

DESENVOLVIMENTO DE SUPERCAPACITOR BASEADO EM NANOCOMPÓSITO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO E NANOPARTÍCULAS DE PRATA E SUA EFICIÊNCIA DE ARMAZENAMENTO EM PAINEL FOTOVOLTAICO

Maria Eduarda M. Alves (IC)¹, Adhimar F. Oliveira (PQ)², Maria E. Leyva (PQ)³

¹Universidade Federal de Itajubá, ²Universidade Federal de Itajubá, ³Universidade Federal de Itajubá.

Palavras-chave: Armazenamento de energia. Caracterização de materiais. Esfoliação eletroquímica.

Introdução

Em 2022, os investimentos globais em tecnologias de transição energética atingiram 1,3 trilhão de USD, refletindo a crescente conscientização sobre a crise climática e os riscos associados à grande dependência dos combustíveis fósseis [1]. Como resultado dessa crescente conscientização, o presente trabalho busca desenvolver um supercapacitor de alta tensão de operação baseado em rGO e AgNPs para aplicações em painéis fotovoltaicos, eletrônicos e veículos. Os supercapacitores destacam-se em relação às baterias devido ao rápido armazenamento de energia e alta estabilidade cíclica. Eles conseguem armazenar energia de forma eletroquímica e eletrostática, o que lhes confere alta densidade de potência e longa vida útil [2]. Embora sua capacidade de armazenamento seja inferior do que as baterias de íon de lítio, eles são ideais para fornecer potência instantânea, o que os tornam ideais para complementar baterias e prolongar sua vida útil, sendo valiosos em sistemas fotovoltaicos autônomos.

No que diz respeito à escolha dos materiais, é amplamente reconhecido que o grafeno é uma alternativa promissora devido às suas excelentes propriedades. Entretanto, a produção em larga escala de grafeno puro é um desafio devido à sua baixa eficiência e aos altos custos associados ao processo de fabricação. Para superar essas limitações, este estudo concentrou-se na obtenção do rGO, que mantém propriedades comparáveis ao grafeno puro [3]. Este processo envolveu a esfoliação eletroquímica do grafite comercial, seguida pela redução química do GO. Durante o desenvolvimento deste projeto, uma série de caracterizações foi realizada para avaliar as propriedades do material produzido e confirmar sua viabilidade para a aplicação almejada. A combinação do rGO com AgNPs pode resultar em um material com melhor condutividade e capacidade de armazenamento de energia [4]. Portanto, como objetivo futuro de pesquisa, pretende-se incorporar AgNPs e repetir os mesmos testes.

Metodologia

Preparação do óxido de grafeno

A preparação do GO começou com a esfoliação eletroquímica "in situ". Esse processo ocorreu em uma célula eletrolítica composta por eletrodos de grafite comerciais. Os eletrodos foram submersos em uma solução de H₂SO₄ 0,1M. A esfoliação eletroquímica foi conduzida em várias etapas, começando com uma tensão contínua de +5V por 5 minutos e aumentando gradualmente a tensão em +2V por mais 5 minutos, até atingir +13V. Uma fonte de alimentação específica foi utilizada para controlar o processo. Durante a esfoliação, foram observadas bolhas e formação de espuma na superfície da solução, que foram cuidadosamente removidas e lavadas com água destilada até perderem a acidez. Em seguida, os materiais foram secos a 100°C em uma estufa por 24 horas. O restante da solução também passou pelo mesmo processo de filtração e secagem. É digno de nota que, visualmente, não é possível distinguir entre o grafite e o GO. No entanto, ao longo do processo, conseguimos obter uma proporção significativamente maior de GO, que se manifesta de maneira evidente na forma de uma espuma que se desenvolve.

Processos para obtenção do óxido de grafeno reduzido

Para obter o rGO, as ligações de oxigênio no carbono foram quebradas de duas maneiras para fins comparativos. Uma delas envolveu a secagem em estufa a 100°C por 24 horas novamente, e o outro método utilizou a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Durante algumas caracterizações, foi possível notar propriedades distintas entre o óxido produzido na etapa de estufa e o óxido produzido pela DSC.

Técnicas de caracterização

• **Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV/Vis):** A caracterização por UV/Vis envolveu a medição da absorbância das soluções contendo dispersões de rGO, feito na estufa, em ácido sulfúrico em uma cubeta de quartzo. Isso foi realizado utilizando um espectrômetro localizado no IFQ-UNIFEI. O objetivo era identificar a faixa de comprimento de onda em que o material absorve mais energia luminosa, permitindo comparações com a faixa de emissão descrita na literatura para confirmar a identificação do nosso material como rGO.

• **Calorimetria exploratória diferencial (DSC):** A DSC

permitiu a medição da temperatura e do fluxo de calor associados às transições em materiais. Foi usado para reduzir o óxido de grafeno, uma atmosfera de nitrogênio sob alta pressão. O equipamento utilizado foi o DSC-60 Plus da Shimadzu no Laboratório de Altas Tensões-UNIFEI. A amostra ficou 1 hora no equipamento, variando a temperatura de 0°C a 1000°C, revelando que após atingir a temperatura de 250°C, não ocorriam muitas reações significativas, portanto, a TGA usou essa temperatura como referência.

• **Análise termogravimétrica (TGA):** A análise termogravimétrica teve como objetivo investigar o comportamento térmico do GO em relação às temperaturas de degradação térmica e perdas de massa. Para realizar essa análise, empregamos um equipamento TGA-50 da Shimadzu, localizado no Laboratório de Alta Tensão-UNIFEI, utilizamos uma amostra com uma massa inicial de 3900 mg. Essa caracterização pode ser dividida em duas etapas. Na primeira, a amostra é aquecida a uma taxa de 20 °C/min até atingir 250 °C. Na segunda, a amostra é mantida a 250 °C por 60 minutos sem mudanças na temperatura., em uma atmosfera de nitrogênio com um fluxo de 50 mL/min.

• **Microscopia eletrônica de varredura (MEV):** A MEV foi realizada para examinar a morfologia do grafite, GO e rGO. O equipamento utilizado foi o SuperScan SSX-550 SEM-EDX no Laboratório de Caracterização Estrutural LCE/IEM-UNIFEI, com um feixe de elétrons de 15kV.

• **Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR):** As amostras de GO e rGO foram preparadas como pastilhas, cada uma contendo 5% de material e o restante de KBr. Posteriormente, essas pastilhas foram submetidas à caracterização à temperatura ambiente por meio da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Utilizou-se o espectrômetro Shimadzu, modelo IR Tracer 100, localizado no Laboratório de Alta Tensão. A análise foi conduzida na faixa de frequência de 600 - 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} .

• **Difração de raios-X (DRX):** A difração de raio-X foi realizada com o equipamento Panalytical X'Pert Pro que utiliza um feixe de comprimento de onda igual a 0,154nm. Essa técnica é fundamental para determinar as fases cristalinas em uma amostra, no nosso caso o grafite, o GO e o rGO.

• **Espectroscopia por energia dispersiva (EDS):** A espectroscopia de raios-X por dispersão em energia foi realizada para analisar a composição elementar dos materiais estudados, no Laboratório de Caracterização Estrutural LCE/IEM-UNIFEI.

• **Voltametria cíclica potenciostática:** A voltametria cíclica foi conduzida usando um potenciostato Metrohm

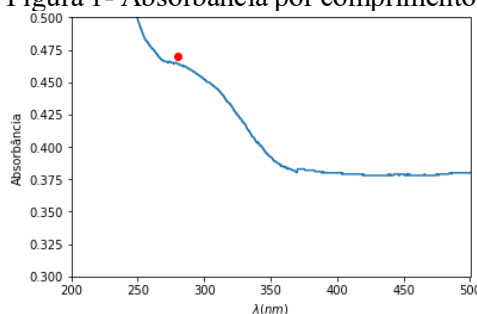
Autolab para analisar o desempenho de uma pastilha de rGO reduzido em estufa de 0,0017g, que ficou 10 minutos em uma prensa hidráulica suportando 2 Toneladas, em termos de capacitância. Para comandar tal equipamento fez-se uso do Software NOVA 2.0. As curvas de voltametria cíclica foram realizadas utilizando diferentes taxas de varredura, no intervalo entre 0,001 e 0,005 V/s, com a faixa de potencial de -0,2 V a 1 V.

Resultados e discussão

Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV/Vis)

A figura 1, correspondente à espectroscopia no UV-vis, e exibe um pico de absorbância próximo a 280nm. Isso sugere que o material que obtivemos está em conformidade com as típicas propriedades do GO, conforme comparado com a literatura [5]. Além disso, o pico de absorbância coincide com o espectro de emissão solar [6].

Figura 1- Absorbância por comprimento de onda do rGO.



Nas figuras 2 e 3, é possível observar os band gaps ópticos do rGO calculados via Python.

Figura 2 – Band gap óptico direto do rGO.

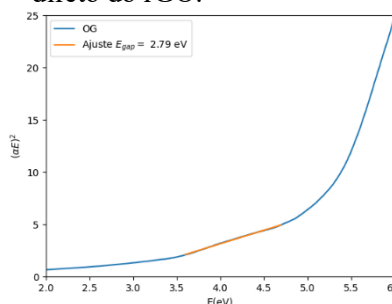
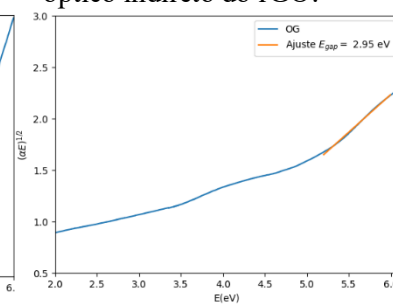


Figura 3 – Band gap óptico indireto do rGO.



DSC e TGA

Figura 4 - Fluxo de calor DSC pela temperatura.

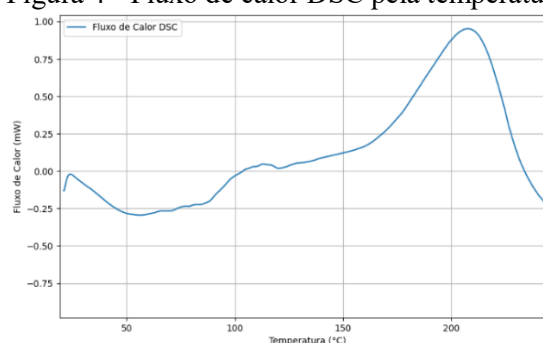
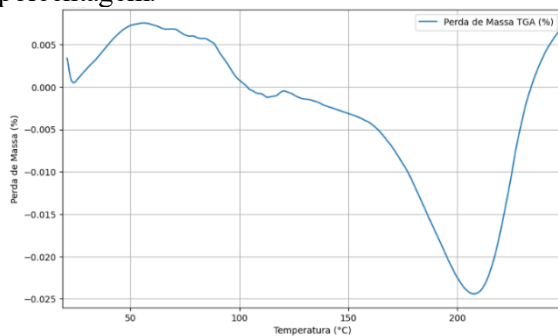


Figura 5 – Gráfico TGA, perda de massa em porcentagem.



Observando as figuras 4 e 5, fica evidente que a maioria das quebras de ligação ocorrem até atingir a temperatura de 250°C. É importante mencionar que o processo de quebra começou a partir de 25°C. Após a marca de 250°C, não se observaram muitas reações, apesar do prolongado tempo de exposição da amostra. Isso sugere que a etapa crítica de redução, na qual as ligações foram quebradas para produzir o rGO, ocorreu predominantemente antes de 250°C. É notável que o processo de redução se mostrou eficaz, visto que a massa da amostra foi reduzida em mais da metade. Inicialmente, a amostra pesava 3,9mg e, após o processo de redução, o peso foi reduzido para 1,7mg. Vale ressaltar que, a perda de massa está relacionada ao DSC pelo fato dessa análise medir as mudanças de energia térmica em função da temperatura, que estão diretamente relacionadas às mudanças de massa durante a análise TGA.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Ao comparar as imagens da Figura 6, 7 e 8, observa-se que 6 apresenta um estado sólido, ou seja, é o grafite antes de passar pelo processo de esfoliação eletroquímica. Já em 7, é possível visualizar facilmente as folhas de GO formadas. Em 8 é possível observar ainda mais folhas que em 7, o que já era de se esperar, pois os grupos funcionais foram quebrados durante o processo de redução.

Figura 6 – MEV do grafite. Figura 7 – MEV do GO.

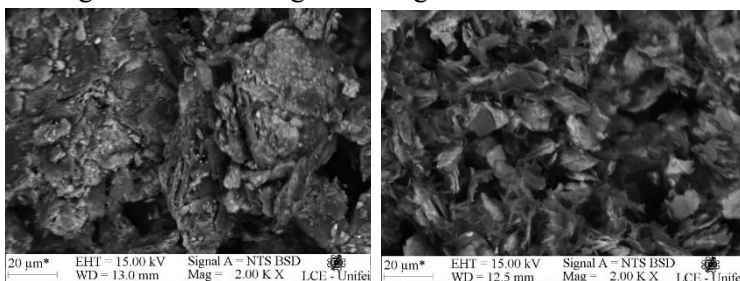
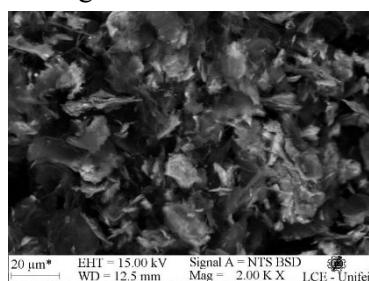


Figura 8 – MEV do rGO.



Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Figura 9 – Espectro na região infravermelho do GO.



Com base na literatura, o espectro de FTIR do GO, observado na figura 9, exibe características como a presença de grupos -OH e C-OH em torno de 3364,20 cm⁻¹, sugerindo álcool ou água, grupos C=O estirados em -COOH em cerca de 1735 cm⁻¹, ligações C=C em 1611 cm⁻¹, grupos -OH em cerca de 1400 cm⁻¹, modos de flexão em grupamentos CO-C do grupo epóxi em torno de 1230 cm⁻¹, ligações C-C ligeiramente acima de 1037 cm⁻¹ e ligações C-O logo abaixo de 868,34 cm⁻¹, indicando oxidação do grafite com introdução de grupos funcionais [7].

Difração de raios-X (DRX)

Figura 10 – Gráfico DRX do grafite.

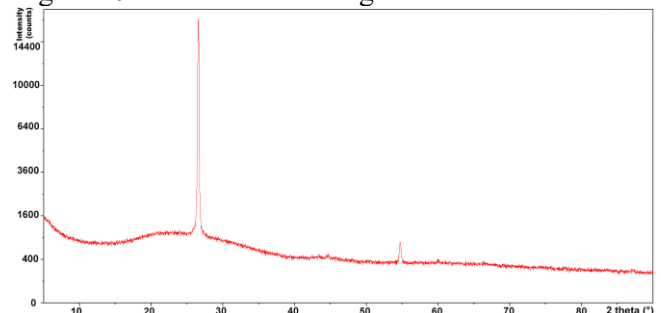
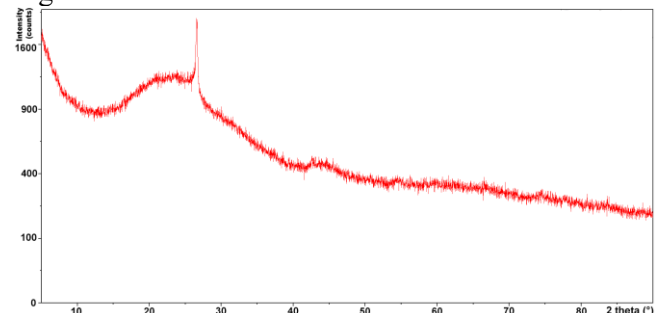


Figura 11 – Gráfico DRX do GO.



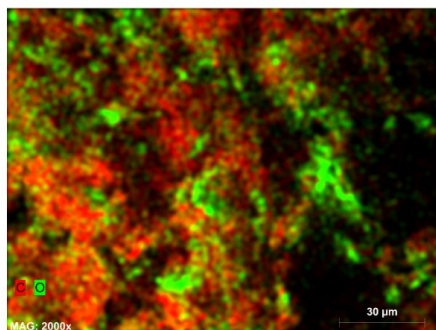
Na figura 10, observamos a presença de picos estreitos e bem definidos, indicativos de uma estrutura cristalina altamente ordenada, típica do grafite. Por outro lado, na figura 11, devido à desordem das folhas de GO produzidas, o padrão de difração é amorfo nessa banda,

com o pico referente ao óxido de grafeno.

Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Como esperado, os elementos predominantes são o carbono e o oxigênio, como pode ser constatado na figura 12. Entretanto, também foram identificadas algumas impurezas (Fe, Al) devido ao uso do grafite comercial, onde é comum que impurezas tenham sido incorporadas intencionalmente para conferir ao material características de maior maleabilidade. Vale destacar que o óxido resultante do processo de redução por DSC apresentou uma estrutura com menos impurezas e uma menor quantidade de ligações de O.

Figura 12 – EDS do rGO, representando o C em vermelho e O em verde.



Voltametria cíclica potenciostática

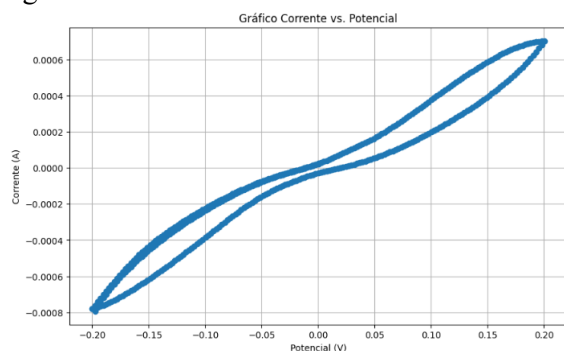
O desempenho da pastilha de rGO foi analisada por meio da voltametria cíclica potenciostática. Essa pastilha foi utilizada como eletrodo e a capacitância específica C_e em F/g pode ser calculada pela equação 1:

$$C_e = \frac{\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE}{2(E_2 - E_1) m \nu'} \quad (1)$$

Onde $i(E)$ é a corrente, $(E_2 - E_1)$ é a janela de potencial, m é a massa média do material em gramas, ν' é a taxa de varredura e $\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE$ é a carga voltamétrica total obtida pela integração de varreduras. Segue abaixo uma tabela com os valores da C_e para cada taxa de varredura:

Taxa de varredura mV/s	F/g (rGO)
1	11.764706
2	5.882353
3	3.921569
4	2.941176
5	2.352941

Figura 13 – Gráfico corrente vs. Potencial do rGO.



Obtivemos a maior C_e , de 11.764706F/g, a uma taxa de varredura de 1mV/s, conforme mostrado na figura 13. Usamos no máximo 1V de tensão devido à não linearidade dos resultados ao aplicar grandes potenciais.

Conclusões

Essas análises proporcionaram uma compreensão aprofundada das propriedades físicas, químicas e elétricas do rGO, contribuindo significativamente para a avaliação do seu potencial em aplicações futuras. Especificamente, destacamos o seu uso promissor no armazenamento de energia em SCs, com foco em sua aplicação em painéis fotovoltaicos. A pesquisa abriu caminho para avanços na produção e aplicação prática do rGO em sistemas de armazenamento de energia, representando um passo importante na pesquisa de materiais para tecnologias sustentáveis e eficientes.

Agradecimentos

O autor expressa sua gratidão às agências brasileiras CAPES, CNPq e Fapemig pelo generoso apoio financeiro concedido à pesquisa. Também gostaria de estender os agradecimentos à UNIFEI pelo fornecimento de recursos essenciais, como equipamentos e laboratórios.

Referências

- [1] IRENA and CPI (2023). Global landscape of renewable energy finance. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2023.
- [2] LAHYANI A.; VENET P.; GUERMAZI A.; TROUDI A. Battery/Supercapacitors Combination in Uninterruptible Power Supply (UPS). IEEE Transactions on Power Electronics, 2013.
- [3] GOMES, O. Preparação e caracterização de eletrodos a base de óxido de grafeno reduzido in situ para aplicação como supercapacitores. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.
- [4] SILVA, S. Síntese fotoquímica, caracterização e aplicação em sensores de nanocompósitos de óxido de grafeno e nanopartículas de prata. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade de Brasília, Brasília, 2022.
- [5] PEREIRA, E. Compósitos de óxido de grafeno e polianilina obtidos “in situ” por via eletroquímica. Trabalho Final de Pós-Graduação, UNIFEI, 2022.
- [6] CETESB. Informações de Radiação. Governo do Estado de São Paulo, 2020.
- [7] Terence, M.; GUEVARA, J. Obtenção de óxido de grafeno a partir de grafite nacional. Projeto de Pesquisa, Mackenzie, 2018.