



**INSTITUTO LATINO AMERICANO DE
CIÊNCIAS DA VIDA E DA NATUREZA
(ILACVN)**

ENGENHARIA FÍSICA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
($0 \leq x \leq 3,00$), MODIFICADOS COM ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE
GRAFENO REDUZIDO, COMO MATERIAL DE ELETRODO PARA
SUPERCAPACITORES**

HUSSEIN ABDUL KARIM MOUSSA

Foz do Iguaçu
2023

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
($0 \leq x \leq 3,00$), MODIFICADOS COM ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO
REDUZIDO, COMO MATERIAL DE ELETRODO PARA SUPERCAPACITORES**

HUSSEIN ABDUL KARIM MOUSSA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino Americano da Vida e Natureza como requisito parcial à obtenção ao título de Bacharel em Engenharia Física.

Orientador: Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes
Coorientador: Prof. Dr. Johan Alexander Cortes Suarez

Foz do Iguaçu
2023

HUSSEIN ABDUL KARIM MOUSSA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
($0 \leq x \leq 3,00$), MODIFICADOS COM ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO
REDUZIDO, COMO MATERIAL DE ELETRODO PARA SUPERCAPACITORES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino Americano da Vida e Natureza como requisito parcial à obtenção ao título de Bacharel em Engenharia Física.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes
UNILA

Prof. Dr. Johan Alexander Cortes Suarez
UNILA

Prof. Dr. Alejandro Jorge Peruzzi Bardella
UNE, Ciudad del Este, Paraguai

Foz do Iguaçu, 02 de junho de 2023.

TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): _____

Curso: _____

Tipo de Documento	
(.....) graduação	(.....) artigo
(.....) especialização	(.....) trabalho de conclusão de curso
(.....) mestrado	(.....) monografia
(.....) doutorado	(.....) dissertação
	(.....) tese
	(.....) CD/DVD – obras audiovisuais
	(.....) _____

Título do trabalho acadêmico: _____

Nome do orientador(a): _____

Data da Defesa: ____/____/____

Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino-Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra, gratuitamente e de acordo com a licença pública *Creative Commons Licença 3.0 Unported*.

Foz do Iguaçu, ____ de _____ de _____.

Assinatura do Responsável

Dedico este trabalho à minha família, minha
inspiração e força. Este é o fruto do amor e
apoio que sempre me deram.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, expresso minha gratidão à banca de professores, cujas valiosas percepções e ajuda foram fundamentais para a realização deste manuscrito. Agradeço imensamente ao meu orientador, Profe. Dr. Márcio de Sousa Góes, e ao meu coorientador, Profe. Dr. Johan Alexander Cortes Suarez, cuja orientação incansável, assistência constante e amizade genuína foram essenciais para o meu desenvolvimento como pesquisador.

Aos meus pais, cujo amor, apoio e orientação foram a base sólida da minha jornada, expresso minha mais profunda gratidão. Vocês me ensinaram o valor do trabalho duro, da persistência e da integridade, e essas lições foram fundamentais para o meu desenvolvimento pessoal e acadêmico.

Ao meu irmão, Adel, agradeço profundamente. Sua presença constante, seu apoio inabalável e nossa competição saudável foram fontes de força e inspiração. Juntos, enfrentamos desafios, celebramos conquistas e alcançamos nosso objetivo de nos tornarmos Engenheiros Físicos.

Aos meus amigos, tanto os que fiz na faculdade quanto os de infância, devo um agradecimento especial. Cada um de vocês, à sua maneira, contribuiu para a pessoa e o profissional que me tornei.

Aos meus parceiros de laboratório e a cada integrante do grupo SiCaMat, agradeço profundamente. Em especial, a Diego, Judith, Eduardo, Samah, Ana Paula, Sara Tunisia e Icoana, que tornaram minha experiência no laboratório muito mais rica.

Agradeço à OMEC, minha escola no Líbano, por ter plantado as primeiras sementes do conhecimento. À ICI, no Paraguai, pela formação que contribuiu significativamente para minha trajetória. E um agradecimento especial à UNILA, que além de proporcionar uma excelente formação acadêmica, permitiu meu crescimento como indivíduo e a construção de amizades duradouras.

Ao Grupo Interdisciplinar de Materiais Avançados e Funcionais pelo apoio. A Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-graduação da UNILA pelo suporte financeiro. A Fundação Araucária, CAPES e o CNPq pelo apoio.

*The teacher who is indeed wise does not bid you to enter
the house of his wisdom but rather leads you to the
threshold of your mind.*

Gibran Khalil Gibran

RESUMO

Neste trabalho focamos na preparação e investigação de sistemas de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3,00$), puros e modificados com óxido de grafeno (OG) e óxido de grafeno reduzido (OGr), direcionados à aplicação como eletrodos em supercapacitores. O material matriz é um composto multifuncional com aplicações em dispositivos de armazenamento de energia devido à sua alta constante dielétrica. A difração de raios X, a microscopia eletrônica de varredura e a voltametria cíclica foram usados para examinarmos tanto as propriedades eletroquímicas quanto estruturais desses materiais. Os resultados indicam que a adição de 6% de OGr ao CCTO resulta em um aumento significativo da capacitância específica em todas as velocidades de varredura, o que implica que o OGr melhora a capacidade de armazenamento de carga do CCTO. Entretanto, a adição de OG aparentemente diminui a capacitância específica em relação ao CCTO puro. Observamos também que o CCTO 0.15 com 6% de OGr exibe os valores mais altos de capacitância específica. Por outro lado, a adição de OG parece não contribuir positivamente para as propriedades eletroquímicas do CCTO 0.15, resultando em uma redução da capacitância específica. No caso do CCTO 0.30, encontramos uma ligeira melhoria na capacitância específica com a adição de 6% de OG. Por fim, em relação ao SCTO, a adição de OG ou OGr gera valores de capacitância específica semelhantes ou levemente superiores ao SCTO puro, o que indica que a influência desses materiais nas propriedades eletroquímicas do SCTO pode ser limitada. Esses resultados iniciais oferecem insights valiosos sobre o potencial de uso do CCTO e suas variações como materiais de eletrodos para supercapacitores, abrindo caminho para futuras investigações nesse sentido. Ainda assim, entendemos que há espaço para otimizar a síntese e a resposta elétrica desses sistemas, apresentando oportunidades adicionais para melhorar o desempenho dos supercapacitores baseados em CCTO.

Palavras-chave: supercapacitores; óxido de grafeno; óxido de grafeno reduzido; capacitância específica; $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

RESUMEN

En esta investigación, nos centramos en la preparación e investigación de sistemas de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3,00$), puros y modificados con óxido de grafeno (OG) y óxido de grafeno reducido (OGr), dirigidos a su aplicación como electrodos en supercondensadores. El material base es un compuesto multifuncional con aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de energía debido a su alta constante dieléctrica. Utilizando difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y voltametría cíclica, examinamos tanto las propiedades electroquímicas como estructurales de estos materiales. Los resultados indican que la adición de un 6% de OGr al CCTO resulta en un aumento significativo de la capacitancia específica a todas las velocidades de barrido, lo que implica que el OGr mejora la capacidad de almacenamiento de carga del CCTO. Sin embargo, la adición de OG parece disminuir la capacitancia específica en comparación con el CCTO puro. También observamos que el CCTO 0.15 enriquecido con un 6% de OGr muestra los valores más altos de capacitancia específica. Por otro lado, la adición de OG parece no contribuir positivamente a las propiedades electroquímicas del CCTO 0.15, resultando en una reducción de la capacitancia específica. En el caso del CCTO 0.30, encontramos una ligera mejora en la capacitancia específica con la adición de un 6% de OG. Por último, en relación con el SCTO, la adición de OG u OGr genera valores de capacitancia específica similares o ligeramente superiores al SCTO puro, lo que indica que la influencia de estos materiales en las propiedades electroquímicas del SCTO puede ser limitada. Estos resultados iniciales ofrecen valiosas perspectivas sobre el potencial de uso del CCTO y sus variaciones como materiales de electrodos para supercondensadores, abriendo camino para futuras investigaciones en esta dirección. Sin embargo, entendemos que hay espacio para optimizar la síntesis y la respuesta eléctrica de estos sistemas, presentando oportunidades adicionales para mejorar el rendimiento de los supercondensadores basados en CCTO.

Palabras clave: supercapacitores; óxido de grafeno; óxido de grafeno reducido; capacitancia específica; $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

ABSTRACT

In this research, we focus on the preparation and investigation of $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3,00$) systems, both pure and modified with graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO), aiming at their application as electrodes in supercapacitors. The base material is a multifunctional compound with applications in energy storage devices due to its high dielectric constant. We examined both the electrochemical and structural properties of these materials using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and cyclic voltammetry. The results indicate that the addition of 6% rOG to CCTO leads to a significant increase in specific capacitance at all scan rates, implying that rOG improves the charge storage capacity of CCTO. However, the addition of GO appears to decrease the specific capacitance compared to pure CCTO. We also observed that CCTO 0.15 enriched with 6% rGO displays the highest values of specific capacitance. On the other hand, the addition of GO does not seem to positively contribute to the electrochemical properties of CCTO 0.15, resulting in a reduction in specific capacitance. In the case of CCTO 0.30, we found a slight improvement in specific capacitance with the addition of 6% GO. Finally, regarding SCTO, the addition of GO or rGO yields specific capacitance values similar or slightly superior to pure SCTO, indicating that the influence of these materials on the electrochemical properties of SCTO may be limited. These initial findings offer valuable insights into the potential use of CCTO and its variations as electrode materials for supercapacitors, paving the way for future investigations in this direction. Nevertheless, we understand there is room to optimize the synthesis and electrical response of these systems, presenting additional opportunities to improve the performance of CCTO-based supercapacitors.

Key words: supercapacitors; graphene oxide; reduced graphene oxide; specific capacitance; $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Ragone relacionando energia específica e potência específica dos Supercapacitores com as outras tecnologias.....	15
Figura 2. Representação esquemática da Dupla Camada Elétrica segundo o Modelo de Helmholtz.	17
Figura 3. Representação das curvas de voltametria cíclicas provenientes de diferentes processos de armazenamento de carga. (a) Armazenamento por dupla camada elétrica. (b) Processo de armazenamento por pseudocapacitância. (c) Processos faradáicos.....	18
Figura 4. Esquema da rota de síntese do óxido de grafeno.	22
Figura 5. (a) ITO sobre o papel milimetrado e fixado por fita 3M e pronta para receber a deposição do material. (b) Placa de vidro após o processo de espalhamento e retirada da fita.	24
Figura 6. Produto final: Eletrodos com isolamento lateral e uma camada de tinta condutora de prata (PC-145).	25
Figura 7. Difratoogramas de DRX das amostras $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, sendo (a) $x = 0$; (b) $x = 0,15$; (c) $x = 0,30$ e (d) $x = 3,0$	28
Figura 8. Difratoogramas de DRX do OG e OGr.	29
Figura 9. Imagens de MEV do (a) OG, (b) OGr.	30
Figura 10. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes preparados. (a) CCTO, (b) CCTO6OG, e (c) CCTO6OGr.	31
Figura 11. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes preparados. (a) CCTO15Sr, (b) CCTO15Sr6OG, e (c) CCTO15Sr6OGr.	32
Figura 12. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes preparados. (a) CCTO30Sr, (b) CCTO30Sr-6OG, e (c) CCTO30Sr-6OGr.	32
Figura 13. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes preparados. (a) SCTO, (b) SCTO-6OG, e (c) SCTO-6OGr.	33
Figura 14. Gráficos de box plot do tamanho das partículas dos filmes estudados.	34
Figura 15. Respostas da voltametria cíclica para os eletrodos: (a) CCTO, (b) CCTO15Sr, (c) CCTO30Sr e (d) SCTO.	36
Figura 16. Respostas da voltametria cíclica para os eletrodos: (a) CCTO-6OG, (b) CCTO15Sr-6OG, (c) CCTO30Sr-6OG e (d) SCTO-6OG.....	37
Figura 17. Respostas da voltametria cíclica para os eletrodos: (a) CCTO-6OGr, (b) CCTO15Sr-6OGr, (c) SCTO-6OGr.	38
Figura 18. Capacitância específica versus taxa de varredura para (a) CCTO, (b) CCTO15Sr, (c) CCTO30Sr e (d) SCTO, cada um puro e com 6% de OG e OGr.	40

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
3.1 SUPERCAPACITORES	15
3.2 MATERIAIS PARA ELETRODOS EM SUPERCAPACITORES.....	18
3.2.1 CCTO.....	19
3.2.1 SCTO	19
3.2.3 OG e OGr	19
4 METODOLOGIA.....	21
4.5 CARACTERIZAÇÃO	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1.2.1 OG e OGr	30
5.1.2.1 CCTO, CCTO-6OG e CCTO-6OGr.....	31
5.1.2.2 CCTO15Sr, CCTO15Sr-6OG e CCTO15Sr-6OGr.....	31
5.1.2.3 CCTO30Sr, CCTO30Sr-6OG e CCTO30Sr-6OGr.....	32
5.1.2.4 SCTO, SCTO-6OG e SCTO-6OGr.....	32
CONSIDERAÇÕES FINAIS	43
REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda global por eletricidade associada à elevada industrialização e ao crescimento populacional, tem levado à necessidade de encontrar tecnologia que permitam além de sistemas sustentáveis por conseguinte mais autônomos, soluções eficientes de armazenamento de energia (ANEKE; WANG, 2016), os quais permitam o gerenciamento da oferta e da demanda de eletricidade de forma mais homogênea e rápida. Desta forma, sistemas de armazenamento de energia têm sido estudados e aprimorados para otimizar o uso de fontes de energia renovável e fornecer flexibilidade e suporte para futuros desafios na distribuição e consumo de energia (HADJIPASCHALIS; POULLIKKAS; EFTHIMIOU, 2009). Por outro lado, as tecnologias existentes sobre armazenamento de energia podem integrar fontes renováveis como a eólica e solar à rede elétrica, melhorando sua confiabilidade e eficiência (ZHANG et al., 2021).

Nesse sentido, surge a necessidade de buscar soluções mais eficientes em termos de capacidade, e tempo para o armazenamento de energia, trazendo nos últimos anos ao desenvolvimento, estudo e aprimoramento de diversas tecnologias envolvendo o uso de Supercapacitores (SCs), também conhecidos como ultracapacitores, que apresentam um potencial promissor em relação ao armazenamento de energia, sendo indispensáveis para inúmeras aplicações, como é o caso dos veículos elétricos e sistemas eletrônicos portáteis (GOGOTSI; PENNER, 2018a), devido às suas características únicas, como alta densidade de potência, longa vida útil e tempo rápido de carga/descarga (LIU; WEI; WANG, 2020). Por exemplo, os SCs estão sendo explorados como um meio de melhorar a eficiência e a confiabilidade da geração de energia eólica, dado que podem armazenar energia durante períodos de vento forte e liberá-la quando o vento é fraco, melhorando a estabilidade e a eficiência do sistema (REN et al., 2017). Eles também estão sendo investigados para uso em sistemas de geração fotovoltaica, onde podem abordar questões relacionadas à intermitência e qualidade de energia com mais facilidade (MASAKI; ZHANG; XIA, 2019).

Além disso, os SCs têm um potencial significativo para uso em veículos elétricos, onde podem desempenhar um papel na melhoria da eficiência energética, redução dos tempos de carregamento e prolongamento da vida útil da bateria (SONG et al., 2014). A medida que a pesquisa nesta área avança, está se tornando cada vez mais claro que os SCs podem revolucionar uma ampla gama de campos relacionados a energia, tornando-

os uma área interessante de estudo para cientistas e engenheiros (NADEEM et al., 2019). Dentre as diversas linhas de pesquisa, o estudo de materiais para eletrodos, como o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) e o $\text{CuSr}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CSTO) e suas variações, surgem como um foco promissor devido às suas características eletroquímicas (PANDEY et al., 2013).

Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo preparar e investigar filmes à base de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3,00$) puros e misturados com óxido de grafeno (OG) e/ou óxido de grafeno reduzido (OGr), visando sua utilização como eletrodos em supercapacitores.

.

2 OBJETIVOS

Preparar, e analisar a resposta físico química de filmes à base de óxidos cerâmicos de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3,00$) puros e mesclados com óxido de grafeno (OG) e/ou óxido de grafeno reduzido (OGr) para serem utilizados como eletrodos em supercapacitores, e avaliar seu desempenho eletroquímico.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

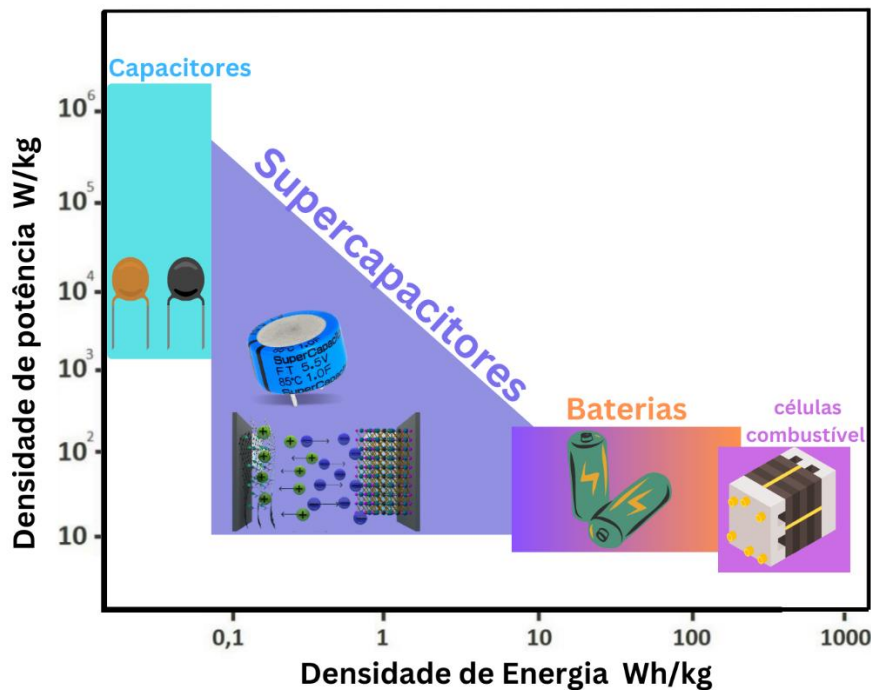
- Sintetizar e caracterizar as amostras de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3,00$);
- Sintetizar e caracterizar o OG;
- Investigar estrutural e microestruturalmente sistemas à base de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ puros e mesclados com OG e OGr;
- Avaliar o efeito da adição de OG e OGr na resposta eletroquímica dos filmes de CCTO, por meio de medidas de capacitância específica utilizando técnicas como voltametria cíclica;
- Comparar os resultados obtidos com os filmes de CCTO/CSTO puros e avaliar o desempenho eletroquímico dos filmes adicionados com OG e OGr.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 SUPERCAPACITORES

Os supercapacitores, também conhecidos como ultracapacitores ou capacitores eletroquímicos, são dispositivos de armazenamento de energia que se situam entre os capacitores convencionais e as baterias em termos de capacidade de armazenamento e velocidade de descarga (RUBENS NUNES, 2021a). Em termos de capacitância específica, materiais avançados como o grafeno podem permitir que os supercapacitores atinjam valores na ordem de 550 F/g (JALAL; IBRAHIM; OUDAH, 2021). Para ilustrar melhor a posição única dos supercapacitores em termos de capacidade de armazenamento e velocidade de descarga, pode-se recorrer a um gráfico de Ragone (Figura 1). Neste gráfico, a densidade de energia (Wh/kg) é plotada no eixo y e a densidade de potência (W/kg) é plotada no eixo x em escala log-log. As áreas pintadas representam diferentes sistemas de armazenamento de energia, demonstrando a relação entre a densidade de potência e a densidade de energia para uma tecnologia específica.

Figura 1. Diagrama de Ragone relacionando energia específica e potência específica dos Supercapacitores com as outras tecnologias.



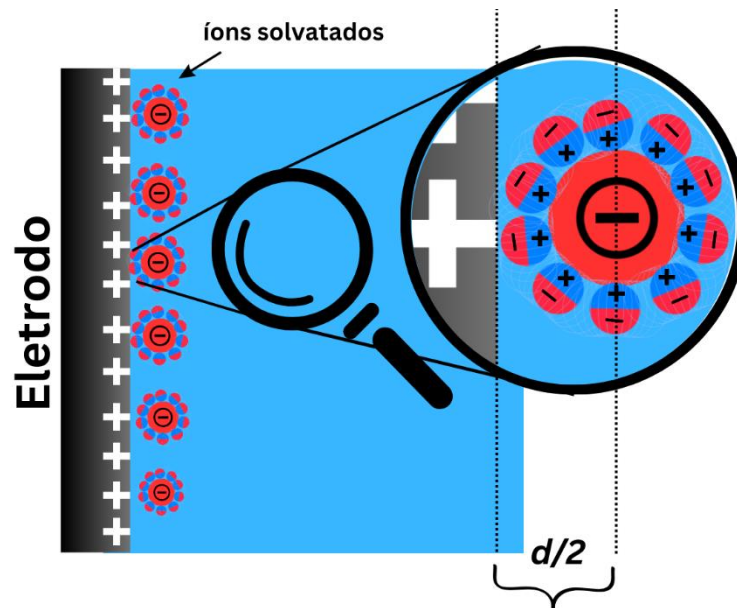
Fonte: Adaptado de (WINTER; BRODD, 2004).

Como podemos observar na Figura 1, os supercapacitores se encontram entre as

baterias e os capacitores tradicionais em um gráfico de Ragone. As baterias têm alta densidade de energia, mas baixa densidade de potência, enquanto os capacitores têm alta densidade de potência, mas baixa densidade de energia. Isso significa que as baterias são boas para fornecer energia por longos períodos de tempo, mas não podem fornecer muita energia de uma vez. Os capacitores, por outro lado, podem fornecer muita energia de uma vez, mas não podem armazenar muita energia. Os supercapacitores combinam essas duas características: eles podem fornecer energia rapidamente como os capacitores e também podem armazenar uma quantidade razoável de energia como as baterias (POONAM et al., 2019).

Os supercapacitores podem ser classificados em três tipos principais, conforme a forma como armazenam energia: eletrostáticos de dupla camada elétrica (EDLCs, do inglês Electric Double Layer Capacitor), pseudocapacitivos e híbridos (GOGOTSI; PENNER, 2018b). Nos EDLCs o armazenamento de energia ocorre por meio da formação de uma camada dupla na interface entre o eletrodo e o eletrólito. Este fenômeno é frequentemente explicado pelo modelo de Helmholtz. De acordo com esse modelo a interface entre o eletrodo e o eletrólito é considerada como um capacitor de placas paralelas. Nesta configuração, existem elétrons de um lado (no eletrodo) e íons metálicos positivos do outro lado (no eletrólito). Os íons com cargas opostas no eletrólito e os elétrons ou íons metálicos nas placas do capacitor são separados por uma distância na escala de nanômetros, formando uma dupla camada elétrica, conforme ilustrado na Figura 2. A distância, representada como $d/2$, é considerada a espessura da dupla camada elétrica e indica o limite do Plano Externo de Helmholtz (PEH) em relação à superfície do eletrodo.(RUBENS NUNES, 2021a) Os eletrodos, neste caso, devem ser condutores e, embora não necessariamente metálicos, o carbono é comumente utilizado devido à sua alta condutividade e vasta área de superfície.(BERRUETA et al., 2019)

Figura 2. Representação esquemática da Dupla Camada Elétrica segundo o Modelo de Helmholtz.



Fonte: o autor, 2023.

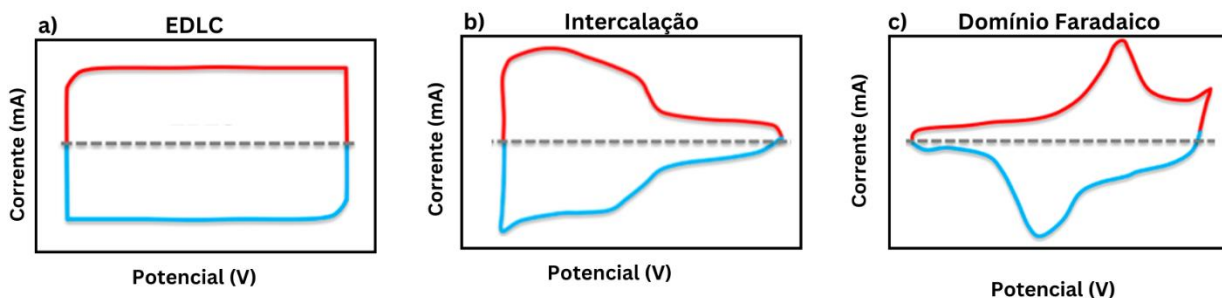
Os pseudocapacitores constituem um tipo de supercapacitores que armazenam energia predominantemente através de um mecanismo eletroquímico, caracterizado pela transferência de cargas entre o eletrólito e o material ativo do eletrodo, uma característica inerente a um processo faradaico. O que distingue este comportamento eletroquímico dos capacitores e das baterias é a maneira como esses processos são executados. Em capacitores, a transferência de cargas é bidimensional, ocorrendo de forma praticamente superficial, numa fina camada de ordem nanométrica na interface eletrodo/eletrólito, através de processos reversíveis e de rápida execução (SCHOETZ et al., 2022a). Em contraste, nas baterias, o processo de transferência de carga é reversível e tridimensional, ocorrendo além da camada nanométrica na superfície do eletrodo, num tempo consideravelmente mais longo. Os materiais mais utilizados para pseudocapacitores são óxidos de metais de transição e hidróxidos condutores (BROUSSE; BÉLANGER; LONG, 2015).

Por outro lado, os supercapacitores híbridos combinam características dos supercapacitores eletroquímicos de dupla camada (EDLCs) e dos pseudocapacitores. Nestes dispositivos, a energia é armazenada tanto através da formação de uma dupla camada elétrica, tal como nos EDLCs, quanto através de reações de superfície redox, similares às que ocorrem nos pseudocapacitores. Deste modo, os supercapacitores híbridos apresentam uma combinação de características que potencializam a performance de dispositivos de armazenamento de energia (KARTHIKEYAN et al., 2010;

SCHOETZ et al., 2022b).

Para analisar os variados processos de armazenamento de carga presentes nos supercapacitores, pode-se utilizar a técnica de voltametria cíclica (VC). Nesse método, o sistema sob investigação é submetido a alterações de potencial ao longo do tempo e a corrente resultante é registrada. Nos supercapacitores EDLC, onde o armazenamento de carga é predominantemente devido à dupla camada elétrica, o gráfico resultante da VC apresenta uma forma semelhante ao mostrado na Figura 3(a). Na Figura 3(b), é ilustrado o processo de armazenamento em que a pseudocapacitância é predominante, exibindo curvas características. Já os processos faradaicos, que envolvem a transferência tridimensional de cargas, típicos em baterias, produzem gráficos de VC com picos de oxidação e redução, como retratado na Figura 3(c).

Figura 3. Representação das curvas de voltametria cíclicas provenientes de diferentes processos de armazenamento de carga. (a) Armazenamento por dupla camada elétrica. (b) Processo de armazenamento por pseudocapacitância. (c) Processos faradaicos.



Fonte: Adaptado de GOGOTSI; PENNER, (2018).

3.2 MATERIAIS PARA ELETRODOS EM SUPERCAPACITORES

A busca por materiais com grande área superficial é fundamental no desenvolvimento de supercapacitores. Isso porque a capacidade de armazenamento de energia de um supercapacitor é diretamente proporcional à área de superfície do eletrodo que entra em contato com o eletrólito (LIN et al., 2018). Em outras palavras, quanto maior a área superficial do material do eletrodo, maior será a quantidade de carga que o supercapacitor será capaz de armazenar. Isto é especialmente relevante para supercapacitores do tipo EDLC, onde o armazenamento de energia ocorre principalmente por meio da acumulação de cargas na interface eletrodo-eletrólito. Portanto, materiais de eletrodo com elevada área superficial específica, tais como carbono ativado, nanotubos de carbono e grafeno, são comumente usados na fabricação de supercapacitores de alto

desempenho (LIU et al., 2019).

Óxidos metálicos são utilizados como eletrodos em supercapacitores, especialmente pseudocapacitores, devido à sua habilidade em realizar reações redox faradaicas. Essas reações contribuem para uma maior capacidade de armazenamento de carga em comparação aos mecanismos de dupla camada elétrica dos supercapacitores EDLC (ZHOU et al., 2018).

3.2.1 CCTO

O CCTO é um material multifuncional de interesse para a comunidade científica e tecnológica, evidenciado pelas suas propriedades dielétricas excepcionais, características de varistor, propriedades fotoluminescentes e sensoras (SUAREZ, 2019). A constante dielétrica do CCTO, excedendo os valores de 50.000 à temperatura ambiente, torna-o um candidato ideal para a miniaturização de dispositivos de armazenamento de energia, abrangendo uma ampla gama de aplicações que vão desde sistemas de armazenamento de energia em larga escala até a microeletrônica avançada, incluindo baterias, supercapacitores, capacitores eletrolíticos e capacitores de filme (PANDEY et al., 2013).

3.2.1 SCTO

O SCTO é um óxido cerâmico pouco estudado para aplicações que envolvem características capacitivas. No entanto, devido à sua estrutura do tipo perovskita e, conforme detalhado no trabalho de (SUAREZ, 2019), baixos teores de Sr^{2+} apresentaram valores maiores de constante dielétrica ($\epsilon \approx 3.28 \times 10^5$), inclusive quando comparada com o CCTO, o que foi associado ao elevado crescimento de grão. Além disso, Suarez notou que a resistência de contorno de grão aumenta em amostras específicas, resultando em uma redução da perda dielétrica. Este fenômeno é especialmente notável na amostra com $x = 3,00$ (SCTO), que apresenta uma resistência de contorno de grão elevada, levando a uma resposta dielétrica mais baixa. No entanto, a baixa perda dielétrica deste sistema torna necessário ainda aprimorar sua resposta, pois esta explica o transporte de carga no sistema, como citado em (BRZA et al., 2020).

3.2.3 OG e OGr

O óxido de grafeno (OG) e a sua forma reduzida (OGr) têm atraído considerável atenção no campo do armazenamento de energia, especialmente no contexto de supercapacitores. Tanto o OG quanto o OGr têm áreas superficiais específicas grandes,

que permitem um alto nível de interação com o eletrólito, levando a um aumento na capacidade de armazenamento dos supercapacitores (JEONG et al., 2009a). As propriedades ajustáveis do OG e do OGr - incluindo a química da superfície, tamanho e número de camadas - tornam-nos materiais versáteis para o design de eletrodos de supercapacitores (CHEN et al., 2010; STANKOVICH et al., 2006). Eles podem ser usados sozinhos, ou combinados com outros materiais, como óxidos metálicos ou polímeros condutores, para melhorar o desempenho dos supercapacitores (WANG et al., 2011).

4 METODOLOGIA

O procedimento experimental de síntese foi desenvolvido majoritariamente no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais - SiCaMat, pertencente à Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), situado na unidade Parque Tecnológico de Itaipu.

4.1 SÍNTESE DO $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3,0$)

Para a obtenção dos pós cerâmicos à base de $\text{CaSr}_x\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3,0$) foi empregado o método de reação em estado sólido. Os reagentes utilizados, CaCO_3 , CuO , TiO_2 e SrCO_3 , foram adquiridos da *Sigma Aldrich* e apresentavam uma pureza de 99,99%. Para homogeneização dos pós, os reagentes foram misturados mecanicamente por meio de moagem, utilizando-se um pote de ágata com bolas de ágata e álcool isopropílico, por 2 horas. Após a mistura, os pós foram submetidos a um processo de secagem em capela por 2 horas e posteriormente levados à estufa por 2 horas a 150°C . Em seguida, os pós foram desaglomerados em almofariz de ágata e passados por uma peneira de malha 200 mesh ($75 \mu\text{m}$). Os pós foram calcinados a 1050°C durante 12 horas, conforme descrito por (ORREGO et al., 2018). Após o processo de calcinação, foram submetidos novamente a moagem por 2 horas, a fim de quebrar possíveis coalescência de partículas durante a calcinação e, em seguida, foram secos e peneirados em peneira com malha 200 mesh.

4.2 SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO

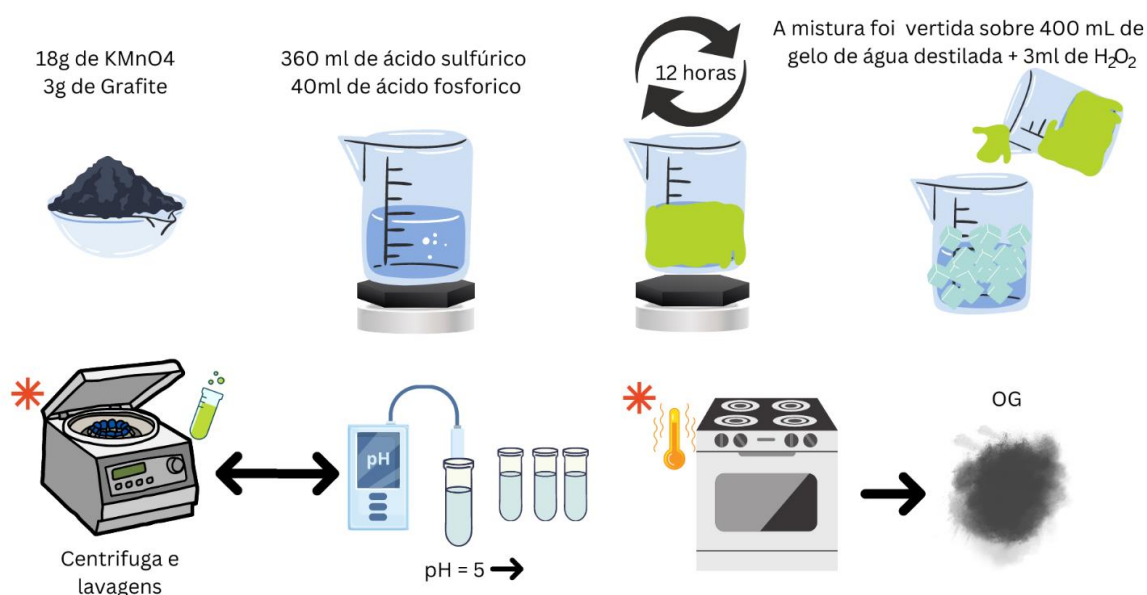
Para a síntese do Óxido de Grafeno (OG) foi empregado o Método de Hummers Modificado (MHM), baseado no trabalho de Marcano et al. (2010), com adaptações. A Figura 4 ilustra os passos seguidos para a síntese pelo MHM. Neste método, inicialmente, foram misturados 3 g de flocos de grafite (Sigma-Aldrich®) com 18 g de permanganato de potássio (KMnO_4 , Vetec). Posteriormente, essa mistura foi adicionada lentamente a uma solução composta por 360 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Marca: SYNTH) e 40 ml de ácido fosfórico (H_3PO_4 , SYNTH), sob agitação de 500 RPM. A mistura resultante foi mantida sob agitação sobre um agitador magnético a 50°C por 12 horas para a respectiva esfoliação.

Após o período de agitação, a mistura se deixa resfriar até a temperatura ambiente

e vertida sobre 400 mL de gelo de água destilada, com adição de 3 mL de H₂O₂ (CAAL) a 30%. Depois de a reação cessar visivelmente, quando as bolhas de gás deixam de aparecer, o líquido foi transferido para tubos de ensaio e centrifugado por 30 minutos a uma velocidade de 4000 RPM. Nessa etapa, ocorreu a decantação do sólido em suspensão, sendo o sobrenadante removido e descartado.

Em seguida, o material decantado foi lavado com água destilada, preenchendo os tubos e misturando o material. Após a mistura, o material foi centrifugado novamente e o sobrenadante descartado. Esse procedimento foi realizado três vezes com água, três vezes com solução de ácido clorídrico (SYNTH) a 30% e, por fim, três lavagens com etanol (Sigma-Aldrich®). Cada etapa, o material foi misturado e centrifugado novamente, e o sobrenadante descartado. Quando se obteve um pH superior a 5, o material foi transferido para uma placa de Petri e colocado em estufa à vácuo a 60°C por 5 horas.

Figura 4. Esquema da rota de síntese do óxido de grafeno.



Fonte: o autor, 2023.

4.3 SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

O óxido de grafeno reduzido (OGr) utilizado neste estudo foi sintetizado por Fernanda Praxedes na Universidade Estadual Paulista - UNESP, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, utilizando uma versão modificada do método de Hummers (PRAXEDES et al., 2022). Na etapa de oxidação, grafite (5 g) foi adicionado a 50 mL de H₂SO₄ sob temperatura constante (banho de gelo <10 °C) e agitação. Em seguida, 6 g de

KMnO₄ foi lentamente adicionado à mistura (grafite + H₂SO₄), mantendo-se sob agitação constante por 20 minutos. Essa mistura (grafite + H₂SO₄ + KMnO₄) foi submetida a banho ultrassônico por 10 minutos. Esse processo (agitação - banho ultrassônico) foi repetido 12 vezes. Após a etapa de oxidação, adicionou-se água desionizada (500 mL) mantendo temperatura constante (<10 °C) e agitação. A mistura foi exfoliada em banho ultrassônico por 2 horas e, em seguida, o sistema (solução + OG) foi lavado várias vezes até atingir pH ≈ 6. Para reduzir o OG, adicionou-se água destilada (500 mL) e a mistura foi agitada por 1 hora em banho ultrassônico. Depois, adicionou-se uma solução de ácido ascórbico (500 mL) (C₆H₈O₆, Synth, 20%) sob agitação constante por 1 hora. Por fim, o sistema foi aquecido a 90 °C ± 5 °C e agitado por 1 hora, a solução foi filtrada e lavada. O pó coletado foi seco a 85 °C por 12 horas para obter o OGr.

4.4 PREPARO DOS ELETRODOS

4.4.1 Preparo da pasta

Inicialmente, pesou-se 60 mg do pó da composição desejada em um cadinho de cerâmica e macerou-se por 5 minutos. Foram preparadas 12 combinações para o composto puro e com 6% (em massa) de OG e OGr, conforme a Tabela 1. Após a maceração do pó, procedeu-se à adição de reagentes, intercalando com períodos de 5 minutos de maceração entre cada adição.

Tabela 1- Composições das 12 combinações de eletrodos preparadas a partir de diferentes variações molares de “x” em CaCu_{3-x}Sr_xTi₄O₁₂.

CaCu _{3-x} Sr _x Ti ₄ O ₁₂	Abreviação	Puro	6% OG	6% OGr
x = 0	CCTO	✓		
	CCTO-6OG		✓	
	CCTO-6OGr			✓
x = 0,15	CCTO15Sr	✓		
	CCTO15Sr-6OG		✓	
	CCTO15Sr6OGr			✓
x = 0,30	CCTO30Sr	✓		
	CCTO30Sr-6OG		✓	
	CCTO30Sr-6OGr			✓
x = 3,0	SCTO	✓		
	SCTO-6OG		✓	
	SCTO-6OGr			✓

Fonte: o autor, 2023.

Os reagentes adicionados foram: 60 μL de solução de PEG-1500 ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$) (Sigma-Aldrich®) como agente aglutinante; 2 μL de acetilacetona (Metaquímica®) como agente complexante; 20 μL de PEG-1500 novamente; 2,4 μL de Triton X-100 (Sigma-Aldrich®) como dispersante; 20 μL de PEG-1500; e 2 μL de etanol absoluto (Chemicals®) como solvente. Este processo foi realizado até se obter a consistência adequada da pasta.

4.4.2 Preparo dos filmes

Os eletrodos foram confeccionados utilizando substratos de vidro revestidos com óxido de índio-estanho (ITO, sigla em inglês para Indium tin oxide), $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SnO}_2)_x$, nas dimensões de $2 \times 1 \text{ cm}^2$. Inicialmente, os substratos de ITO foram submetidos a um processo de limpeza ultrassônica sucessiva, empregando: água destilada com detergente Extran neutro; água destilada com álcool etílico (95% P.A.); e álcool etílico puro. Após os banhos, os mesmos foram secos utilizando um soprador de ar quente e, posteriormente, pesadas e armazenadas, com a face condutora voltada para cima.

Para fixação, foi utilizada fita adesiva 3M (Scotch) de aproximadamente 50 μm de espessura, de modo a isolar a área central de aproximadamente $0,5 \times 0,5 \text{ cm}$, mantendo-a livre para receber a deposição do material, conforme ilustrado na Figura 5 (a).

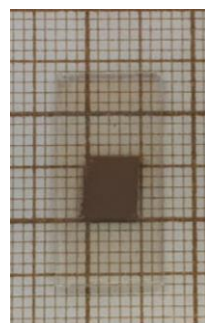
O material foi depositado na extremidade superior da fita adesiva 3M, e espalhado mecanicamente sobre a superfície de ITO exposta, com auxílio de uma barra de vidro cilíndrica. Após a aplicação do material, a fita adesiva 3M foi removida, conforme mostra a Figura 5 (b), e os eletrodos foram encaminhados para tratamento térmico de calcinação em um forno mufla (JUNG, modelo LF00614) à $450 \text{ }^\circ\text{C}/195 \text{ min}$.

Figura 5. (a) ITO sobre o papel milimetrado e fixado por fita 3M e pronta para receber a deposição do material. (b) Placa de vidro após o processo de espalhamento e retirada da fita.

(a)



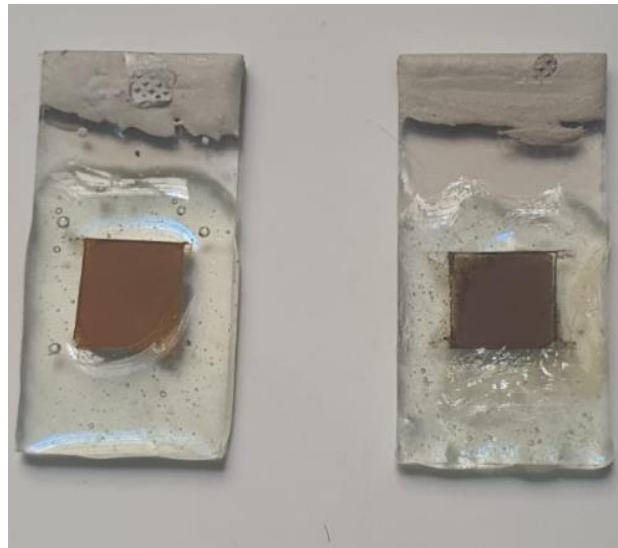
(b)



Fonte: o autor, 2023.

Em seguida, os filmes passaram por um processo de isolamento lateral, utilizando resina epóxi (Araldite Hobby). Depois da etapa de secagem, uma camada de tinta condutora de prata (PC-145) foi aplicada na parte superior dos eletrodos e, em seguida, os eletrodos foram levados à estufa por 20 minutos à 60 °C para o processo de cura da pasta condutora (Figura 6).

Figura 6. Produto final: Eletrodos com isolamento lateral e uma camada de tinta condutora de prata (PC-145).



Fonte: o autor, 2023.

4.5 CARACTERIZAÇÃO

4.5.1 Difração de Raios X

As técnicas de caracterização empregadas incluíram a Difração de Raios X (DRX). Os dados de DRX foram coletados utilizando um difratômetro multiuso da PANalytical, modelo Empyrean. As medições foram realizadas em uma faixa angular de 5° a 90° (2 θ) com varredura, em modo contínuo, com passo de contagem de 0,0263° (2 θ), em tempo médio de 36,47s por contagem. Foi empregado o comprimento de onda $K\alpha_1$ (Å): 1,540598 do tubo de cobre. A tensão utilizada foi de 40 kV, e a corrente foi de 20 mA. Para identificação das fases utilizou-se a base de dados da ICSD - Inorganic Crystal Structure Database, registrada nas Bases de Estrutura Cristalinas.

4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas para investigar e examinar a morfologia dos compósitos preparados neste estudo determinar aglomerados, distribuição de partículas, tamanho de poros. Antes das análises, os filmes foram revestidos com uma camada de ouro e paládio, a fim de melhorar a qualidade das imagens e aumentar a condutividade superficial. O objetivo das análises de MEV foi compreender a microestrutura, a distribuição de partículas e a homogeneidade do material, elementos fundamentais para avaliar a eficiência e desempenho do eletrodo. As varreduras foram executadas utilizando o microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO-MA10, em diferentes magnificações, com ampliações variando de 1000x a 25000x.

4.5.3 Voltametria Cíclica

A técnica de Voltametria Cíclica (VC) foi empregada para a caracterização eletroquímica dos filmes. As medições foram realizadas utilizando um Potenciostato/Galvanostato da Autolab Metrohm. Os experimentos foram conduzidos em uma célula eletroquímica de três eletrodos: o eletrodo de referência: Ag/AgCl em solução de KCl (3 mol L⁻¹), o contra eletrodo: de platina e os eletrodos de trabalho: filmes preparados. Os eletrodos foram imersos em solução eletrolítica de 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos procedimentos de preparação dos filmes e nas análises realizadas com os eletrodos. As técnicas de caracterização física e eletroquímica empregadas forneceram informações detalhadas e valiosas sobre o desempenho eletroquímico e a eficiência dos compósitos preparados, auxiliando na compreensão das relações entre as propriedades físicas e eletroquímicas dos materiais.

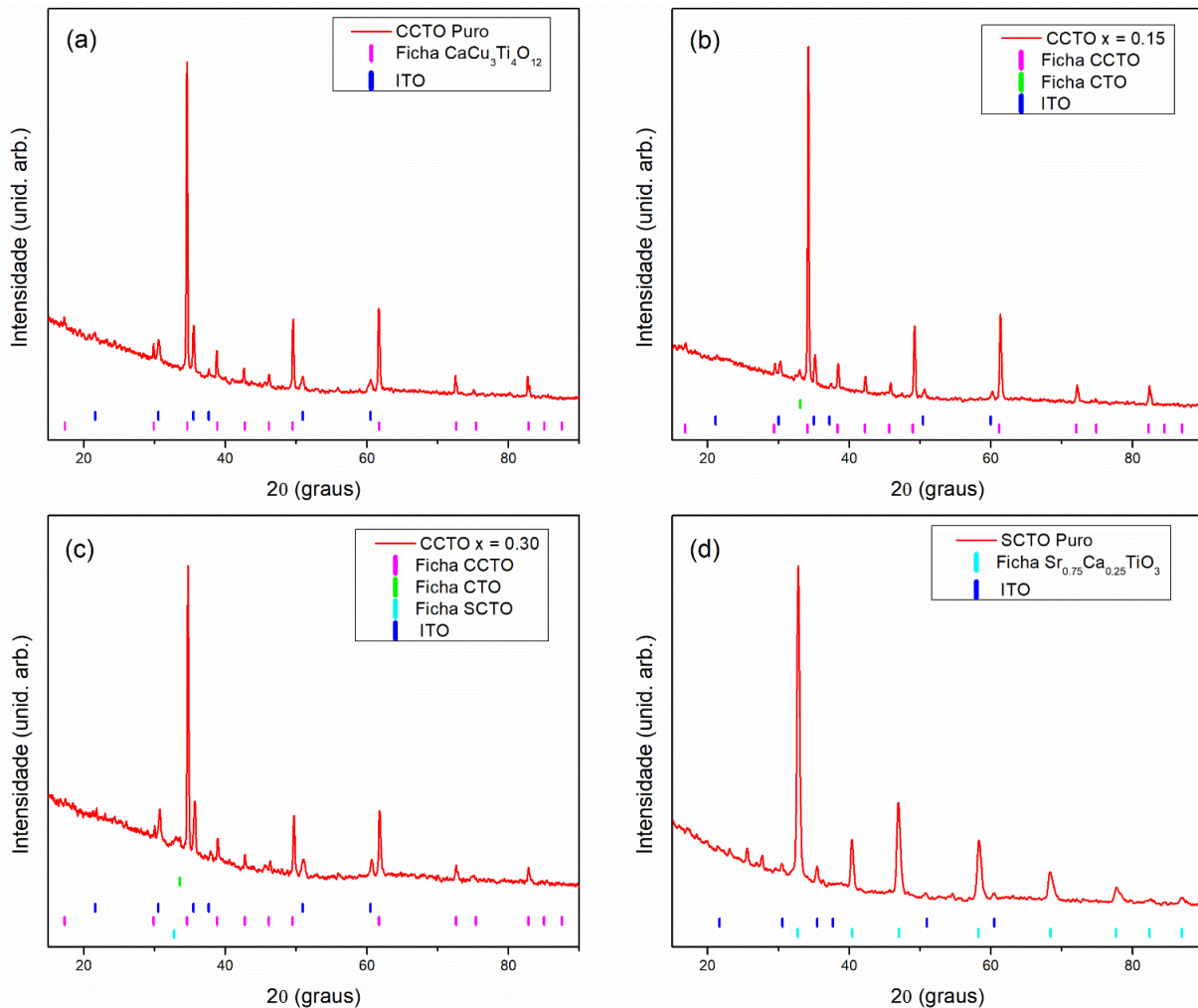
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

5.1.1 Difração de Raios X

5.1.1.1 $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3,0$).

Os resultados de DRX das composições $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3,0$) revelaram características distintas para cada composição. A composição com $x = 0,00$ (Figura 7 (a)) exibiu apenas a fase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ficha Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) n°. 259849), que corresponde a uma estrutura perovskita cúbica com grupo espacial $Im\bar{3}$. Por outro lado, a composição com $x = 3,00$ (Figura 7 (d)) exibiu apenas a fase $\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{TiO}_3$ (SCTO) (ICSD n°. 190332), com estrutura ortorrômbica e grupo espacial $Ibmm$. Já nas composições intermediárias, com $x = 0,15$ e $0,30$ (Figura 7 (b) e (c), respectivamente), foram identificadas três fases, sendo elas CCTO, CaTiO_3 (ICSD n°. 19790) e SCTO. Neste aspecto, observa-se que a inserção do estrôncio na composição levou há maior instabilidade no sistema. Isso pode estar relacionado pela “disputa” pelo sítio do cobre, mas isso precisa ser melhor estudado. É importante destacar que, como os difratogramas foram obtidos a partir de filmes sobre o substrato de ITO, os picos correspondentes ao ITO também foram identificados no espectro.

Figura 7. Difratomogramas de DRX das amostras $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, sendo (a) $x = 0$; (b) $x = 0,15$; (c) $x = 0,30$ e (d) $x = 3,0$.



Fonte: o autor, 2023.

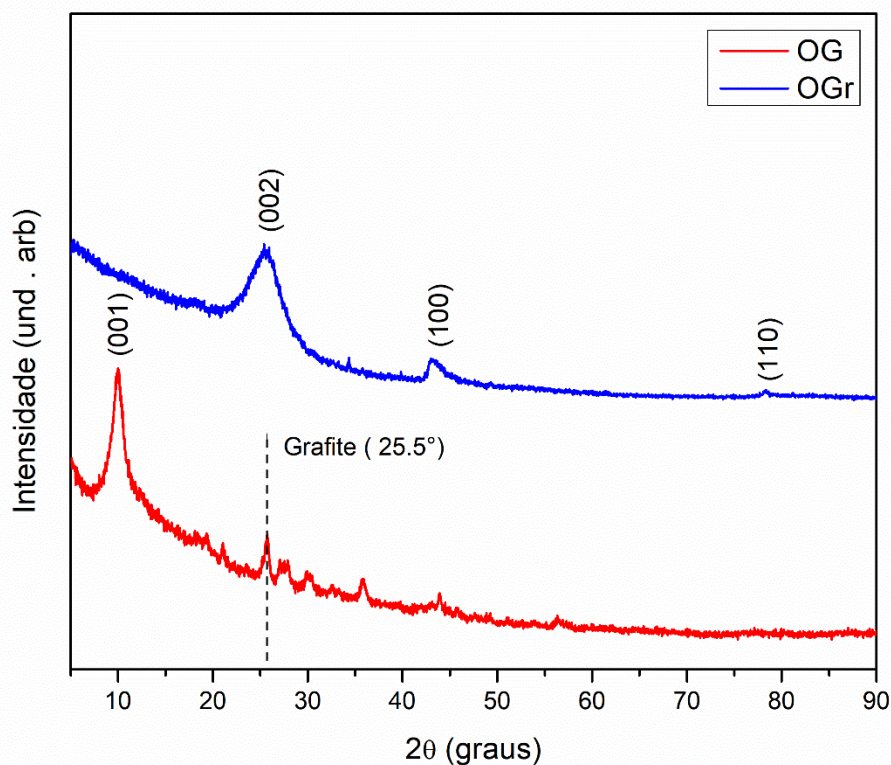
5.1.1.2 OG e OGr

Os resultados de DRX do óxido de grafeno sintetizado exibiram um pico principal em 10 graus, além de outros picos (Figura 8). O pico em 10 graus é uma característica intrínseca do óxido de grafeno, representando a distância interplanar deste material (VENUGOPAL et al., 2012a). O cálculo da distância interplanar do óxido de grafeno, utilizando a Lei de Bragg, resultou em 0,879 nm. Este valor é consistente com os reportados na literatura, que indicam uma variação da distância interplanar entre 0,74 e 0,89 nm para o óxido de grafeno, dependendo da quantidade de grupos funcionais

contendo oxigênio inseridos nas camadas de grafite (KRISHNAMOORTHY et al., 2013)).

Os demais picos observados no difratograma podem ser atribuídos à presença de grafite parcialmente esfoliado (KRISHNAMOORTHY et al., 2013). Como exemplo, o pico em 25,5 graus (2θ) é típico do grafite, o qual é representado pela linha tracejada (JEONG et al., 2009b). É importante ressaltar, no entanto, que a presença de grafite parcialmente esfoliado não implica, necessariamente, em uma qualidade inferior do OG obtido, mas aponta para a possibilidade de otimização do processo de síntese (BAGRI et al., 2010).

Figura 8. Difratogramas de DRX do OG e OGr.



Fonte: o autor, 2023.

A análise de DRX do OGr apresentou um difratograma com picos em aproximadamente 24,90°, 42,68° e 78,00°, todos associados à fase do OGr. Após a redução química do óxido de grafeno, o pico agudo associado ao plano cristalográfico (002), típico do grafite, é substituído por um pico amplo deslocado para valores menores de 2θ (Figura 8). Essa alteração é consistente com o processo de redução, que resulta na remoção parcial dos grupos funcionais de oxigênio e na restituição da estrutura de camadas de grafeno (MIN; LU, 2011).

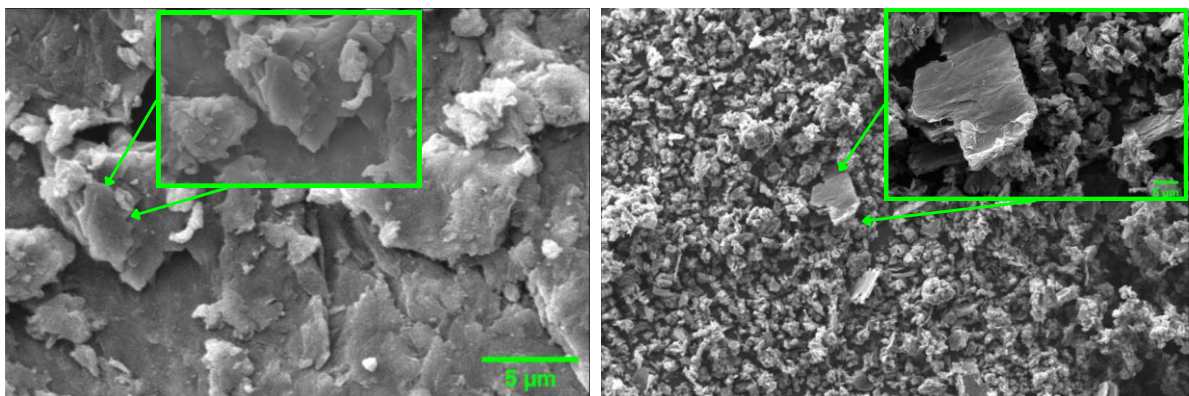
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

Utilizamos a MEV para realizar uma análise morfológica dos filmes preparados. As imagens obtidas, apresentadas nas Figuras 9 a 13, nos permitem examinar o tamanho das partículas e a indagar, mesmo que qualitativamente, a porosidade dos filmes. Estes aspectos são fundamentais, pois têm influência direta na capacidade de armazenamento de carga dos supercapacitores.

5.1.2.1 OG e OGr

Com base nas observações realizadas por meio de imagens de MEV, a estrutura do OGr e do OG foram comparadas. O OG aparentou ter uma estrutura planar, apresentando características semelhantes a lâminas. Em contraste, o OGr exibiu uma estrutura muito mais esfoliada, assemelhando-se a folhas (Figura 9). Esta característica do OGr, devido à sua estrutura esfoliada, sugere que ele possua uma área de superfície maior em comparação com o OG. Esta maior área de superfície é vantajosa, especialmente em aplicações como supercapacitores, onde as interações com o eletrólito ocorrem na superfície do material. Portanto, a estrutura do OGr pode ser mais benéfica para a capacidade de armazenamento de carga em supercapacitores (KRISHNAMOORTHY et al., 2013; VENUGOPAL et al., 2012b).

Figura 9. Imagens de MEV do (a) OG, (b) OGr.

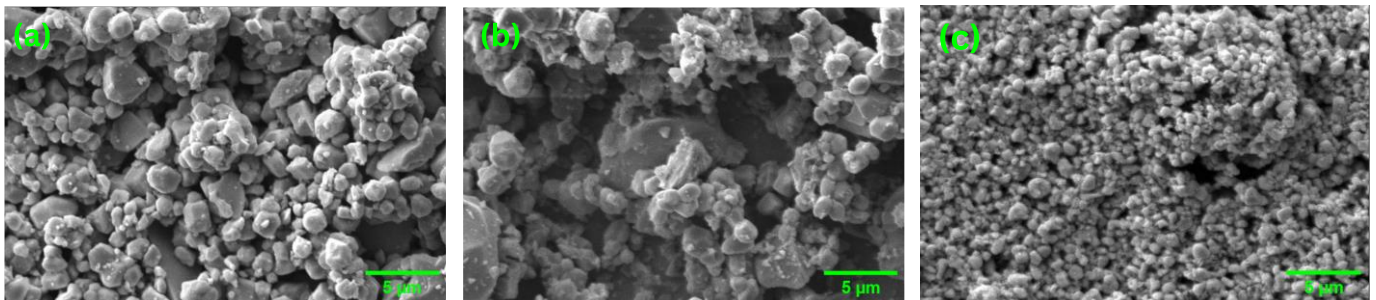


Fonte: o autor, 2023.

5.1.2.1 CCTO, CCTO-6OG e CCTO-6OGr

Ao observar as imagens MEV da Figura 10, notamos diferenças entre os três materiais. A Figura 10(a), que representa o CCTO, mostra partículas de tamanhos variados e uma estrutura com pouca porosidade, com espaços limitados entre elas. A Figura 10(b), CCTO-6OG, apresenta características semelhantes, mas com uma estrutura ligeiramente menos densa e com aglomerados maiores, quando comparado com o CCTO e o CCTO-6OGr. Já a Figura 10(c), CCTO-6OGr, exibe partículas menores e uma topologia diferente, com uma maior presença de poros pequenos.

Figura 10. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes preparados. (a) CCTO, (b) CCTO6OG, e (c) CCTO6OGr.

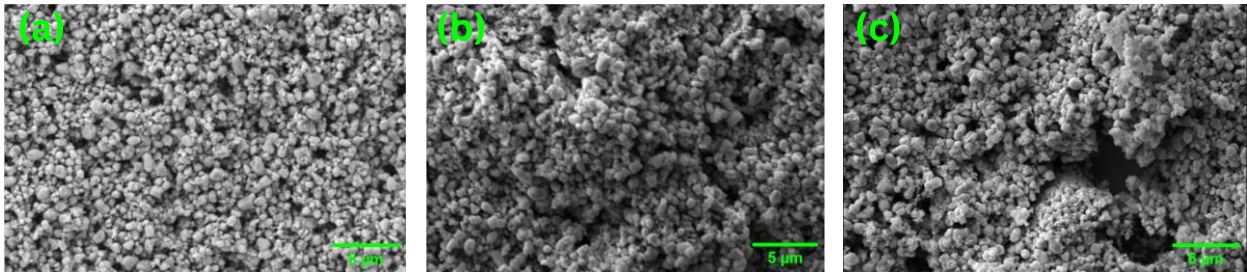


Fonte: o autor, 2023.

5.1.2.2 CCTO15Sr, CCTO15Sr-6OG e CCTO15Sr-6OGr

Analisando o segundo grupo de imagens do MEV (Figura 11) é perceptível que as partículas são menores em comparação com o CCTO. Na Figura 11(a), que representa o CCTO15Sr, observamos partículas homogêneas em tamanho e uma topologia suave. Na Figura 11(b), CCTO15Sr-6OG, apesar de manter um tamanho de partícula homogêneo, a topografia é mais áspera, com uma superfície irregular. Por fim, a Figura 11(c), que mostra o CCTO15Sr-6OGr, apresenta características similares a Figura 11(b), mas com maior presença de poros.

Figura 11. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes preparados. (a) CCTO15Sr, (b) CCTO15Sr6OG, e (c) CCTO15Sr6OGr.

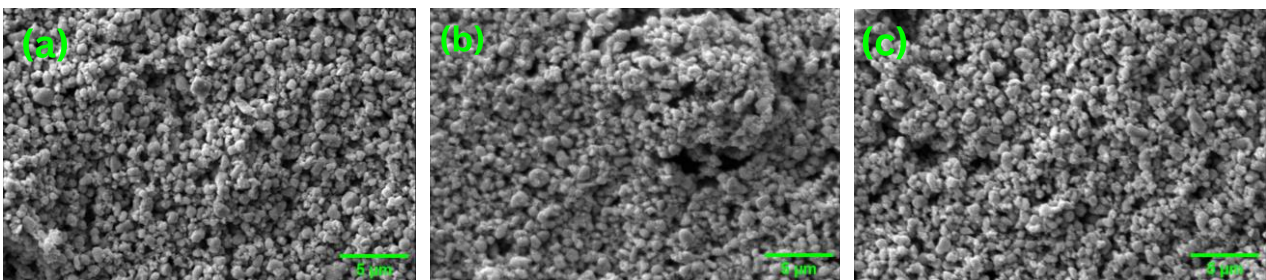


Fonte: o autor, 2023.

5.1.2.3 CCTO30Sr, CCTO30Sr-6OG e CCTO30Sr-6OGr

Na Figura 12, que retrata o CCTO30Sr e suas variações, as imagens do MEV revelam características estruturais semelhantes entre si. Em todas as três condições - (a) CCTO30Sr, (b) CCTO30Sr-6OG, e (c) CCTO30Sr-6OGr - observa-se tamanho de partículas homogêneas. Não se observa diferenças significativas na topografia entre (a) e (b), enquanto a micrografia (c) sugere a presença de uma maior quantidade de poros no filme.

Figura 12. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes preparados. (a) CCTO30Sr, (b) CCTO30Sr-6OG, e (c) CCTO30Sr-6OGr.



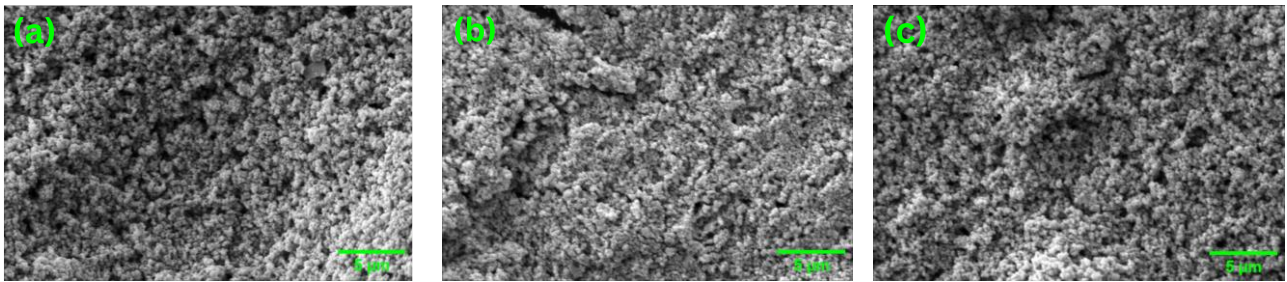
Fonte: o autor, 2023.

5.1.2.4 SCTO, SCTO-6OG e SCTO-6OGr

Ao analisar a Figura 13, que apresenta SCTO e suas variações, é possível

observar que as características estruturais são muito semelhantes entre as três amostras. Não há diferenças significativas no tamanho das partículas, topografia ou porosidade perceptível. Este resultado indica que a adição de 6% de OG ou OGr não alterou significativamente a morfologia dos filmes de SCTO.

Figura 13. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes preparados. (a) SCTO, (b) SCTO-6OG, e (c) SCTO-6OGr.



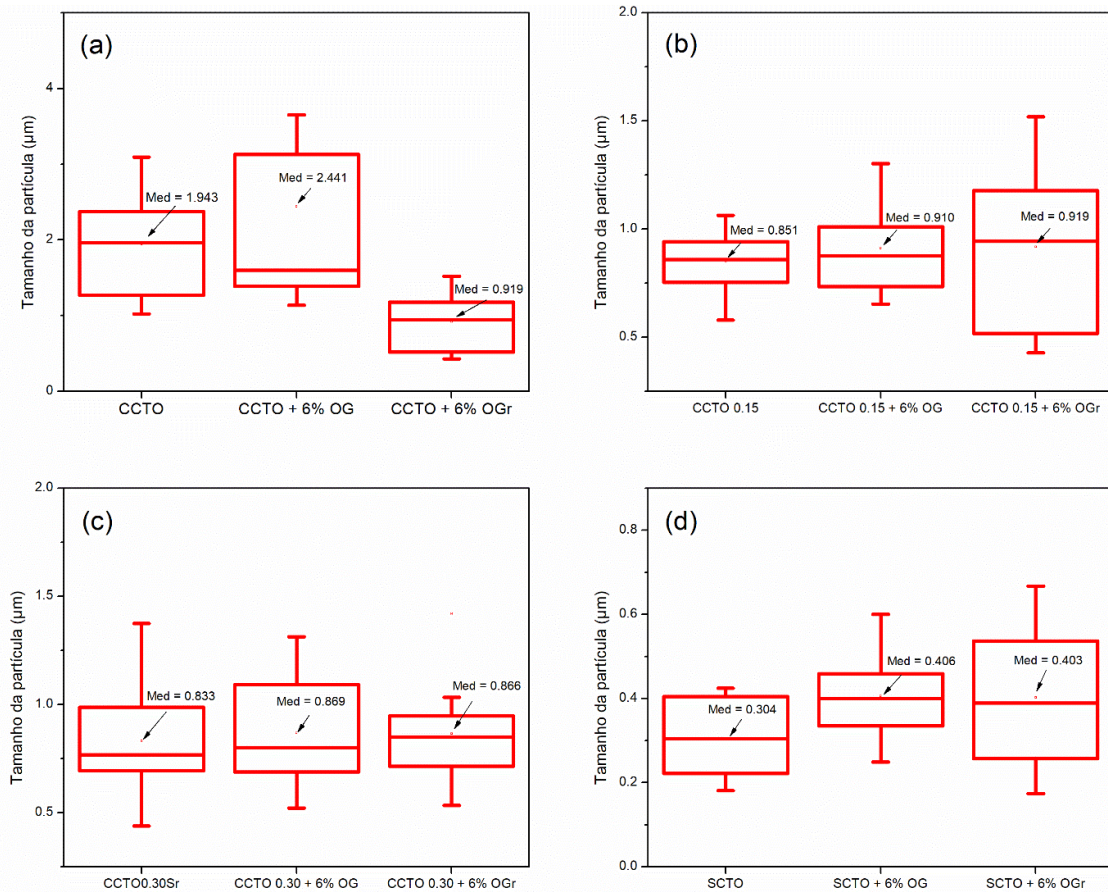
Fonte: o autor, 2023.

Para obter uma compreensão mais detalhada do tamanho das partículas do material, foram construídos gráficos de diagramas de caixa (também chamado de Box Plot). Esse tipo de gráfico é uma ferramenta estatística que fornece uma representação visual da distribuição do tamanho das partículas.

No box plot, a caixa central representa os valores do segundo e terceiro quartis (25% a 75% da distribuição), com uma linha no meio que indica a mediana (50% da distribuição). A haste vertical se estende a partir da caixa até o valor máximo e mínimo no conjunto de dados, que representam o tamanho da partícula mais grande e mais pequena respectivamente. Outliers, ou valores que se encontram além do alcance típico da distribuição, são frequentemente marcados com pontos ou asteriscos separadamente.

Assim, por meio dos box plots podemos identificar a faixa típica de tamanhos de partículas, bem como qualquer tendência na distribuição dos tamanhos de Figura 14. Gráficos de box plot do tamanho das partículas dos filmes estudados.

Figura 14. Gráficos de box plot do tamanho das partículas dos filmes estudados.



Fonte: o autor, 2023.

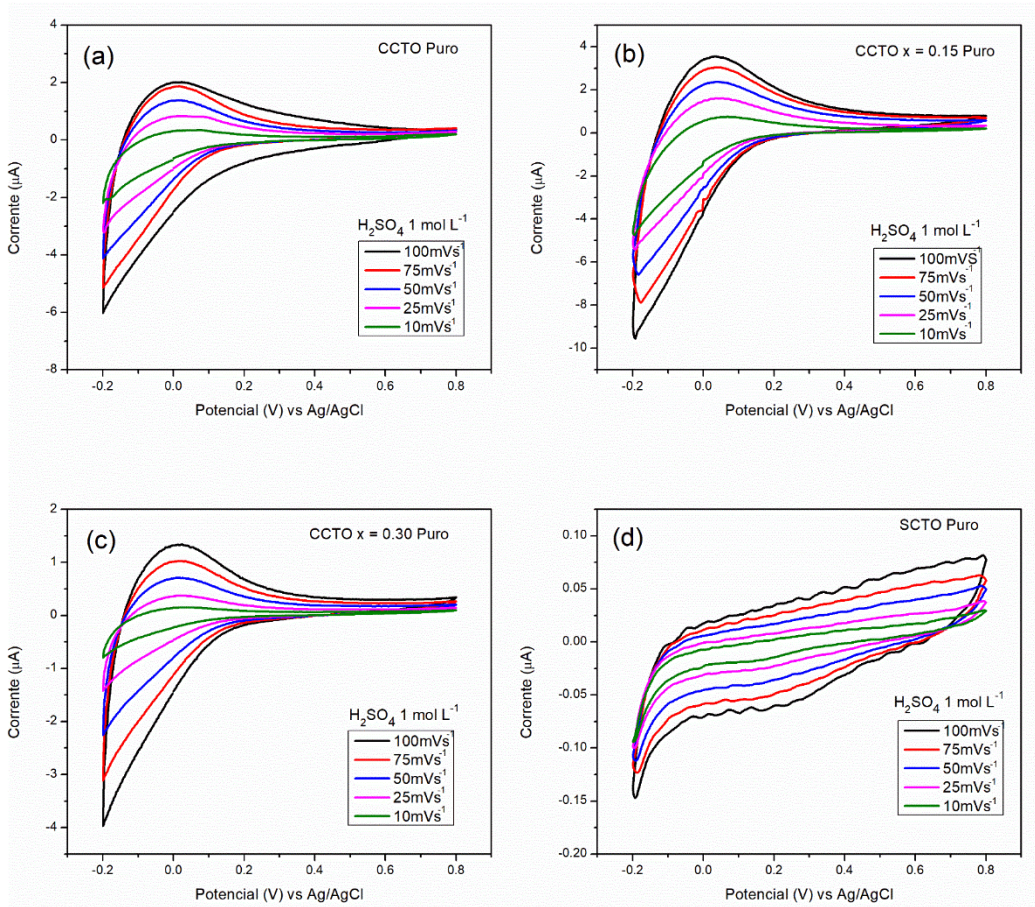
Por meio dos gráficos de box plot podemos confirmar o que observamos nas micrografias. As amostras de CCTO () apresentou as maiores partículas e a maior variância entre elas, corroborando com as observações de partículas heterogêneas vistas anteriormente nas imagens de MEV. As outras amostras exibiram tamanhos médios de partículas semelhantes entre si, demonstrando uma maior homogeneidade no tamanho das partículas. Esta análise reforça a importância do controle do tamanho das partículas na preparação de materiais dos filmes para aplicação em supercapacitores.

5.1.3 Voltametria Cíclica dos eletrodos

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados numa janela de potencial de -0.2 a 0.8 V. Esta janela de potencial específica foi escolhida com base em estudos anteriores que utilizaram CCTO para supercapacitores (PADMINI; ELUMALAI; THOMAS, 2018). A escolha da janela de potencial é um aspecto importante da voltametria cíclica, pois permite identificar a gama de potenciais em que o material é estável e pode operar eficientemente (BARD; FAULKNER, 2001). Os testes foram realizados em várias taxas de varredura, especificamente, 10, 25, 50, 75 e 100 mV/s. Para garantir a repetibilidade dos resultados, foram testados três eletrodos para cada um dos 12 tipos de materiais, totalizando 36 eletrodos. Esta abordagem permite a observação de padrões consistentes nos dados, reforçando a validade dos resultados obtidos.

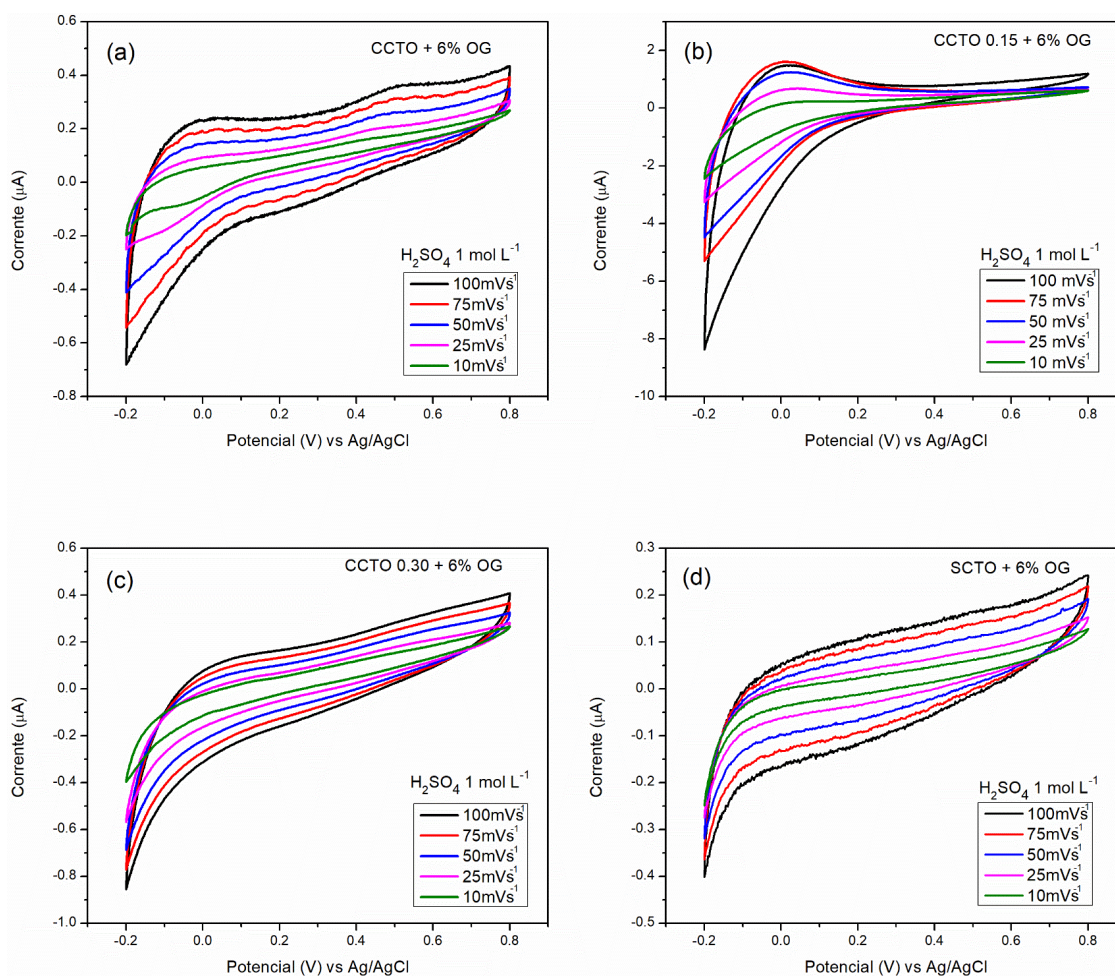
Os resultados obtidos na voltametria cíclica para os eletrodos CCTO, CCTO15Sr e CCTO30Sr, ilustrados respectivamente nas Figura 15(a-c), evidenciam um comportamento pseudocapacitivo (GOGOTSI; PENNER, 2018a), pois as curvas de carga e descarga mostram uma forma de característica dos processos redox faradaicos que ocorrem na superfície dos eletrodos, semelhantes ao apresentado na Figura 3(b). Em contraste, o eletrodo SCTO, como pode ser observado na Figura 15 (d), exibiu um comportamento mais próximo ao de um SCs do tipo EDLC (GUOPING WANG, 2012).

Figura 15. Respostas da voltametria cíclica para os eletrodos: (a) CCTO, (b) CCTO15Sr, (c) CCTO30Sr e (d) SCTO.



Fonte: o autor, 2023

Figura 16. Respostas da voltametria cíclica para os eletrodos: (a) CCTO-6OG, (b) CCTO15Sr-6OG, (c) CCTO30Sr-6OG e (d) SCTO-6OG

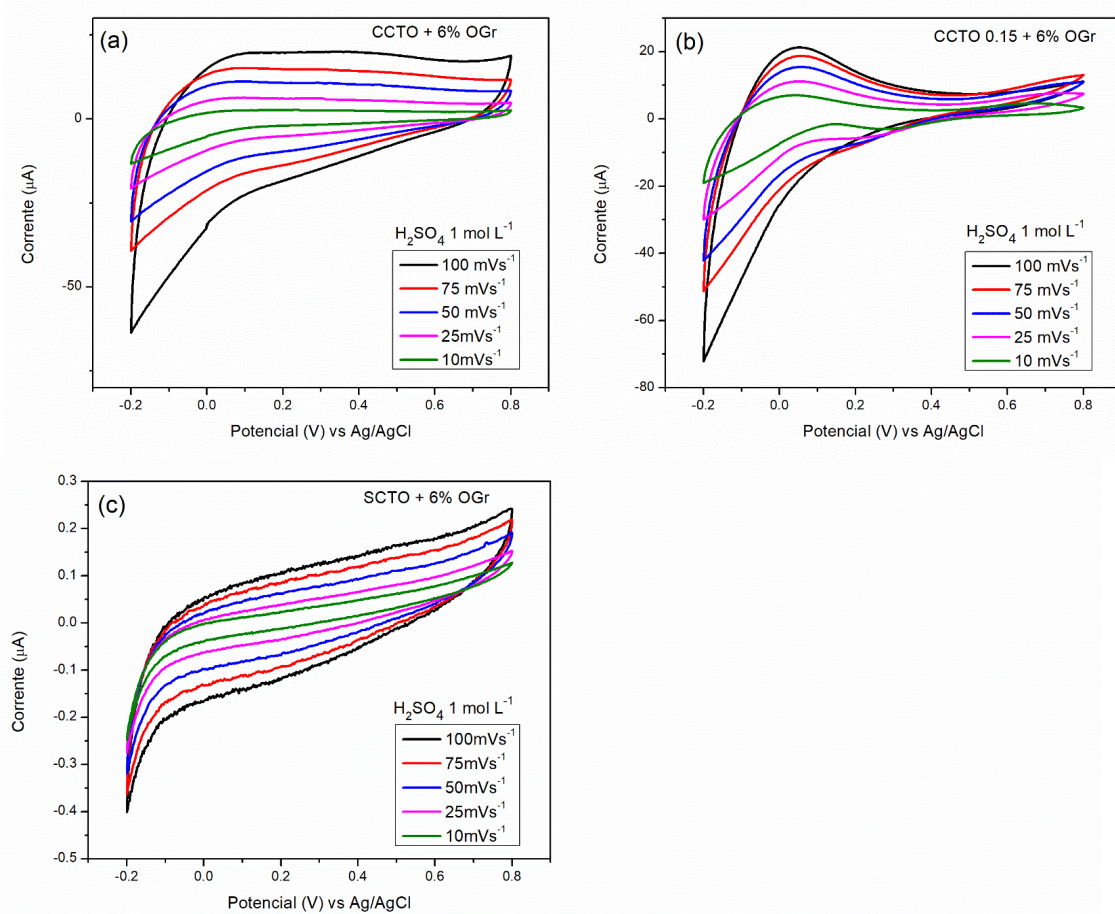


Ao analisar os gráficos (Figura 16) de (a) CCTO-6OG, (b) CCTO15Sr-6OG, (c) CCTO30Sr-6OG e (d) SCTO6OG, observa-se que as respostas eletroquímicas de (a) e (c) passaram por mudanças notáveis, comparadas com os resultados anteriores sem a adição de OG. O formato das curvas destas amostras, alterou-se para um perfil mais semelhante ao dos EDLC. Por outro lado, os gráficos (b) e (d) mantiveram suas formas respectivas, isto é, quando da mistura com OG. Isso indica que, nesses casos, a preservação dos comportamentos pseudocapacitivo e EDLC. Essas mudanças sugerem que a adição de OG pode influenciar a natureza da resposta eletroquímica desses materiais, dependendo da composição específica.

Ao observar os gráficos correspondentes às combinações com 6% OGr na Figura 17, identificamos algumas mudanças notáveis. O CCTO6OGr (a) apresentou uma resposta que se assemelha mais a um comportamento EDLC. O CCTO15Sr6OGr (b) manteve sua resposta pseudocapacitiva, enquanto o SCTO6OGr (d) também preservou

sua forma original de resposta. Foi notado um aumento significativo na escala de corrente para CCTO6OGr e CCTO15Sr6OGr, indicando que a adição de OGr modificou a capacidade de condução de corrente destes materiais. Este fenômeno pode ser atribuído às características do OGr, alta área de superfície, alta condutividade elétrica e estabilidade química, que juntas contribuem para o aumento da capacitância (KARAMAN et al., 2022).

Figura 17. Respostas da voltametria cíclica para os eletrodos: (a) CCTO-6OGr, (b) CCTO15Sr-6OGr, (c) SCTO-6OGr.



Fonte: o autor, 2023.

Para avaliar o desempenho dos eletrodos preparados, calculamos a capacitância específica (C_{esp}) dos eletrodos a partir dos dados de voltametria cíclica. A capacitância específica foi determinada usando a seguinte fórmula:

$$C_{esp} = \frac{A}{2mv\Delta E} \quad (1)$$

no qual A é a área sob a curva do VC, m é a massa do material de interesse no eletrodo, pesada após o processo de calcinação, v é a taxa de varredura, e ΔE é a janela de potencial, que foi pré-determinada como 1V neste estudo.

Os valores da capacitância específica, calculados utilizando a fórmula (1), são apresentados na Tabela 2, divididos em partes (a), (b), (c) e (d). Cada parte da tabela corresponde a um material puro estudado e suas duas variações, com a adição de 6% de OG e 6% de OGr, respectivamente.

Tabela 2. Valores da capacitância específica CCTO, CCTO15Sr, CCTO30Sr e SCTO, cada um puro e com 6% de OG e OGr.

		Velocidade de varredura ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)				
		10	25	50	75	100
CCTO	C_{esp} ($\text{mF}\cdot\text{g}^{-1}$)	29,86	22,32	17,43	14,24	14,21
CCTO-6OG		7,83	3,46	4,89	2,59	2,22
CCTO-6OGr		237,76	175,63	145,35	129,28	124,20
CCTO15Sr	C_{esp} ($\text{mF}\cdot\text{g}^{-1}$)	29,86	45,79	31,33	26,33	22,48
CCTO15Sr-6OG		25,73	19,51	15,48	13,16	10,64
CCTO15Sr-6OGr		321,63	212,89	141,90	11,97	104,25
CCTO30Sr	C_{esp} ($\text{mF}\cdot\text{g}^{-1}$)	29,86	6,47	5,20	4,59	3,93
CCTO30Sr-6OG		15,90	9,46	6,95	5,88	5,29
CCTO30Sr6OGr		-----	-----	-----	-----	-----
SCTO	C_{esp} ($\text{mF}\cdot\text{g}^{-1}$)	29,86	1,63	1,15	0,60	0,85
SCTO-6OG		2,60	1,58	1,20	1,04	1,33
SCTO-6OGr		2,93	2,19	1,93	1,85	1,55

Fonte: o autor, 2023.

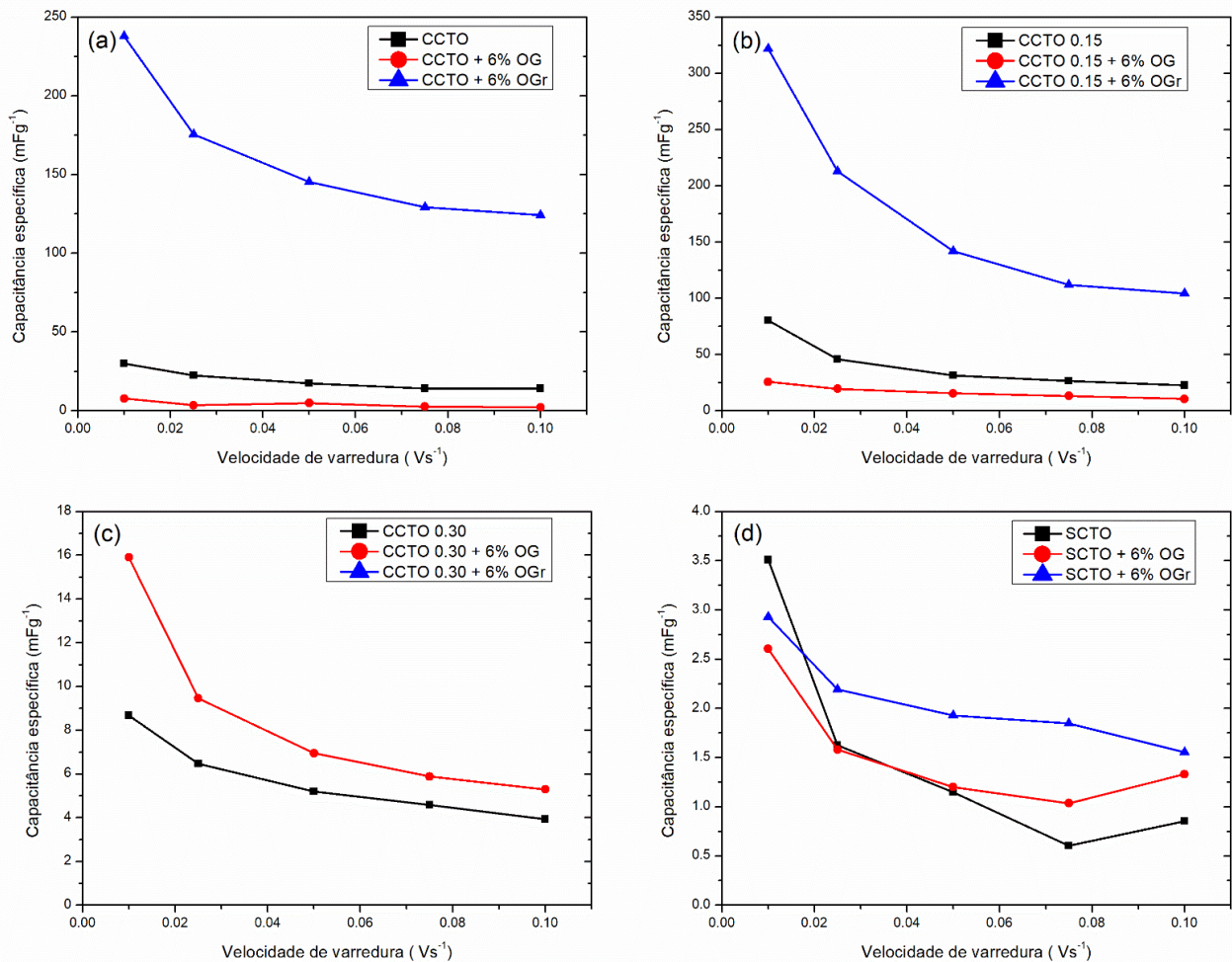
Utilizando os valores de C_{esp} que foram calculados, foi possível construir gráficos de C_{esp} em função da taxa de varredura (Figura 18). Esses gráficos fornecem uma visão clara e comparativa do comportamento dos diferentes materiais e suas variações sob diferentes taxas de varredura.

Todos os gráficos da Figura 18 de C_{esp} em função da velocidade de varredura, à exceção do gráfico (d), apresentaram um comportamento de declínio. Isso significa que, à medida que a velocidade de varredura aumenta, a capacitância específica tende a diminuir. Este comportamento é esperado e está em linha com o que é geralmente observado em estudos de supercapacitores (ELMOUWAHIDI et al., 2012). A diminuição da capacitância específica com o aumento da velocidade de varredura pode ser atribuída ao fato de que em altas velocidades de varredura, a formação da dupla camada eletroquímica dentro dos microporos é mais lenta e menos completa em comparação com a taxa de variação do potencial, resultando em uma utilização menos eficiente do material do eletrodo (ELMOUWAHIDI et al., 2012; KARTHIKEYAN et al., 2010, 2012).

No entanto, o gráfico (d), correspondente ao SCTO, desvia-se deste padrão: depois de inicialmente exibir o padrão de declínio, o valor da capacitância específica aumenta na última velocidade de varredura (100 mV/s) nas amostras com adição de OG e OGr. Este fenômeno pode ser atribuído à pequena magnitude dos valores, onde a variância poderia se destacar. No entanto, este resultado instigante convida a uma investigação mais aprofundada, utilizando velocidades de varredura superiores para verificar se tal comportamento persiste.

Figura 18. Capacitância específica versus taxa de varredura para (a) CCTO, (b) CCTO15Sr, (c)

CCTO30Sr e (d) SCTO, cada um puro e com 6% de OG e OGr.



Fonte: o autor, 2023.

Na Figura 18(a), observamos que a adição de 6% de OGr ao CCTO resulta em um aumento significativo na capacitância específica em todas as velocidades de varredura, em comparação com o CCTO e o CCTO-6OG. Essa observação sugere que o OGr promove efeito benéfico na capacitância específica do CCTO. No entanto, a adição de OG resulta em uma diminuição da capacitância específica em relação ao CCTO puro. A queda na capacitância pode ser justificada pelo efeito inibitório do OG nos filmes, conforme relatado por (ALEXANDRE; SOUZA, 2022). A abundância excessiva de OG pode potencializar a transferência de cargas, incrementando as propriedades condutivas do filme, o que por sua vez prejudica a capacidade capacitiva do mesmo.

Na Figura 18(b), é possível observar que a amostra de CCTO15Sr-6OGr apresenta os valores mais elevados de capacitância específica. Por outro lado, a amostra de CCTO15Sr-6OGr mostra uma redução na capacitância específica em comparação ao

CCTO15Sr. Isso indica que, neste caso, a adição de OG pode não ter contribuído positivamente para as propriedades eletroquímicas do material. Por outro lado, ao examinar a Figura 18(c), constata-se que a amostra de CCTO30Sr-6OG apresenta uma leve melhoria na capacitância específica em comparação ao CCTO30Sr. Por fim, a Figura 18(d), que apresenta os resultados para as amostras SCTO, mostra que a adição de OG ou OGr resulta em valores de capacitância específica semelhantes ou levemente superiores ao SCTO puro. Isto sugere que a influência de OG e OGr sobre as propriedades eletroquímicas do SCTO pode ser limitada.

Na análise dos resultados obtidos mostram que os valores de capacitância específica encontrados estão relativamente baixos. Vários fatores podem contribuir para este resultado. Por exemplo, o ácido sulfúrico, é uma escolha, como eletrólito, comum em supercapacitores devido à sua alta condutividade iônica, ampla janela eletroquímica e baixo custo (PAL et al., 2019). No entanto, a escolha do eletrólito é apenas um dos fatores que afetam o desempenho de um supercapacitor. As propriedades do material do eletrodo, como sua condutividade eletrônica, área de superfície e estrutura de poros, são também críticas (RUBENS NUNES, 2021). Se o material do eletrodo apresentar alta resistividade, os íons do eletrólito podem não ser capazes de penetrar efetivamente no material, limitando assim a armazenagem de carga e resultando em uma menor capacitância específica. Além disso, uma estrutura de poros insuficiente no material do eletrodo pode limitar a acessibilidade dos íons à superfície ativa, afetando também a capacitância. E conforme observado nas imagens do MEV, a estrutura de poros do material do eletrodo pode não ser suficientemente ampla para permitir uma penetração eficaz dos íons do eletrólito. Portanto, embora os resultados obtidos neste trabalho forneçam uma base valiosa para a compreensão do comportamento eletroquímico desses materiais, mas são necessários estudos adicionais para otimizar o desempenho do supercapacitor. A investigação adicional do material do eletrodo, incluindo a análise mais detalhada da sua estrutura de poros e a determinação da sua resistividade, poderá fornecer perspectivas valiosos para melhorar a capacitância específica.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostram que, independentemente, da variação de Cu/Sr na composição e da mistura com óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido há pouca variação na morfologia e tamanho das partículas.

Os resultados eletroquímicos, obtidos por voltametria cíclica, sugerem que a adição de 6% de OGr ao CCTO resulta em um aumento da capacitância específica em todas as velocidades de varredura. No entanto, a adição de OG parece diminuir a capacitância específica do CCTO puro. Descobrimos também que o CCTO15Sr com 6% de OGr exibe a maior capacitância específica, enquanto a adição de OG não parece melhorar as propriedades eletroquímicas do CCTO15Sr. Para o CCTO30Sr, houve uma pequena melhoria na capacitância específica com a adição de 6% de OG. Em relação ao SCTO, a adição de OG ou OGr produz capacitâncias específicas semelhantes ou ligeiramente superiores ao SCTO puro, indicando que a influência destes materiais sobre as propriedades eletroquímicas do SCTO pode ser limitada.

Para trabalhos futuros, sugerimos a exploração de diferentes concentrações de OG e OGr na modificação dos sistemas de $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3,00$), para avaliar a possibilidade de otimizar ainda mais a capacitância específica destes materiais. Além disso, outras técnicas de caracterização podem ser utilizadas para entender melhor a interação entre o CCTO e o OG/OGr e seu impacto nas propriedades eletroquímicas do material. Por fim, seria relevante explorar outros métodos de síntese para estes sistemas, que possam potencialmente melhorar a homogeneidade e o tamanho das partículas.

REFERÊNCIAS

- ALEXANDER, J.C. **Estudo dos sistemas cerâmicos multifuncionais $\text{CaCu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($X=0,00$; $0,15$; $0,30$ E $3,00$) na forma de pós, bulks e filmes finos.** 2019. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2019.
- SOUZA, G.A. **Eletrodos para supercapacitores à base de TiO_2 e óxido de grafeno: caracterização estrutural e eletroquímica.** 2022. Dissertação (Mestrado em Energia e Sustentabilidade) - Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território, Universidade Federal de Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2022.
- ANEKE, M.; WANG, M. Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review. **Applied Energy**, v. 179, p. 350–377, 1 out. 2016.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Basic Potential Step Methods. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, p. 156–225, dez. 2001.
- BERRUETA, A. et al. Supercapacitors: Electrical Characteristics, Modeling, Applications, and Future Trends. **IEEE Access**, v. 7, p. 50869–50896, 2019.
- BROUSSE, T.; BÉLANGER, D.; LONG, J. W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 5, p. A5185–A5189, 2015.
- BRZA, M. A. et al. Structural, ion transport parameter and electrochemical properties of plasticized polymer composite electrolyte based on PVA: A novel approach to fabricate high performance EDLC devices. **Polymer Testing**, v. 91, p. 106813, 1 nov. 2020.
- CHEN, S. et al. Graphene oxide-MnO₂ nanocomposites for supercapacitors. **ACS Nano**, v. 4, n. 5, p. 2822–2830, 25 maio 2010.
- ELMOUWAHIDI, A. et al. Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes. **Bioresource Technology**, v. 111, p. 185–190, 1 maio 2012.
- GOGOTSI, Y.; PENNER, R. M. Energy Storage in Nanomaterials - Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like? **ACS Nano**, v. 12, n. 3, p. 2081–2083, 27 mar. 2018b.
- GUOPING WANG; LEI ZHANG; JIUNAN ZHANG. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.*, 41(2), 797–828 | 10.1039/c1cs15060j. **Chem Soc Rev**, v. 41, p. 797–828, 2012.
- HADJIPASCHALIS, I.; POULLIKKAS, A.; EFTHIMIOU, V. **Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications.** **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, ago. 2009.
- JALAL, N. I.; IBRAHIM, R. I.; OUDAH, M. K. A review on Supercapacitors: types and components. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1973, n. 1, p. 012015, 1 ago. 2021.

JEONG, H. K. et al. Tailoring the characteristics of graphite oxides by different oxidation times. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 6, 2009a.

KARAMAN, O. et al. Irradiated rGO electrode-based high-performance supercapacitors: Boosting effect of GO/rGO mixed nanosheets on electrochemical performance. **Fuel**, v. 328, p. 125298, 15 nov. 2022.

KARTHIKEYAN, K. et al. A novel asymmetric hybrid supercapacitor based on $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ and activated carbon electrodes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 504, n. 1, p. 224–227, 13 ago. 2010.

KARTHIKEYAN, K. et al. Electrochemical supercapacitor studies of hierarchical structured Co_2+ -substituted SnO_2 nanoparticles by a hydrothermal method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 73, n. 2, p. 363–367, 1 fev. 2012.

KRISHNAMOORTHY, K. et al. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, v. 53, p. 38–49, 1 mar. 2013.

LIN, Z. et al. Materials for supercapacitors: When Li-ion battery power is not enough. **Materials Today**, v. 21, n. 4, p. 419–436, 1 maio 2018.

LIU, C. F. et al. Carbon materials for high-voltage supercapacitors. **Carbon**, v. 145, p. 529–548, 1 abr. 2019.

LIU, S.; WEI, L.; WANG, H. Review on reliability of supercapacitors in energy storage applications. **Applied Energy**, v. 278, p. 115436, 15 nov. 2020.

MASAKI, M. S.; ZHANG, L.; XIA, X. A hierarchical predictive control for supercapacitor-retrofitted grid-connected hybrid renewable systems. **Applied Energy**, v. 242, p. 393–402, 15 maio 2019.

MIN, S.; LU, G. Dye-sensitized reduced graphene oxide photocatalysts for highly efficient visible-light-driven water reduction. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 28, p. 13938–13945, 21 jul. 2011.

NADEEM, F. et al. Comparative Review of Energy Storage Systems, Their Roles, and Impacts on Future Power Systems. **IEEE Access**, v. 7, p. 4555–4585, 2019.

ORREGO, S. et al. Photoluminescence behavior on Sr^{2+} modified $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ based ceramics. **Ceramics International**, v. 44, n. 9, p. 10781–10789, 15 jun. 2018.

PADMINI, M.; ELUMALAI, P.; THOMAS, P. Symmetric supercapacitor performances of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ decorated polyaniline nanocomposite. **Electrochimica Acta**, v. 292, p. 558–567, 1 dez. 2018.

PAL, B. et al. Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review. **Nanoscale Adv.**, 1, 3807–3835, 2019.

PANDEY, R. K. et al. Applications of CCTO supercapacitor in energy storage and electronics. **AIP Advances**, 3, 062126, 2013.

POONAM et al. Review of supercapacitors: Materials and devices. **Journal of Energy Storage**, v. 21, p. 801–825, 1 fev. 2019.

PRAXEDES, F. M. et al. Interface matters: Design of an efficient CaCu₃Ti₄O₁₂-rGO photocatalyst. **Powder Technology**, v. 404, p. 117478, 1 maio 2022.

REN, G. et al. Overview of wind power intermittency: Impacts, measurements, and mitigation solutions. **Applied Energy**, v. 204, p. 47–65, 15 out. 2017.

RUBENS NUNES DE FARIA JUNIOR; JULIO CESAR SERAFIM CASINI; ANTONIO PAULO RODRIGUES FERNANDEZ. **Supercapacitor: Conceitos básicos, materiais e métodos**. 1. ed. [s.l: s.n.].

SCHOETZ, T. et al. Disentangling faradaic, pseudocapacitive, and capacitive charge storage: A tutorial for the characterization of batteries, supercapacitors, and hybrid systems. **Electrochimica Acta**, v. 412, p. 140072, 20 abr. 2022a.

SONG, Z. et al. Energy management strategies comparison for electric vehicles with hybrid energy storage system. **Applied Energy**, v. 134, p. 321–331, 1 dez. 2014.

STANKOVICH, S. et al. Graphene-based composite materials. **Nature** 2006 **442:7100**, v. 442, n. 7100, p. 282–286, 20 jul. 2006.

VENUGOPAL, G. et al. An investigation of the electrical transport properties of graphene-oxide thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, n. 1, p. 29–33, 16 jan. 2012a.

WANG, G. et al. Tailoring oxidation degrees of graphene oxide by simple chemical reactions. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 5, p. 53114, 1 ago. 2011.

WINTER, M.; BRODD, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4245–4270, 1 out. 2004.

ZHANG, X. et al. Arbitrage analysis for different energy storage technologies and strategies. **Energy Reports**, v. 7, p. 8198–8206, 1 nov. 2021.

ZHOU, L. et al. Metal oxides in supercapacitors. **Metal Oxides in Energy Technologies**, p. 169–203, 1 jan. 2018.