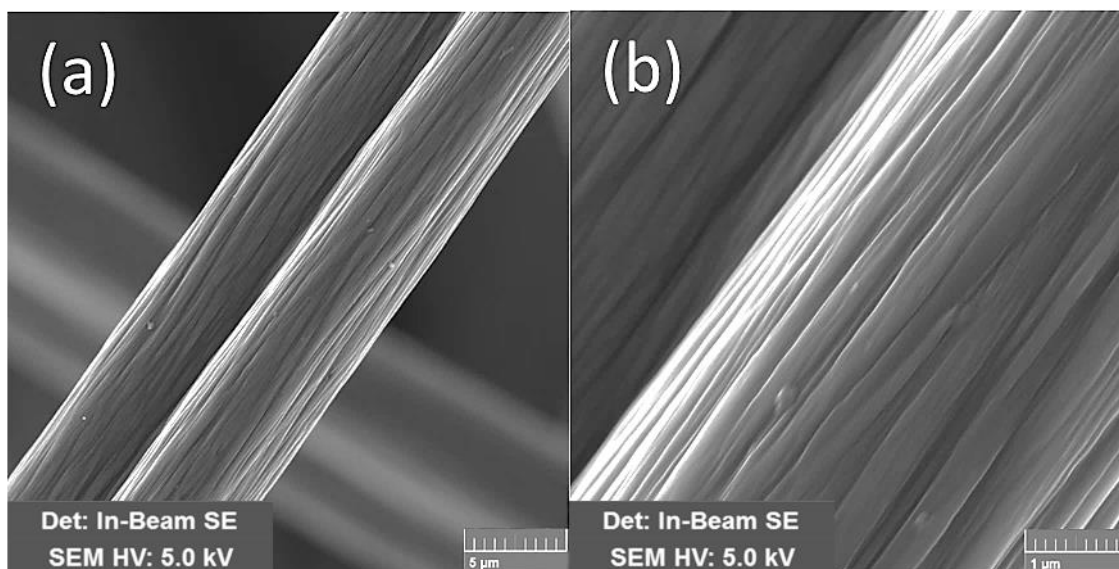
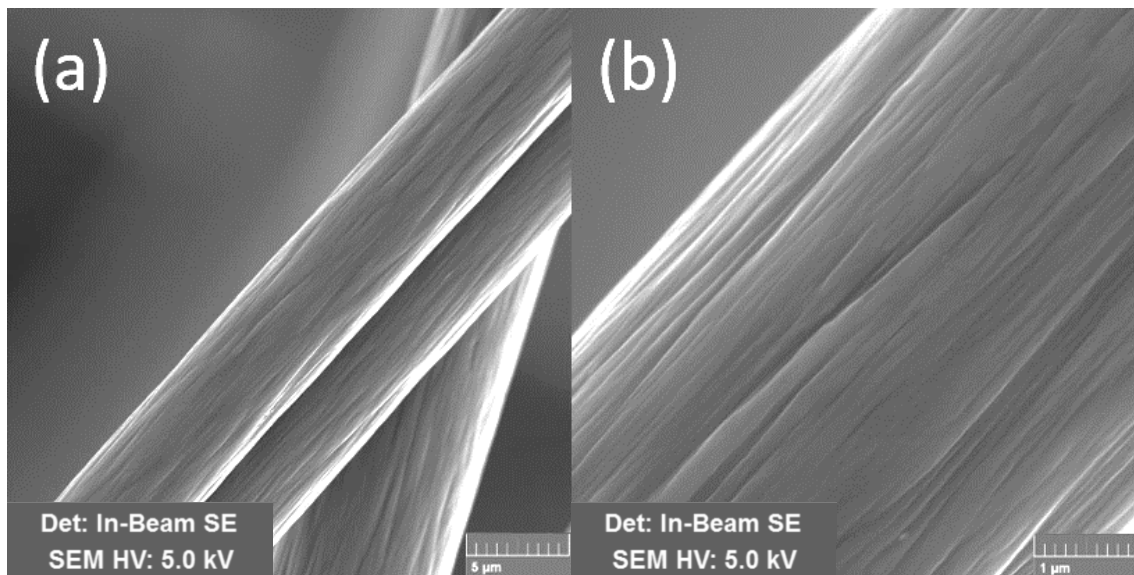
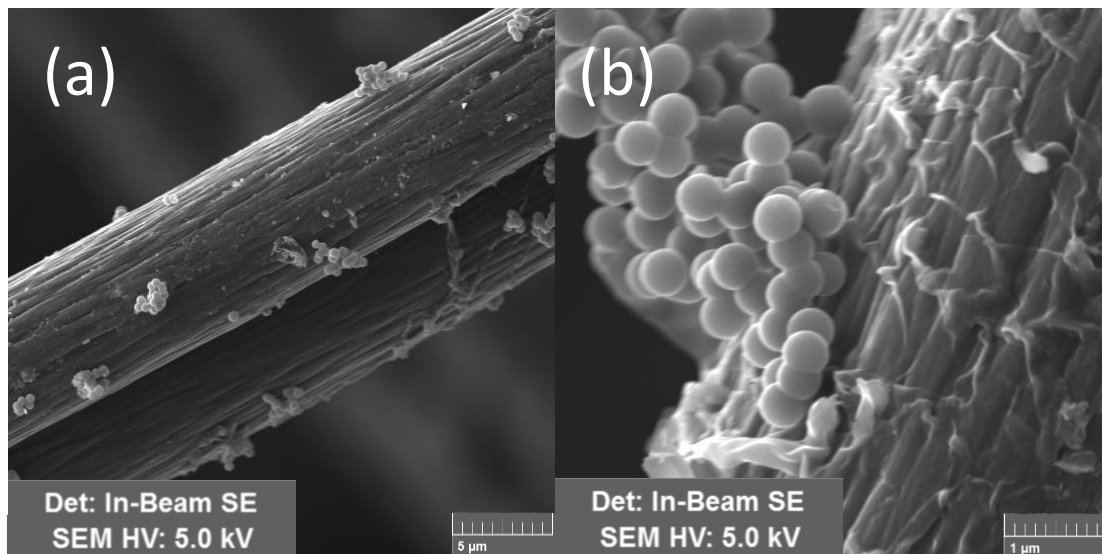


Figura 4.2 – MEV-FEG da amostra B0 com magnificação de (a) 10 kx e (b) 50 kx.



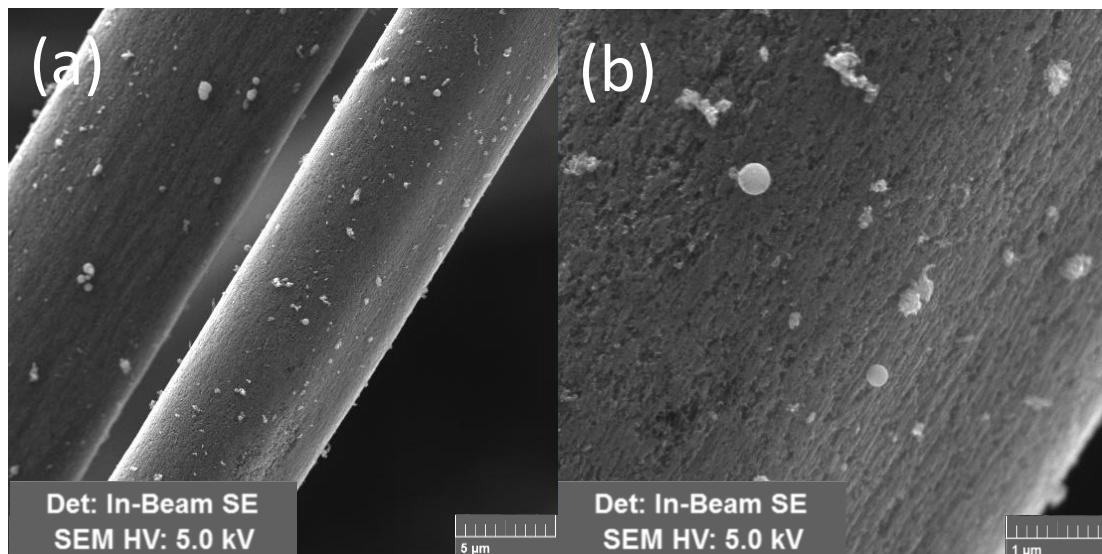
As micrografias apresentadas na Figura 4.3 são referentes a amostra A1, na qual as ECs estão depositadas no PANox e o compósito é carbonizado. A fibra de carbono apresenta sulcos ao longo da superfície bem como a amostra de A0, já que essas discontinuidades são características do processo de fabricação das fibras via úmida, conforme mencionado anteriormente. Na amostra A1 a fibra e as ECs exibem estrutura maciça, na qual não se observa a presença de defeitos aparentes. As ECs encontram-se ancoradas sobre a superfície da fibra, e apresentam-se de forma aglomerada. A superfície da fibra também apresenta uma fina camada de material, possivelmente relacionado à interação da solução residual da síntese das esferas e do PANox durante o tratamento térmico.

Figura 4.3 – MEV-FEG da amostra A1 com magnificação de (a) 10 kx e (b) 50 kx.



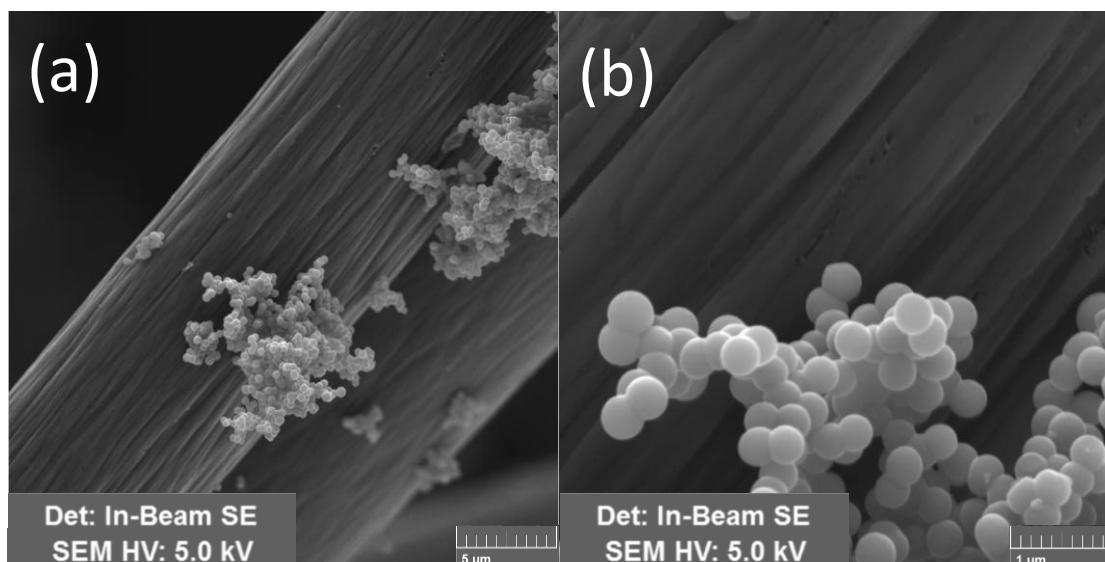
Na Figura 4.4 estão apresentadas as micrografias referentes a amostra A2, na qual foi realizada a carbonização e ativação das ECs depositadas no PANox. A superfície dos filamentos da fibra apresenta menor quantidade de sulcos em relação às outras amostras, e ainda exibe uma característica diferente com a presença de cavidades porosas circulares uniformemente distribuídas. As ECs encontram-se ancoradas sobre a superfície da fibra de forma dispersa. Nesta amostra, a fibra e as esferas exibem estrutura maciça, na qual também não se observam a presença de defeitos aparentes.

Figura 4.4 – MEV-FEG da amostra A2 com magnificação de (a) 10 kx e (b) 50 kx.



As micrografias da Figura 4.5, são referentes a amostra B1, na qual as ECs estão depositadas na FCA e o compósito é carbonizado. Os filamentos também apresentam sulcos ao longo da superfície e as ECs encontram-se ancoradas sobre a superfície da fibra de forma aglomerada.

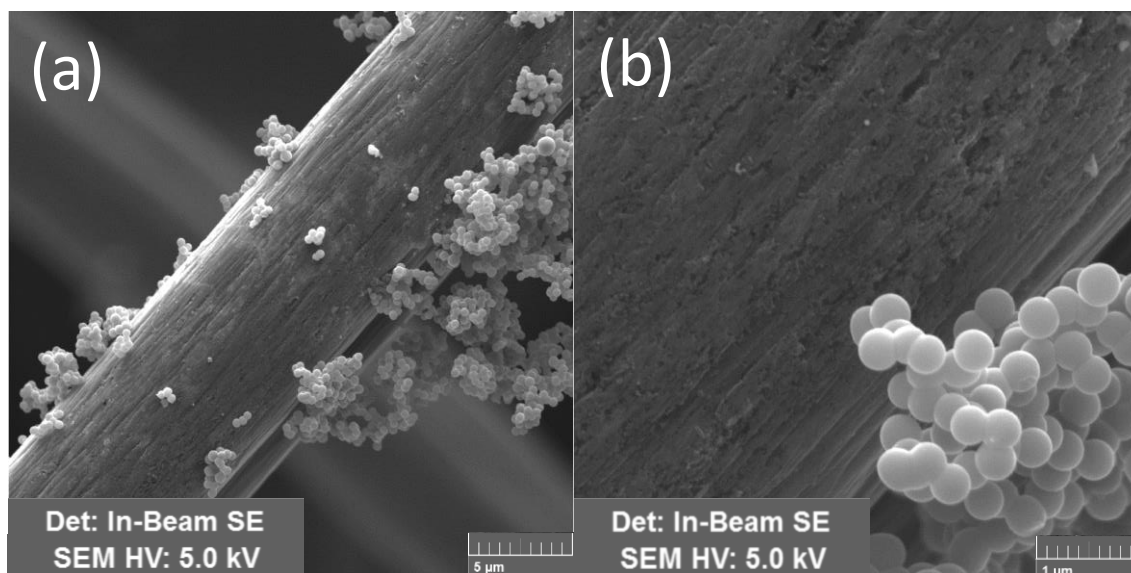
Figura 4.5 – MEV-FEG da amostra B1 com magnificação de (a) 10 kx e (b) 50 kx.



As micrografias da Figura 4.6 são referentes a amostra B2, na qual foi realizada a carbonização e ativação do compósito após as ECs serem depositadas no

FCA. A superfície dos filamentos da fibra apresentada exibe a presença de cavidades porosas circulares uniformemente distribuídas. As ECs encontram-se ancoradas sobre a superfície da fibra de forma aglomerada. Na amostra B2, a fibra e as esferas também exibem estrutura maciça.

Figura 4.6 – MEV-FEG da amostra B2 com magnificação de (a) 10 kx e (b) 50 kx.



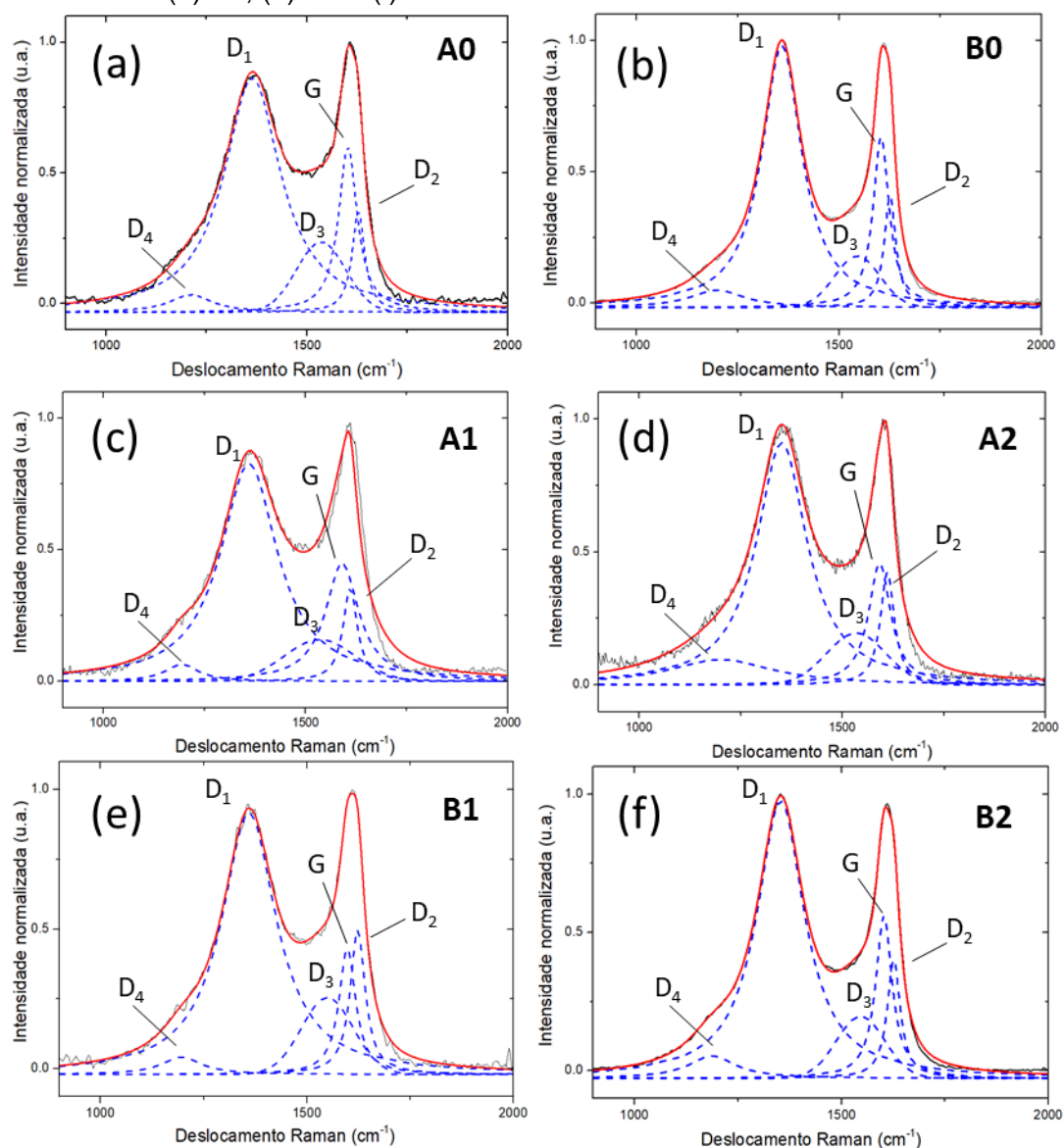
Pode-se observar nas micrografias que as esferas mantêm uma morfologia esférica íntegra e dispersa nas fibras de forma aglomerada, exceto na amostra A2, na qual se encontram de forma isolada. As ECs exibiram diâmetro médio de 405 nm após os tratamentos de carbonização, que também se manteve após a ativação. Também pode ser observado que nas amostras A2 e B2 a superfície da fibra apresenta característica diferente das outras amostras, que foram apenas carbonizadas. Sendo assim, essa alteração na superfície pode estar relacionada com o processo de ativação realizado após a deposição da solução das esferas contendo resíduos da síntese (NH_4OH), o que pode ter cooperado quimicamente para modificação da superfície do feltro.

4.1.2 Espectroscopia Raman

A análise da estrutura dos compósitos desenvolvidos foi realizada a partir da espectroscopia Raman. Foram obtidos os espectros da Figura 4.7 para a faixa

de deslocamento Raman de 900 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} , na qual podem ser observados os modos vibracionais do grafite. A banda D1 em 1350 cm^{-1} é característica do fenômeno de grafitização que ocorre com a carbonização e a banda G identificada em torno de 1600 cm^{-1} é característica dos planos basais. Essas bandas são associadas ao grau de desordem (defeitos) e ordenamento (grafitização) do material, respectivamente, típicos de um material com estrutura amorfa (SHIMODAIRA; MASUI, 2002).

Figura 4.7 – Espectros de Deslocamento Raman das amostras (a) A0, (b) B0, (c) A1, (d) A2, (e) B1 e (f) B2.



Existem diferentes procedimentos adotados na literatura para ajuste das bandas. Neste estudo foi considerado a deconvolução do espectro utilizando cinco bandas (SADEZKY et al., 2005). Os espectros de deslocamento Raman foram submetidos a deconvoluções visando separar as bandas D e G, visto que as dimensões dos picos estão relacionadas às estruturas atômicas características de carbono amorfo. Para um ajuste satisfatório na deconvolução cinco bandas são identificadas, sendo quatro bandas Lorentziana (G, D₁, D₂, D₄) e uma banda Gaussiana (D₃) (AMARAL JUNIOR et al., 2017). Os dados do ajuste realizado para as amostras B0, A1, A2, B1 e B2 estão apresentados nas Tabelas 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, e 4.6, respectivamente.

Tabela 4.1 – Parâmetros do ajuste de espectro Raman para A0.

Banda	Forma	Área	Posição	FWHM
D₄	Lorentziana	13,50 ± 2,52	1210,70 ± 5,13	129,14 ± 16,87
D₁	Lorentziana	241,12 ± 5,33	1363,92 ± 0,62	171,69 ± 3,19
D₃	Gaussiana	41,34 ± 2,74	1535,12 ± 0,82	144,97 ± 6,46
G	Lorentziana	55,74 ± 1,41	1601,84 ± 0,29	56,26 ± 1,05
D₂	Lorentziana	22,33 ± 0,57	1627,85 ± 0,44	37,87 ± 1,38

Tabela 4.2 – Parâmetros do ajuste de espectro Raman para B0.

Banda	Forma	Área	Posição	FWHM
D₄	Lorentziana	16,85 ± 0,85	1199,10 ± 2,25	162,83 ± 7,30
D₁	Lorentziana	188,45 ± 0,84	1358,69 ± 0,12	120,47 ± 0,52
D₃	Gaussiana	27,59 ± 1,53	1545,10 ± 2,53	132,64 ± 4,08
G	Lorentziana	49,09 ± 3,08	1603,72 ± 0,53	48,19 ± 1,28
D₂	Lorentziana	23,14 ± 2,01	1625,84 ± 0,42	34,62 ± 1,17

Tabela 4.3 – Parâmetros do ajuste de espectro Raman para A1.

Banda	Forma	Área	Posição	FWHM
D₄	Lorentiziana	10,18 ± 2,58	1194,17 ± 2,87	100,96 ± 3,14
D₁	Lorentiziana	222,94 ± 4,88	1360,21 ± 3,71	171,83 ± 3,40
D₃	Gaussiana	35,01 ± 4,15	1535,49 ± 4,65	207,20 ± 11,70
G	Lorentiziana	70,51 ± 3,44	1590,64 ± 7,79	100,30 ± 3,66
D₂	Lorentiziana	23,92 ± 5,15	1610,64 ± 6,23	43,17 ± 2,98

Tabela 4.4 – Parâmetros do ajuste de espectro Raman para A2.

Banda	Forma	Área	Posição	FWHM
D₄	Lorentiziana	46,98 ± 2,91	1200,58 ± 8,07	315,15 ± 9,54
D₁	Lorentiziana	216,49 ± 3,09	1350,69 ± 6,30	151,37 ± 2,04
D₃	Gaussiana	35,88 ± 2,11	1534,11 ± 5,08	173,03 ± 5,53
G	Lorentiziana	47,48 ± 1,49	1591,60 ± 3,78	66,05 ± 1,79
D₂	Lorentiziana	27,76 ± 3,26	1610,63 ± 6,99	41,72 ± 2,18

Tabela 4.5 – Parâmetros do ajuste de espectro Raman para B1.

Banda	Forma	Área	Posição	FWHM
D₄	Lorentiziana	11,50 ± 1,60	1196,41 ± 3,86	118,46 ± 13,71
D₁	Lorentiziana	237,66 ± 2,95	1359,72 ± 0,37	161,43 ± 1,89
D₃	Gaussiana	43,26 ± 3,36	1549,44 ± 3,92	147,63 ± 6,07
G	Lorentiziana	34,69 ± 5,98	1597,88 ± 1,49	48,96 ± 3,65
D₂	Lorentiziana	35,60 ± 5,52	1622,94 ± 1,03	44,02 ± 2,77

Tabela 4.6 – Parâmetros do ajuste de espectro Raman para B2.

Banda	Forma	Área	Posição	FWHM
D₄	Lorentiziana	17,66 ± 0,93	1187,23 ± 1,91	138,82 ± 6,47
D₁	Lorentiziana	220,04 ± 1,20	1353,02 ± 0,16	139,81 ± 0,76
D₃	Gaussiana	32,93 ± 2,00	1546,10 ± 2,88	138,42 ± 4,56
G	Lorentiziana	44,55 ± 3,59	1602,35 ± 0,67	48,43 ± 1,74
D₂	Lorentiziana	25,74 ± 2,53	1626,14 ± 0,57	38,24 ± 1,50

A largura a meia altura (FWHM) das bandas D e G é proporcional à quantidade de defeitos. De acordo com as tabelas apresentadas, as FWHM das bandas D e G das amostras ativadas A2 e B2 apresentam valores inferiores em relação as amostras A1 e B2 dos lotes que foram apenas carbonizadas. Ademais, as amostras do lote B apresentaram valores inferiores da FWHM das bandas D e G em relação as amostras do lote A. Isso indica que a quantidade de defeitos não foi elevada com o tratamento térmico, reafirmado pela diferença de intensidade do vale entre os picos da banda D₁ e G (CIFTYUREK et al., 2019).

Usualmente, algumas relações entre as áreas das bandas são utilizadas como indicador de organização dos materiais carbonosos (FERRARI; ROBERTSON, 2006). Desta forma, após a deconvolução dos espectros Raman foram calculadas as relações D₁/G, D₁/(D₁+G), D₁/(D₁+D₂+G) (AMARAL JUNIOR et al., 2017) para as amostras como apresenta a Tabela 4.7. Ao comparar as três formas diferentes apresentadas é possível verificar que as relações D₁/(D₁+G), D₁/(D₁+D₂+G) apresentam valores menores e também são menos dispersivas comparadas com D₁/G. No entanto, a baixa dispersividade das relações entre as intensidades das bandas torna necessário a utilização de técnicas adicionais para caracterização das amostras.

Tabela 4.7 – Razão D₁/G₁ calculada para as amostras.

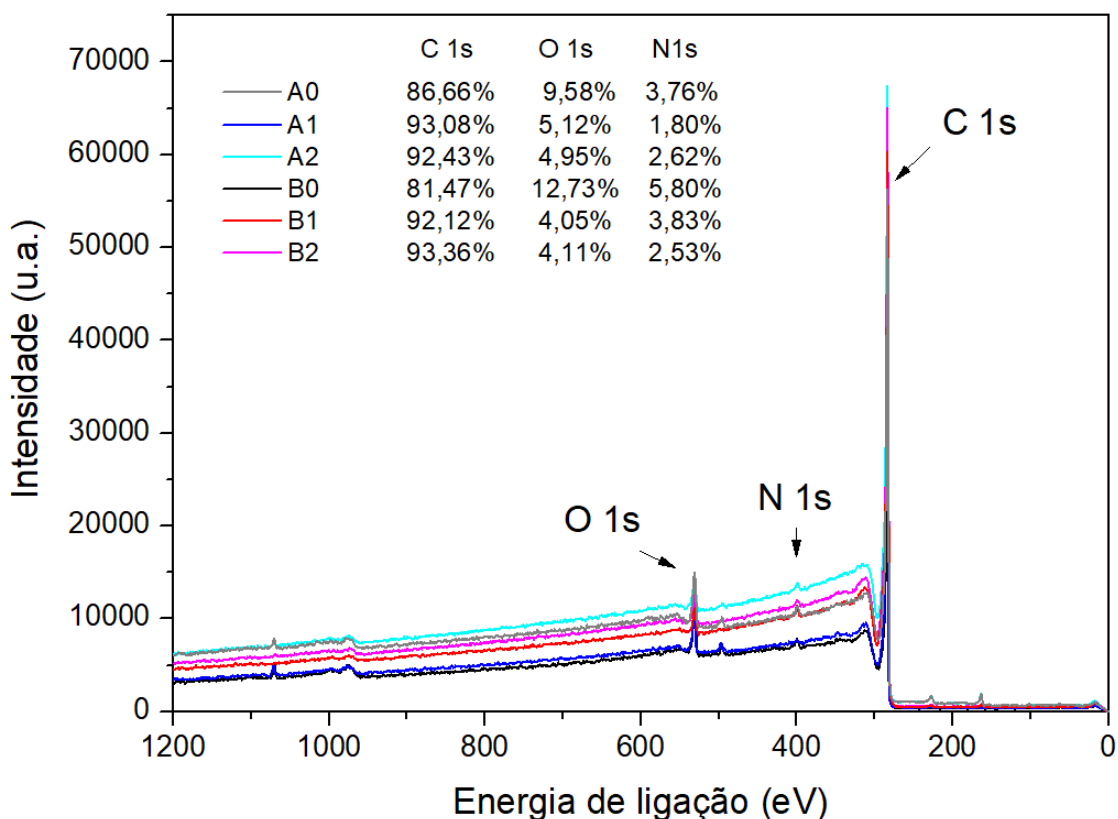
Amostra	D₁/G	D₁/(D₁+G)	D₁/(D₁+D₂+G)
A0	4,33 ± 0,11	0,81 ± 0,01	0,76 ± 0,01
A1	3,16 ± 0,09	0,76 ± 0,01	0,70 ± 0,01
A2	4,56 ± 0,09	0,82 ± 0,01	0,74 ± 0,01
B0	3,92 ± 0,08	0,80 ± 0,01	0,73 ± 0,01
B1	6,85 ± 1,48	0,87 ± 0,02	0,81 ± 0,01
B2	4,94 ± 0,11	0,83 ± 0,01	0,77 ± 0,01

4.1.3 XPS

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X consiste de uma técnica de análise de grupos funcionais na superfície dos materiais. Sendo assim, a análise das amostras foi realizada para identificar alterações na superfície que

podem ter ocorrido com a deposição das esferas e com os tratamentos realizados. Na Figura 4.8 é apresentado o espectro completo (Survey) das amostras e a porcentagem elemental de carbono (C 1s), oxigênio (O 1s) e nitrogênio (N 1s) de cada amostra. As posições dos picos foram referenciadas com base no pico do carbono C 1s (284,5 eV).

Figura 4.8 – Espectro XPS completo das amostras.



A partir da análise elemental superficial realizada foi possível calcular as razões O/C e N/C da Tabela 4.8, indicando a influência dos tratamentos na superfície das amostras.

Pode ser observada uma redução do teor de oxigênio acompanhada de um aumento do teor de carbono em todas as amostras, quando comparadas à B0. O efeito da deposição de esferas de carbono e os tratamentos de carbonização e/ou ativação podem ter contribuído para essa redução do teor de oxigênio, visto

que esses tratamentos térmicos normalmente elevam o teor de carbono na amostra final.

As amostras do lote B com a deposição das esferas exibiram teor de oxigênio relativamente inferior às amostras do lote A, característica que está possivelmente relacionada ao efeito da prévia etapa de carbonização e ativação do suporte (fibra) no lote B. Após a deposição das esferas, a fibra foi novamente submetida a tais tratamentos térmicos indicando que ocorre uma possível perda de oxigênio nestas etapas.

Tabela 4.8 – Razão O/C e N/C para as amostras.

Amostra	O/C (%)	N/C (%)
A0	11,05	8,21
A1	5,50	1,93
A2	5,36	2,83
B0	15,63	7,12
B1	4,40	4,16
B2	4,40	2,71

Os espectros de alta resolução foram investigados na faixa de energia de ligação de 290-282 eV para C 1s, 538-528 eV para O 1s e 407-395 eV para N 1s. Os espectros de alta resolução da amostra A0 na região de C 1s indicam a presença de ligações C-C, C-O, C=O e O-C=O correspondentes aos picos em 284,8 eV, 285,6 eV, 286,5 eV e 287,6 eV, respectivamente (Figura 4.9 (a)). A presença destas ligações é observada em todas as demais amostras (Figura 4.10-4.14), porém em valores de energia de ligação levemente diferenciados, conforme observado nos espectros (Tabela 4.9). A região O 1s (Figura 4.9 (b)) reafirma a presença de ligações C-O e C=O nos picos 532 e 534 eV, respectivamente. As ligações em 398,6, 400, 401,9, e 403,1 eV podem ser associadas aos grupos N-piridínicos, N-pirrólico, N-grafítico, respectivamente. N-piridínicos, N-pirrólico são considerados eletroquimicamente ativos aumentando a condutividade elétrica, visto que, o nitrogênio covalentemente ligado ao carbono pode alterar a

eletroneutralidade do carbono por se apresentar como doador/receptor de elétrons, proporcionando o efeito faradaico ao material (CHEN et al., 2017; WANG et al., 2015).

Tabela 4.9 – Energia de ligação das espécies identificadas nas amostras por XPS.

Amostra	C 1s		O 1s		N 1s	
	Energia de ligação (eV)	Espécie	Energia de ligação (eV)	Espécie	Energia de ligação (eV)	Espécie
A0	284,8	C-C	532	C-O	399,6	N-piridínico
	285,6	C-O				
	286,5	C=O				
	287,6	O-C=O				
A1	284,9	C-C	532,4	C-O	401,4	N-pirrólico
	285,9	C-O				
	286,6	C=O				
	287,5	O-C=O				
A2	284,7	C-C	531,9	C-O	400,6	N-pirrólico
	285,6	C-O				
	286,4	C=O				
	287,3	O-C=O				
B0	284,8	C-C	531,1	C-O	398,5	N-piridínico
	285,9	C-O				
	286,9	C=O				
	288,2	O-C=O				

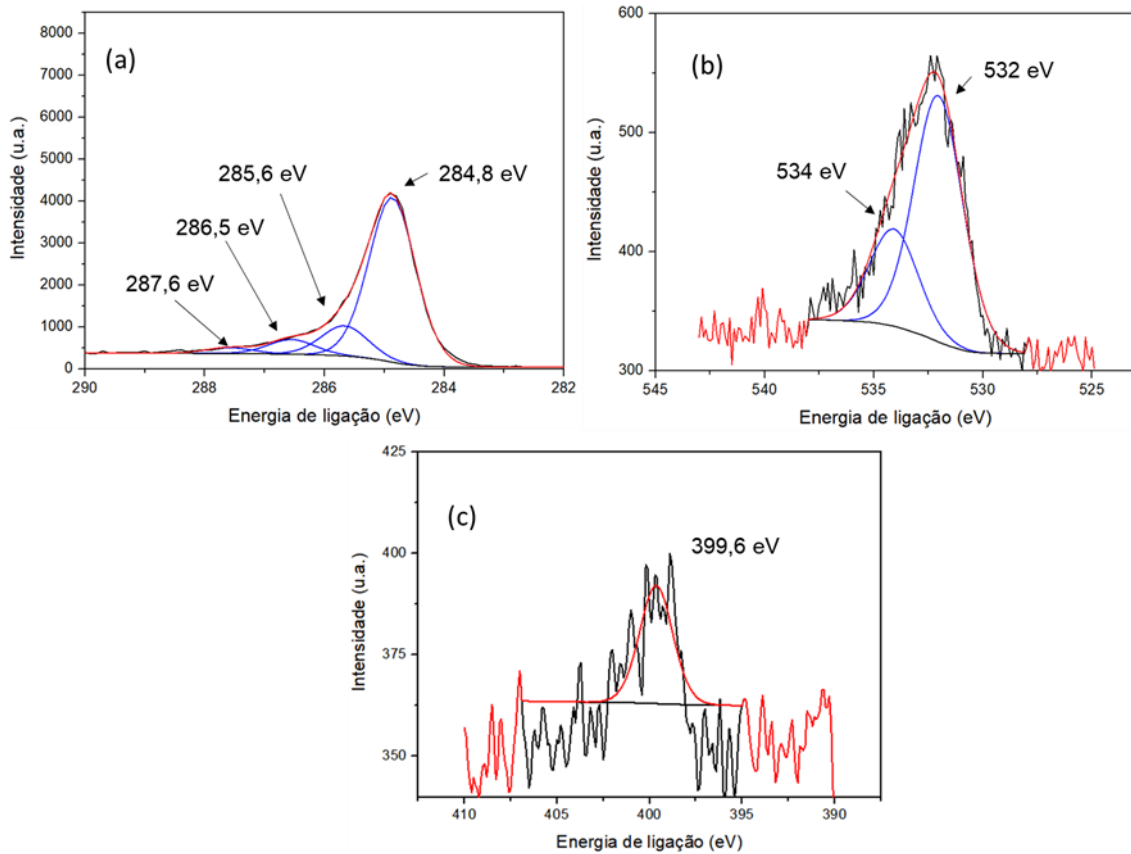
continua

Tabela 4.9 – Conclusão.

B1	284,8	C-C	531,7	C-O	401,4	N-pirrólico
	285,8	C-O				
	286,7	C=O				
	287,5	O-C=O				
B2	284,8	C-C	531,1	C-O	400,8	N-pirrólico
	285,7	C-O				
	286,5	C=O				
	287,4	O-C=O				

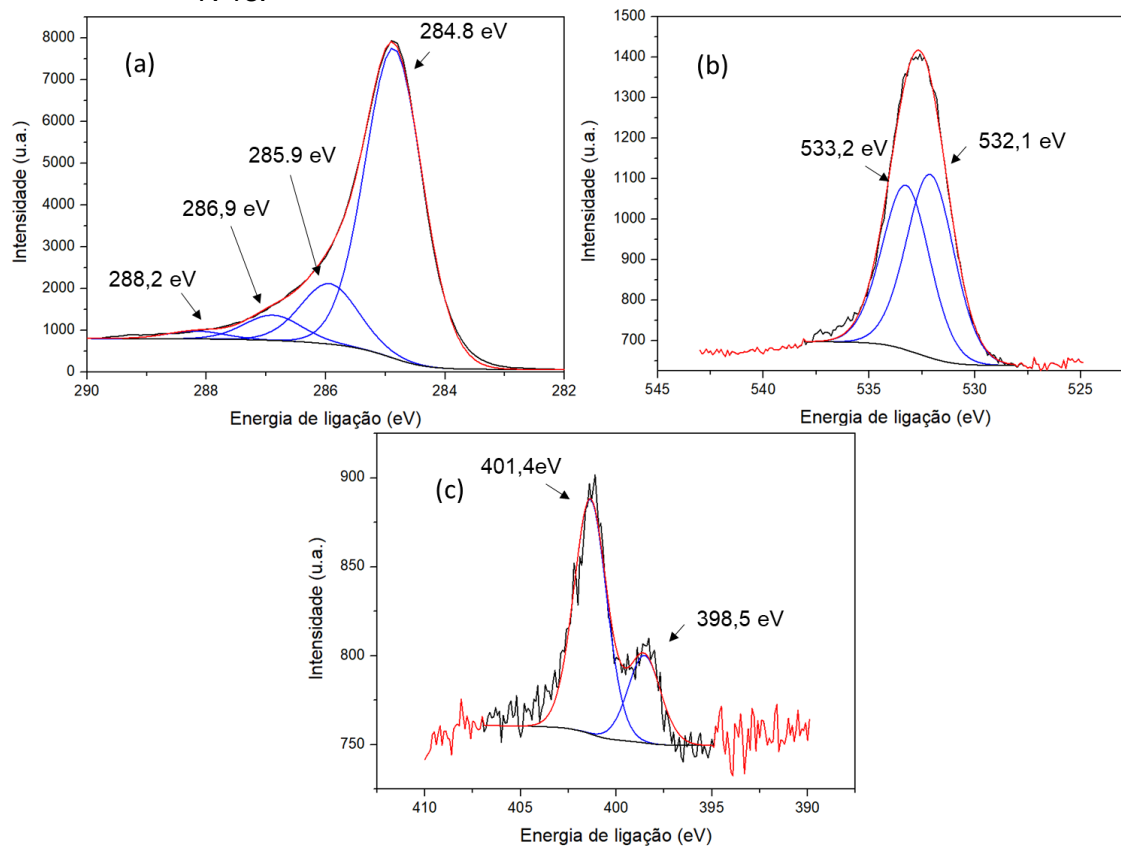
Nas Figuras 4.9 a 4.14 são apresentados os espectros dos elementos carbono, oxigênio e nitrogênio de todas as amostras, ajustados com curvas mistas Lorentzianas e Gaussianas usando o software CasaXPS (versão 2.3.16).

Figura 4.9 – Espectro XPS de alta resolução da amostra A0, (a) C 1s, (b) O 1s e (c) N 1s.



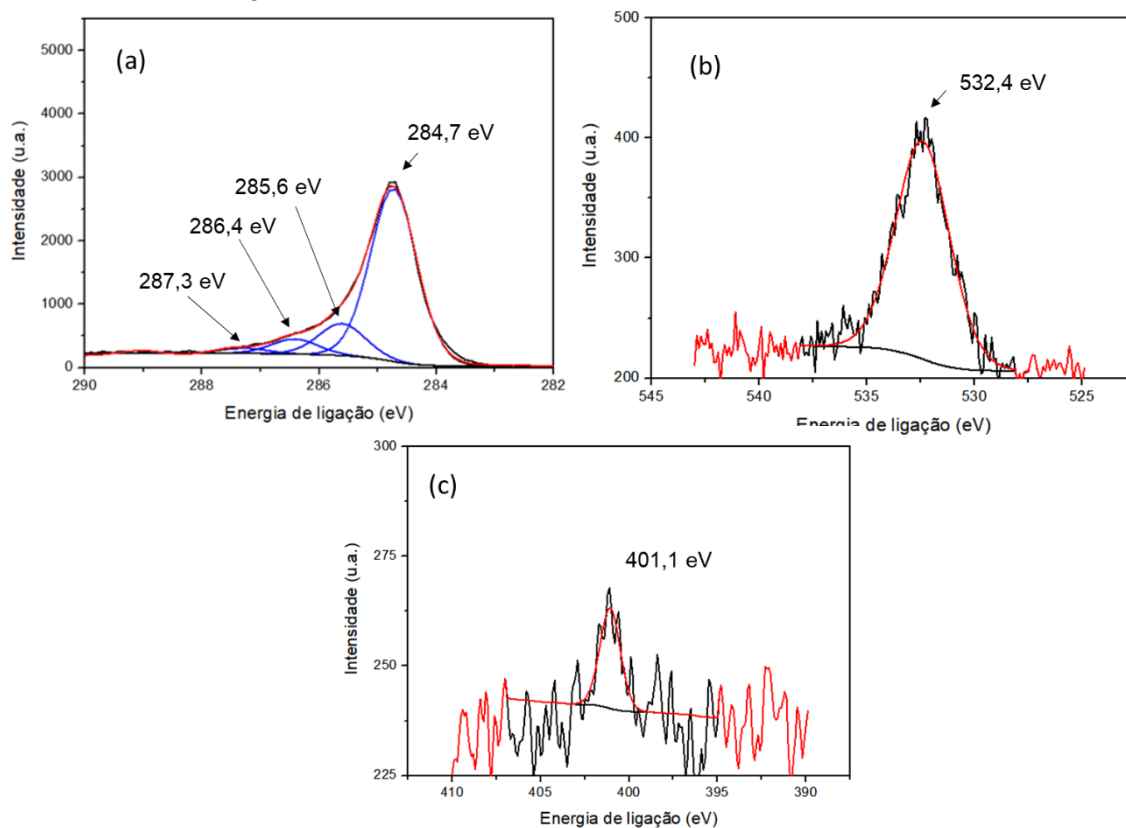
Nos espectros de alta resolução da amostra B0, na região de C 1s, Figura 4.10 (b), a presença de ligações C-O e C=O, já observada na região C1s, também é observada por meio dos picos 531,1 e 533,2 eV. As ligações N-piridínico N-pirrólico são evidenciadas por meio dos picos em 398,5 e 401,4 eV, respectivamente.

Figura 4.10 – Espectro XPS de alta resolução da amostra B0, (a) C 1s, (b) O 1s e (c) N 1s.



Nos espectros de alta resolução da amostra A1, na região de C 1s, Figura 4.11 (b), a presença de ligações C-O, já observada na região C1s, também é observada por meio do pico 532,4 eV.

Figura 4.11 – Espectro XPS de alta resolução da amostra A1, (a) C 1s, (b) O 1s e (c) N 1s.



As amostras A2, B1 e B2 (Figuras 4.12-4.14 (b)) indicam a presença de ligações C-O e C=O nos picos em torno de 531 e 533 eV, respectivamente.

Figura 4.12 – Espectro XPS de alta resolução da amostra A2, (a) C 1s, (b) O 1s e (c) N 1s.

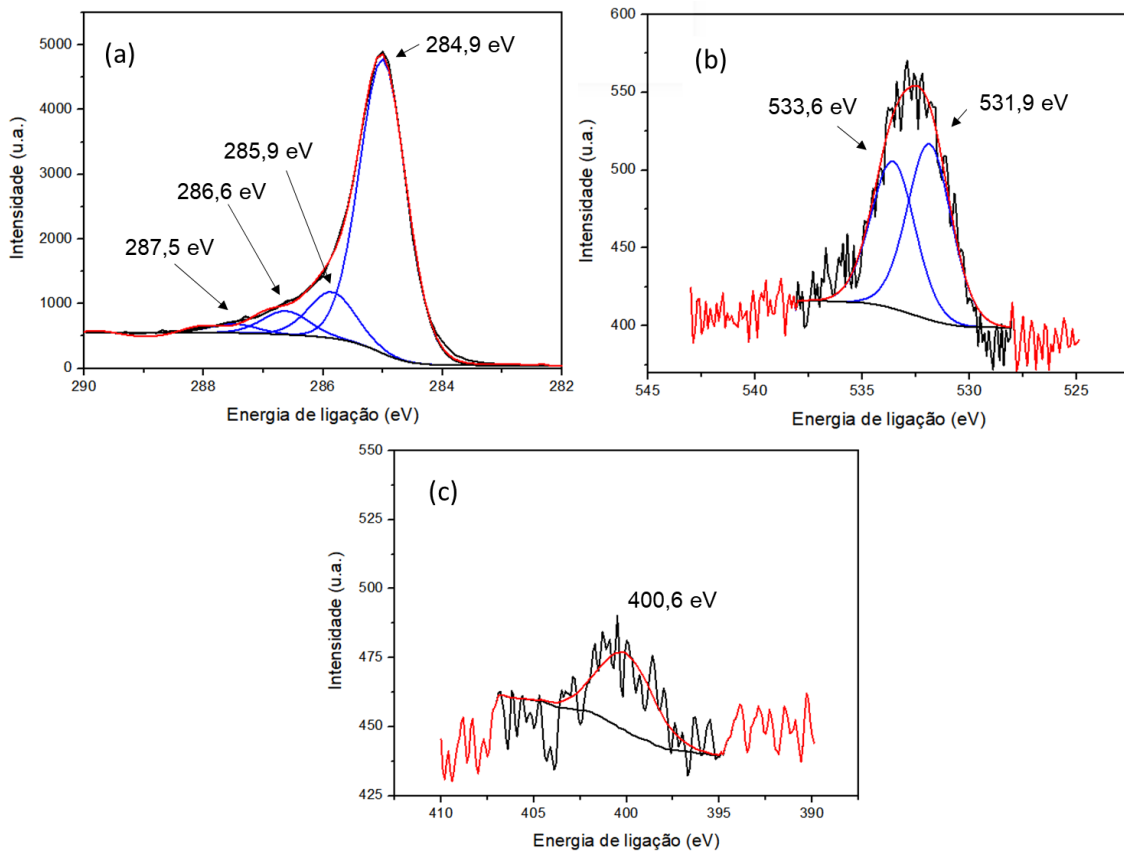


Figura 4.13 – Espectro XPS de alta resolução da amostra B1, (a) C 1s, (b) O 1s e (c) N 1s.

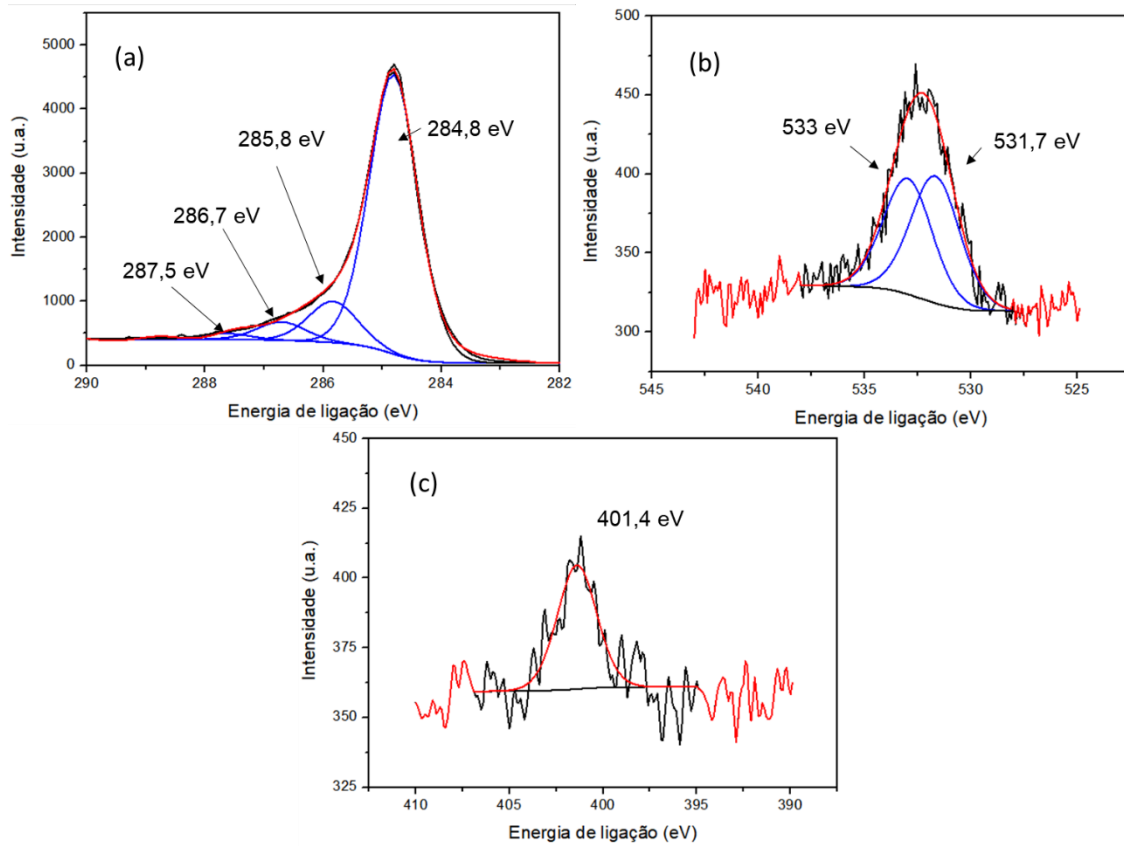
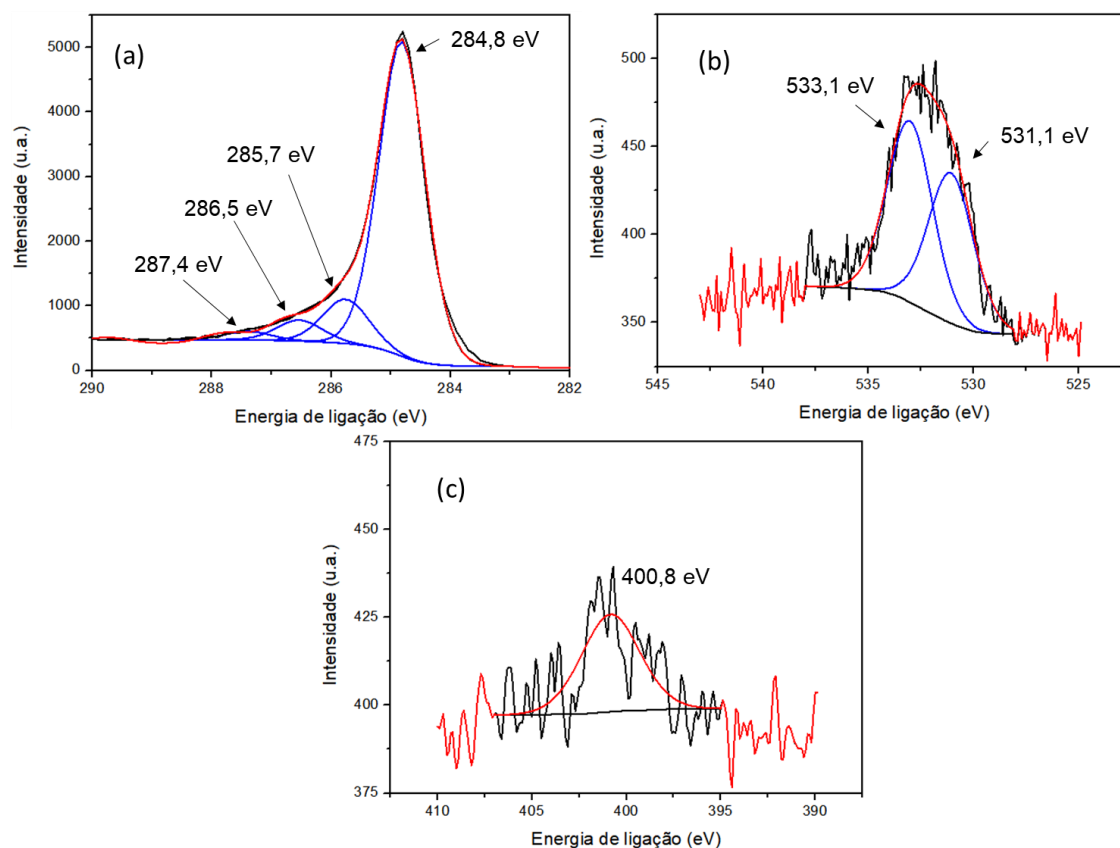


Figura 4.14 – Espectro XPS de alta resolução da amostra B2, (a) C 1s, (b) O 1s e (c) N 1s.



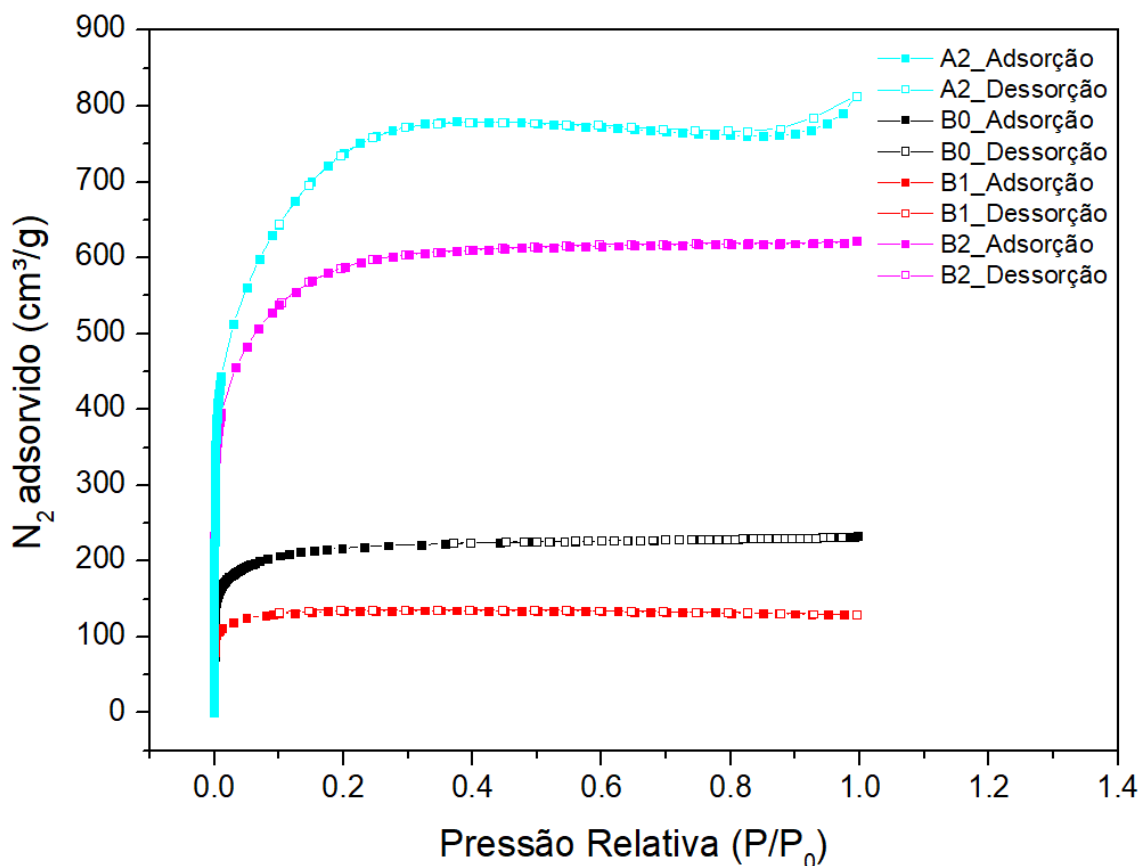
De forma geral, as amostras apresentaram grupos funcionais oxigenados similares com a alteração apenas do conteúdo de oxigênio para cada amostra. Esses grupos de carbono oxigenados na superfície podem aumentar a resistividade dos materiais de carbono por meio de uma barreira para a transferência de elétrons de um elemento de carbono microcristalino para outro (IBRAHIM ABOUELAMAIEM et al., 2018).

Os grupos nitrogenados também estão presentes em todas as amostras, provenientes dos grupos nitrílicos presentes no precursor da fibra, apresentando maior proporção nas amostras A0 e B0 sem a deposição de esferas.

4.1.4 Análise de área superficial

A Figura 4.15 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K de todas as amostras em função da pressão relativa P/P_0 .

Figura 4.15 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras B0, A2, B1 e B2.



De acordo com a IUPAC (SING, 1985), as isotermas apresentadas são classificadas como tipo Ia e Ib. A isoterma do tipo Ia, nas amostras B0 e B1, é característica de materiais que contêm microporos estreitos (menores que 1 nm), enquanto a do tipo Ib está relacionada a materiais com uma faixa maior de distribuição de tamanho de poros, incluindo microporos mais largos e também mesoporos menores que 2,5 nm, obtidas na amostra B2.

A Tabela 4.10 apresenta os valores obtidos para os cálculos de área superficial, volume de poros e percentuais de microporosidade.

Tabela 4.10 – Área superficial, volume de poros e microporos.

Amostra	Área BET (m ² g ⁻¹)	V _{T0,99} V _{DR} V _{meso}			Microporos (%)	Mesoporos
		(cm ³ g ⁻¹)				
B0	786	0,36	0,35	0,01	97	3
A2	2371	1,26	1,22	0,04	97	3
B1	524	0,20	0,20	0,00	99	1
B2	2042	0,96	0,96	0,00	100	0

V_{T(0,99)}=Volume total de poros à P/P0=0,99; V_{DR}= volume de microporos calculados pelo modelo Dubinin-Radushkevich; V_{meso}= (V_{T(0,99)}- V_{DR}) = volume de mesoporos.

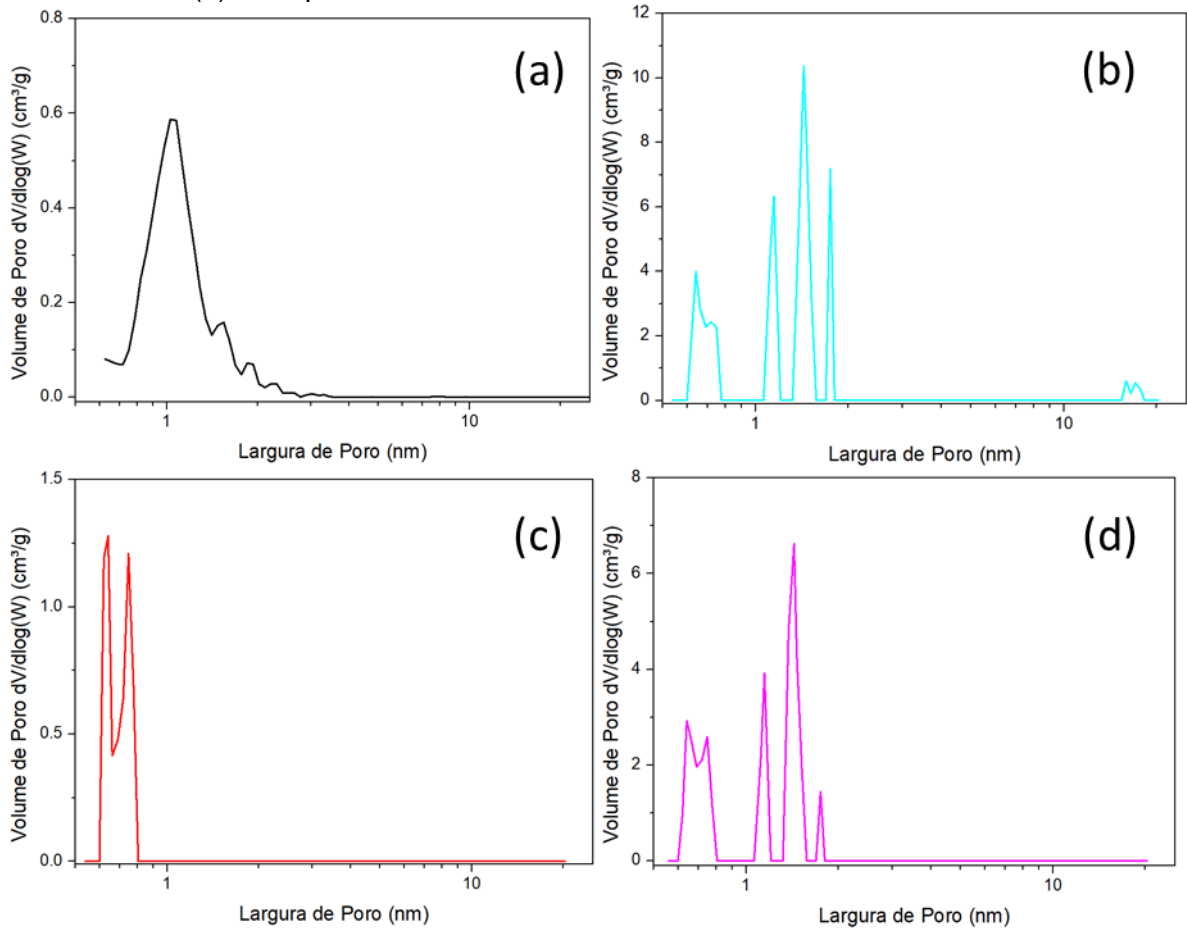
Pelos valores texturais obtidos, pode-se observar que com o tratamento de ativação, foram alcançados valores superiores de área superficial e maior microporosidade. As áreas superficiais alcançadas são coerentes com os tratamentos de carbonização e ativação realizados, já que tratamentos de ativação física induzem a formação de microporosidade. A amostra que foi apenas carbonizada (B1) apresentou valor inferior de área superficial, quando comparada a B0, provavelmente devido a deposição das esferas de carbono sem ativação na B0, que possivelmente obstruíram a porosidade da fibra original. Além disso, a amostra B1 não exibiu a presença de mesoporos, que eram observados em baixa quantidade na amostra B0.

A amostra B2 apresentou área superficial elevada, afirmando a influência da ativação física (CO₂), bem como uma possível ativação química devido à presença de NH₄OH na superfície do feltro e das esferas.

A partir das isotermas de N₂ também foi calculado a distribuição de tamanho de poros pelo modelo DFT (Teoria do funcional da densidade - *Density Functional Theory*, NLDFT ou DFT). Os gráficos referentes a distribuição de poros são apresentados na Figura 4.16. As amostras apresentaram uma distribuição de largura de poro coerentes com as isotermas, ou seja, a amostra B1 apresenta poros com distribuição mais estreita (menores que 1 nm), enquanto as amostras B0 e B2 apresentam poros com distribuição mais larga, abaixo de 3 nm e 2 nm, respectivamente. A distribuição de tamanho de poros é um parâmetro

importante, pois também possui grande influência no desempenho eletroquímico dos eletrodos, visto que, poros acessíveis aos íons, podem contribuir para a transferência de carga.

Figura 4.16 – Distribuição da largura de poros para as amostras (a) B0, (b) A2, (c) B1 e (d) B2 a partir de isotermas de N₂ a 77 K.

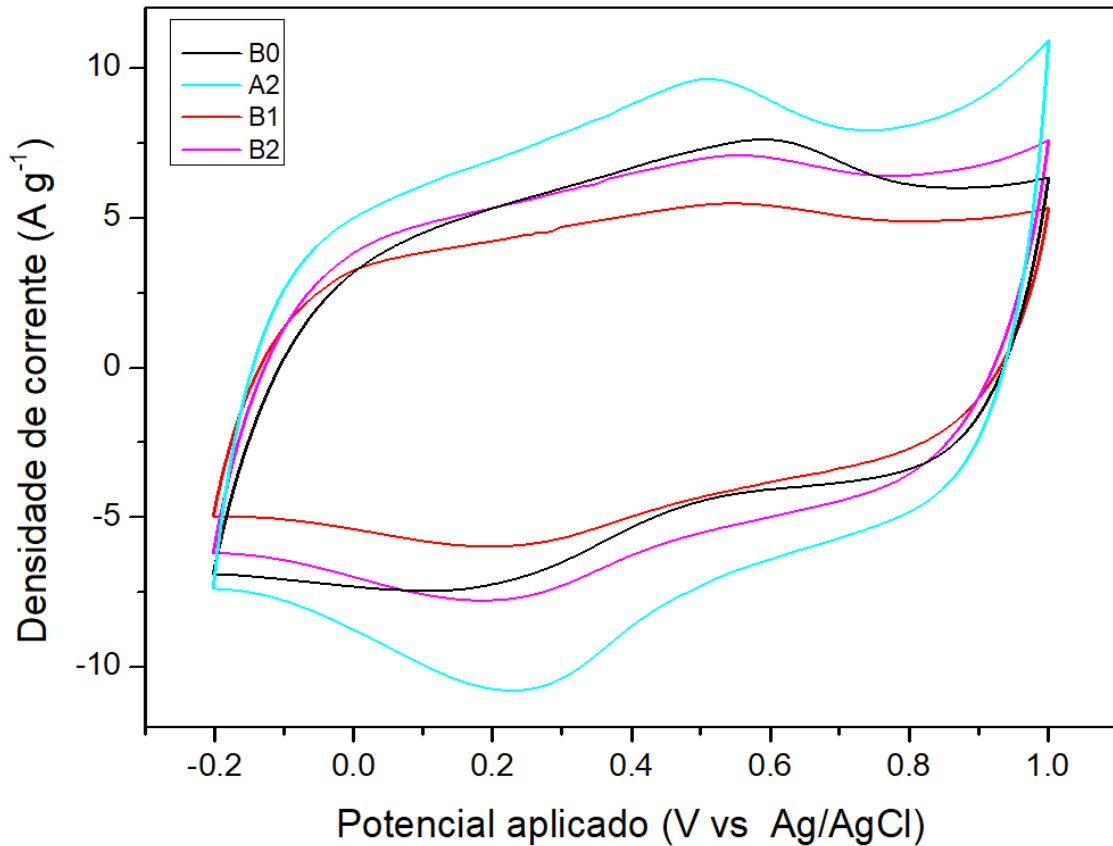


4.2 Caracterização eletroquímica

4.2.1 Voltametria cíclica

Os gráficos das voltametrias cíclicas (VC), Figura 4.17, mostram a comparação do desempenho eletroquímico dos materiais em meio ácido (H₂SO₄). As medidas eletroquímicas da amostra A0 e A1 exibiram um comportamento de elevada resistência ao potencial aplicado, por essa razão não são apresentadas.

Figura 4.17 – Voltametria cíclica das amostras em 3 eletrodos.



O formato da curva é um indicativo do tipo de armazenamento que está ocorrendo no eletrodo. Uma VC mais próxima do retangular indica a ocorrência de dupla camada elétrica. Por outro lado, o surgimento de ombros em determinados potenciais indica a presença de reações redox, possivelmente associadas aos grupos nitrogenados de superfície das amostras identificados com as análises de XPS, originando eletrodos que possuem mecanismo híbrido de armazenamento de energia (RODRIGUES et al., 2019b).

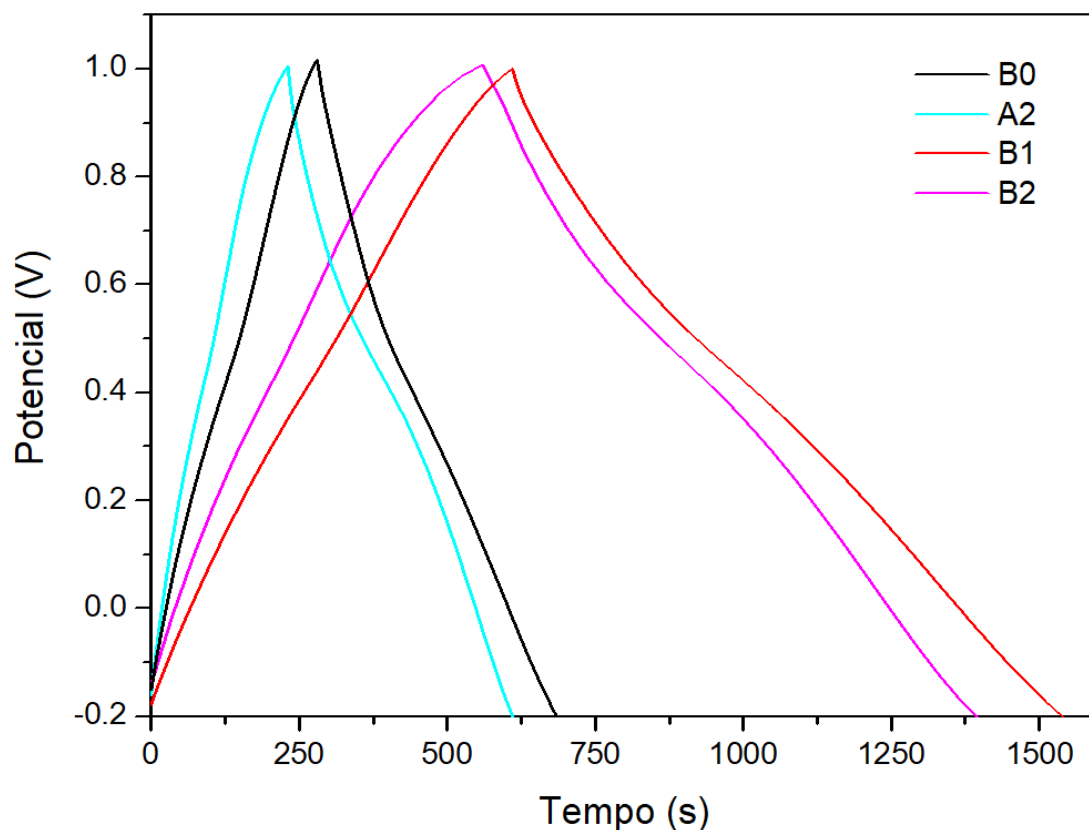
Pode-se notar também que as VCs com maior amplitude de densidade de corrente são referentes as amostras ativadas. A amplitude da densidade de corrente está relacionada diretamente à capacitância específica (RODRIGUES et al., 2019b). As amostras apresentam amplitudes muito próximas, indicando maior capacitância específica para a amostra A2 com a maior amplitude da densidade de corrente. Isto pode estar relacionado com a superfície ativada das amostras e sua elevada área de superfície identificada, visto que, a ativação em

materiais carbonosos proporciona maior área superficial e, conseqüentemente, mais regiões de ocorrência de reações redox e dupla camada (SHI, 1996).

4.2.2 Curvas galvanostáticas de carga/descarga

A Figura 4.18 apresenta as curvas galvanostáticas de carga/descarga (CGCD) dos materiais realizadas a 1 mA. As medidas eletroquímicas da amostra A1 não são apresentadas, pois apresentaram elevada resistência durante o carregamento e descarregamento. A forma triangular da curva é característica de materiais com predominância de efeitos de dupla camada elétrica. Já a falta de linearidade da curva indica a presença de efeitos faradaicos (pseudocapacitância) (RODRIGUES et al., 2019b).

Figura 4.18 – Curvas galvanostáticas de carga e descarga das amostras a 1 mA.



Nota-se que, na mesma região de potencial onde ocorreram o surgimento de ombros na VC (Figura 4.17), entre 0,5 e 0,6 V no carregamento e entre 0,2 e 0,3 V no descarregamento, é onde há uma falta de linearidade na CGCD. Tal fenômeno é indicativo de efeitos pseudocapacitivos, e provavelmente está relacionado aos grupos de superfície eletroativos contendo nitrogênio (RODRIGUES et al., 2019b).

As CGCD fornecem dados importantes para o cálculo das capacitâncias específicas (C_s) dos eletrodos, que contribuem para avaliar o bom desempenho do material como supercapacitores. As C_s foram calculadas a partir das curvas de descarga, utilizando:

$$C_s = \frac{I t_d}{E_2 m} \quad (4.1)$$

na qual I é a corrente aplicada, t_d é o tempo de descarregamento, E_2 é o potencial do início do descarregamento e m é a massa do eletrodo.

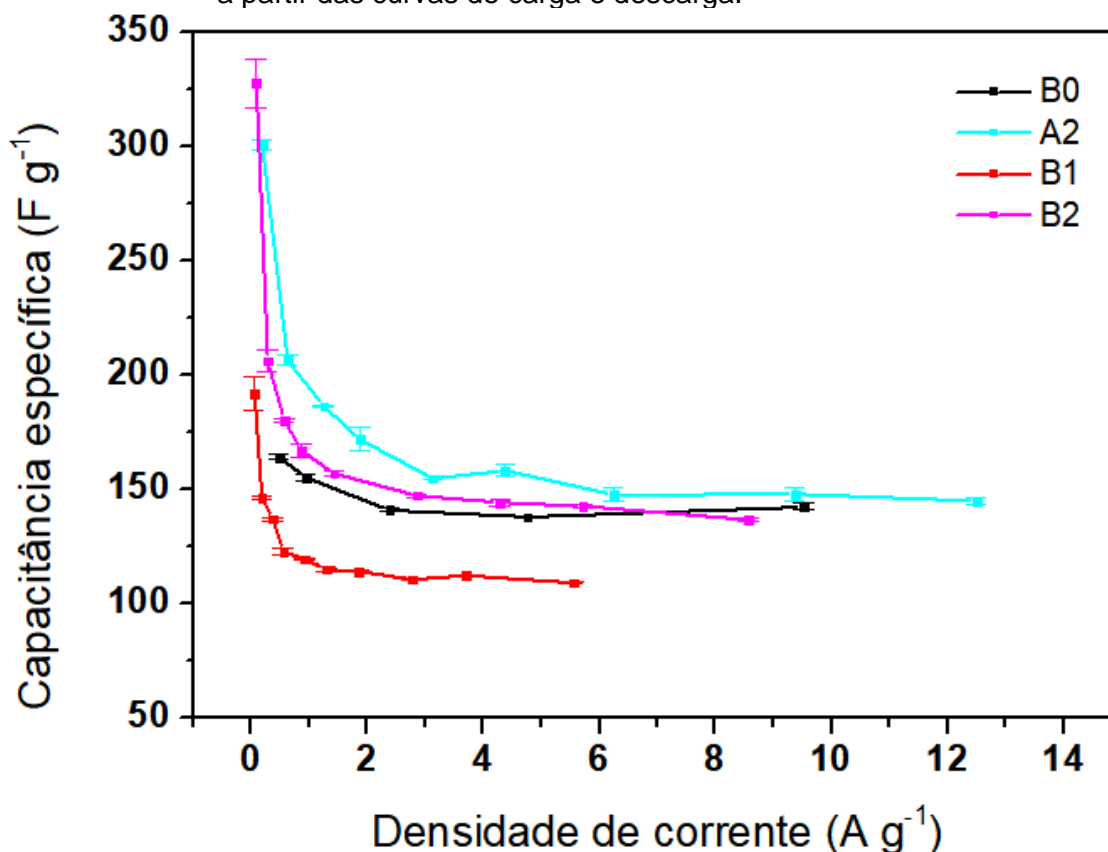
Para medidas realizadas em 3 eletrodos com uma corrente constante de 1 mA foram obtidos os valores de 164,3, 206,6, 146,3 e 206,3 F g⁻¹ de capacitância para as amostras B0, A2, B1, B2, respectivamente. As amostras A2 e B2 tiveram valores de C_s de 300,9 e 327,7 F g⁻¹ em correntes mais baixas de 0,3 mA.

A relação entre as capacitâncias específicas e as densidades de corrente para as CGCD realizadas com os eletrodos desenvolvidos estão na Figura 4.19. Os primeiros pontos da curva, relacionados às menores taxas de corrente, têm contribuição direta de pseudocapacitância, o que contribui com a maior capacitância específica das amostras. A pseudocapacitância caracterizada pode estar relacionada aos grupos nitrogenados presentes na superfície do carbono, devido às reações redox faradaicas (MORENO-FERNANDEZ et al., 2017). Com isto, é possível afirmar que as amostras A2 e B2 possuem as maiores C_s , contendo também contribuições pseudocapacitivas.

Além disso, a ativação física (CO₂) e química (NH₄OH), também proporciona uma forte influência para o aumento da área superficial e, conseqüentemente, da C_s . Essas características proporcionaram um excelente desempenho

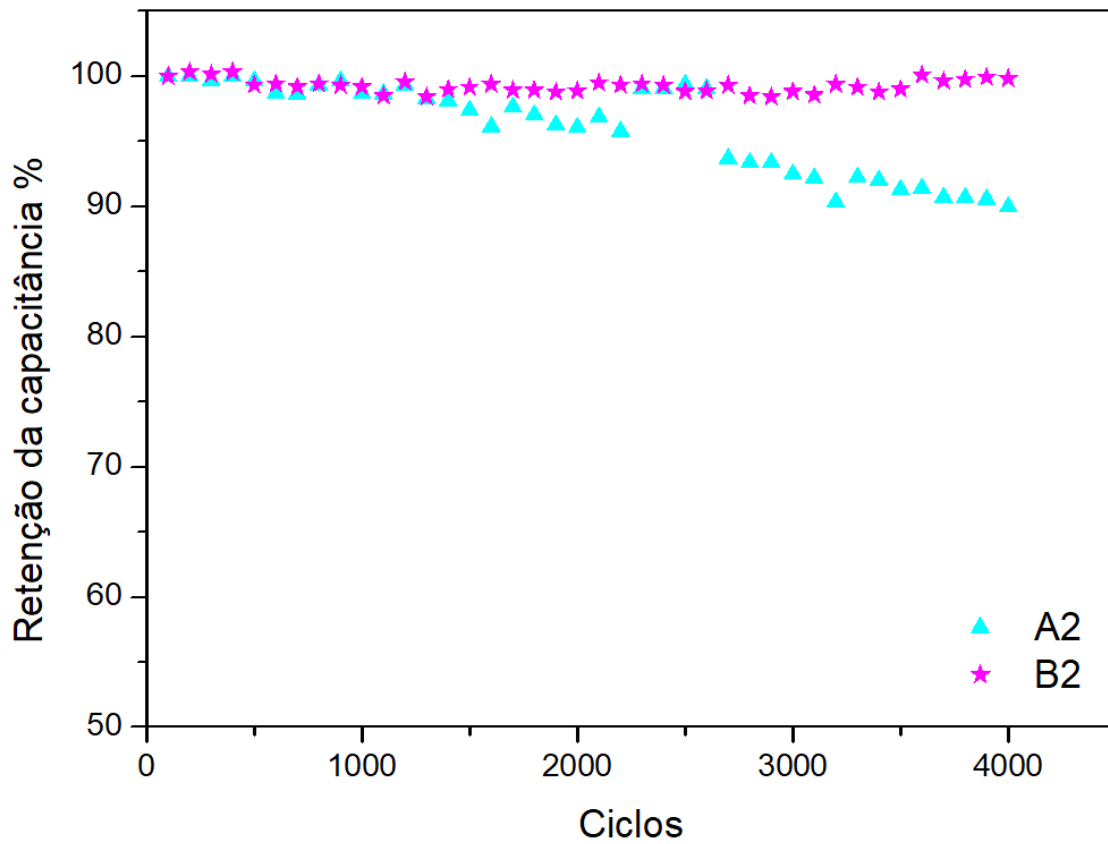
capacitivo eletroquímico das amostras, atribuído a área superficial específica facilmente acessível ao eletrólito (MORENO-FERNANDEZ et al., 2017).

Figura 4.19 – Relação entre capacitância específica e densidade de corrente, calculada a partir das curvas de carga e descarga.



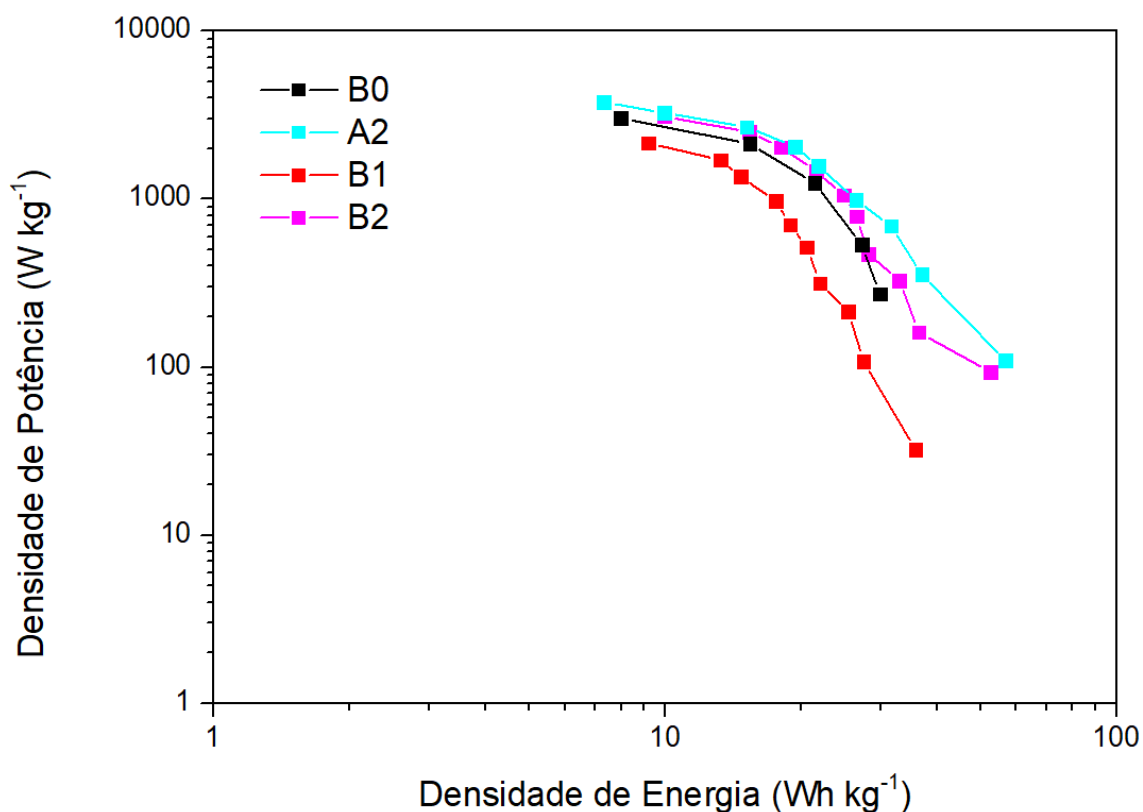
A vida útil do dispositivo é outro importante parâmetro para avaliar o bom desempenho do eletrodo, pois está relacionada com as limitações do eletrodo, como estabilidade mecânica e química. A estabilidade dos eletrodos A2 e B2, que exibiram melhores desempenhos eletroquímicos, foi avaliada a uma corrente de 10 mA com 4000 ciclos de carga/descarga em uma janela de potencial de 1 V (Figura 4.20). A retenção da capacitância das esferas no feltro é elevada, 98% para a amostra da B2 e 89% para a amostra A2, indicando uma longa vida cíclica dos eletrodos. Esses resultados também implicam que a deposição das ECs, bem como a pseudocapacitância associada aos grupos de superfície, são estáveis, apresentando uma retenção maior para as esferas depositadas sobre o B0.

Figura 4.20 – Estabilidade a longo prazo sob ciclagem a 10 mA.



Na Figura 4.21 é apresentada a comparação da densidade de potência e da densidade de energia das amostras. A densidade de energia foi obtida conforme a Equação A.5 e a densidade de potência de acordo com a Equação A.6.

Figura 4.21 – Densidade de potência em relação a densidade de energia das amostras desenvolvidas.



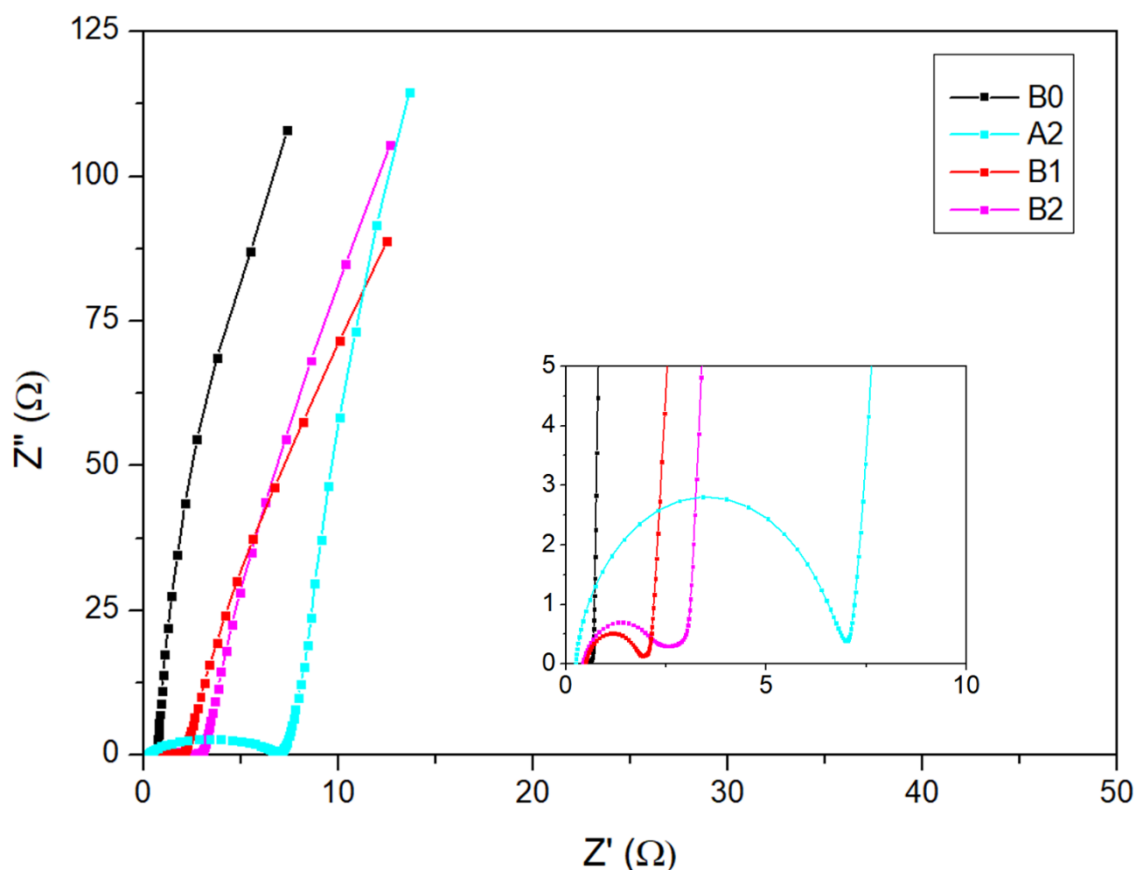
A amostra B2 exibiu valores mais altos de densidade de energia, 56 Whkg^{-1} em uma densidade de potência de $0,11 \text{ kWkg}^{-1}$, enquanto a densidade de potência mais alta foi de $3,77 \text{ kWhkg}^{-1}$ para a densidade de energia de $7,3 \text{ Whkg}^{-1}$. Com isso, foi alcançado um valor elevado de densidade de energia acima dos valores obtidos em pesquisas que utilizam eletrodos de esferas de carbono. Quando comparado aos materiais semelhantes encontrados na literatura que utilizam H_2SO_4 como eletrólito, nota-se que os eletrodos aqui desenvolvidos apresentam um valor superior de densidade de energia, alcançando valores intermediários de densidade de potência (FERRERO; FUERTES; SEVILLA, 2015).

4.2.3 Espectroscopia de impedância

Com a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) pode-se avaliar as propriedades eletroquímicas fundamentais de materiais de eletrodos para um supercapacitor, como sua resistividade e acessibilidade para íons eletrolíticos.

No diagrama de Nyquist, Figura 4.22, a parte real e imaginária da impedância estão apresentadas no eixo x dada por Z' , e no eixo y dada por Z'' , respectivamente.

Figura 4.22 – Espectroscopia de impedância eletroquímica das amostras.



A inclinação na região de alta frequência, na qual é possível observar a formação do semicírculo, está relacionada ao comportamento capacitivo e, com isso, à difusão e migração de íons do eletrólito dentro dos poros dos eletrodos. Portanto, o início do semicírculo indica a resistência da solução eletrolítica. Logo, as resistências à solução foram de, aproximadamente, 0,75 Ω , 0,24 Ω , 0,48 Ω , 0,42 Ω , para as amostras B0, A2, B1 e B2, respectivamente. As amostras que apresentaram menores resistências à solução foram as amostras A2 e B2.

A região de alta frequência também diz respeito às resistências associadas a transferência de carga, já que o último ponto do semicírculo (*equivalent series resistance* - ESR) equivale a soma das contribuições da resistência da solução

e de transferência de carga. Desta forma, o diâmetro do semicírculo fornece a resistência à transferência de carga, de aproximadamente 0,08 Ω , 6,74 Ω , 1,42 Ω , 2,00 Ω para as amostras B0, A2, B1 e B2, respectivamente. A amostra que apresentou menor resistência à transferência de carga foi a B0, enquanto as amostras que apresentaram maiores resistências à transferência de carga foram as amostras A2 e B2.

Uma inclinação de $\sim 45^\circ$ na frequência intermediária, juntamente com uma linha quase vertical na baixa frequência, são características típicas dos eletrodos porosos. A inclinação está relacionada à difusão dos íons na interface das partículas de eletrodo dentro dos poros pequenos, indicando uma resistência reduzida encontrada pelos íons durante sua migração para dentro dos poros do eletrodo (CHANG et al., 2015). Tais resultados devem ser atribuídos à porosidade desenvolvida nas amostras A2 e B2 e ao agente de ativação NH_4OH , que atuou juntamente com a ativação física por CO_2 .

5 CONCLUSÕES

A principal contribuição científica e tecnológica do trabalho de dissertação apresentado foi o desenvolvimento de eletrodos nanoestruturados para supercapacitores, onde foram utilizados ECs sobre um suporte carbonoso de baixo custo, a partir de um simples método de deposição. Além disto, foi verificado o potencial do compósito desenvolvido para aplicação com os diferentes tratamentos térmicos.

Todas as amostras desenvolvidas apresentaram a presença de grupos funcionais oxigenados (C-O e C=O) e nitrogenados (pirrólico e piridínicos), diferenciando-se apenas pelo conteúdo em cada amostra. As estruturas morfológicas dos materiais apresentaram diferenças em relação as condições de tratamento térmico. Observou-se que a deposição das esferas proporcionou um ganho de área superficial quando os compósitos foram ativados, devido a maior presença de microporosidade tanto nas esferas quanto no feltro, modificado por meio do resíduo de NH_4OH presente, oriundo da solução de síntese.

Na caracterização eletroquímica, as voltametrias cíclicas das amostras ativadas apresentaram maior amplitude da densidade de corrente. Isto foi uma consequência da maior área de superfície, que está relacionada a DCE. As curvas galvanostáticas de carga-descarga e as voltametrias cíclicas apresentaram falta de linearidade, indicando presença de efeitos faradaicos relacionados à presença de grupos nitrogenados, caracterizando os materiais com mecanismo híbrido de armazenamento de energia.

Essas características proporcionaram um excelente desempenho capacitivo eletroquímico das amostras, que pode ser atribuído à sua área superficial específica facilmente acessível ao eletrólito e aos grupos contendo nitrogênio na superfície do carbono. Estes grupos originam o efeito pseudocapacitivo devido às reações redox faradaicas, aprimorando a eficiência do eletrodo e alcançando valores de até 327 F g^{-1} para a amostra B2.

5.1 Trabalhos futuros

Pode ser destacado como sugestão de trabalhos futuros, em função do excelente desempenho eletroquímico obtido, a utilização de resíduos como fontes de carbono para o processo de síntese das esferas de carbono. Diferentes temperaturas e tempos de carbonização e ativação podem ser investigados para obtenção de uma condição ótima, a partir do ajuste da área superficial, dos grupos de superfície e do desempenho eletroquímico. Além disso, podem ser realizados estudos utilizando outros eletrólitos a fim de verificar o desempenho do material em função dos íons, podendo viabilizar a produção de protótipos de supercapacitores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMARAL JUNIOR, M. A.; BALDAN, M. R. **Rotina de ajuste do espectro Raman de primeira ordem para materiais carbonosos**. São José dos Campos: INPE, 2017. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3P9BD65>>.
- AMARAL JUNIOR, M. A. et al. Production and characterization of activated carbon fiber from textile PAN fiber. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 9, n. 4, p. 423–430, 19 out. 2017.
- BRETT, C. Fundamentals of electrochemistry. In: ARNEU, A. (Ed.). **Piezoelectric transducers and applications**. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008. p. 223–239.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 1, p. 309–319, 1938.
- CALLISTER JUNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8.ed. São Paulo: LTC, 2012.
- CHANG, B. et al. Graphitized hierarchical porous carbon nanospheres: simultaneous activation/graphitization and superior supercapacitance performance. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 18, p. 9565–9577, 2015.
- CHEN, A. et al. Nitrogen-doped hollow carbon spheres for supercapacitors. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 6, p. 3153–3161, mar. 2017.
- CHENG, X. Nanostructures: fabrication and applications. In: FELDMAN, M. (Ed.). **Nanolithography**. [S.l.]: Elsevier, 2014. p. 348–375.
- CIFTYUREK, E. et al. Performance of activated carbons synthesized from fruit dehydration biowastes for supercapacitor applications. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 38, n. 3, e13030, 2019.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- DESHMUKH, A. A.; MHLANGA, S. D.; COVILLE, N. J. Carbon spheres. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 70, n. 1/2, p. 1–28, set. 2010.
- FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Surface and Coatings Technology**, v. 232, n. 4, p. 1–14, 2006.

FERRERO, G. A.; FUERTES, A. B.; SEVILLA, M. N-doped microporous carbon microspheres for high volumetric performance supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 168, p. 320–329, 20 jun. 2015.

GONZÁLEZ, A. et al. Review on supercapacitors: technologies and materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1189–1206, maio 2016.

GOODENOUGH, J. B.; ABRUNA, H. D.; BUCHANAN, M. V. **Basic research needs for electrical energy storage**. Office of Basic Energy Sciences Department of Energy, April 2-4, 2007. Disponível em: <<http://www.osti.gov/servlets/purl/935429-ERrVsl/>>.

GRECZYNSKI, G.; HULTMAN, L. X-ray photoelectron spectroscopy: towards reliable binding energy referencing. **Progress in Materials Science**, v. 107, e100591, jan. 2020.

HAMNETT, A. Electrode kinetics for chemists, chemical engineers and material scientists. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 16, p. 2689, nov. 1995.

HUONG LE, T. X.; BECHELANY, M.; CRETIN, M. Carbon felt based-electrodes for energy and environmental applications: a review. **Carbon**, v. 122, p. 564–591, out. 2017.

IBRAHIM ABOUELAMAIE, D. et al. New insights into the electrochemical behaviour of porous carbon electrodes for supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 19, p. 337–347, out. 2018.

JAWHARI, T.; ROID, A.; CASADO, J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. **Carbon**, v. 33, n. 11, p. 1561–1565, 1995.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C. Reforços para compósitos. In: _____. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Blucher, 2006. p. 59–105.

LI, Q. et al. Synthesis of mesoporous carbon spheres with a hierarchical pore structure for the electrochemical double-layer capacitor. **Carbon**, v. 49, n. 4, p. 1248–1257, abr. 2011.

LI, W. et al. Nitrogen enriched mesoporous carbon spheres obtained by a facile method and its application for electrochemical capacitor. **Electrochemistry Communications**, v.9, n.4, p.569-573, 2007.

LIBICH, J. et al. Supercapacitors: properties and applications. **Journal of Energy Storage**, v. 17, p. 224–227, jun. 2018.

- LIU, J. et al. Extension of The Stöber Method to the Preparation of Monodisperse Resorcinol-Formaldehyde Resin Polymer and Carbon Spheres. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 26, p. 5947–5951, jun. 2011.
- MA, C. et al. High-surface-area and high-nitrogen-content carbon microspheres prepared by a pre-oxidation and mild KOH activation for superior supercapacitor. **Carbon**, v. 118, p. 699–708, jul. 2017.
- MAX, L. **Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications**. First Edition ed. [s.l.] Wiley-VCH, 2013.
- MILLER, E. E.; HUA, Y.; TEZEL, F. H. Materials for energy storage: review of electrode materials and methods of increasing capacitance for supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 20, p. 30–40, dez. 2018.
- MILLER, J. R. Perspective on electrochemical capacitor energy storage. **Applied Surface Science**, v. 460, p. 3–7, dez. 2018.
- MIRZAEIAN, M. et al. Electrode and electrolyte materials for electrochemical capacitors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 40, p. 25565–25587, out. 2017.
- MORENO-FERNANDEZ, G. et al. New carbon monoliths for supercapacitor electrodes: looking at the double layer. **ChemElectroChem**, v. 4, n. 5, p. 1016–1025, 2017.
- PEARCE, E. M. Handbook of fiber chemistry. 2ed. [S.l.]: CRC Press, 2006.
- RAZA, W. et al. Recent advancements in supercapacitor technology. **Nano Energy**, v. 52, p. 441–473, 2018.
- RODRIGUES, A. C. et al. High-performance supercapacitor electrode based on activated carbon fiber felt/iron oxides. **Materials Today Communications**, v.21, e100553, jul. 2019a.
- RODRIGUES, A. C. et al. N-activated carbon fiber produced by oxidation process design and its application as supercapacitor electrode. **Journal of Porous Materials**, e0123456789, ago. 2019b.
- SADEZKY, A. et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information. **Carbon**, v. 43, n. 8, p. 1731–1742, 2005.
- SHI, H. Activated carbons and double layer capacitance. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 10, p. 1633–1639, jun. 1996.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, jan. 1985.

SNOOK, G. A.; KAO, P.; BEST, A. S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 1, p. 1–12, 2011.

SOARES, A. G. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2002. Disponível em: <<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/277548>>

TASHIMA, D. et al. Double layer capacitance of high surface area carbon nanospheres derived from resorcinol–formaldehyde polymers. **Carbon**, v. 49, n. 14, p. 4848–4857, nov. 2011.

WANG, G. et al. Nitrogen-doped hierarchical porous carbon as an efficient electrode material for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 153, p. 273–279, 20 jan. 2015.

WANG, G.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 2, p. 797–828, 2012.

WANG, J. Analytical electrochemistry. **Choice Reviews Online**, v. 38, n. 10, p. 38-5590-38–5590, 1 jun. 2001.

WU, G. P. et al. Comparative investigation on the thermal degradation and stabilization of carbon fiber precursors. **Polymer Bulletin**. n. 62, p. 667-678, 2009.

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

ZHU, Z. et al. Effects of various binders on supercapacitor performances. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 10, p. 8270–8279, 2016.

APÊNCIDE A - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO

A.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica sensível para caracterização estrutural de materiais carbonosos. Esta técnica de espectroscopia permite não apenas a caracterização de estruturas cristalinas, mas também de estruturas moleculares. Sendo assim, é possível a investigação de propriedades estruturais e vibracionais intrínsecas dos materiais, associadas com bandas específicas no espectro. Essa técnica usa uma fonte monocromática de luz, que ao atingir um objeto pode ser espalhada com energia igual (espalhamento elástico) ou diferente (espalhamento inelástico) da luz incidente. (AMARAL JUNIOR; BALDAN, 2017; SADEZKY et al., 2005).

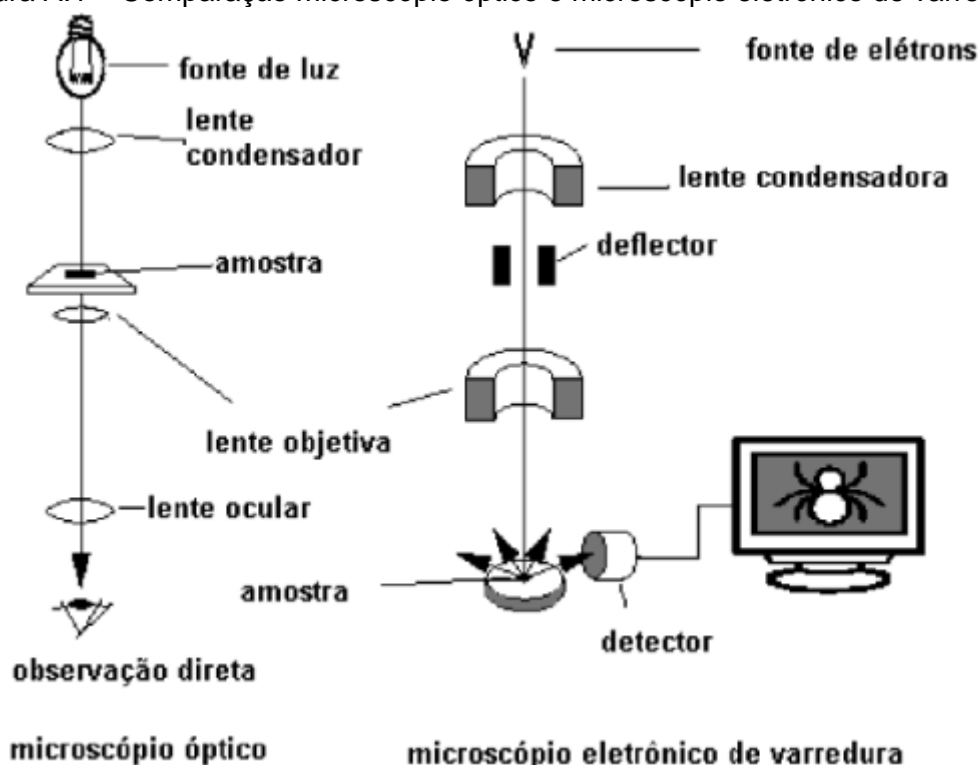
Os sinais Raman dos cristais de grafite resultam de vibrações da rede e são muito sensíveis ao grau de desordem estrutural. Por isso, é comum a utilização da técnica para caracterização de materiais carbonosos, sendo capaz de observar diversas bandas de intensidade de energia, associadas à estrutura eletrônica e vibracional do carbono. A técnica ainda apresenta como vantagem, não consistir em um método destrutivo, e proporcionar informações sobre o grau de desordem da rede cristalina (JAWHARI; ROID; CASADO, 1995; SADEZKY et al., 2005).

Os modos de vibração do sistema são representados no espectro Raman por picos, que para os materiais de carbono são característicos na região entre 1000 e 1800 cm^{-1} para energia de excitação no visível. A banda conhecida como banda D pode ser identificada na faixa entre 1200 a 1400 cm^{-1} , e está relacionada a insuficiente grafitação das estruturas carbonosas, enquanto a banda G identificada entre a faixa de 1500 a 1600 cm^{-1} pode ser relacionada as vibrações C-C do grafite (AMARAL JUNIOR; BALDAN, 2017).

A.2 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

As técnicas de microscopia podem fornecer rapidamente informações sobre a morfologia de amostras sólidas, com a observação e análise de características microestruturais de objetos. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), permite solucionar o problema de resolução associado a fonte de luz branca nos microscópios ópticos convencionais. Para isso, um microscópio eletrônico utiliza um feixe de elétrons ao invés da fonte de fótons (fonte de luz), como apresenta a Figura A.1. Além disso, os microscópios se diferenciam pela capacidade de aumento, muito elevada para o MEV permitindo aumento de 300.000 vezes contra aproximadamente 2.000 vezes do microscópio óptico (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Figura A.1 – Comparação microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: Adaptada de Dedavid, Gomes e Machado (2007).

Para obtenção de imagens, o MEV é constituído de um feixe de elétrons transmitido de um canhão de elétrons de pequeno diâmetro, que pode explorar

a superfície de amostras pontualmente, sendo que microscópios avançados podem possuir uma fonte de emissão de campo (*Field Emission Gun* - FEG) que permite gerar feixes de elétrons com um brilho maior incrementando a qualidade das imagens obtidas (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A maioria dos instrumentos usa um filamento de tungstênio (W) como fonte de elétrons que é acelerado em direção à amostra com a alta tensão, criada entre o filamento e o ânodo. Durante a operação, o feixe de elétrons gerado é transmitido do detector a uma tela catódica, que é sincronizado ao feixe incidente. O feixe é guiado por um sistema de bobinas de deflexão e o sinal de imagens resulta da interação do feixe com a superfície da amostra, produzindo elétrons e fótons que podem ser coletados. Além disso, a imagem formada com o sinal captado pode apresentar características diferentes, já que a imagem resulta da interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Os sinais mais emitidos podem ser originários dos elétrons secundários ou retroespalhados, dependendo da análise da superfície (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X é uma técnica muito utilizada para caracterizar a química de superfície dos materiais. Com essa técnica é possível identificar as possíveis ligações químicas presentes na superfície de grande parte dos materiais. Para realização da análise, os raios X $K\alpha$ (1253,6 eV) ou Al $K\alpha$ (1486,6 eV) são os mais utilizados. Os fótons apresentam uma profundidade de penetração da ordem de 1 a 10 nm interagindo com os átomos da superfície de acordo com o efeito fotoelétrico. Os picos discretos gerados com a distribuição de energia cinética dos fotoelétrons são associados aos níveis de energia dos elétrons do átomo fotoionizado. Sendo assim, pode ser obtida a energia de ligação de um elétron a partir da medida de sua energia cinética, e a uma estimativa da quantidade de átomos detectados (proporcionalmente a intensidade do pico fotoelétrico detectado) (GRECZYNSKI; HULTMAN, 2020).

A.4 Análise de área superficial

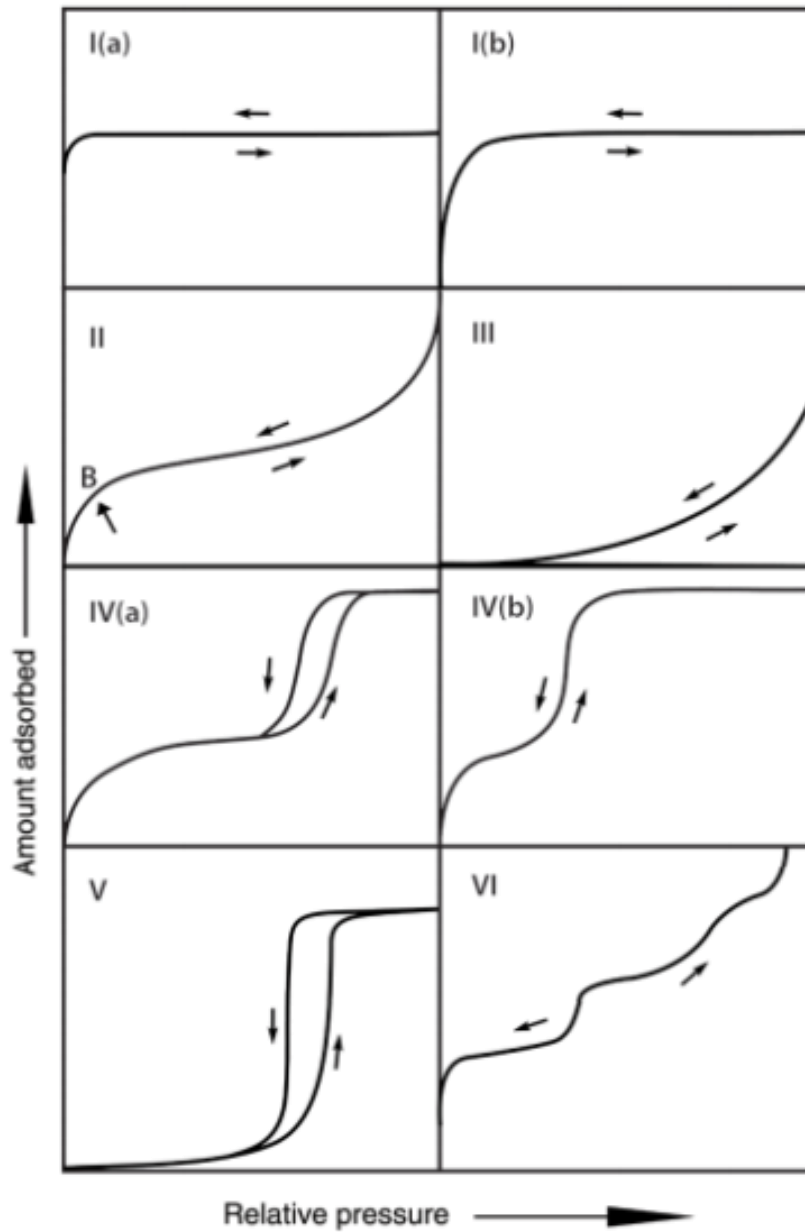
A caracterização textural dos materiais se dá comumente por meio de isotermas de nitrogênio (N₂) a 77 K e dióxido de carbono (CO₂) a 273 K. O princípio de funcionamento dos equipamentos que realizam a técnica é baseado na medida do volume de gás (N₂) adsorvido na amostra por meio da pressão relativa P_0 , proveniente da diferença de pressão antes e após o equilíbrio de adsorção. A pressão relativa é medida quando amostra em contato com o gás determinado, a uma temperatura constante, atinge o equilíbrio, ou seja, a pressão no qual o gás é adsorvido na superfície sólida. A análise dessas medidas fornece informações como área superficial, volume total de poros e o diâmetro médio dos poros.

Esta técnica é baseada no princípio de adsorção - dessorção do gás em uso. A adsorção consiste em um processo reversível de acumulação do gás com o aumento da pressão, formando um filme adsorvido na superfície do material. Por outro lado, a dessorção ocorre quando as moléculas retidas no material retornam para a fase fluida. O gás adsorvido é chamado de adsorbato, sendo as forças de *van der waals* responsáveis pela fisissorção, incluindo as forças de dispersão e de repulsão. A variação nas intensidades dessas forças, causadas pela textura porosa do material, temperatura e pressão, são refletidas na forma ou tipo da isoterma de adsorção (MENEZES, 2017).

As isotermas obtidas fornecem informações sobre as características texturais do material segundo a classificação da IUPAC. Os poros são classificados de acordo com as larguras internas, sendo microporos poros menores que 2 nm, mesoporos entre 2 e 50 nm, e macroporos acima de 50 nm.

As isotermas de adsorção física são classificadas pela IUPAC como apresenta a Figura A.2.

Figura A.2 – Classificação isotermas segundo a IUPAC.



Fonte: Adaptada de Sotomayor, Cychosz e Thommes (2018).

A isoterma do tipo I é própria de adsorventes microporosos, ou seja, as moléculas do adsorbato possuem diâmetro inferior ao do poro. Portanto, a influência do adsorbato é fundamental, já que influencia diretamente na interação e conseqüentemente na análise. As isotermas do tipo I são côncavas para o eixo de P/P_0 , ou seja, adsorvem uma grande quantidade de gás a baixos valores de P/P_0 (FAGERLUND, 1975; RIOS, 2015).

As isotermas do tipo II são válidas para sólidos não porosos, mas podem ser aplicáveis a sólidos macroporosos, o que consiste em alta P/P_0 visto que contém uma adsorção irrestrita de monocamada-multicamada até altas pressões relativas. A característica dessas isotermas é a concavidade em relação ao eixo P/P_0 , assumindo com o aumento da pressão um formato quase linear, e para P/P_0 elevadas, assumem um formato convexo.

As isotermas do tipo III são típicas de sólidos não porosos ou macroporosos e apresentam uma característica convexa em relação a P/P_0 , devido às fracas interações entre adsorvente e adsorbato.

Isotermas do tipo IV são características de adsorventes mesoporosos, no qual ocorre inicialmente a adsorção inicial da monocamada-multicamada nas paredes dos mesoporos, similar as isotermas do tipo II, seguida de condensação nestes poros, verificada pela presença de histerese. Além disso, em elevadas pressões apresentam um platô de saturação. O comportamento a altas pressões relativas (P/P_0) dependem das restrições impostas à adsorção pela largura dos poros.

Isotermas do tipo V estão relacionadas a adsorventes que possuem fracas interações com o adsorbato, por exemplo, da adsorção da água em adsorventes hidrofóbicos microporosos e mesoporosos.

Isoterma do tipo VI é característica da adsorção criptônio ou argônio em negro de fumo grafitizado.

A partir das isotermas pode ser calculada a área superficial do material. O método mais utilizado é denominado teoria BET. A teoria BET foi originalmente elaborada por Brunauer, Emmett e Teller (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e se baseia no fenômeno de adsorção física do gás nas superfícies externa e interna (poros) de um material poroso.

A equação BET é normalmente empregada entre pressões relativas de 0,05 a 0,35, na região linear da isoterma. A Equação A.1 é básica para o cálculo de superfícies específicas a partir dos dados de adsorção.

$$S = n_m N A_m \quad (\text{A.1})$$

onde n_m é o número de mols do gás adsorvido em uma monocamada completa, A_m é a área ocupada por uma molécula de adsorvido na monocamada ($0,162 \text{ nm}^2$) e N é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) (FAGERLUND, 1975).

O cálculo da monocamada adsorvida é determinado pelo ajuste da equação de BET, na Equação A.2.

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{n_{ads}\left(1-\left(\frac{P}{P_0}\right)\right)} = \frac{1}{n_m C_b} + \frac{C_b - 1}{n_m C_b} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{A.2})$$

P_0 é a pressão de saturação na temperatura do experimento, n_{ads} é o número de mols adsorvido em uma monocamada completa e C_b é a constante da equação BET (RIOS, 2015).

O volume total de poros é obtido a partir do volume adsorvido antes da saturação de N_2 na maior pressão relativa, sendo equivalente a quantidade de vazios por unidade de massa do material adsorvente. Com isso, o volume total de poros pode ser calculado pela Equação A.3.

$$V_P = n \frac{M}{\rho_{N_2}} \quad (\text{A.3})$$

na qual, n é o número de mols adsorvidos na pressão relativa máxima, M é a massa molar de N_2 ($28,09 \text{ g mol}^{-1}$) e ρ_{N_2} é a densidade do nitrogênio líquido ($0,809 \text{ g cm}^{-3}$) (RIOS, 2015).

A.5 Caracterização eletroquímica

Quando uma corrente flui por uma célula eletroquímica, a diferença de potencial na célula reflete o somatório das mudanças que ocorreram no sistema. Com base nesse princípio, existem alguns métodos para investigação da dependência da resposta de um sistema eletroquímico. Métodos convencionais definem dois eletrodos, em um meio condutor de íons, sendo um chamado de eletrodo de trabalho para estudo da interface no sistema e o outro chamado de contra

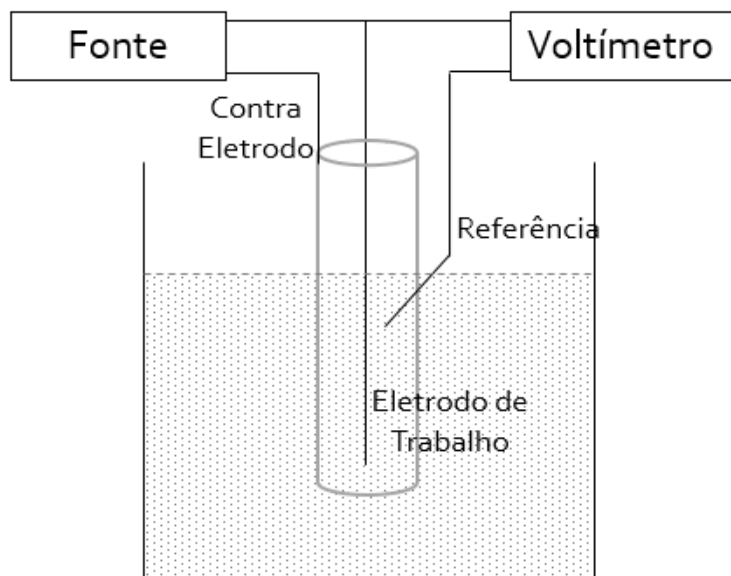
eletrodo (a variação de potencial será desprezível, e, portanto praticamente toda variação de potencial observada irá ocorrer no eletrodo de trabalho).

Por outro lado, quando dois eletrodos são quimicamente idênticos ambos tem a mesma polarizabilidade. Neste caso, uma fonte variável de corrente é utilizada para passar uma corrente por meio dos eletrodos (HAMNETT, 1995) e este sistema é denominado célula de dois eletrodos.

A.5.1 Célula de três eletrodos

O melhor método para medir as alterações de potencial no eletrodo de trabalho, é a utilização da célula de três eletrodos, apresentada na Figura A.3. Assim, alterações no potencial do eletrodo de trabalho são medidas em comparação com um eletrodo de referência, no qual a corrente é praticamente zero. Como nenhuma corrente flui através do eletrodo de referência, seu potencial pode ser considerado constante, independente da corrente passada pelo eletrodo de trabalho. Logo, a corrente de polarização flui através do circuito com os eletrodos de trabalho e o contra eletrodo. Enquanto a mudança resultante no potencial é medida em um circuito diferente que inclui o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho. Com isso, a mudança de potencial medida é verdadeiramente igual à mudança de potencial do eletrodo de trabalho (HAMNETT, 1995).

Figura A.3 – Representação esquemática de uma célula de três eletrodos



Fonte: Adaptada de Hamnett (1995).

A.5.2 Voltametria cíclica

A principal técnica para obter informações qualitativas sobre as reações eletroquímicas em função do potencial nos sistemas eletrodo-eletrólito é a voltametria cíclica. Um potenciostato é utilizado para varrer uma faixa de potencial em uma taxa de varredura constante. Durante a varredura de potencial, o potenciostato mede a corrente resultante do potencial aplicado. O gráfico resultante de corrente versus potencial é denominado voltamograma cíclico (WANG, 2001).

Os picos característicos no voltamograma cíclico são aqueles em que ocorrem processos eletroquímicos. Através do estudo dos perfis de concentração durante a varredura potencial, podem ser obtidos parâmetros característicos dos processos. Com isso, a voltametria cíclica é utilizada no estudo no diagnóstico de reações químicas no eletrodo e do comportamento difusional na superfície do eletrodo. Quando a capacitância é simplesmente originada de DCE, as curvas VC possuem um formato retangular. Quando a pseudocapacitância é adicionada, nem sempre o voltamograma será retangular, podendo apresentar descontinuidades e não apresentar simetria (BRETT, 2008; WANG, 2001).

A.5.3 Curvas galvanostáticas de carga e descarga

A técnica de cronopotenciometria, que origina as curvas galvanostáticas de carga e descarga (CGCD) é uma técnica no qual ao aplicar uma corrente contínua no sistema é observada a variação do potencial em função do tempo. Com isso essa caracterização proporciona a análise do ciclo de carregamento e descarregamento, podendo calcular a capacidade elétrica da célula pela Equação A.4 (WANG, 2001).

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (\text{A.4})$$

no qual, C é a capacitância da célula, I é a corrente aplicada, Δt é o tempo de descarga, ΔV é o potencial do início da descarga e m é a massa do eletrodo.

Quando não há reação no eletrodo, a corrente é não faradaica, logo a inclinação da curva do potencial em relação ao tempo é a capacitância do eletrodo, como na Equação A.4. Já para os casos em que ocorre reação no eletrodo, a corrente aplicada é desmembrada entre as componentes faradaicas e não faradaicas.

A energia específica armazenada por um dispositivo, também chamada de densidade de energia, é dada pela Equação A.5, na qual m é a massa do eletrodo e V é a tensão de operação e C é a capacitância (MIRZAEIAN et al., 2017).

$$E = \frac{CV^2}{2m} \quad (\text{A.5})$$

A potência específica (P) é definida pela energia armazenada por unidade de tempo, dada pela Equação A.6 (MIRZAEIAN et al., 2017).

$$P = \frac{E}{t} \quad (\text{A.6})$$

A.5.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A análise da resposta do material em um sistema eletroquímico com a aplicação de uma pequena amplitude de potencial em uma ampla faixa de frequência, f (1 mHz a 1 MHz), consiste na técnica de espectroscopia de impedância, que pode ser representada graficamente com o gráfico de Nyquist, Bode e ângulo de fase, considerando uma parte imaginária (Z') em função da parte real da impedância (Z'').

Com as medidas realizadas em um potenciostato são obtidos valores do módulo do vetor de impedância $|Z|$ e do ângulo de deslocamento de fase θ , para cada frequência. Esses dados, permitem o cálculo da parte real e a parte imaginária do vetor de impedância que em um circuito RC em série pode ser representado por:

$$Z = R(\omega) + \left[\frac{1}{jC(\omega) \times \omega} \right] \quad (\text{A.7})$$

Uma supercapacidade definida como K , definida analogamente como capacitância conduz a uma simplificação:

$$Z = R(\omega) + \left[\frac{1}{jC(\omega) \times \omega} \right] = \frac{1}{jK\omega} \quad (\text{A.8})$$

$$K = \left[\frac{C(\omega)}{1 + jR(\omega) \times C(\omega) \times \omega} \right] \quad (\text{A.9})$$

$$K = \left[\frac{C(\omega)}{1 + R^2(\omega) \times C^2(\omega) \times \omega^2} \right] - \left[\frac{iC(\omega) \times R(\omega) \times \omega}{1 + R^2(\omega) \times C^2(\omega) \times \omega^2} \right] \quad (\text{A.10})$$

A capacidade K , dessa forma possui uma parte real e uma parte imaginária, $K=C'-C''$, sendo assim considerando R como as perdas no dispositivo, a capacitância real e imaginária pode ser definida por:

$$C' = \left[\frac{C(\omega)}{1 + R^2(\omega) \times C^2(\omega) \times \omega^2} \right] \quad (\text{A.11})$$

$$C'' = \left[\frac{iC(\omega) \times R(\omega) \times \omega}{1 + R^2(\omega) \times C^2(\omega) \times \omega^2} \right] \quad (\text{A.12})$$

Representando a impedância por outra abordagem, $Z(\omega)=1/[j\omega \times C(\omega)]$, em sua forma complexa $Z(\omega)=Z'(\omega)+jZ''(\omega)$, obtém-se:

$$C(\omega) = \frac{1}{\omega \times (jZ'(\omega) - Z''(\omega))} = \frac{-(Z''(\omega) + jZ'(\omega))}{\omega|Z(\omega)|^2}$$

Que na forma complexa $C(\omega)=C'(\omega)-jC''(\omega)$, conduz a

$$C'(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2}$$

$$C''(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2}$$

Na qual $\omega=2\pi f$, sendo f a frequência e ω a frequência angular, ambas em hertz ou s^{-1}

As representações gráficas que podem ser obtidas com os valores de C' e C'' fornecem informações sobre o funcionamento eletroquímico da célula. Os diagramas de Bode são um exemplo utilizado para estimar a capacidade elétrica da célula eletroquímica. Nesse caso, o valor de C' é encontrado quando ω tende a zero no gráfico C' em relação a ω , do qual se obtém o tempo de relaxamento da célula (τ):

$$\tau(s) = \frac{1}{\omega_{m\acute{a}x}} \quad (A.13)$$

na qual, $\omega_{m\acute{a}x}$ a frequência angular correspondente ao valor máximo de C'' em função de ω .

APÊNDICE B – PUBLICAÇÕES

B.1. Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

MUNHOZ, M. G. C.; RODRIGUES, A. C.; MARCUZZO, J. S.; SILVA, G. F. B. L. E.; AMARAL-LABAT, G. A.; BALDAN, M. R. Esferas de Carbono/Polipirrol sobre Feltro de Carbono Ativado para Eletrodos de Supercapacitores. In: 8º Congresso Brasileiro de Carbono, 2019, São João del-Rei.

MUNHOZ, M. G. C.; RODRIGUES, A. C.; MARCUZZO, J. S.; SILVA, G. F. B. L. E.; AMARAL-LABAT, G. A.; BALDAN, M. R. Efeito do tempo de Oxidação e da deposição de Ferro em Feltro de Carbono visando aplicação como supercapacitor: Contribuição de Íons em eletrólito aquoso. In: 8º Congresso Brasileiro de Carbono, 2019, São João del-Rei.

MUNHOZ, M. G. C.; RODRIGUES, A. C.; MARCUZZO, J. S.; LENZ E SILVA, G. F. B.; AMARAL LABAT, G. A.; BALDAN, M. R. Compósito tridimensional à base de esferas de carbono/polipirrol/MnO₂ sobre feltro de fibra de carbono ativado para aplicação como eletrodos de supercapacitores. In: WORKSHOP EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA ESPACIAIS, 10. (WETE), 2019, São José dos Campos. Anais. São José dos Campos: INPE, 2019. On-line. ISSN 2177-3114. Disponível em: <<http://urlib.net/rep/8JMKD3MGPDW34R/3TTAB4E>>.

RODRIGUES, A. C.; SANTOS, J. M. T.; MUNHOZ, M. G. C.; MARCUZZO, J. S.; BALDAN, M. R. Estudo da influência do torque de fechamento em célula eletroquímica de dois eletrodos. In: WORKSHOP EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA ESPACIAIS, 10. (WETE), 2019, São José dos Campos. Anais. São José dos Campos: INPE, 2019. On-line. ISSN 2177-3114. Disponível em: <<http://urlib.net/rep/8JMKD3MGPDW34R/3TTAQNB>>.

RODRIGUES, A. C.; MUNHOZ, M. G. C.; FONTANA, A. B.; MARCUZZO, J. S.; BALDAN, M. R. Efeito do tempo de oxidação no processo de fabricação de feltros de carbono ativados e na capacitância específica de supercapacitores. In: WORKSHOP EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA ESPACIAIS, 10. (WETE), 2019, São José dos Campos. Anais. São José dos Campos: INPE, 2019. On-

line. ISSN 2177-3114. Disponível em:
<<http://urlib.net/rep/8JMKD3MGPDW34R/3TTAN7E>>.

B.2. Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

MUNHOZ, M. G. C.; PINHEIRO, B. S.; BATISTA, A. F.; MATSUSHIMA, J. T.; RODRIGUES, A. C.; CUNA, A.; MARCUZZO, J. S.; AMARAL-LABAT, G. A.; BALDAN, M. R. Study on two electrodes assembled electrochemical cell of Fe@ACF electrodes for application in supercapacitor. 2018. 17. Brazilian MRS meeting. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

MUNHOZ, M. G. C.; PINHEIRO, B. S.; BATISTA, A. F.; MATSUSHIMA, J. T.; RODRIGUES, A. C.; CUNA, A.; MARCUZZO, J. S.; AMARAL-LABAT, G. A.; BALDAN, M. R. Morphological and Structural characterization of Fe deposition in activated carbon fibers felt. 2018. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

MUNHOZ, M. G. C.; RODRIGUES, A. C.; SILVA, G. F. B. L. E.; AMARAL-LABAT, G. A.; BALDAN, M. R. Síntese e caracterização de microesferas porosas sustentáveis na produção de eletrodos de supercapacitores. 2018. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

MUNHOZ, M. G. C.; RODRIGUES, A. C.; MARCUZZO, J. S.; SILVA, G. F. B. L. E.; AMARAL-LABAT, G. A.; BALDAN, M. R. Electrochemical analysis of activated carbon fiber felt electrode with different thermal oxidation times for energy storage. 2019. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

B.3. Artigos

RODRIGUES, A. C.; MUNHOZ, M. G. C.; PINHEIRO, B. S.; BATISTA, A. F.; AMARAL-LABAT, G. A.; CUÑA, A.; MATSUSHIMA, J. T.; MARCUZZO, J. S.; BALDAN, M. R. N-activated carbon fiber produced by oxidation process design and its application as supercapacitor electrode. JOURNAL OF POROUS MATERIALS, v. 1, p. 1-9, 2019.

MUNHOZ, M. G. C.; RODRIGUES, A. C.; MARCUZZO, J. S.; AMARAL-LABAT, G. A.; SILVA, G. F. B. L.; BALDAN, M. R. Effect of oxidation time and iron deposition on carbon felt for supercapacitor application: contribution of ions in aqueous electrolyte. Em preparação e será submetido a revista Matéria.

MUNHOZ, M. G. C.; RODRIGUES, A. C.; MARCUZZO, J. S.; AMARAL-LABAT, G. A.; SILVA, G. F. B. L.; BALDAN, M. R. Compósito nanoestruturado de esferas de carbono poroso sobre feltro de fibra de carbono para eletrodos de supercapacitores. Em preparação (revista a definir-A1).