



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E  
TERRITÓRIO (ILATIT)**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E  
SUSTENTABILIDADE**

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS À BASE DE  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e GRAFENO PARA  
APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

**ANA PAULA GOMES DA SILVA CASTRO**

Foz do Iguaçu-PR

2022

**ANA PAULA GOMES DA SILVA CASTRO**

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS À BASE DE  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E GRAFENO  
PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito à obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

Orientador: Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes

Coorientador: Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado.

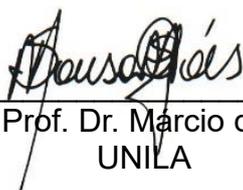
Foz do Iguaçu - PR  
2022

ANA PAULA GOMES DA SILVA CASTRO

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS À BASE DE  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E GRAFENO  
PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

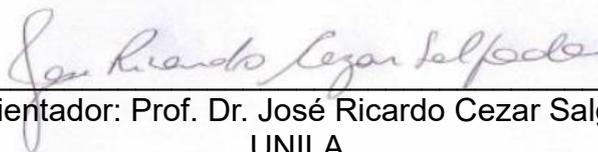
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito à obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

**BANCA EXAMINADORA**



---

Orientador: Prof. Dr. Marcio de Sousa Góes  
UNILA



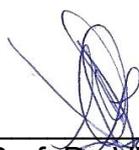
---

Coorientador: Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado  
UNILA



---

Prof. Dr. Luis Fernando Quintino Pereira Marchesi  
UTFPR, Ponta Grossa/PR



---

Prof. Dr. Vladimir Lavayen  
UFRGS, Porto Alegre/RS

Foz do Iguaçu, 28 de abril de 2022.

Catálogo elaborado pelo Setor de Tratamento da Informação  
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA - PTI

C355d

Castro, Ana Paula Gomes da Silva.

Desenvolvimento de eletrodos à base de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e grafeno para aplicação em supercapacitores / Ana Paula Gomes da Silva Castro. - Foz do Iguaçu, 2022.

63 fls.: il.

Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território (ILATIT), Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade.

Orientador: Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes.

Coorientador: Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado.

1. Eletrodos. 2. Semicondutores. 3. Energia - armazenamento. 4. Capacitores. I. Góes, Márcio de Sousa. II. Salgado, José Ricardo Cezar. III. Título.

CDU 62

## TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): Ana Paula Gomes da Silva Castro

Curso: Programa de Pós-graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade

---

Tipo de Documento	
<input type="checkbox"/> graduação	<input type="checkbox"/> artigo
<input type="checkbox"/> especialização	<input type="checkbox"/> trabalho de conclusão de curso
<input checked="" type="checkbox"/> mestrado	<input type="checkbox"/> monografia
<input type="checkbox"/> doutorado	<input type="checkbox"/> dissertação
	<input type="checkbox"/> tese
	<input type="checkbox"/> CD/DVD – obras audiovisuais
	<input type="checkbox"/> _____

---

Título do trabalho acadêmico: **Desenvolvimento de eletrodos à base de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e grafeno para aplicação em supercapacitores.**

Nome do orientador(a): Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes

Data da Defesa: 28/04/2022

## 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, 28 de abril de 2022.

*Ana Paula Gomes da Silva Castro*

---

Assinatura do Responsável

*Dedico esta Dissertação à Deus,  
Aos meus pais: Espedido & Matilde (in memoriam) e ao  
meu esposo Sidinei de Castro.*

## **AGRADECIMENTO(S)**

Agradeço primeiramente a Deus por me nortear em todos os momentos da minha vida e por ter me dado forças para chegar até aqui, pela sua proteção, amor e cuidado, pela saúde e pela oportunidade de ter me colocado ao lado de pessoas incríveis, para que se concretizasse mais um sonho em minha vida de ser Mestre, pois sem a sua direção isso não seria possível.

Aos meus irmãos e meus pais Matilde (*in memoriam*) e Espedito (meus heróis) por todo amor e cuidado com que me criaram, com eles aprendi o verdadeiro significado de amar, obrigada por tudo que fizeram a mim.

Agradeço meu esposo Sidinei de Castro, pela compreensão, paciência e todo carinho demonstrado durante este período e por toda força dada a mim nos dias difíceis.

Em especial agradeço ao Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes meu orientador, pelo profissional impecável e exemplar que és, por sua excelência e amor com que dedica sua profissão, motivo de muito orgulho, em quem me inspiro e me espelho para seguir como exemplo em minha caminhada, cujas suas qualidades não caberiam apenas nesta lauda. Sou imensamente grata por toda a sua dedicação e confiança, obrigada por ter aceitado o desafio de me orientar e por acreditar em meu potencial, por todos os seus ensinamentos por sua paciência e pelas incansáveis vezes em que me orientou até mesmo em seus momentos de descansos, obrigada por me tornar alguém melhor. Aqui deixo registrada toda minha admiração, consideração e minha eterna gratidão.

Agradeço ao meu coorientador Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado, por todo auxílio, companheirismo e incentivo durante a pesquisa, sou grata pela ajuda e força nas tomadas de decisões que acrescentaram em meu desenvolvimento, sou grata por toda sua dedicação e paciência.

À Profa. Dra. Janine Botton, por me supervisionar no estágio, oportunidade de poder participar e absorver o conhecimento através das suas aulas ministradas durante o estágio docente, o qual pode acrescentar muito para a minha formação e meu desenvolvimento acadêmico.

Aos professores que compuseram a banca de qualificação, Profa. Dra. Janine Botton, e Prof. Dr. Luis Marchesi, aos quais me ajudaram com as

orientações e novas mudanças para a dissertação.

Agradeço a Universidade Federal da Integração Latino-Americana por me receber de portas abertas, e a todos os professores que fazem parte que com dedicação nos transmitem todo seu conhecimento, fazendo seu trabalho com muito zelo.

Agradeço aos colaboradores, que cederam os materiais para dar continuidade nesta pesquisa, ao Cristian Stanhaus, ao Sandy e também ao Dr. Fábio Plut.

A todos os funcionários e técnicos de laboratório de modo geral que sempre estiveram dispostos e prontificados auxiliando em todos os momentos, realizando seu trabalho com muita dedicação, em especial agradeço a Fabiana que sempre esteve disposta a nos atender em qualquer hora e dia, agradeço a Paula, o Wagner e ao Gil por todos atendimentos prestados.

A todos os colegas e amigos que conquistei durante este período e estão guardados com carinho em meu coração, em especial, Samah Ellakkis, Sara Barros, Giselly Alexandre, Jaqueline Orth, Jasmim e Rodolfo, por todos os momentos de apoio, alegrias e também de responsabilidades vividas.

Por fim agradeço imensamente ao Programa de Bolsa Institucional da Universidade Federal da Integração Latino-Americana – PROBIU, pela bolsa concedida, e da também a Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-graduação, pelo aporte financeiro, a qual foram de suma importância para o andamento desta pesquisa.

*“Se cheguei até aqui foi porque me apoiei em ombros de gigantes”.*

**(Isaac Newton)**

*“O degrau de uma escada não serve simplesmente para que alguém permaneça em cima dele, destina-se a sustentar o pé de um homem pelo tempo suficiente para que ele coloque o outro um pouco mais alto”.*

**(Thomas Huxley).**

CASTRO, Ana Paula Gomes da Silva. **Desenvolvimento de Eletrodos à Base de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Grafeno Para Aplicação em Supercapacitores**. 2022. 64 p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade-PPGIES, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2022.

## RESUMO

A sociedade atual demanda, em função de novas tecnologias e também para um desenvolvimento sustentável, por novas fontes de energia com mais eficiência e flexibilidade de uso. Dentre as novas fontes tem-se os sistemas de armazenamento conhecidos como supercapacitores, no qual possuem a vantagem de carregamento e descarregamento de carga elétrica na ordem de poucos segundos, capacidade de fornecer altas densidades de energia e possui um longo ciclo de vida útil. Contudo, os materiais utilizados em supercapacitores possuem, em geral, um elevado custo e/ou pouca estabilidade de operação. Assim, novos eletrodos são estudados para aplicação em supercapacitores, uma vez que se busca materiais com menor custo, com maior estabilidade e com maiores capacitâncias. Neste trabalho, filmes à base de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram preparados e analisados com o objetivo de sua aplicação em supercapacitores. Pós de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como precursores para os filmes nanoestruturados, foram preparados em moinho de alta energia, por 45 horas, a partir do precursor de FeO(OH). Os filmes preparados a partir dos pós de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram depositados por espalhamento mecânico sobre substratos condutores transparentes e para os filmes compósitos foi preparado o grafeno por esfoliação líquida. Todos os filmes foram tratados termicamente à 500 °C/30 min. O grafeno foi preparado por esfoliação líquida por meio de amostra comercial, suspenso em álcool isopropílico. Os materiais foram caracterizados em difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e por voltametria cíclica. O resultado de difração de raios X mostra que o material (pó) resultante da moagem apresentam duas fases ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e FeO(OH)) e para os filmes, observou-se somente as fases de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e óxido de grafeno após o tratamento térmico. Pode-se observar através da microscopia eletrônica de varredura que os filmes de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: “grafeno” apresentam características similares, apresentando partículas de <1µm à 20 µm com espessura estimada à 200 nm. As medidas de voltametria cíclica dos filmes a base de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: “grafeno” foram realizadas em uma solução eletrolítica de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 mol L<sup>-1</sup>), em uma configuração de três eletrodos com uma janela de potencial de 0 à -1,0 V, e velocidade de varredura de 10 à 150 mV s<sup>-1</sup>. Os resultados apresentaram capacitâncias de 22,7 Fg<sup>-1</sup>, para os filmes de óxidos de ferro  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro, e para os filmes de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composto com grafeno na quantidade de 4 e 8 µL alcançaram capacitâncias melhores entre 29,9 – 33,2 Fg<sup>-1</sup>, respectivamente, dependendo da velocidade de varredura. Ao que tudo indica é possível que esta melhora dos filmes esteja relacionada ao compósito dos filmes entre as partículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o “grafeno”. Os resultados mostraram-se significativos para futuras aplicações em supercapacitores.

**Palavras-chave:** filmes, óxidos semicondutores, compósitos, grafeno, eletroquímica, armazenamento de energia, supercapacitores.

CASTRO, Ana Paula Gomes da Silva. **Desarrollo de Electroodos Basados en  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Grafeno Para Su Aplicación en Supercondensadores**. 2022. 64 p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade-PPGIES, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2022.

## RESUMEN

La sociedad actual demanda, debido a las nuevas tecnologías y también por el desarrollo sostenible, nuevas fuentes de energía con mayor eficiencia y flexibilidad de uso. Entre las nuevas fuentes se encuentran los sistemas de almacenamiento conocidos como supercapacitores, en los que tienen la ventaja de cargar y descargar carga eléctrica en el orden de unos pocos segundos, la capacidad de proporcionar altas densidades de energía y tener un largo ciclo de vida. Sin embargo, los materiales utilizados en los supercondensadores tienen, en general, un alto costo y/o baja estabilidad operativa. Así, se estudian nuevos electroodos para su aplicación en supercapacitores, ya que se buscan materiales de menor costo, mayor estabilidad y mayores capacitancias. En este trabajo se prepararon y analizaron películas basadas en  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para aplicarlas a supercapacitores. Se prepararon polvos de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (precursores de películas nanoestructuradas) en un molino de alta energía, durante 45 horas de molienda, a partir del precursor de FeO(OH). Las películas preparadas a partir de polvos de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se depositaron por esparcimiento mecánico sobre sustratos conductores transparentes y para las películas compuestas se preparó grafeno por exfoliación líquida. Todas las películas fueron tratadas térmicamente a 500 °C/30 min. El grafeno se preparó mediante exfoliación líquida utilizando una muestra comercial, suspendida en alcohol isopropílico. Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y voltamperometría cíclica. El resultado de la difracción de rayos X muestra que el material (polvo) resultante de la molienda tiene dos fases ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y FeO(OH)) y para las películas, solo se observaron las fases  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y óxido de grafeno después del tratamiento térmico. Se puede observar mediante microscopía electrónica de barrido que las películas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: “grafeno” tienen características similares, presentando partículas desde <1µm hasta 20 µm con un espesor estimado en 200 nm. Mediciones de voltamperometría cíclica de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: se realizaron películas de “grafeno” en una solución electrolítica de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 mol L<sup>-1</sup>), en una configuración de tres electroodos con una ventana de potencial de 0 a -1.0 V, y una velocidad de barrido de 10 a 150 mV s<sup>-1</sup>. Los resultados mostraron capacitancias de (22.7 F·g<sup>-1</sup>), para las películas de óxido de hierro  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro, y para las películas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compuestas con grafeno en la cantidad de (4 y 8 µL) alcanzaron mejores capacitancias entre (29.9 – 33.2 F·g<sup>-1</sup>), respectivamente, dependiendo de la velocidad de barrido. Aparentemente es posible que esta mejora de las películas esté relacionada con la composición de las películas entre las partículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el “grafeno”. Los resultados demostraron ser significativos para futuras aplicaciones en supercondensadores.

**Palabras clave:** películas, óxidos semiconductores, grafeno, electroquímica,

almacenamiento de energía, supercondensadores.

CASTRO, Ana Paula Gomes da Silva. **Development of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Graphene-Based Electrodes for Application in Supercapacitors**. 2022. 64 p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade-PPGIES, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2022.

## ABSTRACT

Today's society demands, due to new technologies and also for sustainable development, for new energy sources with more efficiency and flexibility of use. Among the new sources are the storage systems known as supercapacitors, in which they have the advantage of charging and discharging electrical charge in the order of a few seconds, the ability to provide high energy densities and have a long-life cycle. However, the materials used in supercapacitors have, in general, a high cost and/or low operating stability. Thus, new electrodes are studied for application in supercapacitors, since materials with lower cost, greater stability and higher capacitances are sought. In this work,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based films were prepared and analyzed in order to apply them to supercapacitors.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders (precursors for nanostructured films) were prepared in a high energy mill, for 45 hours of grinding, from the precursor of FeO(OH). The films prepared from  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders were deposited by mechanical spreading on transparent conductive substrates and for the composite films' graphene was prepared by liquid exfoliation. All films were heat treated at 500 °C/30 min. Graphene was prepared by liquid exfoliation using a commercial sample, suspended in isopropyl alcohol. The materials were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and by cyclic voltammetry. The X-ray diffraction result shows that the material (powder) resulting from the milling has two phases ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and FeO(OH)) and for the films, only the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and graphene oxide phases were observed after the heat treatment. It can be observed through scanning electron microscopy that the films of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: "graphene" have similar characteristics, presenting particles from <1 $\mu$ m to 20  $\mu$ m with an estimated thickness at 200 nm. Cyclic voltammetry measurements of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: "graphene" films were performed in an electrolytic solution of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 mol L<sup>-1</sup>), in a three-electrode configuration with a potential window from 0 to -1.0 V, and sweep speed from 10 to 150 mV s<sup>-1</sup>. The results showed capacitances of (22.7 F·g<sup>-1</sup>), for the pure  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iron oxide films, and for the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films composed with graphene in the amount of (4 and 8  $\mu$ L) they reached better capacitances between (29.9 – 33.2 F·g<sup>-1</sup>), respectively, depending on the sweep speed. It is possible that this improvement of the films is related to the composite of the films between the particles of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the "graphene". The results proved to be significant for future applications in supercapacitors.

**Keywords:** films, semiconductor oxides, graphene, electrochemistry, energy storage, supercapacitors.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> – Mecanismos de armazenamentos de cargas para supercapacitores	25
<b>Figura 2</b> - Classificação dos principais tipos de supercapacitores	26
<b>Figura 3</b> - Voltamogramas cíclicos, localizados em: (a, b, c, d, e, f), apresentando curvas de descarga galvanostáticas em diferentes modelos de materiais dispositivos	27
<b>Figura 4</b> - Representação das metodologias empregadas para a preparação dos filmes	32
<b>Figura 5</b> - Fluxograma do processo de sintetização e esfoliação do grafeno	34
<b>Figura 6</b> - Equipamento difratômetro de raios X multi-propósito de modelo: EMPYREAN da PANalytical Difratograma de raios representado na imagem (a) e filme sob condição de medida (b)	35
<b>Figura 7</b> - Processo de caracterização de voltametria cíclica	36
<b>Figura 8</b> - Difratograma de raios X do pó de goetita moído por 45 horas	37
<b>Figura 9</b> - Difratogramas de raios X dos filmes após processo de calcinação (a) FF-A, FF/OG-4 $\mu$ L-A e FF/OG-8 $\mu$ L-A e (b) representa os DRX dos filmes para: (FF/OG-4 $\mu$ L -A e FF/OG-8 $\mu$ L -A) e o (c) representa para os filmes FF-B, FF/OG-4 $\mu$ L -B e FF/OG-8 $\mu$ L -B, a partir de 5° (2 $\theta$ )	38
<b>Figura 10</b> - Imagens de MEV para os filmes após processo de calcinação à 500°C de: FTO+ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com ampliações de (a) 10.00Kx (b) 25.00kx e (c) 5.00kx e dos nanocompósitos de FF/OG-4 $\mu$ L e com ampliações em (d) 10.00kx (e) 15.00kx e (f) 2.50kx e FF/OG-8 $\mu$ L com ampliações em (g) 10.00kx (h) 15.00kx e (i) 2.50kx	41
<b>Figura 11</b> - Voltamogramas cíclicos para os eletrodos de hematita depositados em substratos transparentes, onde (a): FF-A e (b): FF-B com diferentes velocidades de varreduras	43
<b>Figura 12</b> - Voltamogramas cíclicos para os filmes compósitos de FF/OG-4 $\mu$ L-A em (a-c) e FF/OG-4 $\mu$ L-B em (b-d)	45
<b>Figura 13</b> – Curvas capacitivas específicas versus a velocidade de varredura para os filmes: FF-A; FF/OG-4 $\mu$ L-A representada em (a) e FF/OG-8 $\mu$ L-A representada em (b)	48
<b>Figura 14</b> - Processo de carga e descarga galvanostáticas dos eletrodos de: FF-B	

para as correntes de  $0,75 \text{ Ag}^{-1}$  representada em (a) e  $1 \text{ Ag}^{-1}$  representado em (b)

----- 51

**Figura 15** - Processo de carga e descarga galvanostáticas dos eletrodos de:

FF/OG-4 $\mu$ L-B para o segundo conjunto de análises ----- 52

**Figura 16**- Processo de carga e descarga galvanostáticas dos eletrodos de:

FF/OG-8 $\mu$ L-B para o segundo conjunto de análises ----- 54

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Principais características dos supercapacitores.....	26
<b>Tabela 2</b> - Materiais para confecção de eletrodos e nomenclaturas utilizadas neste trabalho. ....	31
<b>Tabela 3</b> - Dados obtidos dos cálculos de capacitâncias específicas de: ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) FF-A .....	44
<b>Tabela 4</b> - Dados obtidos dos cálculos de capacitâncias específicas de: FF/OG-4 $\mu$ L-A e FF/OG-4 $\mu$ L-B .....	46
<b>Tabela 5</b> - Dados obtidos dos cálculos de capacitâncias específicas de: FF/OG-8 $\mu$ L-A e FF/OG-8 $\mu$ L-B. ....	46
<b>Tabela 6</b> – Dados obtidos dos cálculos de capacitâncias específicas dos processos de carga e descarga galvanostática .....	56

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CDG	Carga e Descarga Galvanostática
DRX	Difração de raios X
col.	Colaboradores
EDLC	Do Inglês <i>Electric Double-Layer Capacitor</i>
FF-A	Óxidos de estanho dopado com flúor compósitos com óxidos de Ferro Puro do conjunto A
FF-B	Óxidos de estanho dopado com flúor compósitos com óxidos de Ferro Puro do conjunto B
FF/OG-4 $\mu$ L-A	Óxidos de Ferro Compósitos com 4 microlitros de óxido de grafeno do conjunto A
FF/OG-4 $\mu$ L-B	Óxidos de Ferro Compósitos com 4 microlitros de óxido de grafeno do conjunto B
FF/OG-8 $\mu$ L-A	Óxidos de Ferro Compósitos com 8 microlitros de óxido de grafeno do conjunto A
FF/OG-8 $\mu$ L-B	Óxidos de Ferro Compósitos com 8 microlitros de óxido de grafeno do conjunto B
FTO	Do inglês <i>Fluorine-doped tin oxide</i>
HCs	Capacitores Híbridos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCs	Pseudocapacitores
PEG	Polietileno Glicol
SCs	Supercapacitores
VC	Voltametria Cíclica

## LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem do desvio padrão
$\alpha$	<i>Alpha</i>
F g <sup>-1</sup>	Faraday por Grama
A g <sup>-1</sup>	Ampere por Grama
$\mu$	Micro
M	Massa do eletrodo
$\theta$	<i>Theta</i>
m <sub>(g)</sub>	Massa específica do filme

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b> .....	<b>13</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>15</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	<b>16</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>17</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>20</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>22</b>
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	22
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>23</b>
3.1 SUPERCAPACITORES.....	24
3.2 ÓXIDOS DE FERRO $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (HEMATITA) .....	28
3.3 COMPÓSITOS À BASE DE ÓXIDO DE GRAFENO .....	29
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>31</b>
4.1 MATERIAIS E REAGENTES UTILIZADOS .....	31
4.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES PUROS DE FF .....	32
4.3 ELETRODOS COMPÓSITOS COM GRAFENO SINTETIZADOS POR ESFOLIAÇÃO LÍQUIDA - CONJUNTO A .....	33
4.4 ELETRODOS COMPÓSITOS SINTETIZADOS POR NANOGRAFITE COMERCIAL - CONJUNTO B.....	34
4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS .....	35
4.5.1 Difração de Raios X (DRX) .....	35
4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	35
4.5.3 Voltametria Cíclica (VC) .....	35
4.5.4 Carga e Descarga Galvanostática (CDG) .....	36
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>37</b>
5.1. CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS .....	37
5.1.1 Difração de raios X do óxido de ferro ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) na condição de pó .....	37
5.1.2 Difração para os filmes.....	38
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
5.2 Caracterização Eletroquímica .....	41
5.2.1 Filmes FF-A e FF-B .....	42
5.2.2 Filmes à base de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e óxido do grafeno .....	44

5.2.3 Capacitância do sistema de Armazenamento de Energia nos Eletrodos .....	48
5.3 Processos de Carga e Descarga Galvanostáticas para o conjunto B .....	50
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>58</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>59</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a geração de energia elétrica tem sido foco de interesse, seja de centro científicos, quanto da sociedade civil. O custo elevado dos combustíveis provenientes de fontes fósseis, poluição excessiva, problemas com aquecimento global e preocupações geopolíticas tem estimulado interesse. Isto ocorre, porque dependendo do tipo de fonte de energia que é usada, ela pode gerar impactos ambientais irreversíveis e também pela restrição de recursos naturais. Neste sentido, para que a humanidade possa se desenvolver de maneira sustentável, acessível e ambientalmente amigável tem-se como desafio se ter uma produção e distribuição energética de maneira descentralizada, de baixo custo e com alto rendimento.

O avanço das pesquisas para o desenvolvimento progressivo de novas tecnologias tem desencadeado novas formas para a fabricação de novos dispositivos de conversão e armazenamento de energia. Portanto, cada vez mais esses dispositivos são desenvolvidos com o objetivo de atender as demandas da sociedade, ou seja, materiais com menor custo, com maior eficiência, entre outros fatores. Por outra linha, não menos importante, as constantes preocupações com o aquecimento global e decorrentes de excessos de emissões de gases de efeito estufa se faz necessário o aproveitamento de fontes de energia que sejam renováveis (COSTA, 2016; LIN e col. 2019).

Dentre os sistemas de armazenamento e conversão de energia, os supercapacitores são considerados dispositivos promissores para aplicação como fonte de energia renovável e sustentável. Estes dispositivos são interessantes por apresentar alta densidade de potência e elevada densidade de energia, que proporciona milhares de ciclos e que fornece energia em milésimos de segundos, possibilitando seu emprego em sistemas de armazenamento de energia de forma descentralizada (AFIF e col. 2019; LIN e col. 2019; GOPI e col. 2020). Além disso, eles também podem ser combinados com outros materiais, como exemplo, à base de carbono, óxidos metálicos semicondutores e polímeros condutores, com finalidade de elevar sua aplicabilidade como dispositivo elétrico. Por exemplo, entre os óxidos semicondutores que vêm sendo pesquisados para sistemas de conversão e armazenamento de energia tem-se o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Hematita) como um

óxido promissor. Isso ocorre porque este composto é um óxido de fácil síntese, possui excelente custo-benefício e apresenta uma boa condutividade. Este óxido está em evidência enquanto eletrodos para elevar a capacitância dos supercapacitores (NASCIMENTO, 2019; BUSTI; PARRA; GÓES, 2021).

Outro composto de interesse, e que também vem sendo estudado para o desenvolvimento de materiais compósitos, é aquele à base de carbono, em especial o grafeno (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). Este material tem sido amplamente explorado e tem despertado uma grande motivação para o setor científico e tecnológico, tanto em sistema de conversão, quanto para o armazenamento de energia, em especial devido a seu excelente desempenho (principalmente, quando integrado a outros materiais) e suas propriedades mecânicas (SILVA e col. 2014; DA SILVA e col. 2020).

## 2 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é a preparação de filmes à base de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro e integrado com grafeno, para serem aplicados como eletrodos em supercapacitores.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos visam a análise de um conjunto de parâmetros e mecanismos utilizados para a preparação dos filmes como eletrodos para supercapacitores, com a pretensão de:

- Investigar as nanopartículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na condição de “pó” antes do preparo do material e depois do processo de “calcinação” em condição de filmes preparados;
- Caracterização dos materiais preparados de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puros e misturados com composto à base de carbono, através das técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, voltametria cíclica e carga e descarga galvanostática;
- Investigar a capacitância específica, a densidade de potência, densidade de corrente e densidade de energia dos supercapacitores;
- Analisar a capacitância específica dos eletrodos em diferentes velocidades de varredura.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

Em 1746 o físico e astrônomo Pieter van Musschenbroek, da Universidade de Leyden tornou-se conhecido pelos “frascos de Leyden”, que são considerados os primeiros dispositivos capazes de armazenar carga elétrica (energia eletrostática) (MORAES, 2013; KIM e col. 2015). O sistema foi constituído por uma garrafa de vidro com uma superfície laminada, que parecia acontecer nada, mas que ao tocarem a haste metálica receberam um choque, fenômeno que até então era desconhecido. Porém, somente no século XX, precisamente em 1957 os engenheiros “*Howard Becker e Vischers Ferry*” da empresa “*General Electric Company*” patentearam o primeiro capacitor, trazendo um avanço no campo de armazenamento de energia (RAMADOSS; KIM, 2019).

Entretanto, a utilização de forma comercial de um capacitor se deu somente em 1971, sendo que até o final desta década os capacitores eram comercializados com a finalidade de atender aos produtos eletrônicos e este fator se dava devido as baixas tensões (inferior a 2,5 V). Entre os anos de 1990 e 2000 houve um avanço na capacidade de armazenamento dos capacitores, sendo possível então a partir desta década aplicações com tensões mais altas. Isso proporcionou sua utilização em veículos elétricos e veículos híbridos (ZHAO; BURKE, 2021).

Este avanço se deu, em parte, pela descoberta de novos materiais, tais como polímeros condutores, nanotubos de carbono, carvão ativado e grafeno, óxidos metálicos semicondutores e também de sua aplicabilidade (FERREIRA, 2005; CREMONEZZI e col. 2017; RAMADOSS; KIM, 2019).

Basicamente, um capacitor é dispositivo constituído por duas folhas de metal que são separados por um filme fino isolante (dielétrico), tais como vácuo, ar, óleo, plástico, papel, cerâmica, entre outros. As folhas metálicas são enroladas e seladas compactadas para que o material não fique exposto à atmosfera (HOLLER, F. J. 2009; NOBRE, 2011; MORAES, 2013; KIM e col. 2015).

Dentre as diferentes formas de armazenamento de energia há os chamados supercapacitores, que são um tipo de capacitor capaz de armazenar e, ao mesmo tempo, fornece uma elevada densidade de potência em um intervalo de tempo bastante curto, baixa manutenção, operação relativamente simples,

durabilidade e custo/benefício os tornam sistemas interessantes, principalmente em indústrias e aplicações domésticas. Os supercapacitores poderiam ser utilizados em transportes, veículos híbridos e elétricos, sistemas ferroviários, *backups* de memória, e etc. Especificamente, no caso dos veículos elétricos e carros híbridos são considerados soluções promissoras (ou de potencialidade) para a demanda de energia e poluição ambiental (SARABI; BAGHERZADEH, 2021).

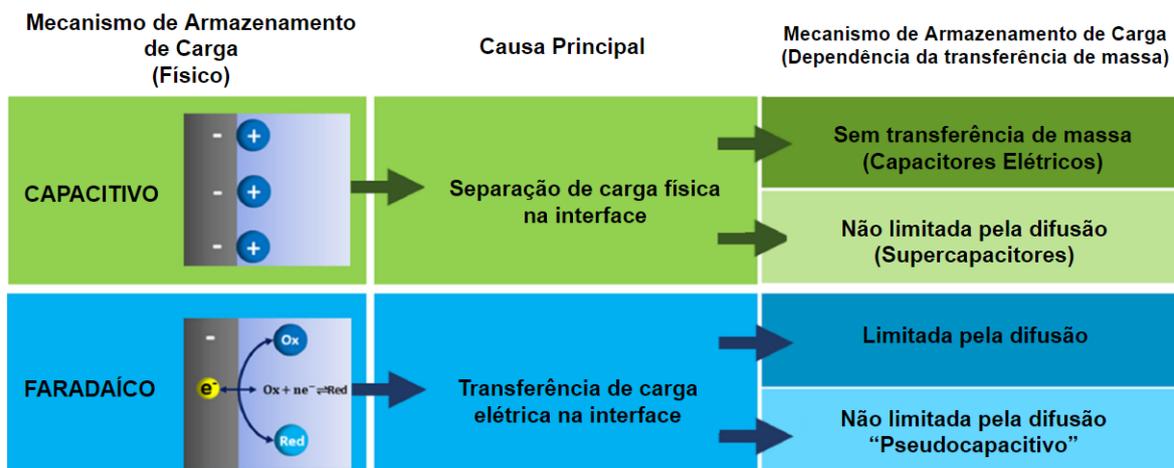
### 3.1 SUPERCAPACITORES

Um supercapacitor são sistemas de armazenamento de energia, capaz de armazenar grande quantidade de energia e alta densidade de potência. Basicamente, esses dispositivos são constituídos por dois eletrodos, um eletrólito e um separador (LIMA; ZANIN, 2019).

Porém, antes de avançarmos com mais detalhes sobre os supercapacitores é importante destacar que o processo de armazenamento de carga elétrica pode ocorrer por dois caminhos: (i) indiretamente em baterias como energia química potencialmente disponível que requer (processo faradaico) oxidação e redução dos reagentes eletroquimicamente ativos para liberar cargas que, na qual, podem realizar trabalhos elétricos quando fluem entre os dois eletrodos que possuem potenciais diferentes; (ii) diretamente, de forma eletrostática, como cargas elétricas negativas e positivas nas placas de um condensador, um processo conhecido como armazenamento de energia elétrica não-faradaica (CONWAY, 1999). Destaque-se os atuais sistemas e/ou dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica, seja eles móveis ou estacionários, muitas vezes combinam diferentes mecanismos de armazenamento de carga cujas contribuições relativas são dependentes da velocidade (SCHOETZ e col. 2022).

A Figura 1 representa, de maneira simples, os mecanismos de armazenamento de carga capacitiva (processo não-faradaico) e faradaico distinguidos por sua causa raiz e pelo regime de transferência em massa. O armazenamento de carga de faradaica pode ser limitado por difusão ou não-difusão. Este último também é chamado de armazenamento de carga "pseudocapacitiva", que depende das taxas relativas de difusão e reação eletroquímica (SCHOETZ e col. 2022).

Figura 1 – Mecanismos de armazenamentos de cargas para supercapacitores.

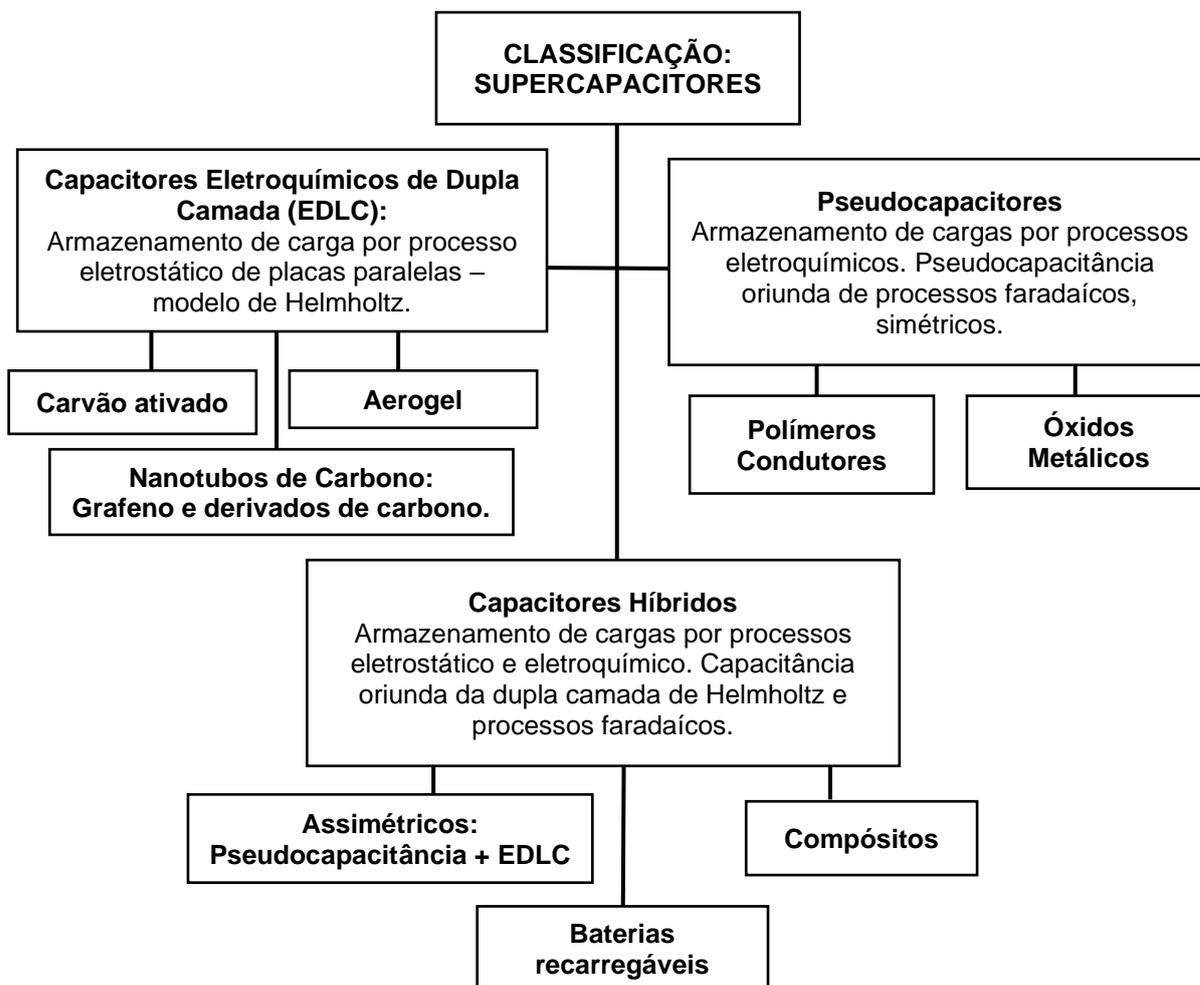


Fonte: Adaptado de SCHOETZ, T. e col. 2022.

Especificamente, os supercapacitores consistem em eletrodos porosos de alta superfície com um eletrólito contendo íons entre eles. Ao aplicar uma diferença potencial, a compensação da carga do eletrodo envolve rearranjos moleculares na escala da dupla camada elétrica, que geralmente está na ordem de um nanômetro; as taxas não são governadas pela transferência de massa de íons nessas escalas e são, portanto, capacidade de difusão não-limitada (GONZÁLES e col. 2016; GOGOTSI; PENNER, 2018). O armazenamento de carga faradaica ocorre devido a uma reação redox eletroquímica na interface eletrodo-eletrólito, por meio da qual os elétrons (cargas) são transferidos. A reação redox requer a transferência de massa de íons para a interface e, nos dois casos limitantes, pode ser difusão faradaica limitada ou não-limitada (SCHOETZ e col. 2022).

Os supercapacitores podem ser de 3 tipos: (a) capacitores eletroquímicos de dupla camada (conhecidos como EDLC, sigla em inglês para *electrochemical double-layer capacitor*); (2) pseudocapacitores e (3) capacitores híbridos, conforme descritos na Figura 2 e que no qual a Tabela 1 resume as principais características destes dispositivos.

Figura 2- Classificação dos principais tipos de supercapacitores.



Fonte: Adaptado de FERNANDEZ, 2016.

A Tabela 1 a seguir traz uma breve explicação das principais características que compõem esses dispositivos e suas principais características.

Tabela 1 - Principais características dos supercapacitores.

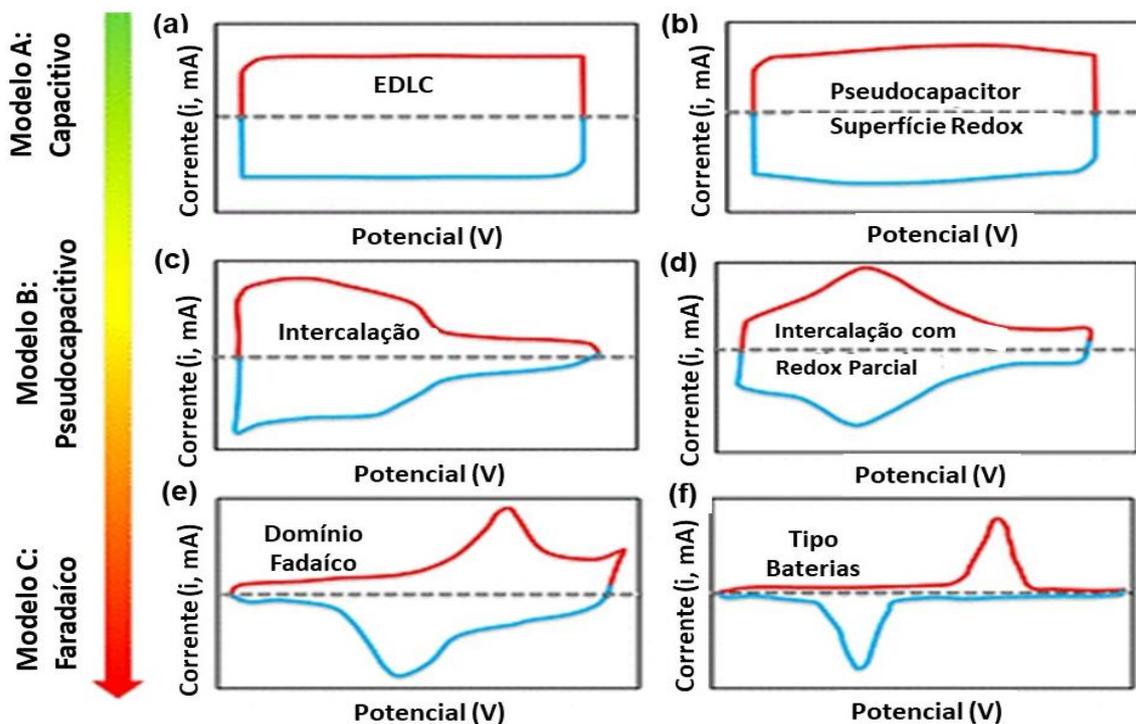
Tipos de SCs	Material eletrodo	do	Mecanismo de armazenamento de carga	Méritos/deficiências
Capacitor eletroquímico de dupla camada	Carbono		Dupla camada elétrica, processo não faradaico	Boa estabilidade de ciclagem, baixa capacitância específica, baixa densidade de energia
Pseudocapacitor	Óxido redox ou polímero redox	metálico	Reação redox, processo faradaico	Alta capacitância específica, densidade de energia relativamente alta, capacidade de velocidade

<b>Capacitor Híbrido</b>	Híbrido Assimétrico	Ânodo: materiais de pseudocapacitância; cátodo: carbono	relativamente baixa Alta densidade de energia, alta densidade de potência, capacidade de velocidade relativamente baixa
	Compósito híbrido simétrico	Óxido metálico/carbono ou polímero redox/carbono	Alta densidade de energia, custo moderado e estabilidade moderada
	Tipo de Bateria Híbrido	Ânodo: material de inserção de Li; cátodo: carbono	Alta densidade de energia, alto custo e requer correspondência de capacidade do material do eletrodo

Fonte: SARABI; BAGHERZADEH, 2021.

Em linhas gerais, tem-se que uma das principais formas de avaliar um supercapacitor é sua resposta por meio da voltametria cíclica (isto é, corrente *versus* potencial), sendo a resposta na sua forma de armazenamento de carga condicionada ao tipo do supercapacitor. A Figura 3 mostra uma representação gráfica de voltametria cíclica com diferentes modelos de dispositivos capacitivos.

Figura 3- Voltamogramas cíclicos, localizados em: (a, b, c, d, e, f), apresentando curvas de descarga galvanostáticas em diferentes modelos de materiais dispositivos.



Fonte: Adaptado de GOGOTSI; PENNER, 2018.

No Modelo A (Figura 3.a-b), típico dos EDLCs, mostram que sua capacitância é independente do potencial e, portanto, de sua corrente também. Por outro lado, as baterias (Modelo C) há picos relacionados aos processos de redução e oxidação (Figura 3.e-f) dos centros metálicos envolvidos no armazenamento de carga. O Modelo B (Figura 3.c-d) representa comportamento intermediário entre estes dois extremos (Modelo A e C), no qual sinaliza a presença de pseudocapacitância (Figura 3.d-f) (GOGOTSI; PENNER, 2018).

Há um número crescente de novos eletrodos materiais, tais como óxidos de metais de transição, hidróxidos, sulfuretos, carburetos, nitretos, polímeros condutores, etc., que exibem características eletroquímicas que não são puramente capacitivas nem puramente faradaícos. Recentemente estudos realizados com materiais compostos com grafeno, na tentativa de alcançar capacitâncias melhores e com curvas capacitivas, vem sendo estudado (VIEIRA SEGUNDO; VILAR, 2016; XIAO e col. 2017; GOPI e col. 2020). Outros materiais que auxiliam na melhora da capacitância de um supercapacitor, são os combinados com óxidos metálicos, dentre eles o  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pois proporcionam uma rapidez nos processos de carregamento e descarregamento (RAMADOSS; KIM, 2013).

### 3.2 ÓXIDOS DE FERRO $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HEMATITA)

Os óxidos metálicos possuem alta capacitância e condutividade específicas e são adequados para fabricação de eletrodos para a aplicação em supercapacitores. Dentre essa classe de óxidos tem-se os à base de metais de transição, na qual possuem estruturas mesoporosas, possibilita valores elevados de capacitância, sendo uma classe de materiais bastante estudados, para se preparar compósitos (RAMADOSS; KIM, 2013).

Devido aos custos elevados desses óxidos, os pesquisadores passaram a empregar buscas por novas alternativas que sejam mais rentáveis, na preparação de um eletrodo (GONZALEZ, 2016; LOKHANDE e col. 2013). Partindo deste pressuposto se tratando de óxidos que tenham um menor custo e que ao mesmo tempo, possua uma relação de propriedades específicas, tem-se o  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Os óxidos de ferro são materiais que possuem ocorrência natural, podendo ser encontrados em solos e rochas, sendo o principal mineral das jazidas

de ferro e a forma mais comum dentre os óxidos de ferro trazendo consigo uma coloração similar ao vermelho sangue. Esses materiais possuem características químicas importantes e propriedades magnéticas excelentes (STANHAUS e col. 2020). A  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) é a forma mais estável dentre as 16 fases de óxidos e hidróxidos de ferro possíveis, que dá ele uma certa vantagem e gama de possibilidades de aplicação (CAMENAR e col. 2018; BUSTI; PARRA; GÓES, 2021).

A hematita é, conforme destacado, um óxido com propriedades físicas e químicas interessantes, tais como baixo custo, baixo impacto ambiental e estabilidade (GONZALEZ, 2016; XIE e col. 2011; MORE e col. 2017).

O desenvolvimento de eletrodos com óxido de ferro pode ser obtido por eletrodeposição catódica ou anódica, onde o controle de tensões aplicadas e a composição dos eletrólitos, são capazes de produzir camadas de oxihidróxido/óxido de ferro em diferentes fases. Outros métodos também vêm sendo utilizados, tais como: sol-gel, método de adsorção e reação química, spray pirólise e de evaporação reativa (MORE e col. 2017). A escolha da técnica está condicionada a característica do óxido de interesse.

A hematita tem sido usada para o desenvolvimento de eletrodos híbridos de multifunção para supercapacitores, pois trata-se de um material que tem boas combinações para formar compósitos, e também é usado como eletrodos para baterias recarregáveis e tem mostrado um grande efeito para adsorção, processo físico que ocorre entre os íons na superfície ou na interface dos eletrodos (MENG e col. 2016; GONZALEZ, 2016).

Khatavkar e Sartale (2019) analisaram filmes finos de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em eletrodos flexíveis para supercapacitores. Os autores mostraram que é possível a obtenção dos filmes em escala laboratorial e que os mesmos apresentaram resposta interessante quando aplicados em supercapacitores. Basicamente, o desempenho supercapacitivo é significativamente melhorado quando são depositados filmes finos da hematita em substrato de malha, em comparação com substrato plano.

### 3.3 COMPÓSITOS À BASE DE ÓXIDO DE GRAFENO

Os compósitos à base de óxido de grafeno melhoram o desempenho

eletroquímico dos supercapacitores devido a área superficial elevada podendo chegar por exemplo à 2600 m<sup>2</sup>/g, o que a torna maior do que as propriedades do grafite que pode chegar a 10 m<sup>2</sup>/g, e que os nanotubos de carbono que conseguem alcançar até 1300 m<sup>2</sup>/g (VIEIRA SEGUNDO; VILAR, 2017). De fato, os compósitos de grafeno têm mostrado que estes possuem estrutura única e importantes propriedades. Quando combinado com materiais semicondutores, é possível melhorar sua absorvidade, transparência, condutividade e controlabilidade, conseguindo facilitar o desempenho de sistemas de geração e armazenamento de energia (TSAI e col. 2013; RAMADOSS; KIM, 2013).

Eletrodos base de óxido de grafeno conseguem elevar de 20 a 30% a capacitância, devido a área superficial. Isto possibilita uma maior capacidade de armazenamento de íons dos eletrólitos utilizados no dispositivo (VIEIRA SEGUNDO; VILAR, 2017).

O preparo do grafeno não é um processo trivial, sendo o método de Hummer descrito por Hummers e Offeman (1958), como o processo pioneiro e/ou o mais utilizado para seu preparo. Contudo, é um método bastante “agressivo”, pois se utiliza uma quantidade expressiva de solventes. Outra rota de preparação, é por esfoliação eletroquímica do óxido do grafeno a partir do grafite (MASSANTE e col. 2021). Neste processo, o grafeno é obtido por meio do grafite, porém é possível realizar esta síntese apenas com pequenas quantidades, fato que não nos permite que o mesmo seja produzido em grandes escalas (CALIMAN, 2018).

Considerando as principais características dos materiais à base de carbono, bem como a incorporação destes materiais com óxidos metálicos, os mesmos podem contribuir no desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia aperfeiçoados e com melhores respostas capacitivas, tais como os supercapacitores (WANG, J.; XIN; WANG, D., 2014; GOPI e col. 2020).

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Esta sessão irá detalhar a metodologia empregada no presente trabalho. Será descrita a preparação dos materiais, o preparo dos filmes para serem utilizados como eletrodo de trabalho, a descrição das técnicas empregadas e os procedimentos para as análises.

### 4.1 MATERIAIS E REAGENTES UTILIZADOS

Para a realização dos procedimentos experimentais todos os materiais foram previamente separados e preparados no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (SiCaMat), da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA) localizado no Parque tecnológico de Itaipu (PTI).

Os materiais utilizados foram: substratos condutores transparente; pinças e bastão de vidro; cadinho de cerâmica; almofariz de ágata; béqueres 10, 50 e 100 mL; papel alumínio; papel milimetrado; fita mágica 3M; micropipetas e ponteiros; tinta condutora de prata (PC-9145); resina epóxi; barra magnética. Já os reagentes utilizados foram: hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); polietileno glicol – (PEG-1500); acetilacetona; etanol absoluto; Triton X – 100; grafeno (dispersado); ácido clorídrico (HCl); cloreto de potássio (KCl); sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e nanografite comercial (2DM).

A seguir detalhar-se-á os códigos e a composição dos eletrodos analisados no presente estudo.

**Tabela 2** - Materiais para confecção de eletrodos e nomenclaturas utilizadas neste trabalho.

Conjunto	Composição do eletrodo	Código
Conjunto A	FTO + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FF-A
	FTO + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 4 $\mu$ L de óxido de grafeno	FF/OG-4 $\mu$ L-A
	FTO + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 8 $\mu$ L de óxido de grafeno	FF/OG-8 $\mu$ L-A
Conjunto B	FTO + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FF-B
	FTO + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 4 $\mu$ L de óxido de grafeno	FF/OG-4 $\mu$ L-B
	FTO + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 8 $\mu$ L de óxido de grafeno	FF/OG-8 $\mu$ L-B

Fonte: Autor, 2022.

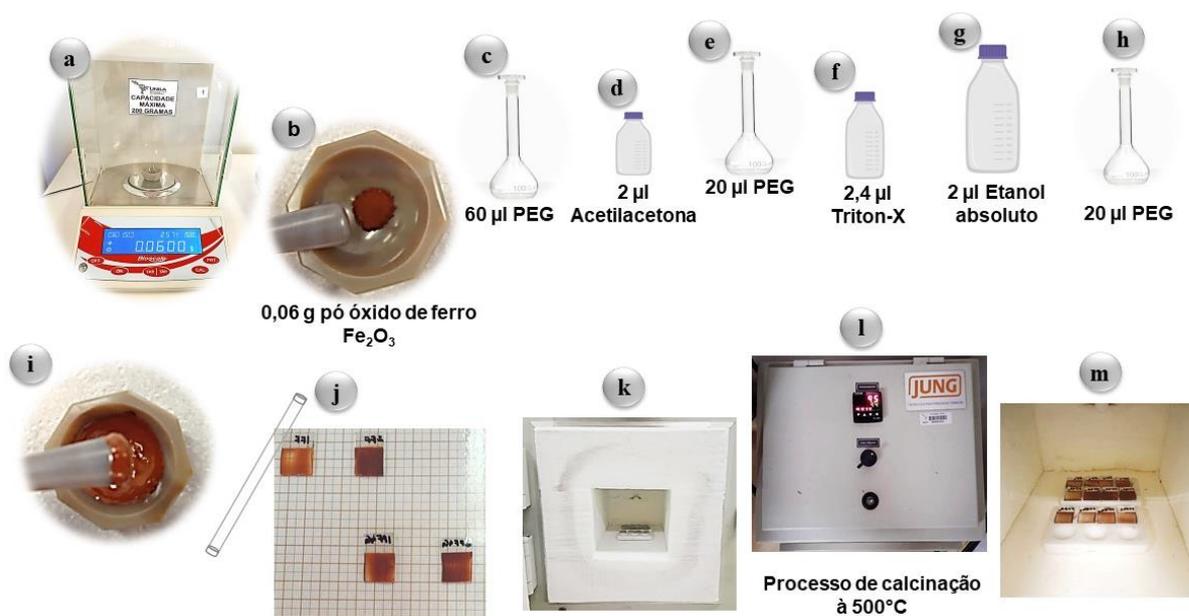
A diferença entre o Conjunto A e o B está relacionado a fonte dos materiais, sendo que para o conjunto A utilizou-se o grafite e para o conjunto B utilizou-se o nanografite comercial.

#### 4.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES PUROS DE FF

Os filmes foram preparados a partir do precursor “pó” de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  obtidos por meio de um processo mecânico de “*Ball Milling*” realizados por Stanhaus e col. (2020). Basicamente, o material precursor Goetita comercial ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) (*Sigma-Aldrich*) foi moído à seco em um moinho planetário (Retsch PM 100) por 45 horas.

A pasta precursora para a preparação dos filmes de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  foi realizado em etapas conforme ilustrado na Figura 4 a seguir:

Figura 4 - Representação das metodologias empregadas para a preparação dos filmes.



Fonte: Autor, 2022.

Primeiramente, foi realizado a pesagem de 60 mg de hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 4.a) em um cadinho de cerâmica e macerado por 5 minutos (Figura 4.b). Posteriormente, ao pó macerado foram adicionados, intercalando entre cada adição 5 minutos de maceração, 60 µL de solução de PEG-1500-(0,3 mol L<sup>-1</sup>) (*Sigma-Aldrich*®) ilustrado na (Figura 4.c); 2 µL de acetilacetona (*Metaquímica*®) (Figura 4.d), 20 µL de PEG-1500-(0,3 mol L<sup>-1</sup>) (*Sigma-Aldrich*®) ilustrado na (Figura

4.e), 2,4  $\mu\text{L}$  de Triton X-100 (*Sigma-Aldrich*<sup>®</sup>) de acordo com a (Figura 4.f), 2  $\mu\text{L}$  de etanol absoluto marca: (Chemicals<sup>®</sup>) (Figura 4.g) e 20  $\mu\text{L}$  de PEG-1500-(0,3 mol L<sup>-1</sup>) (*Sigma-Aldrich*<sup>®</sup>) ilustrado na (Figura 4.h). O processo foi feito até a consistência desejada da pasta.

Após a finalização do processo da pasta conforme retratado na (Figura 4.i), foi realizado o espalhamento manualmente, com o auxílio de um bastão de vidro conforme visto na (Figura 4.j) sobre os substratos condutores transparentes, no caso a lâmina de vidro revestida com flúor mergulhado em óxido de estanho (FTO, sigla em inglês para *Fluorine doped tin oxide*).

Após a deposição da pasta nos substratos, os mesmos foram levados ao processo de tratamento térmico, em um forno tipo mufla (“JUNG”, Modelo: LF00614 – 1400 °C), à 500 °C/195 min (Figura 4.k). Os filmes foram retirados do forno ao final do processo e quanto estavam em uma temperatura abaixo de 100° C (Figura 4.l-m).

Posteriormente, os filmes foram submetidos a um processo de isolamento lateral, por meio da aplicação de uma resina epóxi (*Araldite Hobby*). Após o procedimento de secagem deste processo, foi aplicado sobre a parte superior dos eletrodos, uma tinta condutora de prata (PC-145), sendo levada à estufa por 15 min à 100 °C para processo de cura da tinta.

### 4.3 ELETRODOS COMPÓSITOS COM ÓXIDOS DE GRAFENO SINTETIZADOS POR ESFOLIAÇÃO LÍQUIDA - CONJUNTO A.

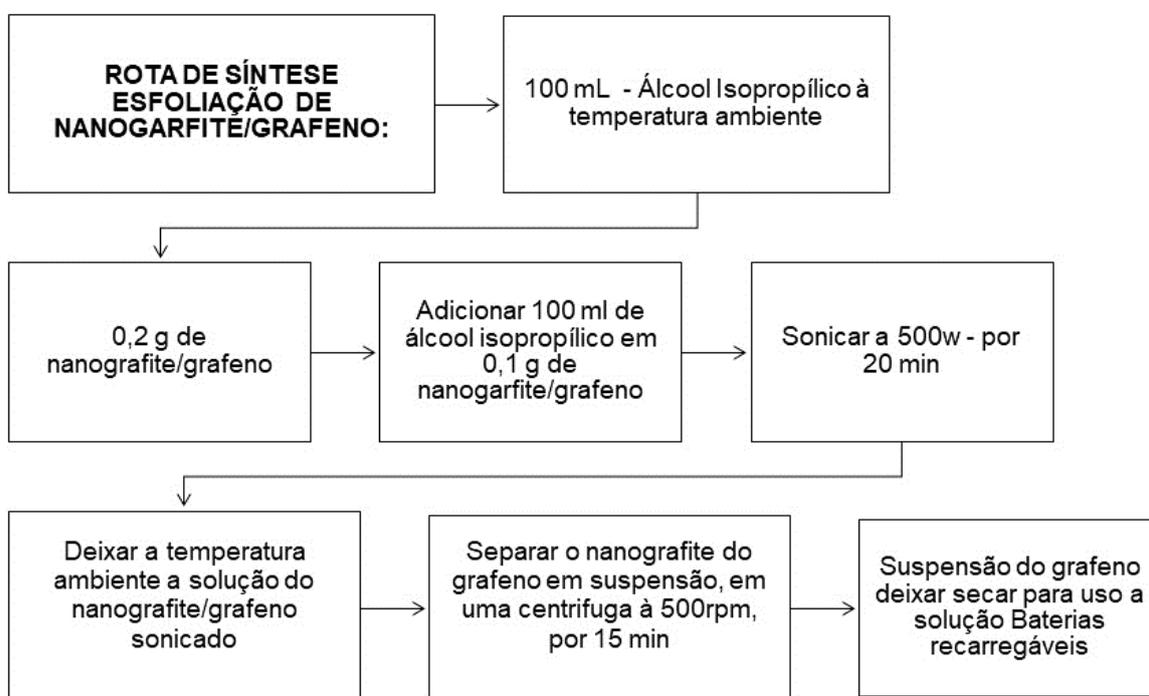
O grafeno foi preparado e cedido por Sandy Gonzalez Hernandez (mestrando do Programa de Pós-graduação de Física Aplicada da UNILA). O material foi preparado por meio de esfoliação líquida do grafite em banho ultrassom utilizando a mesma metodologia empregada por Daminelli e col. (2019).

Para o preparo dos filmes compósitos seguiu a mesma metodologia de preparo e espalhamento nos condutores transparentes, que os filmes de FF, apenas adicionando 4 e 8  $\mu\text{L}$  da suspensão do óxido de grafeno na pasta à base de óxidos, realizando assim uma mistura dos materiais com o óxido de grafeno da esfoliação líquida. Os eletrodos FF/OG-4 $\mu\text{L}$ - A e FF/OG-8 $\mu\text{L}$  - A foram calcinados na mesma condição do FF.

#### 4.4 ELETRODOS COMPÓSITOS SINTETIZADOS POR NANOGRAFITE COMERCIAL - CONJUNTO B

O nanografite foi utilizado para a obtenção do grafeno, por uma rota de síntese de esfoliação, a diferença desta síntese para a anterior é que esta partiu de um produto comercial. O processo se deu utilizando nanografite e o álcool isopropílico, conforme descrito na metodologia de Cayambe e col. (2021), e ilustrado na Figura 5 a seguir.

Figura 5 – Fluxograma do processo de sintetização e esfoliação do grafeno



Fonte: Autor, 2022.

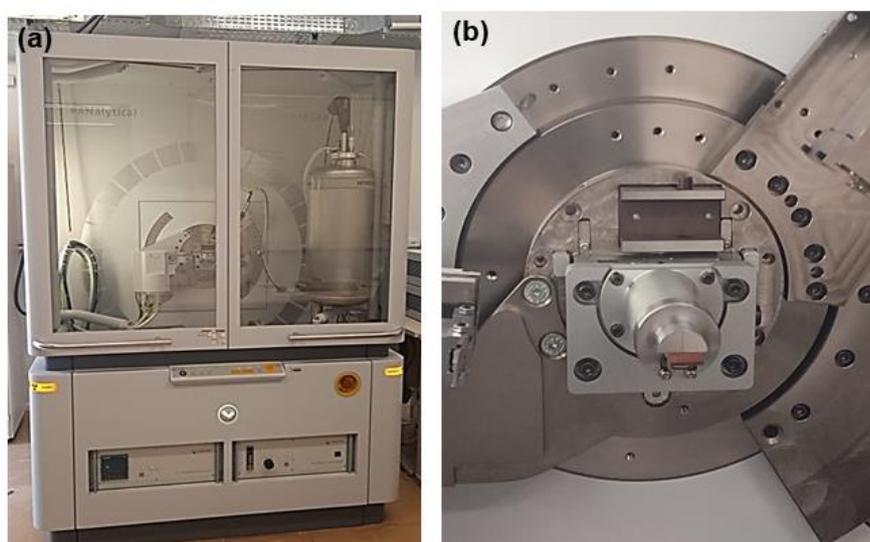
A presente técnica trata-se de uma junção de duas etapas, onde é necessário a esfoliação e separação do nanografite/grafeno, com utilização de ultrassom e centrifugação. Primeiramente o material foi “sonicado” e depois foi separado o nanografite do grafeno. Basicamente, o grafeno ou seu óxido fica em suspensão, após o processo de sonicação.

## 4.5 CARACTERIZAÇÃO

### 4.5.1 Difração de Raios X (DRX)

Os pós de óxido de ferro (hematita)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e os filmes (Conjunto A e B) foram caracterizadas por DRX. Os dados de DRX foram coletados no difratômetro multi-propósito da PANalytical, Modelo Empyrean (Figura 6.a-b), no intervalo de 15 a 110° ( $2\theta$ ), varredura contínua, com 0,026° em tempo de contagem de 460 s, totalizando em 1 h 40 min para cada medida.

Figura 6 – (a) Equipamento difratômetro de raios X multi-propósito EMPYREAN da PANalytical e (b) filme sob condição de medida.



Fonte: Autor, 2022.

### 4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas para investigar e explorar a morfologia dos compósitos preparados no presente estudo. As varreduras foram realizadas utilizando o microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO-MA10, em diferentes ampliações com ampliações de 2500 à 25 kx.

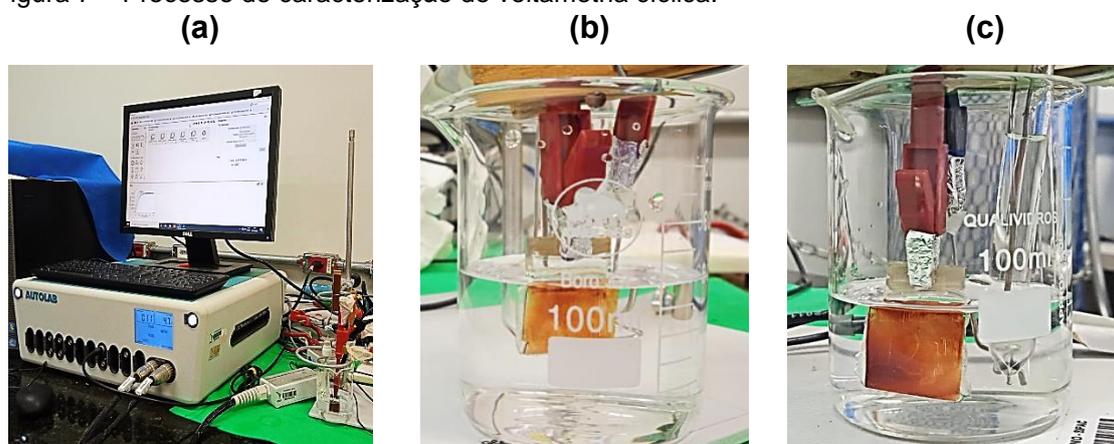
### 4.5.3 Voltametria Cíclica (VC)

Para a caracterização eletroquímica dos filmes foi utilizada a técnica de

voltametria cíclica. As medidas foram feitas no Potenciostato/Galvanostato da *Autolab Metrohm*, conforme representado na (Figura 7.a). Os experimentos foram montados em uma célula eletroquímica na configuração de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência o Ag/AgCl, em solução de KCl (3 mol L<sup>-1</sup>), o contra eletrodo de platina e os eletrodos de trabalho preparados FF; FF/OG-4μL e FF/OG-8μL para os conjuntos A e B ilustrados na (Figura 7.b-c).

Os eletrodos foram submersos em solução eletrolítica de 1 mol L<sup>-1</sup> de sulfato de sódio.

Figura 7 – Processo de caracterização de voltametria cíclica.



Fonte: Autor, 2022.

#### 4.5.4 Carga e Descarga Galvanostática (CDG)

A técnica de carga e descarga galvanostática, foi realizada a fim de analisar o comportamento capacitivo dos eletrodos. Os estudos também contaram com a utilização do Potenciostato/Galvanostato da *Autolab Metrohm*, com os mesmos procedimentos utilizados na voltametria cíclica, a janela de potencial foi entre 0 à -1 V, para as respectivas densidades de correntes 0,5; 0,75 e 1 A g<sup>-1</sup>.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

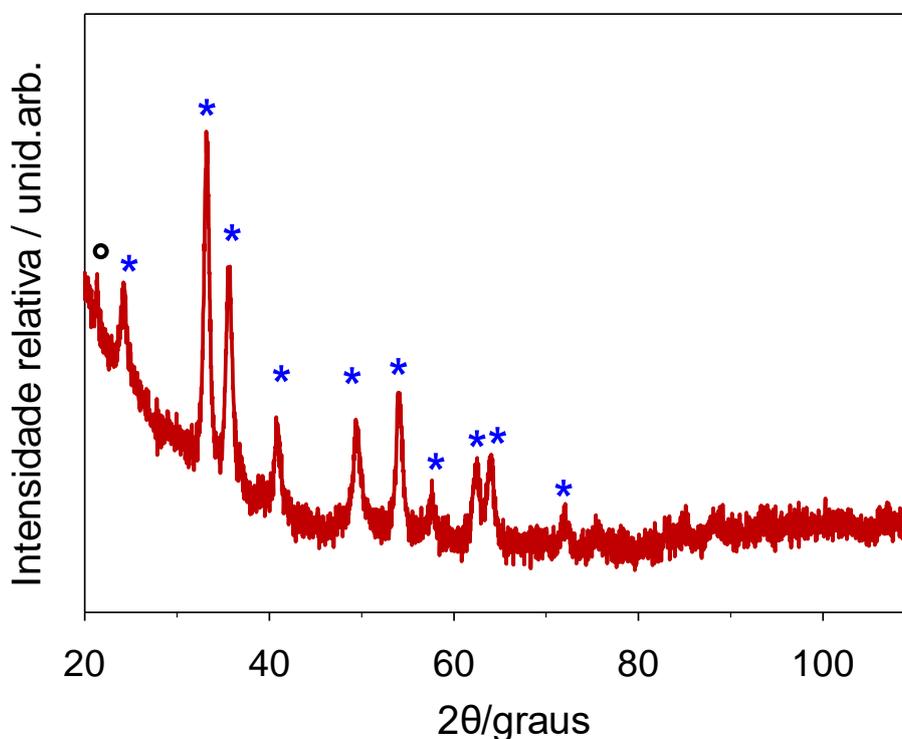
Nesta sessão serão relatados os resultados e discussões dos procedimentos de preparação dos filmes, respostas obtidas nas análises com os eletrodos de trabalho, respostas das técnicas de caracterizações físicas: DRX e MEV, e as caracterizações eletroquímicas por meio da VC e CDG dos filmes preparados.

### 5.1. CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS

#### 5.1.1 DRX do pó de $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A Figura 8 mostra o difratograma de raios X do pó, moído por 45 horas, o qual foi sintetizado por moagem mecânica. Conforme a Figura 8 é possível observar as fases cristalográficas da amostra de interesse.

Figura 8 - Difratograma de raios X do pó de goetita moído por 45 horas.



Fonte: Autor, 2022.

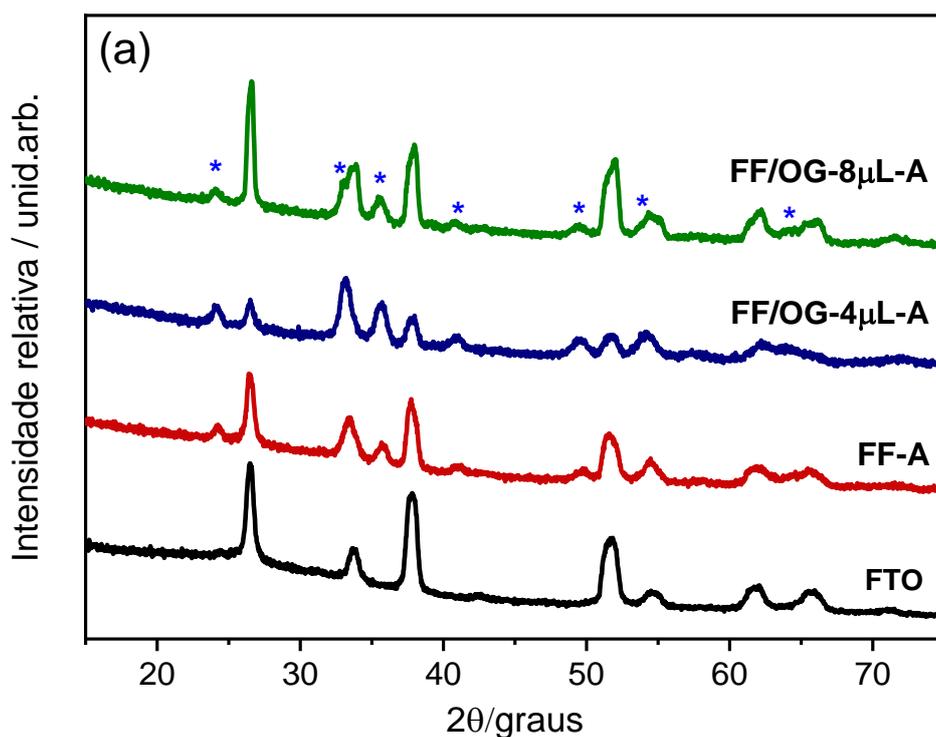
O resultado de DRX mostrou que há duas fases para a amostra do pó

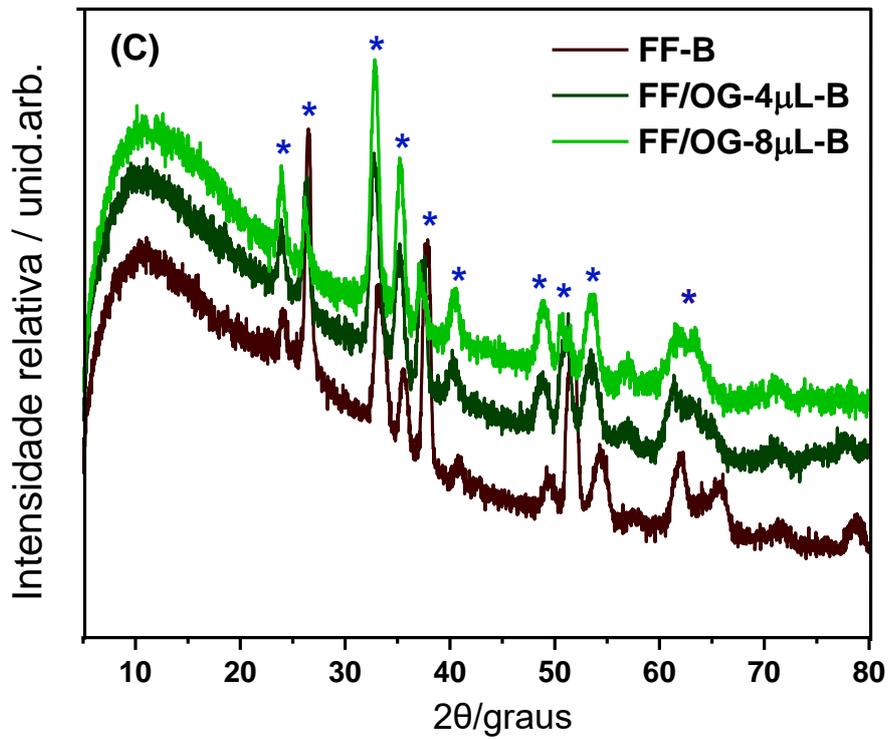
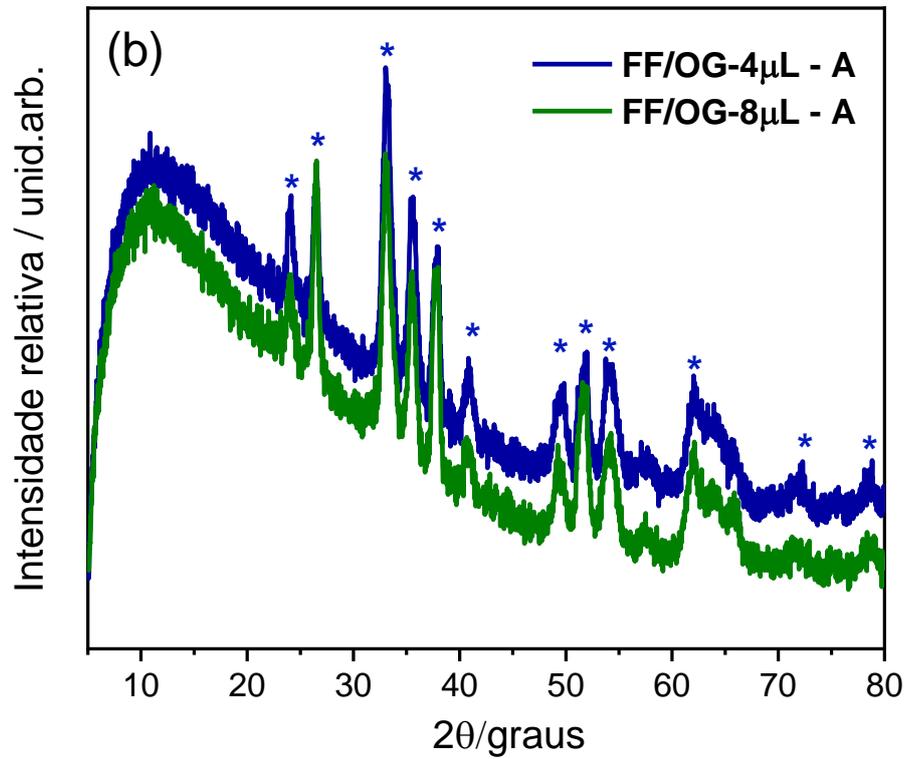
provenientes do processo de preparo do óxido de ferro, sendo elas: a hematita e goetita. Os padrões de difração para essas fases estão de acordo com os padrões da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), códigos n°. 71808 (para FeO(OH), simbolizado por “o”) e n°. 15840 (para  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), simbolizado por “\*” em “azul”).

### 5.1.2 DRX para os filmes

Para os filmes, após o processo de calcinação, conforme ilustrados na Figura 9, observa-se a fase de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para os Conjuntos A e B.

Figura 9 - Difratoogramas de raios X dos filmes após processo de calcinação. (a) FF-A, FF/OG-4 $\mu$ L-A e FF/OG-8 $\mu$ L-A e (b) representa os DRX dos filmes para: (FF/OG-4 $\mu$ L -A e FF/OG-8 $\mu$ L -A) e o (c) representa para os filmes FF-B, FF/OG-4 $\mu$ L -B e FF/OG-8 $\mu$ L -B, a partir de 5° (2 $\theta$ ).





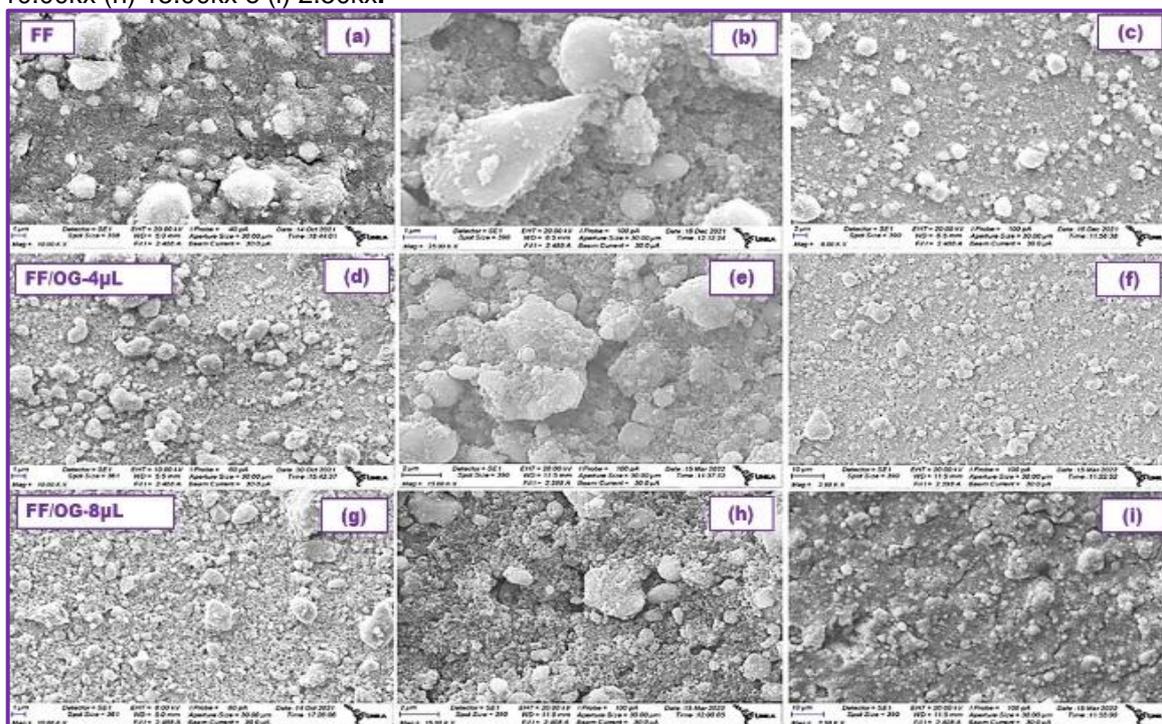
Os DRXs (Figura 9.b-c) para os filmes dos Conjuntos A e B tem-se os picos de Bragg em  $26^\circ$ ;  $33^\circ$ ;  $38^\circ$  e  $52^\circ$  ( $2\theta$ ) que são referentes ao substrato FTO. Os demais picos observados estão de acordo com a posição dos picos referentes a fase de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (\* em vermelho na Figura 9) de acordo com o ICSD n°. 15840. Almeida e col. (2018) relatam que os picos principais referentes as fases de grafite, grafeno e óxido de grafeno são observados em até  $30^\circ$  ( $2\theta$ ).

Inicialmente, não se observa picos claros para as fases de grafite, grafeno e/ou óxido de grafeno. Especificamente, para o óxido de grafeno o principal pico se encontra em  $11^\circ$  ( $2\theta$ ), mas que não podemos descartá-lo, uma vez que o mesmo coincide na região com maior “alargamento” de 5 a  $20^\circ$  ( $2\theta$ ) (Figura 9.b-c). Além disso, é preciso considerar que as porcentagens (óxido) de grafeno utilizadas no trabalho podem estar abaixo do limite de detecção do equipamento.

### 5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As caracterizações físicas de MEV foram realizadas para investigar a morfologia dos filmes e a analisar o tamanho das partículas presentes nos materiais em estudo, neste caso  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ +óxido de grafeno. Assim, para a análise morfológicas dos filmes dos conjuntos A e B utilizou-se a MEV. As imagens na (Figura 10.a-i) fazem uma representação em magnificações das ampliações das partículas entre 2.50 kx à 25.00 kx.

Figura 10 - Imagens de MEV para os filmes após processo de calcinação à 500°C de: FTO+ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com ampliações de (a) 10.00Kx (b) 25.00kx e (c) 5.00kx e dos nanocompósitos de FF/OG-4 $\mu$ L e com ampliações em (d) 10.00kx (e) 15.00kx e (f) 2.50kx e FF/OG-8 $\mu$ L com ampliações em (g) 10.00kx (h) 15.00kx e (i) 2.50kx.



Fonte: Autor, 2022.

Os filmes apresentaram partículas com diferentes tamanhos e aglomeradas, mesmo após ser maceradas várias vezes para o preparo da pasta e também do tratamento térmico, e, além disso, com baixa porosidade. Tanto para amostra FF-A, quanto os filmes FF/OG-4 $\mu$ L-A e FF/OG-8 $\mu$ L-A estão, aparentemente, sem fissuras na superfície e com as partículas com boa “conexão”, apresentando uma forma compacta para as amostras ilustradas na (Figura 10.a) e na (Figura 10.i).

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

A caracterização eletroquímica por voltametria cíclica (VC), trata-se de uma técnica que consiste em investigar os processos de oxirredução de espécies moleculares e utilizada para estudar os mecanismos das reações químicas na interface eletrodo/eletrólito (ALEIXO, 2003).

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas, a fim de avaliar o comportamento capacitivo, a cada velocidade de varredura, para os eletrodos em

estudo. Por meio, da VC foi possível descrever e analisar o tratamento de dados podendo ser esboçado graficamente.

Em linha gerais, as capacitâncias específicas, foram calculadas com a utilização da seguinte equação:

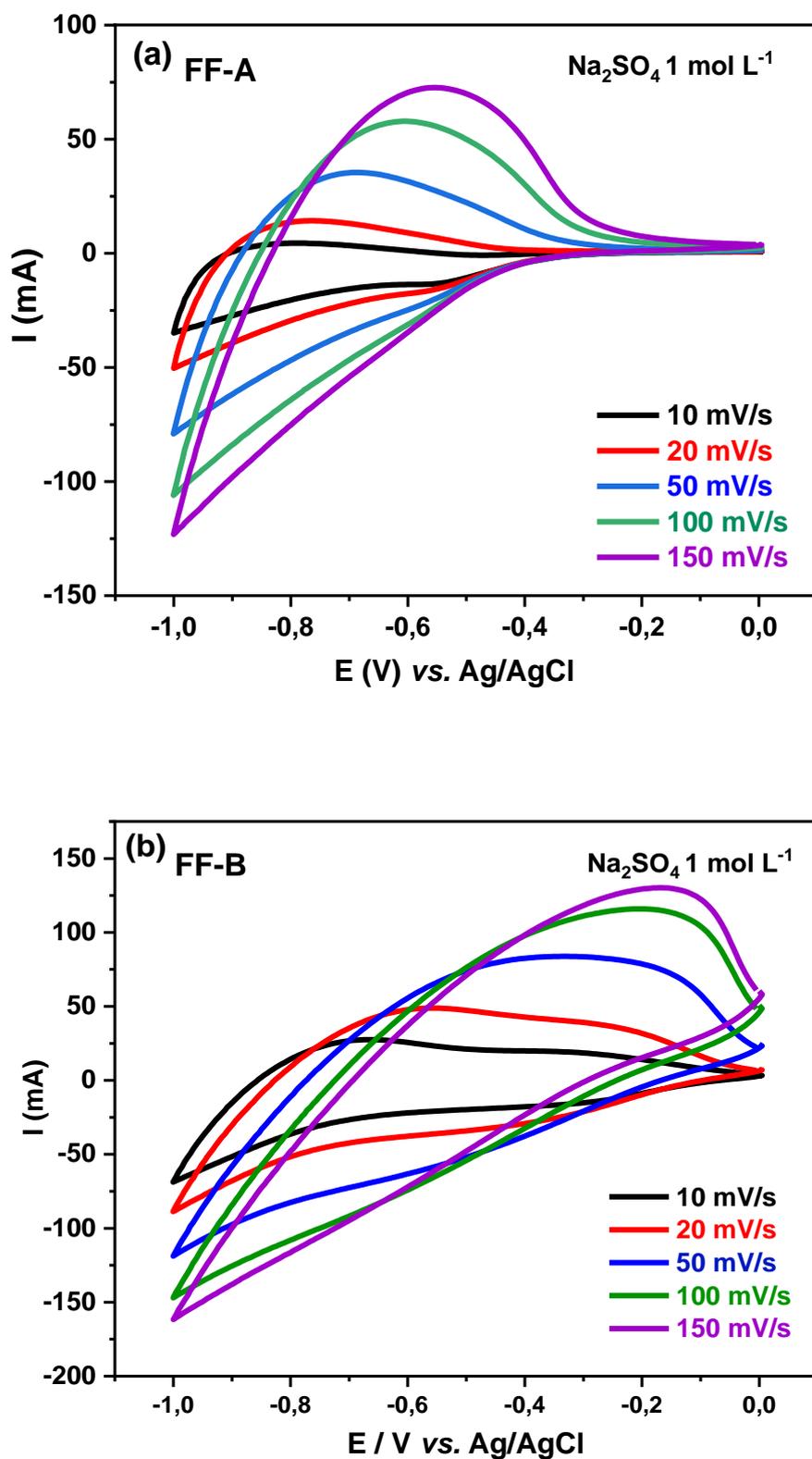
$$C_{esp} = \frac{1}{mv\Delta V} \int_{V_1}^{V_2} I(V)dV \quad (2)$$

No qual, o  $C_{esp}$  é capacitância específica;  $v$  é a velocidade de varredura;  $\Delta V$  é janela do potencial eletroquímico medido;  $\int_{V_1}^{V_2} I(V)dV$  é a área integrada sob a curva da VC e  $m$  é a massa específica contida nos filmes.

#### 5.2.1 Filmes FF-A e FF-B.

A (Figura 11.a-b) ilustra os voltamogramas cíclicos das amostras dos filmes preparados de FF-A e FF-B. Conforme salientado, a rampa de potencial de 0 à -1,0 V versus Ag/AgCl, sendo realizadas nas velocidades de varredura de 10, 20, 50, 100 e 150 mV s<sup>-1</sup>, em solução eletrolítica de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 mol L<sup>-1</sup>). Foram medidos 4 filmes para cada grupo de FF-A e FF-B.

Figura 11- Voltamogramas cíclicos para os eletrodos de hematita depositados em substratos transparentes, onde (a): FF-A e (b): FF-B com diferentes velocidades de varreduras.



Fonte: Autor, 2022.

A partir do perfil da (Figura 11.a-b) foram calculadas as capacitâncias específicas para as diferentes velocidades de varredura e para cada um dos eletrodos analisados. O perfil das curvas apresentou uma tendência capacitiva “deformada”, isto é, não com perfil retangulares características dos supercapacitores do tipo EDLC, conforme relata Gogotsi e Penner, (2018). Basicamente, neste trabalho o perfil é de um supercapacitor pseudocapacitivo.

A partir da resposta de corrente versus potencial (Figura 11) foi possível estimar capacitâncias específica dos eletrodos FF-A e FF-B (Tabela 3).

**Tabela 3** - Dados obtidos dos cálculos de capacitâncias específicas de: ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) FF-A.

FF-A	Velocidade de varredura (mV s <sup>-1</sup> )				
	10	20	50	100	150
Massa específica (mg)	0,4				
Área do Filme (cm <sup>2</sup> )	0,348				
Área medida (AV) (x10 <sup>-4</sup> )	7,16	1,20	2,30	3,28	4,24
Faixa de Potencial (V)	0 à -1,0				
Capacitância específica (F·g <sup>-1</sup> )	13,6	11,1	7,9	5,7	4,4
Desvio Padrão (%)	3,3	2,8	2,1	1,9	1,2
FF-B	Velocidade de Varreduras (mV s <sup>-1</sup> )				
	10	20	50	100	150
Massa específica (mg)	0,9				
Área do filme (cm <sup>2</sup> )	0,183				
Área medida (AV) (x10 <sup>-4</sup> )	4,09	5,39	8,20	9,24	1,19
Faixa de potencial (V)	0 à -1,0				
Capacitância específica (F·g <sup>-1</sup> )	22,7	15,0	9,1	5,1	4,4
Desvio Padrão (%)	4,7	4,0	1,3	0,7	0,7

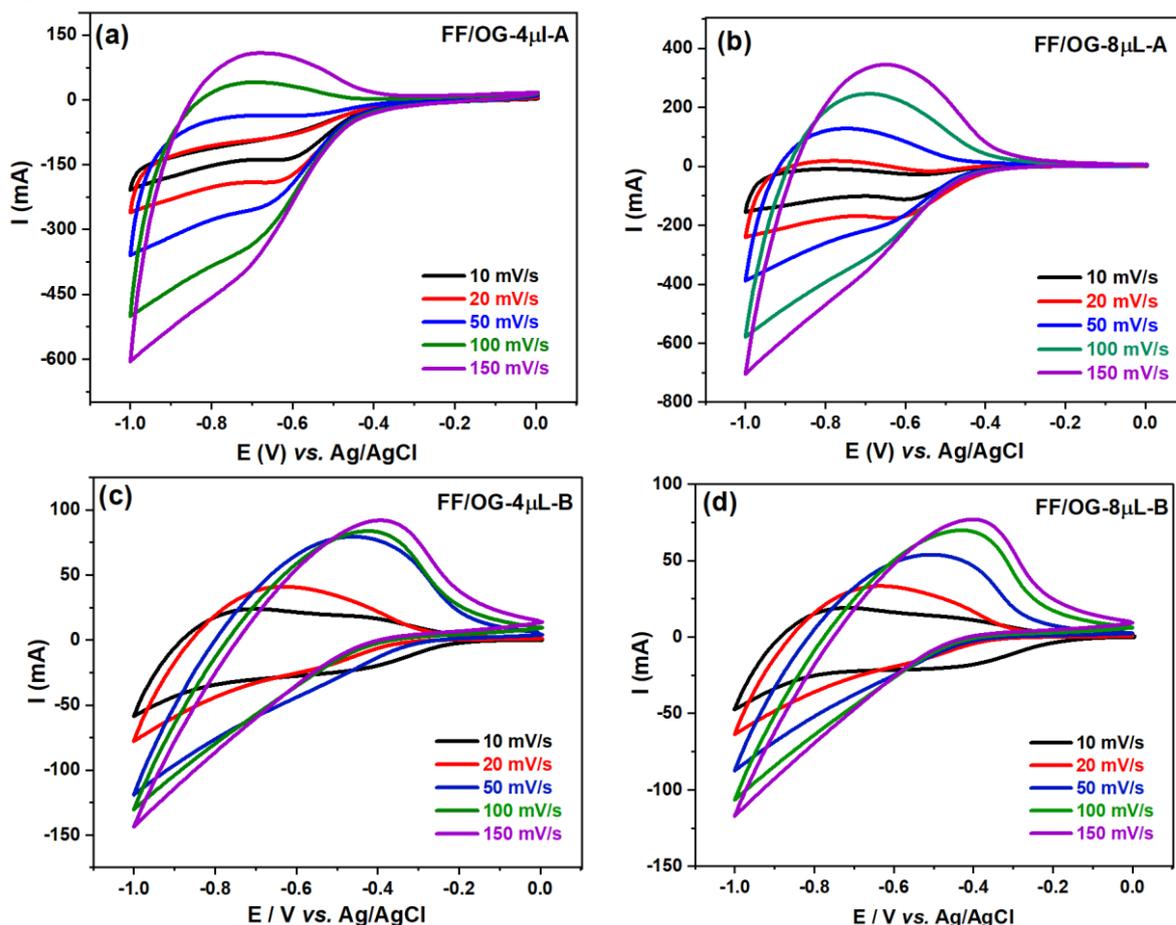
Fonte: Autor, 2022.

A partir dos resultados, se observa que a eletrodo FF-B há uma ligeira melhora na capacitação específica, mas considerando o desvio padrão (Tabela 3) pode-se considerar que resposta de ambos os eletrodos são similares. Neste sentido, atribuímos há uma boa repetibilidade dos filmes à base de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 5.2.2 Filmes à base de $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e óxido do grafeno

A (Figura 12.a-d) mostra os voltamogramas para os filmes FF/OG-4 $\mu$ L-A e FF/OG-8 $\mu$ L-A para o conjunto A e FF/OG-4 $\mu$ L-B e FF/OG-8 $\mu$ L-B para o conjunto B.

Figura 12- Voltamogramas cíclicos para os filmes compostos de FF/OG-4 $\mu$ L-A em (a-c) e FF/OG-4 $\mu$ L-B em (b-d).



Fonte: Autor, 2022.

Conforme observado para os filmes sem óxido de grafeno (Figura 12.a-b), o mesmo perfil foi observado para as amostras com 4 e 8  $\mu$ L de óxido de grafeno (Figura 12), isto é, característica de um sistema pseudocapacitivo (GOGOTSI; PENNER, 2018). No caso da amostra FF/OG-4 e 8  $\mu$ L-B há, para maiores velocidades de varreduras, o deslocamento de potenciais mais positivos (isto é, maior diferença nos “picos redox”, entre os picos anódicos e catódicos). Este efeito pode estar relacionado a transformações de fase durante os processos eletroquímicos (BARD; FAULKNER, 2001).

As Tabelas 4 e 5 apresentam os dados obtidos para as capacitâncias específicas para as amostras com 4 e 8  $\mu$ L com óxido de grafeno, respectivamente.

**Tabela 4** - Dados obtidos dos cálculos de capacitâncias específicas de: FF/OG-4 $\mu$ L-A e FF/OG-4 $\mu$ L-B.

FF/OG-4 $\mu$ L-A	Velocidade de varredura (mV s <sup>-1</sup> )				
	10	20	50	100	150
Massa específica (mg)	1,1				
Área do Filme (cm <sup>2</sup> )	0,391				
Área medida (AV) (x10 <sup>-4</sup> )	1,65	2,39	3,45	6,46	4,25
Faixa de Potencial (V)	0 à -1,0				
Capacitância específica (F·g <sup>-1</sup> )	15,0	10,8	6,2	3,6	2,5
Desvio Padrão (%)	3,9	2,7	1,6	0,9	1,1
FF/OG-4 $\mu$ L-B	Velocidade de varredura (mV s <sup>-1</sup> )				
	10	20	50	100	150
Massa específica (mg)	0,4				
Área do filme (cm <sup>2</sup> )	0,189				
Área medida (AV) (x10 <sup>-4</sup> )	4,39	3,93	10,8	6,98	9,33
Faixa de potencial (V)	0 à -1,0				
Capacitância específica (F·g <sup>-1</sup> )	33,2	16,2	14,9	6,5	5,4
Desvio Padrão (%)	18,4	7,0	10,3	1,7	1,9

Fonte: Autor, 2022.

**Tabela 5** - Dados obtidos dos cálculos de capacitâncias específicas de: FF/OG-8 $\mu$ L-A e FF/OG-8 $\mu$ L-B.

FF/OG-8 $\mu$ L-A	Velocidade de varredura (mV s <sup>-1</sup> )				
	10	20	50	100	150
Massa específica (mg)	0,5				
Área do filme (cm <sup>2</sup> )	0,195				
Área medida (AV) (x10 <sup>-4</sup> )	5,56	9,40	1,65	2,44	2,94
Faixa de potencial (V)	0 à -1,0				
Capacitância específica (F·g <sup>-1</sup> )	24,1	22,4	15,2	11,9	9,8
Desvio Padrão (%)	6,3	6,1	4,0	3,2	2,7
FF/OG-8 $\mu$ L-B	Velocidade de varredura (mV s <sup>-1</sup> )				
	10	20	50	100	150
Massa específica (mg)	0,5				
Área do filme (cm <sup>2</sup> )	0,207				
Área medida (AV) (x10 <sup>-4</sup> )	3,45	3,96	6,56	7,60	7,65
Faixa de potencial (V)	0 à -1,0				
Capacitância específica (F·g <sup>-1</sup> )	29,9	15,6	10,6	6,0	4,0
Desvio Padrão (%)	1,1	2,2	0,4	0,3	0,2

Fonte: Autor, 2022.

Por meio dos parâmetros investigados, conforme ilustra a (Tabela 4) para

os filmes de FF/OG-4 $\mu$ L-A, de acordo com a (Figura 12.a), foi possível verificar que, os nanocompósitos alcançaram capacitâncias entre 15,0 F·g<sup>-1</sup> para as velocidades de 10 mV s<sup>-1</sup> e 10,8 F·g<sup>-1</sup> para a velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>, já nas demais capacitâncias foi possível observar, alterações alcançando valores mais baixos entre 6,2 à 2,5 F·g<sup>-1</sup>.

Para o segundo conjunto de filmes analisados de FF/OG-4 $\mu$ L-B, os valores obtidos para as capacitâncias foram de 33,2 F g<sup>-1</sup> para 10 mV s<sup>-1</sup> e 16,2 F·g<sup>-1</sup> para 20 mV s<sup>-1</sup>. Os filmes compósitos de FF/OG-4 $\mu$ L-B, alcançaram maiores capacitâncias específicas, em comparação com ao primeiro conjunto de análises e também para os demais conjuntos de filmes utilizando estes nanocompósitos, conforme ilustrados na Figura 12. Entre as últimas velocidades, ocorreu uma diminuição de capacitância podendo ser observada na Tabela 4, para as últimas velocidades de varredura, este comportamento ocorreu em todos os eletrodos de trabalho, para as velocidades de 100 e 150 mV s<sup>-1</sup>.

Nas primeiras velocidades de varreduras conforme ilustra o voltamograma cíclico na (Figura 12.b-d), foi possível verificar o comportamento eletroquímico para os filmes de FF/OG-8 $\mu$ L, ilustrado graficamente para os filmes compósitos com de óxidos de ferro, com 8  $\mu$ L de grafeno representados por FF/OG-8 $\mu$ L-A e FF/OG-8 $\mu$ L-B.

Os dados obtidos do processo de voltametria estão representados na Tabela 5, exibindo os resultados calculados os quais fazem uma representação de dados com valores extraídos do programa nova para a determinação da capacitância, para filmes compósitos com óxido de grafeno adquirido pela síntese através do grafite por esfoliação e com o óxido de grafeno a partir do nanografite/grafeno comercial, FF/OG-8 $\mu$ L-A e FF/OG-8 $\mu$ L-B.

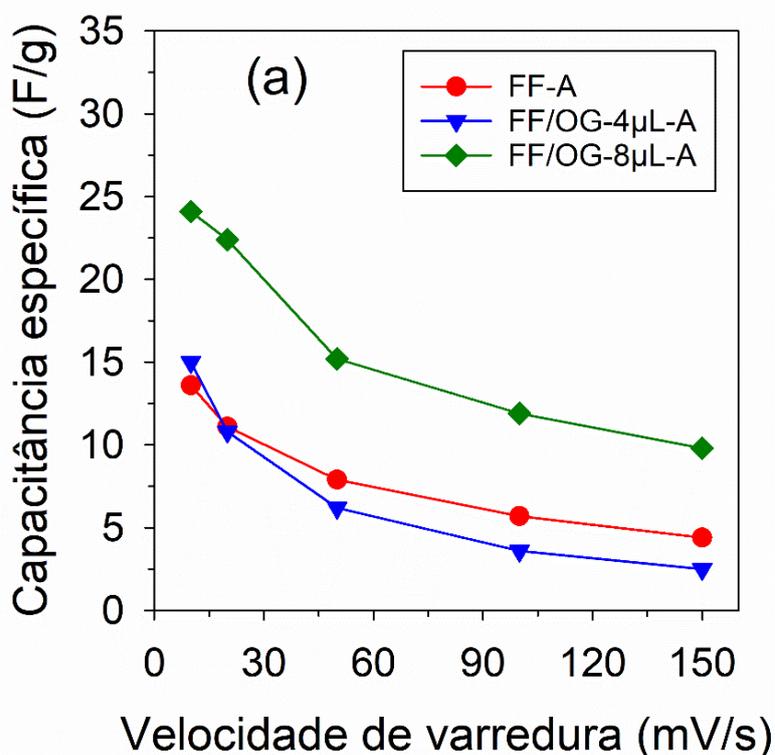
Conforme contidos na Tabela 5, observa-se a diferença do comportamento das capacitâncias relacionados aos demais filmes, os quais exibiram os valores de capacitâncias maiores entre 24,1 F·g<sup>-1</sup> para a velocidade de 10 mV s<sup>-1</sup> e 22,4 F·g<sup>-1</sup> para a velocidade de 20 mV s<sup>-1</sup> (FF/OG-8 $\mu$ L-A), conforme curvas ilustradas na (Figura 12.b). Para o segundo conjunto de filmes (FF/OG-8 $\mu$ L-B), observa-se uma tendência de diminuição, quando comparados ao FF/OG-8 $\mu$ L-A, nas capacitâncias específicas no conjunto das velocidades de varreduras aplicadas.

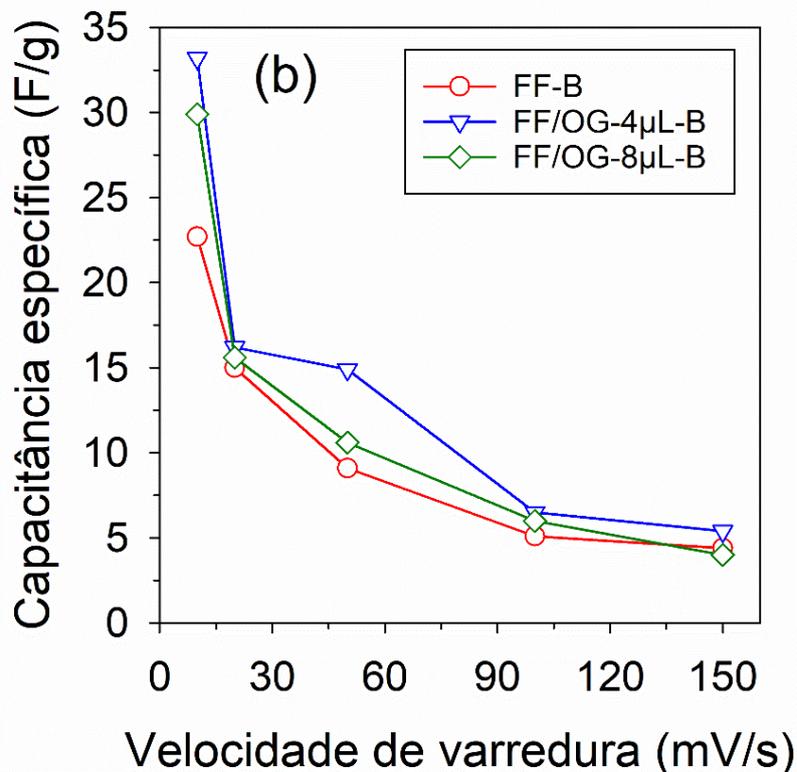
De acordo com Aikawa, (2013), a quantidade de massa existente nos filmes relaciona-se à difusão de espécies iônicas nos eletrodos, podendo então ocorrer a diminuição na carga capacitiva. Por esses motivos, os filmes mais finos obtêm respostas melhores, quando se trata de capacitância, fator este que pode ser comprovado por meio deste estudo, onde os filmes mais finos atingiram capacitâncias mais elevadas. Especificamente, para com o 8 $\mu$ L de óxido de grafeno a massa do filme é pouco representativo, desta forma atribuímos a variação entre os eletrodos ao efeito do óxido de grafeno presente na composição dos mesmos.

### 5.2.3 Capacitância do sistema de Armazenamento de Energia nos Eletrodos.

A partir da Figura 13 e dos dados da Tabela 4 e 5 analisamos o comportamento da capacitância específica em função da velocidade varredura para os filmes sem óxidos de grafeno (FF-A e FF-B), compósitos com óxido de grafeno com 4 e 8  $\mu$ L para o conjunto A: (FF/OG-4 $\mu$ L-A, FF/OG-8 $\mu$ L-A) podendo ser vistos na (Figura 13.a) e com 4 e 8  $\mu$ L para o conjunto B: (FF/OG-4 $\mu$ L-B e FF/OG-8 $\mu$ L-B) ilustrado na (Figura 13.b).

Figura 13 – Curvas capacitivas específicas versus a velocidade de varredura para os filmes: FF-A; FF/OG-4 $\mu$ L-A representada em (a) e FF/OG-8 $\mu$ L-A representada em (b).





Fonte: Autor, 2022.

O comportamento (Figura 13) para ambos os conjuntos, isto é, da diminuição da capacitância específica com o aumento da velocidade pode ser atribuído a três fatores básicos: a difusão dos íons no eletrólito, a adsorção dos íons na superfície dos materiais do eletrodo e a transferência de carga no eletrodo (XIAO e col. 2017). Basicamente, em baixas velocidade de varredura, a difusão dos íons do eletrólito tende a ir a superfície e nos sítios internos ativos do material do eletrodo, ou seja, contribuindo para uma reação redox mais completa na interface, consequentemente promovendo para uma maior capacitância. Já em taxas de varreduras maiores a difusão iônica no eletrólito poderia ser menor reduzindo, portanto, a capacitância (KARTHIKEYAN, K. e col. 2012; XIE, Y.; DU, H., 2015).

Os resultados mostram que para o conjunto B as amostras contendo óxido de grafeno tem-se uma ligeira melhora na capacitância específica. Já para o conjunto A, a melhora ocorre somente para os filmes com FF/OG-8µL-A. Por outro lado, os maiores valores de capacitâncias alcançados, foram para o segundo conjunto de análises dos filmes, elevando significativamente sua capacitância para os filmes compósitos com 4 µL, isto é, para o FF/OG-4-µL-B.

Nossos resultados mostram que o óxido de grafeno interconectado com o óxido de ferro melhora, em linhas gerais, a capacitância específica do supercapacitor. Essa melhora pode estar atribuída a sinergia de contato entre as partículas dos materiais constituintes dos filmes. Além disso, não se pode descartar que o efeito da espessura dos filmes, uma vez que os mesmos podem atribuir efeitos de interface.

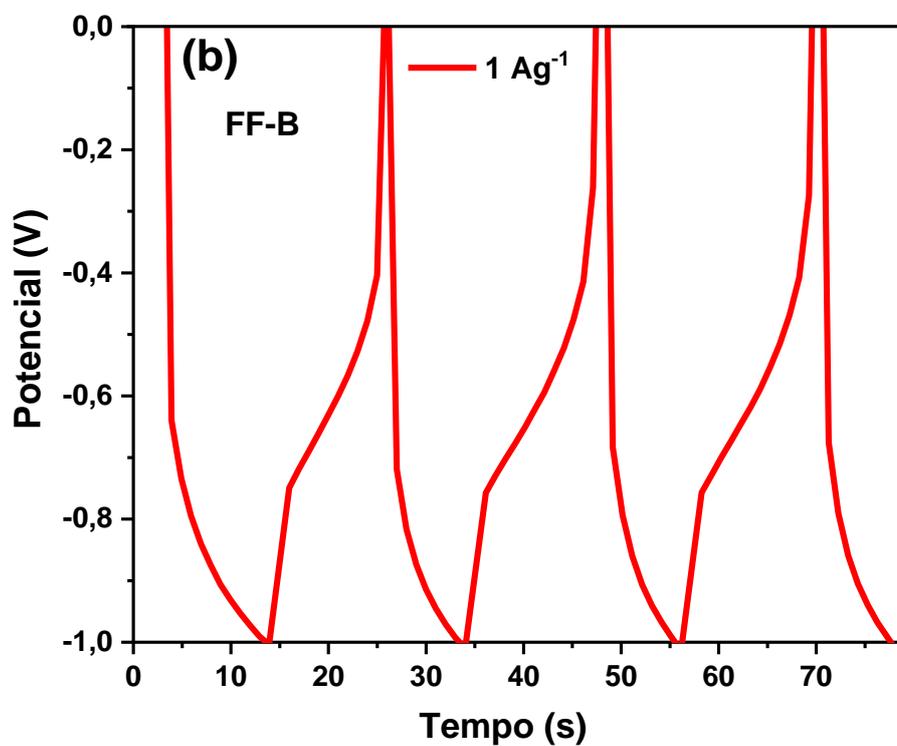
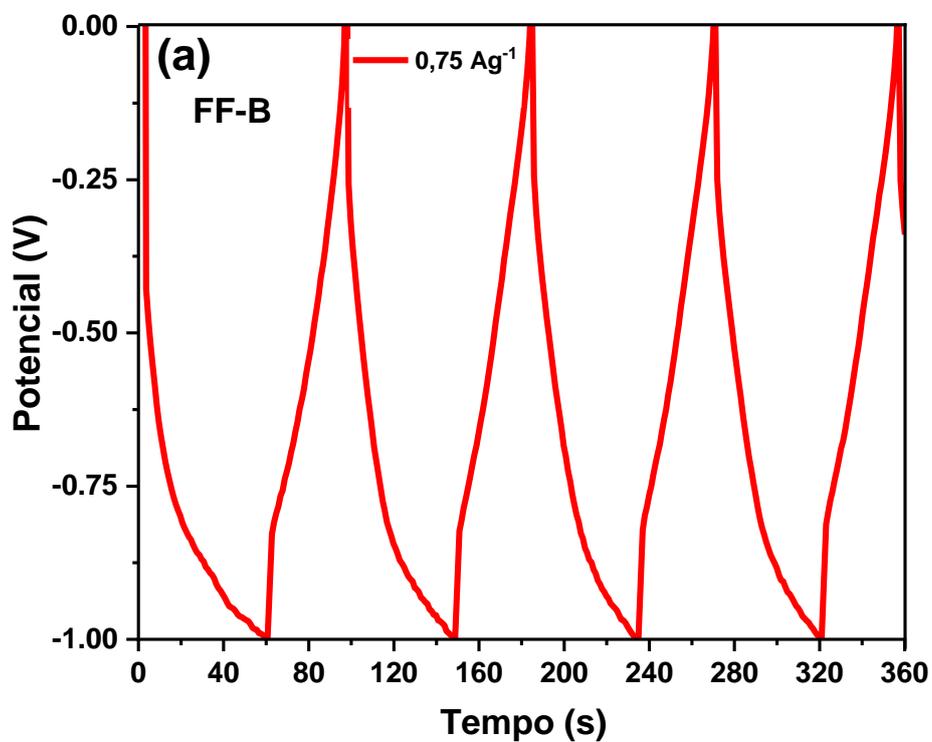
### 5.3 PROCESSOS DE CARGA E DESCARGA GALVANOSTÁTICAS PARA O CONJUNTO B.

Para analisar no comportamento capacitivo, dos supercapacitores desenvolvidos neste estudo, foi realizado processos de carga e descarga galvanostáticas nos filmes preparados no Conjunto B, pois foram os que apresentaram resultados maiores de capacitância específica a partir da VC. Conforme os processos de carga e descarga representados pelas Figuras 14, 15 e 16, é possível analisar a diferença nos comportamentos dos eletrodos analisado em função do potencial versus tempo.

As curvas galvanostáticas de carga e descarga foram realizadas em diferentes correntes aplicadas. Para os filmes de óxidos de ferro conforme a Tabela 6. Foram aplicadas  $0,75 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ , com um tempo de 360 segundos, em um potencial de 0 à -1,0 V. Para os processos de carga e descarga representados na Tabela 6, foi aplicada a corrente de  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ , atingindo um tempo maior de 70 segundos, conforme ilustra a (Figura 14.a-b). As curvas foram similares para as duas correntes aplicadas, apresentando um comportamento não linear, isto é, não simétrico. O comportamento das curvas não lineares, é um indicativo, de que os eletrodos podem vir a ser, do tipo bateria, modelos estes que seguem uma relação não-linear (JERONIMO, 2016; XIAO e col. 2017).

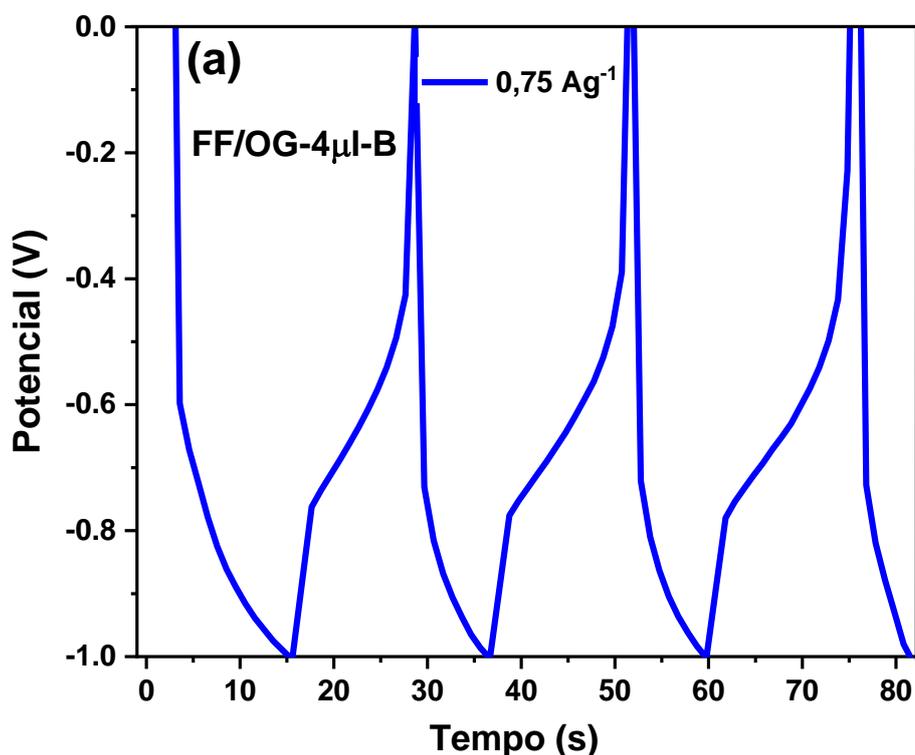
A seguir conforme estão ilustradas na (Figura 14.a-b), serão representadas as curvas de carga e descarga galvanostáticas, com testes aplicando diferentes valores de correntes, para os filmes do conjunto B.

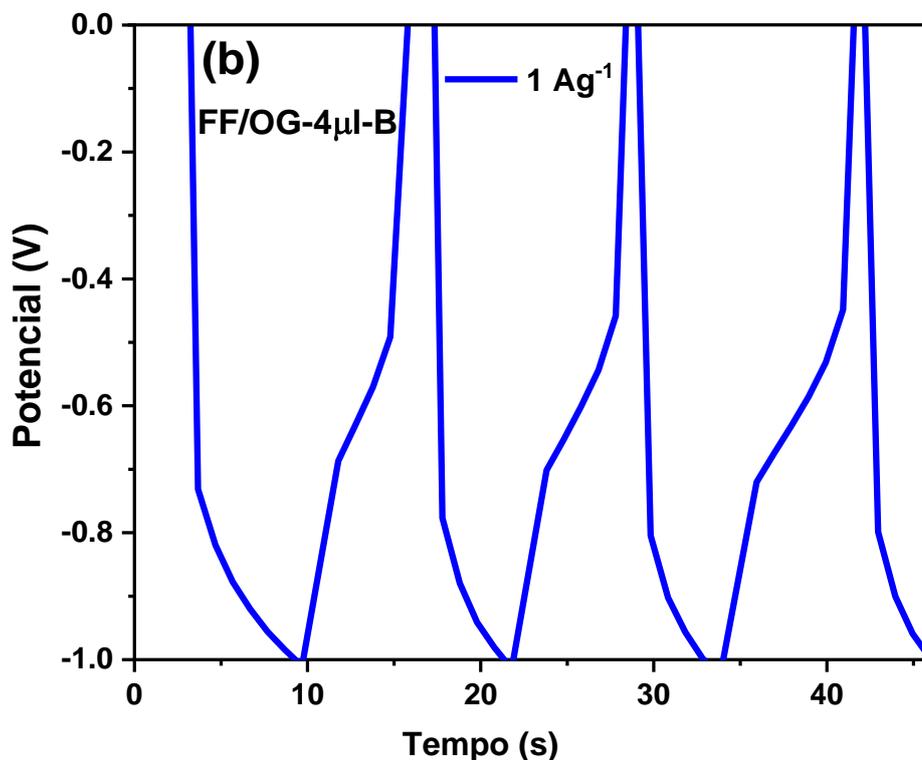
Figura 14 - Curvas de carga e descarga galvanostática dos eletrodos de: FF-B para as correntes de  $0,75 \text{ Ag}^{-1}$  representada em (a) e  $1 \text{ Ag}^{-1}$  representado em (b).



Para os filmes de óxidos de ferro compósitos com 4  $\mu\text{L}$  de óxido de grafeno FF/OG-4 $\mu\text{L}$  conforme mostra a (Tabela 6.a) e ilustra a (Figura 15.a-b), com correntes aplicadas em  $0,75 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ , com um tempo de 80 segundos, com maior tempo de carga e descarga, apresentando leves desequilíbrios nas varreduras, com um potencial de 0 à  $-1,0 \text{ V}$ . Para os processos de carga e descarga representados na (Tabela 6.b), foi aplicada a corrente com o valor de  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ , em um tempo de 40 segundos, com menores tempo no processo de carga e descarga, apresentando uma queda no potencial relativamente mediana, comparada a corrente anterior. Devido essa variação de tempo, as curvas tiveram comportamentos diferentes, devido a diferença de corrente aplicada, os comportamentos das curvas apresentaram não lineares, conforme ilustra a (Figura 15.a-b) a seguir.

Figura 15 - Curvas de carga e descarga galvanostática dos eletrodos de: FF/OG-4 $\mu\text{L}$ -B para o segundo conjunto de análises.

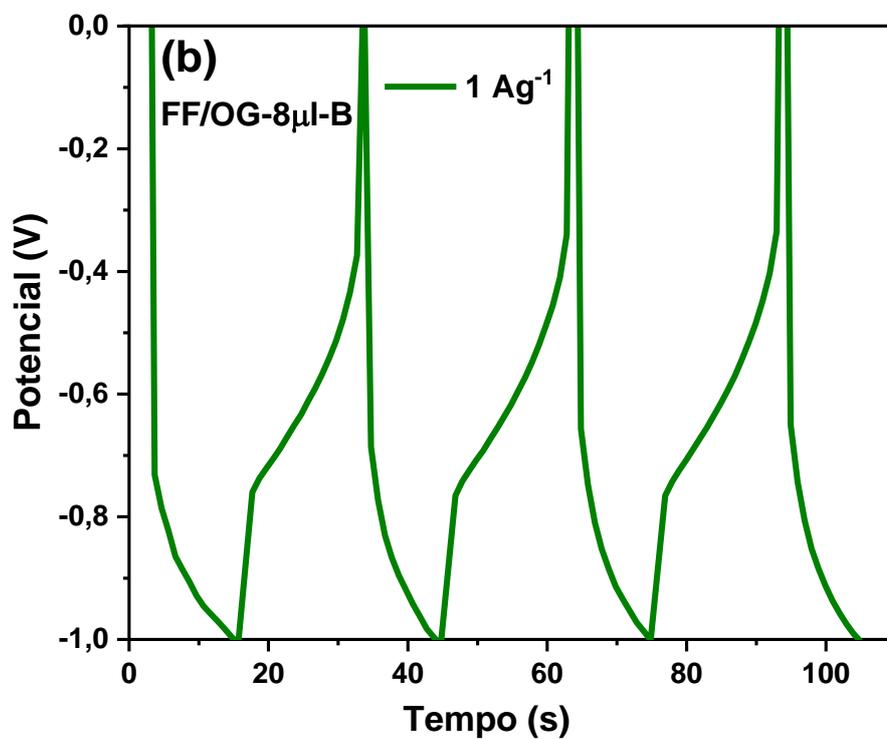
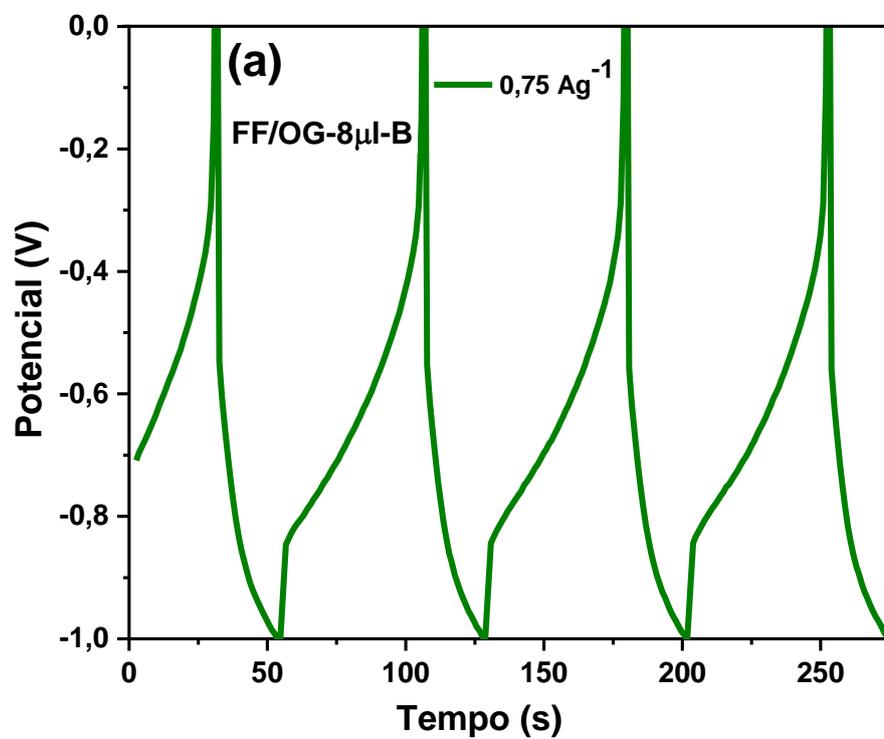




Fonte: Autor, 2022.

Para os filmes com FF/OG-8µL-B, conforme ilustrada a (Figura 16.a-b), foi possível investigar o comportamento capacitivo dos eletrodos em estudos compósitos com 8 µL de grafeno. Os processos de carga e descarga para os filmes de FF/OG-8µL-B, foram aplicados em diferentes correntes. As correntes calculadas foram de acordo com a massa específica de cada eletrodo. A (Figura 16.a) tem-se a representação das cargas e descarga realizadas utilizando a corrente de 0,75 A·g<sup>-1</sup>, seguindo na mesma janela de potencial entre 0 à -1 V, alcançando uma baixa frequência nas cargas e descargas, apresentando uma queda no potencial com uma varredura de 250 segundos. A (Figura 16.b) tem-se o comportamento capacitivo com maior potencial alcançado, com processo de carga e descarga com a corrente de 1 A·g<sup>-1</sup>, atingindo um tempo em 100 segundos, apresentando um desequilíbrio próximo a 33 segundos. Os filmes apresentaram curvas não lineares, apresentando um comportamento de um supercapacitor redox.

Figura 16 - Curvas de carga e descarga galvanostática dos eletrodos de: FF/OG-8 $\mu$ L-B para o segundo conjunto de análises.



De acordo com os dados obtidos de carga e descarga pelo tempo, foi possível calcular as densidades de potências, densidades de energia e as capacitâncias específicas. A seguir, detalhar-se-á os procedimentos realizados para os cálculos utilizados, a fim de determinar a capacitância específica (C) (Eq. 3), densidade de energia (E) (Eq. 4) e densidade de potência (P) (Eq. 5) dos eletrodos do Conjunto B utilizando-se as seguintes equações (DAVOGLIO e col. 2013; YADAV e col. 2016; DA SILVA e col. 2020):

Para calcular a capacitância específica, utilizou-se a seguinte equação:

$$C = \frac{I}{\left(\frac{dE}{dt}\right)m} \quad (3)$$

No qual, I é a corrente, m a massa ativa e o  $\frac{dE}{dt}$  é a inclinação negativa da curva de descarga medida em volts por segundo.

Já a densidade de energia foi calculada a partir de:

$$E = \frac{C(\Delta V)^2}{2} \quad (4)$$

Sendo, E é a densidade de energia; C é a capacitância específica calculado a partir do processo de carga-descarga;  $\Delta V$  é a faixa (janela) de potencial.

Para o cálculo da densidade de potência (P) utilizou-se a seguinte equação:

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (5)$$

no qual,  $\Delta t$  é o intervalo para o processo de descarga.

A Tabela 6 tem-se a representação dos resultados obtidos para capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência extraídos

das curvas de CDG representados pelas Figuras 14, 15 e 16, com diferentes tipos densidades de corrente ( $0,75$  e  $1,0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ) aplicadas nos eletrodos.

**Tabela 6** - Cálculos de capacitâncias específicas dos processos de carga e descarga galvanostática

<b>Eletrodos</b>	<b>Dens. Corr.</b> ( $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ )	<b><math>\Delta t</math></b> (s)	<b><math>\Delta V</math></b> (V)	<b>C</b> ( $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ )	<b>E</b> ( $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	<b>P</b> ( $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
<b>FF-B</b>	0,75	50,01	1,06	35,3	19,9	1436
	1	8,01	1,65	4,9	6,6	2966
<b>FF/OG-4<math>\mu</math>L-B</b>	0,75	8,01	1,02	4,7	3,8	1717
	1	5,01	1,31	3,8	3,3	2360
<b>FF/OG-8<math>\mu</math>L-B</b>	0,75	22,01	1,52	7,2	8,4	1368
	1	11,02	1,76	6,3	9,7	3168

Fonte: Autor, 2022.

Comparando as capacitâncias dos processos de CDG pode-se observar na Tabela 6 que os filmes com óxido de ferro puro FF apresentaram capacitâncias de  $35,3 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  aplicando a corrente de  $0,75 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $4,9 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  para a corrente aplicada de  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ , apresentando uma variação de tempo maior com 50,01 segundos, alcançando uma densidade de energia de  $19,9 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  e densidade de potência maior com  $2966 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$  para a corrente de  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ , os resultados mostraram que a corrente menor aplicada nestes filmes alcançaram capacitâncias maiores para FF.

Os filmes compósitos com  $4 \mu\text{L}$  de óxido de grafeno conforme expostos na Tabela 6 apresentaram capacitâncias entre  $4,7 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  para a corrente aplicada de  $0,75 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $3,8 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  de densidade de energia e  $1717 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$  de densidade de potência. Já para a corrente de  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  apresentou uma capacitância específica  $3,8 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ , com densidade de energia de  $3,3 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ , alcançando uma densidade de energia de  $2360 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$  sendo esta, maior para a segunda corrente aplicada.

Para os filmes com  $8 \mu\text{L}$  de óxido de grafeno, a capacitância específica com  $7,2 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  para a menor corrente aplicada de  $0,75 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $6,3 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  para a corrente de  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ , os resultados para esses filmes mostraram que os maiores valores de densidade energia com  $9,7 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  e densidade de potência  $3168 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ , foram para a corrente maior aplicada de  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  podendo ser observados na Tabela 6.

No entanto os demais valores calculados para as densidades de energia e potência tiveram valores mais elevados nas respectivas densidades de correntes aplicadas a  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ . Dado o exposto, em linhas gerais os eletrodos alcançaram valores de capacitâncias específicas significativas para este estudo.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os filmes à base de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e de carbono (óxido de grafeno) foram preparados a partir de uma metodologia simples e aplicados como eletrodos em supercapacitores. Há indicativos que o óxido de grafeno foi incorporado ao filme à base de óxido de grafeno. Os filmes mostram-se com boa aderência sobre o substrato e com partículas aglomeradas e baixa porosidade.

A resposta eletroquímica para voltametria cíclica mostrou que os filmes apresentaram capacitâncias específicas maiores para os compósitos com o óxido de grafeno. Por todos esses aspectos, pôde-se indagar que a presença do óxido de grafeno nos filmes foi responsável pela melhora capacitiva dos eletrodos analisados. Já a resposta no processo de carga e descarga requer uma análise mais detalhada para os tipos de filmes preparados nas condições feitas neste trabalho.

Neste trabalho os filmes à base de óxido de ferro e óxido de grafeno podem ser melhor explorados, pois apresenta potencialidade de serem aplicados em supercapacitores.

## REFERÊNCIAS

ABHIJIT A. YADAV. Preparation and electrochemical properties of spray deposited  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from nonaqueous medium for supercapacitor applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 12, p. 12876-12883, 2016.

AFIF, A.; RAHMAN, S. M.; AZAD, A. T.; ZAINI, J.; ISLAN, M. A.; AZAD, A. K. Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage – A review. **Journal of Energy Storage**, v. 25, p. 100852, 2019.

AGHAZADEH, M.; KARIMZADEH, I.; MARAGHEH, M. G.; GANJALI, M. R. Enhancing the supercapacitive and superparamagnetic performances of iron oxide nanoparticles through yttrium cations electro-chemical doping. **Materials Research**, v. 21, n. 5, p.1-10, 2018.

ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, n. 3, p. 1-21. Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA), 2003.

ALMEIDA, C. G.; TRINDADE, T. N. D. S.; SILVA, M. V. S. D.; SILVA, L. A. Evaluation of the graphene oxide (GO) role in the photocatalytic generation of hydrogen in binary (GO-CdS) and ternary (Pt-GO-CdS) systems. **Química Nova**, v. 41, n. 7, p. 748-755, 2018.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: John Wiley & Sons, 2001.

BUSTI, N. D.; PARRA, R.; GÓES, M. S. Synthesis, Properties, and Applications of Iron Oxides: Versatility and Challenges. In: LA PORTA, F. A; TAFT, C. A. **Functional Properties of Advanced Engineering Materials and Biomolecules**. Cham: Springer, 2021. p. 349-385.

CALIMAN, C. C. **Preparação e caracterização do óxido de grafeno funcionalizado com aminas para aplicação em supercapacitores eletroquímicos**. 2018. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2018.

CAMENAR, E. L.; BACH, M. A.; DE CARVALHO JR, R. M.; MARANGONI, R.; ZATTA, L. Synthesis and characterization of hydroxides and mixed oxides Fe (III): Al with potential application as pigments obtained from the mixture of goethite and boehmite gels. **Scielo Brasil Ceramics**, v. 64, p. 331-340, 2018.

CAYAMBE, M.; ZAMBRANO, C.; TENE, T.; GUEVARA, M.; USCA, G. T.; BRITO, H.; GOMEZ, C. V. Dispersion of graphene in ethanol by sonication. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, p. 4027-4030, 2021.

CONWAY, B. E. **Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications**. 1. ed. New York: Springer Science & Business Media, 1999.

COSTA, J. C. M. **Síntese e caracterização galvânica da Polianilina (PANI) para a aplicação em supercapacitores**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2016.

CREMONEZZI, J. M. D. O. **Novo nanocompósito ternário baseado em politiofeno, óxido de grafeno reduzido e dióxido de manganês para armazenamento de energia**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia) – Escola de Engenharia, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2017.

DA SILVA, L. M.; CESAR, R.; MOREIRA, C. M.; SANTOS, J. H.; DE SOUZA, L. G.; PIRES, B. M.; ZANIN, H. Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials. **Energy Storage Materials**, v. 27, p. 555-590, 2020.

DAMINELLI, L. M. **Obtenção e caracterização de Heteroestruturas Bidimensionais (2D/2D) construídas a partir de materiais Dicalcogenetos de metais de transição**. 2019. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2019.

DAVOGLIO, R. A.; BIAGGIO, S. R.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C. Flexible and high surface area composites of carbon fiber, polypyrrole, and poly (DMcT) for supercapacitor electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 93, p. 93-100, 2013.

DAVOGLIO, R. A.; CABELLO, G.; MARCO, J. F.; BIAGGIO, S. R. Synthesis and characterization of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanoneedles for electrochemical supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 261, p. 428-435, 2018.

FERNANDEZ, A. P. R. **Estudo das características elétricas e microestruturais de supercapacitores para armazenamento de energia**. 2016. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

FERREIRA, A. A.; POMILIO, J. A. Estado da arte sobre a aplicação de supercapacitores em eletrônica de potência. **Eletrônica de Potência**, v. 10, n. 2, p. 25-32, 2005.

GOGOTSI, Y.; PENNER, R. M. Energy storage in nanomaterials—capacitive, pseudocapacitive, or battery-like? **Nano Energy**, v. 12, n. 3, p. 2081-2083, 2018.

GONZÁLEZ, A.; GOIKOLEA, E.; BARRENA, J. A.; MYSYK, R. Review on supercapacitors: Technologies and materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1189-1206, 2016.

GOPI, C. V. M.; VINODH, R.; SAMBASIVAM, S.; OBAIDAT, I. M.; KIM, H. J. Recent progress of advanced energy storage materials for flexible and wearable supercapacitor: From design and development to applications. **Journal of Energy Storage**, v. 27, p. 101035, 2020.

HOLLER, F. J., SKOOG, D. A., CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman. 2009.

HUMMERS JR, WILLIAM S.; OFFEMAN, RICHARD E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.

JERÓNIMO, G. F. R. **Nanoespumas de Ni-Cu funcionalizadas com óxidos/hidróxidos de cobalto para supercondensadores do tipo redox**. 2016. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Técnico Lisboa, Lisboa, 2016.

KARTHIKEYAN, K.; AMARESH, S.; KALPANA, D.; SELVAN, R. K.; LEE, Y. S. Electrochemical supercapacitor studies of hierarchical structured Co<sup>2+</sup>-substituted SnO<sub>2</sub> nanoparticles by a hydrothermal method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 73, n. 2, p. 363-367, 2012.

KHATAVKAR, S. N.; SARTALE, S. D.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film on stainless steel mesh: A flexible electrode for supercapacitor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 225, p. 284-291, 2019.

KIM, B. K.; SY, S.; YU, A.; ZHANG, J. Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion. **Handbook of Clean Energy Systems**, p. 1-25, 2015.

LIMA, V.; ZANIN, H. Análise do supercapacitor em operando através da microscopia Raman. **Revista dos Trabalhos de Iniciação Científica da UNICAMP**, n. 27, p. 1-1, 2019.

LIN, H. E.; KUBOTA, Y.; KATAYANAGI, Y.; KISHI, T.; YANO, T.; MATSUSHITA, N. Solution-processed Cu<sub>2-x</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites as novel supercapacitor anodic materials. **Electrochimica Acta**, v. 323, p. 134794, 2019.

LIU, Y.; JIANG, S. P.; SHAO, Z. Intercalation pseudocapacitance in electrochemical energy storage: recent advances in fundamental understanding and materials development. **Materials Today Advances**, v. 7, p. 100072, 2020.

MASSANTE, F. F.; FERNANDES, C. M.; DE SAMPAIOM, M. T. G.; ALVES, O. C.; DA SILVA, J. C. M.; PONZIO, E. A. **Produção de óxido de grafeno pela esfoliação eletroquímica para aplicação em supercapacitores**. In: Congresso Brasileiro de Carbono, 9, 2021, São Paulo. Anais do 9º Congresso Brasileiro de Carbono, v. 1, p. 67-70, 2021.

MENG, Q.; WANG, Z.; CHAI, X.; WENG, Z.; DING, R.; DONG, L. Fabrication of Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Nanoparticles Using Electrochemical Deposition. **Applied Surface Science**, v. 368, p. 303-308, 2016.

MORAES M. B. **Estudo da Aplicação de Nanotubos de Carbono para Supercapacitores**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de

Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013.

MORE, P. D.; JADHAV, P. R.; GHANWAT, A. A.; DHOLE, I. A.; NAVALE, Y. H.; PATIL, V. B. Spray synthesized hydrophobic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film electrodes for supercapacitor application. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 23, p. 17839-17848, 2017.

NASCIMENTO, M. D. C. **Estudos das variáveis de preparação de filmes MnO<sub>2</sub> aplicado a supercapacitores**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2019.

NOBRE, K. M. **Uso de misturas de  $\gamma$ -butirolactona e líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> como eletrólito de impregnação de capacitores eletrolíticos de alumínio**. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2011.

RAMADOSS, A.; KIM, S. J. Improved Activity of a Graphene–TiO<sub>2</sub> Hybrid Electrode in an Electrochemical Supercapacitor of Carbono. **Nano Energy**, v. 63, p. 434-445, 2013.

SARABI, G. A.; BAGHERZADEH, R. Conductive nanofibrous materials for supercapacitors. In: LATIFI, M. **Engineered Polymeric Fibrous Materials**. Sawston: Woodhead Publishing, p. 157-170, 2021.

SCHOETZ, T.; GORDON, L. W.; IVANOV, S.; BUND, A.; MANDLER, D.; MESSINGER, R. J. Disentangling Faradaic, Pseudocapacitive, and Capacitive Charge Storage: A Tutorial for the Characterization of Batteries, Supercapacitors, and Hybrid Systems. **Electrochimica Acta**, v. 412, p. 140072, 2022.

SILVA, T. A.; ZANIN, H.; SAITO, E.; MEDEIROS, R. A.; VICENTINI, F. C.; CORAT, E. J.; FATIBELLO-FILHO, O. Electrochemical behaviour of vertically aligned carbon nanotubes and graphene oxide nanocomposite as electrode material. **Electrochimica Acta**, v. 119, p. 114-119, 2014.

STANHAUS, C. **Caracterização pelo método de Rietveld e análise das propriedades fotoluminescentes de Hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): pura e dopada com íons Eu<sup>3+</sup>**. 2019. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2019.

STANHAUS, C.; ALVES, L. L.; FERRARI, J. L.; PADILHA, J. C.; GOES, M. S. Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pure and doped with Eu<sup>3+</sup> obtained by high-energy ball milling process. **Materials Chemistry and Physics**, v. 254, p. 123385, 2020.

TSAI, W. Y. Outstanding Performance of Activated Graphene Based Supercapacitors in Ionic Liquid Electrolyte From -50 to 80 °C. **Nano Energy**, v. 2, n. 3, p. 403-411, 2013.

VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre

propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, 2016.

WANG, J.; XIN, H. L.; WANG, D. Recent progress on mesoporous carbon materials for advanced energy conversion and storage. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 31, n. 5, p. 515-539, 2014.

XIAO, H.; GUO, W.; SUN, B.; PEI, M.; ZHOU, G. Mesoporous TiO<sub>2</sub> and Co-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes/reduced graphene oxide composites as electrodes for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 190, p. 104-117, 2016.

XIE, K.; LI, J.; LAI, Y.; LU, W.; LIU, Y.; ZHOU, L.; HUANG, H. Highly ordered iron oxide nanotube arrays as electrodes for electrochemical energy storage. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 6, p. 657-660, 2011.

XIE, Y.; DU, H. Electrochemical capacitance of a carbon quantum dots–polypyrrole/titania nanotube hybrid. **RSC Advances**, v. 5, n. 109, p. 89689-89697, 2015.

YADAV, A. A.; DESHMUKH, T. B.; DESHMUKH, R. V.; PATIL, D. D.; CHAVAN, U. J. Electrochemical supercapacitive performance of Hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by spray pyrolysis from non-aqueous medium. **Thin Solid Films**, v. 616, p. 351-358, 2016.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis? **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013.

ZHAO, J.; BURKE, A. F. Review on supercapacitors: Technologies and performance evaluation. **Journal of Energy Chemistry**, v. 59, p. 276-291, 2021.