

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
BACHARELADO EM QUÍMICA**

LUANNE ESTER MONTEIRO FERREIRA

**CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ELETRODOS DE
CARBON BLACK MODIFICADOS COM HIDROQUINONA E G-C₃N₄
VISANDO APLICAÇÕES EM SUPERCAPACITORES.**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**CURITIBA
2017**

LUANNE ESTER MONTEIRO FERREIRA

**CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ELETRODOS DE
CARBON BLACK MODIFICADOS COM HIDROQUINONA E G-C₃N₄
VISANDO APLICAÇÕES EM SUPERCAPACITORES.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Bacharelado em Química, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBi – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Prof. Dr. João Batista Floriano
Coorientador: Profa. Dra. Paula Cristina Rodrigues

CURITIBA
2017

LUANNE ESTER MONTEIRO FERREIRA

**CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ELETRODOS DE
CARBON BLACK MODIFICADOS COM HIDROQUINONA E $g\text{-C}_3\text{N}_4$
VISANDO APLICAÇÕES EM SUPERCAPACITORES.**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – Profa. Dra. Liliana Micaroni

Departamento de Química, (UFPR)

Membro 2 – Prof. Dr. Carlos Marcus G. da Silva Cruz

Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

Orientador – Prof. Dr. João Batista Floriano

Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

Coordenador de Curso – Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria

Curitiba, 24 de novembro de 2017.

Esta Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

Aos meus avós e mãe, Esther, Nehemias e Mirian.

AGRADECIMENTOS

Finalizados cinco anos do curso de Bacharelado em Química paro para pensar naqueles que merecem os meus sinceros agradecimentos. E não podia deixar de agradecer as pessoas que permitiram a realização desse sonho, minha mãe e meus avós, que me deram amor incondicional, carinho e suporte durante todos esses anos de estudo, assim como por toda minha vida.

Agradeço a todos os professores do curso, em especial ao Prof. Dr. João Batista Floriano e Profa.Dra. Paula Cristina Rodrigues pela paciência, orientação e incentivo para o desenvolvimento deste trabalho. Ao Prof. Dr. Carlos Marcus G.da Silva Cruz e Profa Dra Liliana Micaroni por aceitarem compor a banca de avaliação, contribuindo com conhecimentos e questionamentos oportunos.

A todos os meus amigos: Maykon Crystian, Nicolý Maia, Rodrigo Branco, Hugo Juliano, Tanimara Moreira, Dandara Jucá, Cassiana Batista, Pamella Kunzendorff, Priscilla Lopes, Jessika Perancetta, Avany Ferraro, Claisa Lubke, Fabian Avesani, Lúcia Rosa, Rhaissa D. Carneiro, Luis Octávio, Luiz Schroeder, Camila Gama, Wendy Moreira, Rayane Galdolfi, Lilian Amaral, Liliane Sessi, Mikaela Daros e Fabiana Hitner. Obrigada por participarem da minha vida, de maneira tão linda, me proporcionando momentos de risadas, conforto, distração, amor, desabafos, aventuras, viagens e bons drinks!

Agradeço também às minhas amigas e irmãs de luta, Dora Lopes da Silva, Sarah Toledo, Fabiana Macena Luiz, Flávia Cunha, Gisele Pereira, Aline Veloso, Natália Souza, Jozi Belisario e Sabrina Santos. Graças a vocês obtive forças para finalizar esse trabalho e, principalmente, para continuar nessa estrada árdua da militância. Nós por nós!

E finalmente agradeço a mim por ter força, determinação, garra, paciência e coragem para enfrentar esse desafio.

RESUMO

FERREIRA, Luanne Ester Monteiro. **Caracterização eletroquímica de eletrodos de *carbon black* modificados com hidroquinona e g-C₃N₄ visando aplicações em supercapacitores.** 50f. 2017. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

A sociedade está muito familiarizada com o uso de baterias devido às suas inúmeras aplicações como, por exemplo, energia para celulares, notebooks, câmeras, carros. Os supercapacitores, também conhecidos como capacitores eletroquímicos, ultracapacitores e capacitores eletroquímicos de dupla camada, armazenam energia elétrica em uma dupla camada eletroquímica formada na interface entre o eletrodo sólido e o eletrólito líquido. As cargas iônicas positivas e negativas no eletrólito se acumulam e compensam as cargas eletrônicas presentes na superfície do eletrodo. Com o intuito de elevar a capacitância, a superfície do eletrodo é aumentada, utilizando-se eletrodos porosos, com superfície interna grande. Os eletrodos de carbono são muito empregados por serem de baixo custo, possuírem área superficial elevada e produção tecnológica estabelecida. Contudo, as limitações, como baixa densidade de energia relacionada com a massa do eletrólito e realização de frequentes autodescargas por uso de eletrólitos aquosos, impedem o avanço e aceitação no mercado. Neste trabalho foram confeccionados quatro eletrodos: CB/parafina (85:15); CB/g-C₃N₄/parafina (70:15:15); CB/HQ/parafina (85:1:14) e CB/g-C₃N₄/HQ/parafina (70:14:2:14). O nitreto de carbono grafítico foi caracterizado por meio das técnicas de Espectroscopia na região do infravermelho, Difração de Raio-X e Microscopia Eletrônica de Varredura. O material composto por 27,61% de carbono e 64,10% de nitrogênio, encontra-se aproximado da unitária do g-C₃N₄, de 39,13% de carbono e 60,87% de nitrogênio. Além disso, a estrutura lamelar foi confirmada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). O espectro do infravermelho mostra que o estiramento dos heterociclos das ligações C-N e C=N são observadas em bandas na região de 1240 a 1650 cm⁻¹. A “respiração” das unidades de triazina encontram-se em torno de 806 cm⁻¹. As propriedades eletroquímicas dos eletrodos foram analisadas mediante a técnica de voltametria cíclica, utilizando eletrodo de referência o Ag/AgCl (KCl sat.), em três meios eletrolíticos: 1 mol·dm⁻³ de H₂SO₄, 0,04 mol·dm⁻³ de hidroquinona em 1 mol·dm⁻³ de H₂SO₄ e 0,4 mol·dm⁻³ de hidroquinona em 1 mol·dm⁻³ de H₂SO₄. O eletrodo com resultado mais positivo foi o de *carbon black*, g-C₃N₄, hidroquinona e parafina com proporção 70:14:2:14 em 0,4 mol·dm⁻³ de hidroquinona em 1 mol·dm⁻³ de H₂SO₄. Apresentou maior área capacitiva e capacitância específica de 0,640 mF·g⁻¹, resultado do efeito sinérgico entre os materiais. O eletrodo de CB/HQ/parafina não apresentou o comportamento esperado, possivelmente pela adsorção à superfície dos poros do *carbon black* não ter sido bem-sucedida.

Palavras-chave: Supercapacitores. Nitreto de Carbono Grafítico. Hidroquinona.

RÉSUMÉ

FERREIRA, Luanne Ester Monteiro. **Caractérisation électrochimique des électrodes de noir de carbone modifiées avec l'hydroquinone et g-C₃N₄ pour les applications de supercondensateurs.** 50f. 2017. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

La société est très familière avec l'utilisation des batteries en raison de ses nombreuses applications telles que l'énergie pour les téléphones mobiles, les ordinateurs portables, les caméras, les voitures. Supercondensateurs, également appelés condensateurs électrochimiques, des condensateurs et des ultras condensateurs à double couche électrochimique, stockent l'énergie électrique dans une double couche électrochimique formée à l'interface entre les électrodes solides et électrolyte liquide. Les charges ioniques positives et négatives sur l'électrolyte s'accumulent et compensent les charges électroniques présentes sur la surface de l'électrode. Afin d'augmenter la capacité, la surface de l'électrode est augmentée, en utilisant des électrodes poreuses, avec une grande surface interne. Les électrodes de carbone sont largement utilisées car elles sont peu coûteuses, possèdent une grande surface et une production technologique établie. Cependant, des limitations, telles qu'une faible densité d'énergie liée à la masse d'électrolyte et une autodécharge fréquente par l'utilisation d'électrolytes aqueux, empêchent l'avancement et l'acceptation sur le marché. Dans ce travail quatre électrodes ont été faites: NC/paraffine (85:15); NC/g-C₃N₄/paraffine (70:15:15); NC/HQ/paraffine (85:1:14) et du NC/g-C₃N₄/HQ/paraffine (70:14:2:14). Le nitrure de carbone graphitique a été caractérisé par spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X et techniques de Microscopie Électronique à Balayage. Le matériau composé de 27,61% de carbone et 64,10% d'azote, est approché de l'unité de g-C₃N₄, 39,13% de carbone de 60,87% d'azote. De plus, la structure lamellaire a été confirmée par microscopie Électronique à Balayage (MEB). Le spectre infrarouge montre que l'étirement des hétérocycles des liaisons C-N et C=N ont été observé dans des bandes de l'ordre de 1240 à 1650 cm⁻¹. La "respiration" des unités triazine est d'environ 806 cm⁻¹. Les propriétés électrochimiques des électrodes ont été analysés par la technique de voltamétrie cyclique en utilisant une électrode de référence Ag/AgCl (KCl Sat.) dans trois façons électrolyte: 1 mol dm⁻³ H₂SO₄, 0,04 mol dm⁻³ d'hydroquinone dans 1 mol dm⁻³ H₂SO₄ et 0,4 mol dm⁻³ de l'hydroquinone dans 1 mol dm⁻³ H₂SO₄. L'électrode avec le résultat le plus positif était le NC/g-C₃N₄/HQ/paraffine, avec proportion 70:14:2:14 dans 0,4 mol dm⁻³ de l'hydroquinone dans 1 mol dm⁻³ H₂SO₄. Il présentait une zone capacitive supérieure et une capacité spécifique de 0,640 mF·g⁻¹, résultant de l'effet synergique entre les matériaux. L'électrode CB/HQ/paraffine n'a pas présenté le comportement attendu, peut-être parce que l'adsorption sur la surface des pores du noir de carbone n'a pas approprié.

Mots-clés: Supercondensateurs. Nitrure de carbone graphitique. Hydroquinone.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do mecanismo de funcionamento de (A) Bateria e (B) Célula de combustível.....	12
Figura 2: Representação de um capacitor eletrostático: (a) com ar entre as placas e (b) com dielétrico sólido e D_{diel} representa a espessura do dielétrico.....	16
Figura 3: Esquema de uma célula simples de um capacitor eletroquímico de dupla camada.....	17
Figura 4: Esquema do modelo de dupla camada elétrica de Helmholtz.....	18
Figura 5: Tri-s-triazina/heptazina, unidade básica do g-C ₃ N ₄	25
Figura 6: Fluxograma das atividades propostas no projeto.....	28
Figura 7: Esquema de confecção do suporte dos eletrodos.....	29
Figura 8: Célula eletroquímica utilizada nas medidas de voltametria cíclica.....	31
Figura 9: Padrões de Difração de Raio-X do nitreto de carbono gráfico.....	34
Figura 10: Espectro do infravermelho do g-C ₃ N ₄ obtido por polimerização térmica.....	35
Figura 11: Imagens da morfologia do g-C ₃ N ₄ obtidas através do MEV.....	36
Figura 12: Voltametrias cíclicas realizadas com quatro eletrodos com diferentes proporções em massa em (A) solução de 1 mol·dm ⁻³ de H ₂ SO ₄ , (B) 0,04 mol·dm ⁻³ de HQ e solução de 1 mol·dm ⁻³ de H ₂ SO ₄ , (C) solução de 0,4 mol·dm ⁻³ de HQ e 1 mol·dm ⁻³ de H ₂ SO ₄ a velocidade de 50 mV·s ⁻¹	37
Figura 13: Mecanismo reacional da conversão da hidroquinona em quinona.....	38
Figura 14: Voltametrias cíclicas realizadas com dois eletrodos com diferentes proporções em massa e velocidades de varredura, onde (A) e (B) solução de 1 mol·dm ⁻³ de H ₂ SO ₄ , (C) e (D) solução de 0,04 mol·dm ⁻³ de HQ em 1 mol·dm ⁻³ de H ₂ SO ₄ , (E) e (F) solução de 0,4 mol·dm ⁻³ de HQ em 1 mol·dm ⁻³ de H ₂ SO ₄	39
Figura 15: Voltametrias cíclicas realizadas com dois eletrodos com diferentes proporções em massa e velocidades de varredura, onde (A) e (B) solução de 1 mol·dm ⁻³ de H ₂ SO ₄ , (C) e (D) solução de 0,04 mol·dm ⁻³ de HQ em 1 mol·dm ⁻³ de H ₂ SO ₄ , (E) e (F) solução de 0,4 mol·dm ⁻³ de HQ em 1 mol·dm ⁻³ de H ₂ SO ₄	40
Figura 16: Relação da corrente (I) com as diferentes velocidades de varredura (v) em um potencial fixo de 150 mV. (A) sem modificação de g-C ₃ N ₄ (B) com modificação de g-C ₃ N ₄	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Análise elementar obtida por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da amostra de nitreto de carbono gráfico.....	35
Tabela 2: Valores da capacitância específica para cada sistema de eletrodos e meios eletrolíticas em um potencial fixo de 150 mV.....	44

LISTA DE SIGLAS

ACN	Acetonitrila.
CB	Carbon black.
DAQBi	Departamento Acadêmico de Química e Biologia.
DRX	Difração de Raio-X.
EA	Eletrodo Auxiliar.
EDLCs	Electric double-layer capacitors.
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva.
ER	Eletrodo de Referência.
ET	Eletrodo de Trabalho.
FT-IR	Fourier Transform infrared spectroscopy.
g-C ₃ N ₄	Nitreto de carbono grafitico.
HQ	Hidroquinona.
IHP	The inner Helmholtz plane.
IR	Infrared – Infravermelho.
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
OHP	The outer Helmholtz plane.
PANI	Polianilina.
PC	Carbonato de propileno.
PEDOT	Poli(etileno dioxitiofeno).
PPy	Polipirrol.
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
VC	Voltametria Cíclica.
x _H	Distância entre as placas.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	JUSTIFICATIVA.....	13
3	OBJETIVOS	16
3.1	Objetivo Geral.....	16
3.2	Objetivos específicos.....	16
4	REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
4.1	Capacitores.....	17
4.2	Eletrodos.....	21
4.2.1	Eletrodos baseados em carbono.....	21
4.2.2	Eletrodos baseados em óxidos de metal.....	23
4.2.3	Eletrodos baseados em materiais poliméricos	24
4.3	Eletrólitos.....	25
4.3.1	Eletrólitos Aquosos	26
4.3.2	Eletrólitos Orgânicos.....	27
5	METODOLOGIA	28
5.1	Confecção dos eletrodos.....	28
5.2	Caracterização Eletroquímica	29
5.2.1	Voltametria cíclica	30
5.3	Caracterização físico-química.....	31
5.3.1	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	31
5.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	32
5.3.4	Difração de Raio-X.....	33
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
6.1	Caracterização do Nitreto carbono grafítico (g-C₃N₄).	34
6.2	Caracterização eletroquímica.....	36
7	CONCLUSÃO	45
	REFERÊNCIAS	46

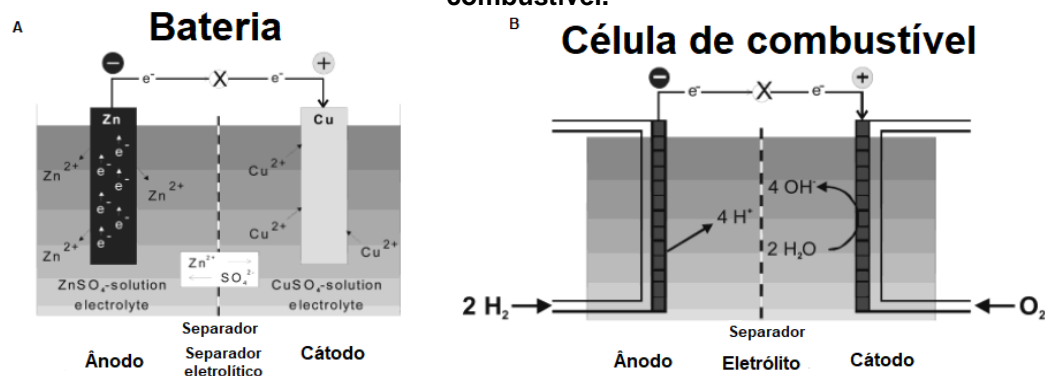
1 INTRODUÇÃO

A sociedade está muito familiarizada e dependente das baterias, em virtude de suas inúmeras aplicações como, energia para celulares, notebooks, câmeras, carros, dentre outras. As baterias armazenam quimicamente as cargas e têm uma densidade de energia muito maior que os capacitores, mas sofrem alterações físicas durante o carregamento e o descarregamento como, por exemplo, em baterias de chumbo ocorre a deterioração mecânica e eletrônica. Ou seja, mudanças morfológicas no material da massa ativa ocasionam perda de capacidade devido à perda de contato entre a massa ativa e o *grid* (estrutura de chumbo) (MILLER et al., 2008; JUNIOR, 2014). Já os capacitores realizam fisicamente o armazenamento de energia sem passarem por nenhuma mudança estrutural no material durante o carregamento (MILLER et al., 2008).

Assim como as baterias as células combustível geram energia elétrica através da conversão de energia química obtida por reações redox que ocorrem no anodo e no cátodo. O ânodo é indicado pelo eletrodo mais negativo e o cátodo pelo eletrodo mais positivo. A diferença entre elas está no local de armazenamento e na conversão de energia. Nas baterias o armazenamento e conversão de energia ocorrem no mesmo local. Já nas pilhas de combustível o armazenamento de energia ocorre no tanque e a conversão na própria célula, ou seja, em locais separados. Ambas são dispositivos que apresentam baixa potência (KÖTZ et al., 2000; WINTER; BRODD, 2004). A figura 1 mostra o mecanismo de funcionamento de baterias e células de combustível.

Os capacitores eletroquímicos apresentam um tempo de carga/descarga na ordem de segundos, mais precisamente entre 10^{-2} s e 10^2 s. Isto é, a energia armazenada nos capacitores eletroquímicos é liberada e recarregada nesse mesmo tempo. Em contrapartida, as baterias de íons de lítio, por exemplo, levam de minutos até horas para liberar e recarregar a sua energia. E ambos podem ser utilizados com carga parcial ou descarga parcial, dependendo do interesse de aplicação (KÖTZ et al., 2000; MILLER et al., 2008).

Figura 1: Esquema do mecanismo de funcionamento de (A) Bateria e (B) Célula de combustível.



Fonte: Modificado de Winter, 2004.

Outro aspecto importante é que ao contrário dos capacitores o ciclo de vida das baterias torna-se limitado por causas das mudanças químicas que ocorre durante a carga/descarga. Tanto para baterias como para capacitores convencionais, a razão entre a energia armazenada e a energia disponível é desfavorável e os dispositivos têm de ser dimensionados de acordo com as demandas de energia. As necessidades de longa duração, para muitos ciclos de carga/descarga ou para taxas de recargas rápidas podem aumentar o intervalo de tempo para dias e semanas. Quando as baterias são utilizadas no modo de pulso, sua vida útil do ciclo pode ser de centenas de milhares de ciclos, mas somente quando uma pequena fração da energia armazenada total é adicionada e removida a cada ciclo. A baixa densidade de energia dos capacitores de baixa tensão torna os capacitores eletroquímicos também atraentes para aplicações de potência de pulso na faixa de milissegundos (KÖTZ et al., 2000; MILLER et al., 2008).

Os capacitores eletroquímicos de dupla camada (EDLCs), incluindo os pseudocapacitores e os supercapacitores que despertaram interesse da comunidade científica por fornecerem uma densidade de potência muito maior, sendo assim uma alternativa promissora ou complementar às baterias como, por exemplo, em fontes de *backup* para memórias, microcomputadores, placas de sistema e relógios (WANG; SONG; XIA, 2016). Ainda assim, tendo em vista as características apresentadas, muitos esforços são necessários para aperfeiçoar o desempenho dos EDLCs, assegurando uma maior aceitação do mercado.

2 JUSTIFICATIVA

Nas últimas décadas alterações climáticas e a limitada disponibilidade de combustíveis fósseis provocou a crescente necessidade de desenvolvimento de baterias recarregáveis e supercapacitores para suprir a demanda da economia sustentável. Além disso, o mercado tem crescido rapidamente para dispositivos eletrônicos portáteis e o desenvolvimento de veículos elétricos híbridos com baixa emissão de CO₂, ocasionando um aumento na urgência de recursos energéticos de baixo impacto ambiental. Neste contexto, baterias de lítio e supercapacitores são possibilidades que satisfazem as necessidades futuras de energia (SIMON; GOGOTSI, 2009; WANG; SONG; XIA, 2016).

Os supercapacitores têm alimentação de pulso, ciclo de vida longo, princípio simples e alta dinâmica de propagação de carga, características estas que despertam interesse maior nas pesquisas. Outros aspectos importantes são a capacidade de garantir alta potência em comparação com capacitores convencionais, além de oferecerem uma boa perspectiva de atender as crescentes demandas de energia dos sistemas de armazenamento de energia no século XXI. O uso de materiais de alta capacitância é um fator chave para garantir alta densidade de energia; enquanto que uma condutividade elétrica elevada dos materiais de eletrodo assim como da solução de eletrólito é necessária para uma alta taxa capacitiva. No entanto, o custo relativamente alto e a baixa densidade de energia dos capacitores eletroquímicos, resultado do mecanismo de armazenamento de carga na superfície do eletrodo, são atualmente as principais razões pelas quais eles não são a primeira escolha de tecnologia de armazenamento de energia. Assim, os aspectos mais importantes no desenvolvimento de supercapacitores é aperfeiçoar sem sacrificar a capacidade de alta potência e reduzir os custos (MILLER et al., 2008; WANG; SONG; XIA, 2016; WU et al., 2017).

Tendo em vistas as questões financeiras e de desempenho dos supercapacitores, tem-se investigado em diversas linhas de pesquisa materiais que otimizam os mecanismos de carga e descarga e que não sejam dispendiosos, tais como, carbono ativado, polímeros conjugados e semicondutores, eletrólitos aquosos, entre outros. Como a produção científica tem o objetivo de analisar uma problemática e, posteriormente, realizar uma transformação, o estudo sobre as influências das

variações no sistema eletroquímico de um supercapacitor, além de uma relevância prática, confere importância para o meio acadêmico. Nesse contexto, a maior produção de pesquisas e conteúdos sobre modificação e caracterização de capacitores eletroquímicos pode impulsionar inovações tendo início na academia, no curso de Bacharelado em Química, mais especificamente na área de físico química, refletindo na indústria de energia e em questões socioambientais.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Confeccionar eletrodos de *carbon black* modificados pela incorporação de g-C₃N₄ e hidroquinona e encontrar uma proporção ótima entre os materiais para serem aplicados em capacitores eletroquímicos, almejando melhorar o armazenamento de carga e reduzir a autodescarga.

3.2 Objetivos específicos

- Montagem dos eletrodos baseados em *carbon black* e parafina; *carbon black*, g-C₃N₄ e parafina; *carbon black*, hidroquinona e parafina; *carbon black*, g-C₃N₄, hidroquinona e parafina;
- Caracterização eletroquímica dos eletrodos com a técnica de voltametria cíclica em três meios eletrolíticos diferentes;
- Caracterização físico-química do nitreto de carbono grafítico por meio de Espectroscopia na região do infravermelho, Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raio-X.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

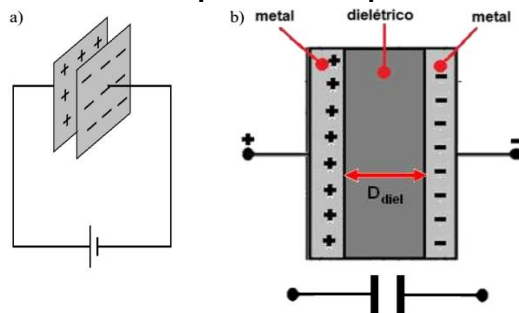
4.1 Capacitores

Capacitores são dispositivos que armazenam energia elétrica e a quantidade de armazenamento depende da geometria e material que o constitui. Fazem parte de um capacitor dois eletrodos condutores elétricos isolados entre si por um dielétrico. Os eletrodos são responsáveis por armazenar as cargas elétricas e o dielétrico tem a função de dificultar a passagem dessas cargas entre os eletrodos, o que causa o descarregamento do capacitor. Além de determinar a capacidade de armazenamento total do capacitor (FRANCO, 2014; HALLIDAY, RESNICK, WALKER, 2009).

Na figura 2 um capacitor está representado com duas placas paralelas condutoras e de área A , estando separadas por uma distância d . E como essas placas são condutoras, as suas superfícies são equipotenciais com uma diferença de potencial entre elas. Portanto, a carga (q) é diretamente proporcional à diferença potencial (V) aplicado ao capacitor de capacitância C . A equação 1 demonstra essa relação. Quando um capacitor é modelado para placas paralelas é denominado de capacitor eletrostático (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2009).

$$q = CV \quad (1)$$

Figura 2: Representação de um capacitor eletrostático: (a) com ar entre as placas e (b) com dielétrico sólido e D_{diel} representa a espessura do dielétrico.

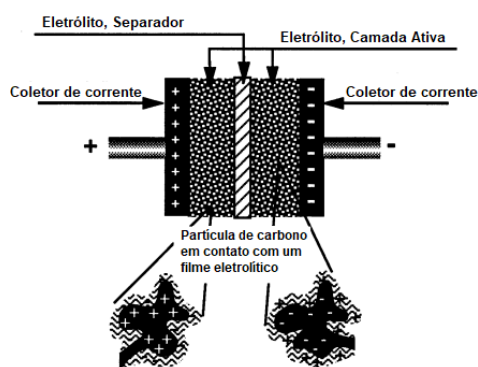


Fonte: Franco, p.2, 2014.

Os capacitores eletrolíticos também acumulam cargas, semelhantemente ao capacitor eletrostático. Mas, o cátodo é uma solução eletrolítica e o ânodo é uma placa de alumínio recoberto pelo dielétrico. O dielétrico, então, será uma camada de espessura fina de óxido de alumínio, originada pela oxidação do alumínio. O cátodo é constituído pelo eletrólito em contato com uma folha de alumínio não oxidada. No carregamento, as cargas positivas ficam acumuladas sobre a folha de alumínio oxidada e as negativas no eletrólito, na região interfacial folha/eletrólito, e permanecem separadas por uma camada de óxido isolante (BOYLESTAD, 2004).

Os capacitores eletroquímicos também denominados como supercapacitores, ultracapacitores, capacitores eletroquímicos de dupla camada e pseudocapacitores possuem a capacidade de armazenar energia elétrica de duas maneiras: eletrostaticamente e eletroquimicamente. Um capacitor eletroquímico é composto por dois eletrodos paralelos embebidos em um eletrólito. E durante a carga do capacitor eletroquímico cada uma das interfaces eletrodo/eletrólito funciona como um capacitor, sendo então, dois capacitores em série. Do ponto de vista eletrostático, o acúmulo de energia sucede na interface sólido/eletrólito, onde há a formação de uma dupla camada elétrica. A carga eletrônica da superfície do eletrodo sofre uma compensação quando cargas positivas e negativas presentes no eletrólito se acumulam sobre a superfície dos poros do eletrodo sólido. Um capacitor eletroquímico é constituído por uma célula com material de eletrodo de superfície elevada carregado com o eletrólito. Uma membrana porosa contendo o eletrólito realiza a separação dos eletrodos porosos, conforme a figura 3 (FRANCO, 2014; KÖTZ et al., 2000).

Figura 3: Esquema de uma célula simples de um capacitor eletroquímico de dupla camada.

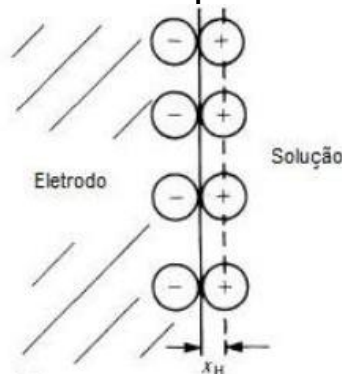


Fonte: Modificado de Kötz, p. 2483-2498, 1999

A dupla camada formada pode ser explicada por alguns modelos, o pioneiro foi o Modelo de dupla camada elétrica de Helmholtz, o qual destaca contraíons solvatados, fixados próximos à superfície em um plano paralelo, que contrabalançam a carga da superfície, sendo equivalente a um capacitor de placas paralelas. Contudo, existe somente uma das placas sendo ela um eletrodo e a outra são íons de sinal oposto que são adsorvidos na interface. De acordo com a figura 4, o plano interno de Helmholtz (IHP) corta o centro dos íons adsorvidos a uma distância entre as placas denominada x_H . O modelo de Helmholtz não considerava as interações que ocorrem após a primeira camada de íons, não cita a concentração do eletrólito e é um sistema em que não há dependência do potencial aplicado com o acúmulo de cargas, pois a capacitância sofre variação com a geometria do capacitor (NECKEL, 2009; SÁ, 2013).

Outros dois modelos surgiram fazendo correções ao primeiro. Gouy e Chapman elaboraram o modelo da camada difusa, considerando a influência do eletrólito e do potencial aplicado e desta maneira, a dupla camada apresentaria espessura variável e os íons teriam livre movimentação. O modelo de Stern combinou as ideias de Helmholtz e Gouy-Chapman e estabeleceu próxima ao eletrodo, uma camada compacta e uma camada difusa, que se prolonga para o interior da solução. A transição entre as duas zonas ocorre na distância x_H e o plano entre essa distância é o plano externo de Helmholtz (OHP). Entretanto foi Grahame que estipulou três regiões na dupla camada elétrica, a região dos íons especificamente adsorvidos (IHP), a região dos íons solvatados e não especificamente adsorvidos (OHP) e a região difusa que está fora do OHP (NECKEL, 2009).

Figura 4: Esquema do modelo de dupla camada elétrica de Helmholtz.



Fonte: Neckel, p.27, 2009

Um capacitor eletroquímico pode armazenar energia de maneira eletroquímica por intermédio de transferência de carga entre o material ativo e o eletrólito, ou seja, por processos faradaicos. Esse procedimento de armazenagem se procede localmente numa região de interfase eletrodo/eletrólito, através de reações reversíveis e rápidas e sem mudanças de densidade no interior do eletrodo ou eletrólito. As baterias, no entanto, armazenam a energia eletroquímica numa região no interior do eletrólito e eletrodo, nas quais ocorrem mudanças na densidade por intermédio de reações químicas reversíveis, todavia mais lentas. O armazenamento eletroquímico em capacitores eletroquímicos também é chamado de pseudocapacitância (C_{ps}), por causa da semelhança com o armazenamento eletrostático e pela rapidez das reações. A equação 2 mostra a relação da pseudocapacitância com a corrente que flui pela dupla camada elétrica, devido a uma transferência de carga elétrica (Q_F) e a variação de potencial (ΔV) (FRANCO, 2014). A carga elétrica corresponde a corrente elétrica, I , que passa em uma região do espaço ou ponto durante um intervalo de tempo (Δt) (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2009).

$$C_{ps} = \frac{\partial(Q_F)}{\partial(\Delta V_{d.c.})} = \frac{\partial(I\Delta t)}{\partial(\Delta V_{d.c.})} \quad (2)$$

A espessura da dupla camada é influenciada pelo tamanho dos íons e pela concentração do eletrólito, podendo variar entre 5 e 10 Å quando concentrados. A capacitância em eletrólito concentrado e em superfície lisa é de 10 a 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Esta é determinada pela Equação 3, em que ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo, ϵ_r a constante dielétrica relativa da água e d é a espessura da dupla camada de área A (CONWAY; BOCKRIS; AMMAR, 1951).

$$C = \frac{\epsilon_0 \times \epsilon_r}{d} \times A \quad (3)$$

A equação 3 demonstra que a capacitância é maior quanto maior for a área das placas e a permissividade elétrica do dielétrico e menor a distância entre as placas. Por isso são feitos para apresentarem uma grande área por unidade de massa ou área específica. A energia de armazenamento atingida por um capacitor será total quando a diferença de potencial é igual ao trabalho (W) do capacitor, segundo a equação 4.

$$W = \frac{1}{2} C \Delta V^2 \quad (4)$$

A energia dissipada via efeito Joule é diretamente proporcional à resistência equivalente em série do capacitor (R_s), a qual é o fator limitante da potência máxima ($P_{m\acute{a}x}$) desse dispositivo (equação 5) (FRANCO, 2014). Alta densidade de potência e alta densidade de energia caracterizam os capacitores e baterias, respectivamente. Os supercapacitores são considerados dispositivos intermediários, pois podem oferecer alta densidade de energia e uma alta densidade potência se comparado aos outros capacitores e às baterias (CONWAY; BOCKRIS; AMMAR, 1951; KÖTZ et al., 2000).

$$P_{m\acute{a}x} = \frac{\Delta V_{m\acute{a}x}^2}{4 \times R_s} \quad (5)$$

A diferença de potencial de operação dos capacitores eletroquímicos tem valores da ordem de alguns volts por não possuírem meio dielétrico sólido, ficando limitada aos potenciais de decomposição do eletrólito. Os processos químicos envolvidos no armazenamento energético das baterias tornam a resistência interna alta. Então, mesmo que as baterias tenham um potencial de operação maior, os capacitores têm densidade de potência maior. Outras vantagens são constatadas nos capacitores eletroquímicos como, por exemplo, grande número de ciclos de carga e descarga e os materiais constituintes são menos tóxicos (KÖTZ et al., 2000).

4.2 Eletrodos

O campo elétrico para a dupla camada está na ordem de $10^6 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ e a capacidade específica juntamente com a densidade de energia armazenada são consideravelmente maiores se comparados com os capacitores convencionais (KÖTZ et al., 2000). Com o intuito de se obter uma capacitância mais elevada, empregam-se eletrodos porosos com uma área específica extremamente grande aumentando, assim, a densidade de carga (carga por área geométrica) no eletrodo.

De acordo com o mecanismo de armazenamento de energia, capacitores eletroquímicos são divididos em dois tipos: capacitores eletroquímicos de camada dupla (EDLCs) e pseudocapacitores. Esta divisão é estabelecida conforme o material do eletrodo e eletrólito usado. De acordo com o material do eletrodo são categorizados em: baseados em carbono e suas diversas modificações e baseados em óxidos de metal e materiais poliméricos. Kötz et al. categorizam os eletrólitos em aquosos e orgânicos (KÖTZ et al., 2000).

Os EDLCs são baseados nas cargas eletrônicas e iônicas separadas entre a interface do eletrodo e do eletrólito, e os materiais do eletrodo geralmente incluem carbono ativado, nanotubos de carbono, grafeno e dentre outros. Os pseudocapacitores estão geralmente relacionados a uma reação eletroquímica (faradaica) rápida e reversível no eletrodo, os materiais dos eletrodos incluem principalmente polímeros condutores, nitretos metálicos e óxidos metálicos. Yuan et al (2016) afirmam que estes dois tipos de condensadores têm vantagens e desvantagens, por exemplo, EDLCs têm boa estabilidade cíclica e condutividade elétrica, mas capacitância específica relativamente baixa, enquanto pseudocapacitores exibem características contrárias (YUAN et al., 2016).

4.2.1 Eletrodos baseados em carbono

Os materiais carbonosos são muito usados na preparação de eletrodos de capacitores eletroquímicos, devido ao seu baixo custo; sua elevada área específica;

disponibilidade; tecnologias de produção de eletrodos estabelecidas e alta estabilidade cíclica (FRANCO, 2014; KÖTZ et al., 2000).

O carbono ativado tem como consequência de sua porosidade e defeitos uma área mais elevada. Contudo, nem toda a área superficial do carbono ativado é eletroquimicamente ativada, por causa da distribuição de tamanho dos poros. O tempo necessário para a entrada dos íons no material varia com o tamanho dos poros, influenciando a densidade de potência energética. Ele é encontrado na forma de pó e é compactado por meio de adição de ligantes, que aumentam a resistência equivalente do eletrodo e diminuem a densidade de potência energética (BONNEFOI et al., 1999; FRACKOWIAK E., BÉGUIN F., 2001).

O carbono aerogel ou xerogel tem origem a partir da policondensação de um gel orgânico que passa pelo processo de secagem e pirólise. Apesar de apresentar uma área elevada, baixa densidade, boa condutividade e não necessitar de adição de ligantes para compactação, a resistência em série equivalente é menor em relação ao carbono ativado. Além de problemas de alterações estruturais ou grupos superficiais reativos que comprometem a estabilidade cíclica do eletrodo (ARICÒ et al., 2005; DAI et al., 2012; FRANCO, 2014).

Os eletrodos baseados em nanotubos de carbono se destacam pelo desempenho eletroquimicamente superior ao carbono ativado, porque têm excelentes propriedades mecânicas, área elevada, estabilidade em altas temperaturas, alta condutividade elétrica e boa resistência à corrosão. Apesar de os materiais carbonosos apresentarem propriedades favoráveis para aplicação em capacitores eletroquímicos, a sua baixa energia específica e a superfície inerte, que dificulta o eletrólito de penetrar mais as camadas internas do material, diminuem o desempenho destes (TAHIR et al., 2014).

Os *carbon blacks* (CBs) são um grupo de materiais caracterizados por possuírem partículas de carbono esféricas de tamanho coloidal, produzidas pela combustão parcial ou térmica de hidrocarbonetos na fase gasosa. As suas principais propriedades variam com as matérias-primas e as condições de fabrico e são normalmente classificadas de acordo com o seu método de preparação ou aplicação pretendida. Também podem ser classificados pela sua espessura, estrutura, porosidade e superfície química. Geralmente são usados como enchimentos condutores em eletrodos de bateria e supercapacitores. A condutividade é tipicamente na faixa de 10^{-1} a 10^2 S·cm⁻¹ e é influenciada pela habilidade relativa dos elétrons de

saltarem o intervalo entre agregados estreitamente espaçados (túnel de elétrons) e por condução grafitica através de agregados de toque. O carregamento é de grande importância porque, as baixas cargas, o intervalo médio entre agregados é muito grande para que o *carbon black* influencie a condutividade do compósito. À medida que o carregamento aumenta, uma carga crítica é atingida e em seguida a condutividade aumenta rapidamente até um valor limite. *Carbon black* com alta porosidade ou finos têm mais partículas por unidade de massa e, portanto, reduzem a distância média entre agregados devido ao seu maior número (PANDOLFO; HOLLENKAMP, 2006).

A superfície do *carbon black* é geralmente considerada como sendo mais acessível do que outras formas de carbono de superfície elevada obtendo uma capacitância específica de até 250 F/g. Por outro lado, a baixa densidade compactada e o elevado nível de ligante frequentemente necessário para produzir eletrodos mecanicamente estáveis, resulta em eletrodos com baixa condutividade elétrica e baixa capacidade volumétrica. A estrutura fina e altamente ramificada os torna idealmente adequados para preencher vazios entre partículas. Apesar de alguns vazios serem essenciais nos eletrodos de carbono, para atuar como um reservatório de eletrólito e proporcionar acesso à porosidade interna das partículas de carbono, uma quantidade excessiva pode reduzir a densidade de energia volumétrica e gravimétrica do dispositivo. O preenchimento parcial desses vazios com um *carbon black* poroso não só proporcionará capacitância adicional, como também deslocará o excesso de eletrólito que de outra forma preencheria completamente os vazios e aumentaria a massa do eletrodo úmido e, em última instância, o custo da célula (PANDOLFO; HOLLENKAMP, 2006).

4.2.2 Eletrodos baseados em óxidos de metal

Eletrodos de óxido de metal sofrem processo redox reversível através de um mecanismo de troca de prótons em eletrólito aquoso ácido. Pseudocapacitores baseados em RuO₂ podem ser mais interessantes por superarem a potência e densidade de energia de capacitores baseados em carbono. A quimissorção e

dessorção de prótons sobre uma superfície de óxido em eletrólito aquoso e ácido são associadas à alta capacitância e rápido carregamento. O ácido forte garante uma quantidade de H^+ elevada. Entretanto, a maioria dos óxidos metálicos são instáveis em meio ácido forte e se decompõe rapidamente (WEN et al., 2004).

4.2.3 Eletrodos baseados em materiais poliméricos

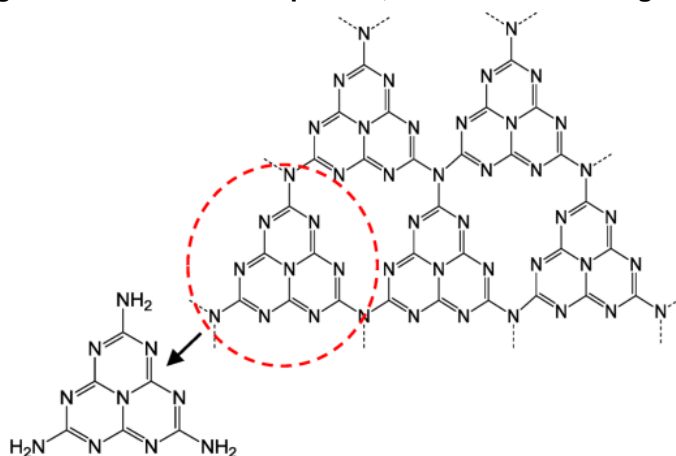
Os polímeros condutores, como o polipirrol (PPy), polianilina (PANI) ou poli(etileno dioxitiofeno) (PEDOT), experimentam reações de oxidação ou redução eletroquímica do sistema π conjugado pela injeção ou retirada de elétrons (FRANCO, 2014). Técnicas variadas têm sido utilizadas para superar problemas relacionados ao baixo desempenho como introdução de óxidos metálicos, heteroátomos e oxigênio. A mais favorável é a dopagem com nitrogênio que melhora a capacidade e a utilização eficiente da superfície de carbono. Isso se deve ao fato do nitrogênio possuir cinco elétrons de valência para atrair prótons e aumentar a densidade de carga. Todavia, a dopagem do nitrogênio é tóxica, complexa e necessita de instrumentos especiais e condições severas (LI et al., 2013; TAHIR et al., 2014).

O nitreto de carbono gráfico ($g-C_3N_4$) é um polímero semiconductor produzido por meio de polimerização térmica a partir de reagentes ricos em nitrogênio tais como melamina, dicianodiamida, cianoamida, ureia, tiourea e tiocianato de amônio. É o alótropo mais estável no ambiente e é construído por meio de unidades de tri-s-triazina. (ONG et al., 2016). A estrutura do $g-C_3N_4$ foi proposta por Kroke et al., a qual consistia em porções de tri-s-triazina conectadas de maneira ordenada por grupos aminos terciários, como é demonstrado na figura 5 (KROKE et al., 1999).

O $g-C_3N_4$ é um material com excelente resistência mecânica, condutividade térmica, resistência à água e inércia química, tem elevado teor de nitrogênio, estrutura de fácil adaptação e baixo custo, com aplicações como catalisador em síntese orgânica, conversor fotoelétrico, sensores fluorescentes, emissores de campo, entre outros. Sendo assim, ele tem potencial adequado para o uso em eletrodos de supercapacitores (TAHIR et al., 2014).

Em sua pesquisa, Sun et al. demonstram que o nitreto de carbono grafítico proporciona um aumento considerável da densidade de energia e de potência em meio básico (SUN et al., 2014). Tahir et al (2014) alcançaram resultados interessantes para aplicação em supercapacitores como, por exemplo, uma extraordinária capacidade específica para o material de carbono e excelente atividade fotocatalítica, consequência da presença de nitrogênio e de uma superfície com grande área (TAHIR et al., 2014).

Figura 5: Tri-s-triazina/heptazina, unidade básica do $g-C_3N_4$.



Fonte: Ong, p. 7159-7329, 2016

4.3 Eletrólitos

O eletrólito, ou seja, o sal de eletrólito mais solvente é um dos principais componentes dos EDLCs, proporcionando condutividade iônica e, assim, facilitando a compensação de carga em cada eletrodo na célula. O eletrólito dentro de um capacitor eletroquímico não só desempenha um papel fundamental na formação de dupla camada elétrica e do processo redox reversível para o armazenamento de carga (em pseudocapacitores), mas também determina o desempenho. Atualmente, a maioria dos capacitores eletroquímicos comerciais usa eletrólitos orgânicos e solvente de acetonitrila (ACN) com uma tensão de célula de 2,5 a 2,8 V enquanto outros empregam o solvente de carbonato de propileno (PC) (ZHONG et al., 2015).

A natureza do eletrólito, incluindo o tipo e tamanho de íons; a concentração de íons e o solvente; interação entre o íon e o solvente; a interação entre o eletrólito

e os materiais do eletrodo; e a janela de potencial, todos têm uma influência sobre a capacitância e pseudocapacitância, as densidades de energia/potência, bem como o ciclo de vida (ZHONG et al., 2015).

4.3.1 Eletrólitos Aquosos

Geralmente, considerando a densidade de energia, os eletrólitos aquosos são pouco escolhidos devido a suas janelas de tensão estreita, limitando-se a 1 V, reduzindo significativamente a energia disponível em comparação com os eletrólitos orgânicos. No entanto, os eletrólitos aquosos são baratos e podem ser facilmente manipulados em laboratório sem necessidade de condições especiais. As vantagens do eletrólito aquoso são a maior condutância ($0,8 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para solução de H_2SO_4) e o fato de os processos de purificação e secagem durante a produção serem menos rigorosos (KÖTZ et al., 2000; ZHONG et al., 2015).

No desenvolvimento de um capacitor é importante levar-se em conta o eletrólito escolhido, em razão de aspectos materiais e também devido à necessidade de adaptação da estrutura porosa do eletrodo para o tamanho e propriedades do respectivo eletrólito. A fim de evitar problemas de depleção de eletrólitos durante o carregamento, a concentração de eletrólito tem de ser elevada. Se o recipiente do eletrólito for muito pequeno em comparação com a enorme área dos elétrodos, o desempenho do capacitor é reduzido (KÖTZ et al., 2000).

A hidroquinona (1,4-dihidroxibenzeno, HQ) é um composto fenólico aplicado como antioxidante, corante, agente inibidor, entre outros processos industriais pois é amplamente encontrada na natureza (SCARPETTA et al., 2015). Uma maneira de melhorar a capacitância de eletrodos baseados em carbono é utilizando eletrólitos redox ativos como, por exemplo, a hidroquinona (HQ). As quinonas quando em pH ácido apresentam reversibilidade eletroquímica e são moléculas pequenas. Essas características proporcionam à elas excelente propriedade redox-ativo como eletrólitos (VONLANTHEN et al., 2014). Roldán (2011) e seus colaboradores obtiveram em sua pesquisa um aumento da capacitância em todos os materiais de

carbono testados confirmando as propriedades redox-ativo da hidroquinona (ROLDÁN et al., 2011).

4.3.2 Eletrólitos Orgânicos

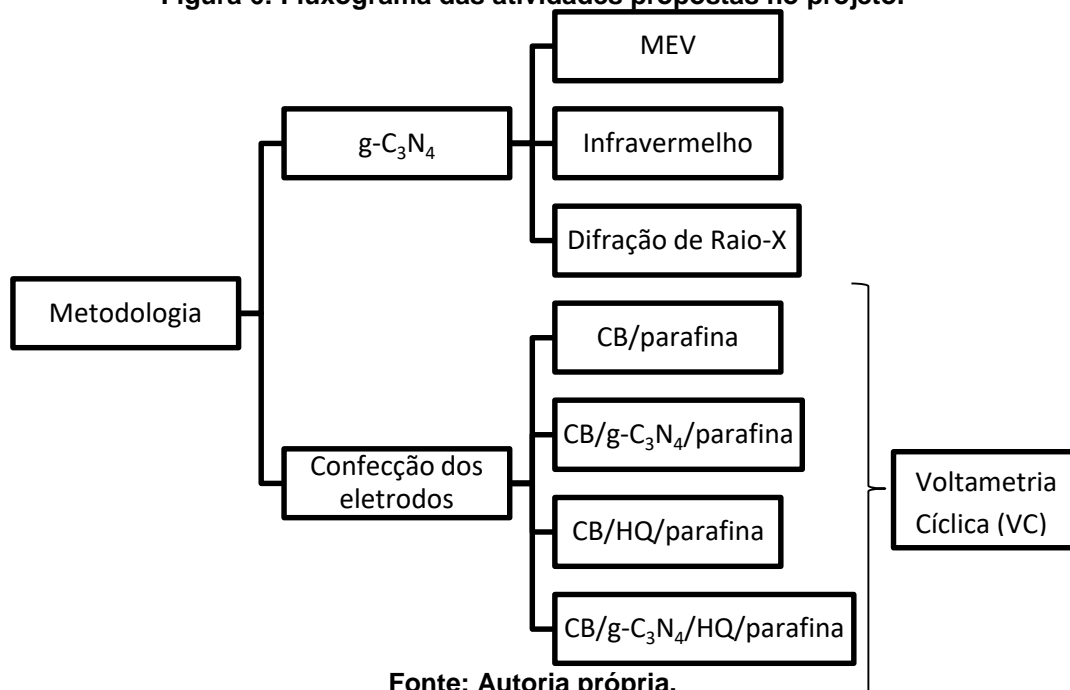
Os eletrólitos orgânicos possuem algumas vantagens se comparados aos aquosos. Uma delas é conseguir alcançar mais facilmente tensões mais altas. Eles permitem uma tensão de célula unitária acima de 2 V. Essa tensão consegue ser aumentada por um curto período de tempo para 2,7 V. No entanto, o aumento é limitada por causa do teor de água do eletrólito. Alguns testes de purificação do eletrólito e de redução da corrosão dos eletrodos de carbono estão sendo feitos por empresas para conseguir uma tensão de flutuação de 3,2 V. Em contrapartida, os eletrólitos orgânicos têm uma resistência específica significativamente maior, indicando um aumento de pelo menos 20 vezes em relação aos eletrólitos aquosos. Uma consequência para essa resistência maior é a diminuição da potência utilizável máxima. Contudo, parte da redução de potência é compensada pela maior tensão de célula possível com um eletrólito orgânico (KÖTZ et al., 2000).

Existem outras questões que devem ser consideradas quando se utilizam os eletrólitos orgânicos. Em comparação com os aquosos, os capacitores eletroquímicos baseado em eletrólitos orgânicos geralmente têm um custo maior, uma menor capacitância específica, uma condutividade mais baixa e preocupações de segurança relacionadas com a inflamabilidade, volatilidade e toxicidade. Além disso, requerem processos de purificação e montagem complicados num ambiente estritamente controlado para remover quaisquer impurezas residuais que podem levar a degradação de grande desempenho e problemas graves de autodescarga (EVANKO et al., 2016).

5 METODOLOGIA

Nesse trabalho foram confeccionados eletrodos baseados em *carbon black* (CB), modificados com g-C₃N₄ e hidroquinona (HQ), e foram preparadas três soluções eletrolítica: 1 mol·dm⁻³ de H₂SO₄, 0,04 mol·dm⁻³ de hidroquinona em 1 mol·dm⁻³ de H₂SO₄ e 0,4 mol·dm⁻³ de hidroquinona em 1 mol·dm⁻³ de H₂SO₄. Os eletrodos obtidos foram caracterizados através de Voltametria Cíclica (VC), Espectroscopia na região do Infravermelho, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de raio-X visando a aplicação em supercapacitores. As atividades desenvolvidas neste projeto estão resumidas no fluxograma da figura 6.

Figura 6: Fluxograma das atividades propostas no projeto.

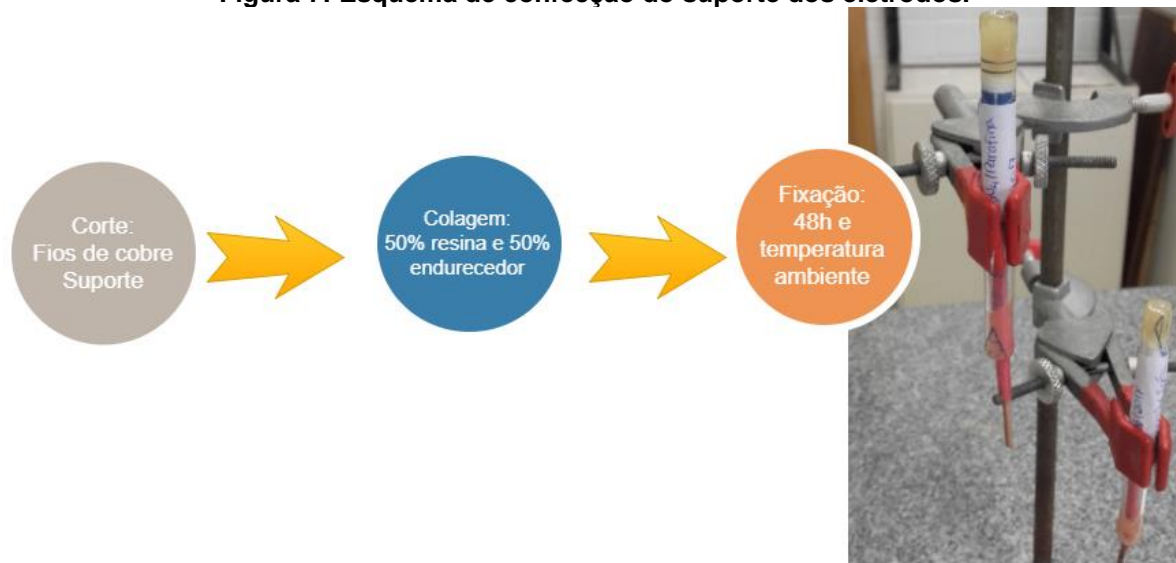


5.1 Confeção dos eletrodos.

Para elaboração da estrutura de dois suportes dos eletrodos, foram utilizados materiais e equipamentos disponíveis na oficina da UTFPR-DAQBi. Dois pedaços de

fios de cobre foram cortados e estabilizados dentro do suporte de eletrodo com auxílio de uma cola preparada na proporção 50% resina e 50% endurecedor (POLYHOBBY-Pulvitec), e eles passaram pelo processo de secagem por 48 h em temperatura ambiente, como retratado na figura 7.

Figura 7: Esquema de confecção do suporte dos eletrodos.



Fonte: Autoria própria.

Foram elaborados quatro eletrodos nas seguintes proporções em massa: *carbon black* e parafina (85:15); *carbon black*, g-C₃N₄ e parafina (70:15:15); *carbon black*, g-C₃N₄, HQ e parafina (70:14:2:14); *carbon black*, HQ e parafina (85:1:14). O *carbon black* foi fixado na estrutura do eletrodo com auxílio da pressão de uma espátula. E a síntese do g-C₃N₄ foi realizada no trabalho de estágio do estudante Luis Octávio Araújo e teve como base a metodologia descrita por Yan et al. (YAN; LI; ZOU, 2009).

5.2 Caracterização Eletroquímica

Para o presente estudo, técnicas eletroquímicas foram empregadas para o acompanhamento do comportamento eletroquímico (avaliar processos faradâicos e

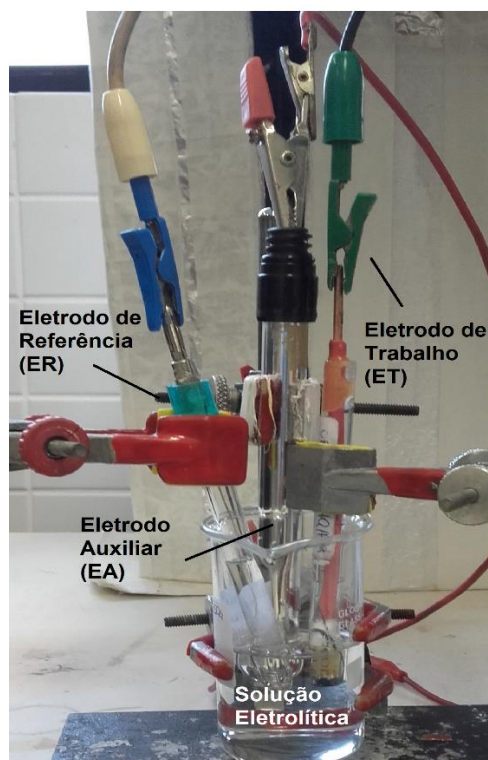
não faradáicos) e avaliar o caráter capacitivo dos eletrodos visando a aplicação em capacitores eletroquímicos.

5.2.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroquímica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. Ela é utilizada para medir a magnitude da corrente elétrica que surge no eletrodo de trabalho resultado do potencial que este apresenta em relação ao eletrodo de referência. Como resposta tem-se um voltamograma que é o registro da corrente gerada em relação ao potencial aplicado (BRETT; BRETT, 1993). Informações sobre a cinética dos processos nos eletrodos são proporcionadas pela forma do voltamograma e as suas respectivas velocidades pelas modificações na forma ocasionadas pelas alterações nas velocidades do potencial. Quando as variações de potencial possuem uma velocidade de varredura alta alguns processos podem não ocorrer, influenciando a aparência do voltamograma. (ATKINS, PAULA, 2008)

Para cada eletrodo de trabalho confeccionado (0,28 cm²), conforme a representação da figura 7, foram efetuadas varreduras anódica e catódica empregando uma célula de três eletrodos (figura 8). A velocidade de varredura usada nos testes foi de 50 mV·s⁻¹, na faixa de potencial de -0,150 V e 0,400 V. Os outros dois eletrodos serão um auxiliar de platina (0,5 cm²) e o de referência Ag/AgCl (KCl sat.). As soluções eletrolíticas foram de 1 mol·dm⁻³ de H₂SO₄, 0,04 mol·dm⁻³ de HQ em 1 mol·dm⁻³ de H₂SO₄ e 0,4 mol·dm⁻³ de HQ em 1 mol·dm⁻³ de H₂SO₄. Um segundo teste de VC foi efetuado nas velocidades de varredura 50, 100, 200 e 500 mV·s⁻¹ na mesma faixa de potencial usado anteriormente. As medidas de VC foram realizadas em um potenciostato Princeton Applied Research modelo 273A, pertencente ao DAQBi – UTFPR.

Figura 8: Célula eletroquímica utilizada nas medidas de voltametria cíclica.



Fonte: Autoria própria.

5.3 Caracterização físico-química

As técnicas de espectroscopia Infravermelho bem como a microscopia eletrônica de varredura e a difração raios-X foram efetuadas para um estudo da estrutura molecular do nitreto de carbono grafítico bem como a sua morfologia.

5.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O espectro no infravermelho é baseado nas vibrações moleculares e mede a energia absorvida entre os diferentes tipos de vibrações entre átomos de acordo com suas ligações interatômicas, observando-se a absorção ou espalhamento da radiação infravermelha. Durante a absorção a energia absorvida eleva a amplitude dos

movimentos vibracionais das ligações, pois ocorre uma combinação entre as frequências do infravermelho com as frequências naturais da molécula e, em seguida, são absorvidas na região da radiação infravermelha (PAVIA et al., 2009). Através desta técnica foi possível analisar as propriedades estruturais dos materiais, verificando a influência dos grupos funcionais no desempenho dos capacitores eletroquímicos.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de absorção da (Varian 640-IR), pertencente ao LAMAQ (DAQBi-UTFPR). Os espectros foram na faixa de comprimento de onda de 4000 a 500 cm^{-1}

5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Na Microscopia Eletrônica de Varredura a imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons na amostra, sob condições de vácuo que causam a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, os quais quando direcionados para o detector formam uma imagem da superfície (DUARTE et al., 2003).

A morfologia superficial do nitrato de carbono grafítico foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura utilizando microscópio eletrônico de varredura (Carl Zeiss/EVO MA15) da UTFPR, com detectores de elétrons secundários (SE), de alto vácuo (HV) e de pressão variável (VP), de elétrons retroespalhados (BSE) e um detector EDS Oxford X-Max de 20 mm².

5.3.4 Difração de raio-X

Os raios-X são uma radiação eletromagnética localizada entre a radiação ultravioleta e os raios gama no espectro eletromagnético. A difração de raios-X (DRX) envolve a dispersão de um raio-X monocromático a partir da superfície podendo ela ser um polímero, metal, semicondutor, minerais, fármacos, entre outras. Além disso, realiza a medida da reflectividade da superfície ou a determinação do padrão de difração. De acordo com a lei de Bragg, os padrões de difração resultam da interação de feixes espalhados de átomos de superfície. Nas medidas de difração, usa-se um pequeno ângulo, θ , entre o feixe de raios-X e a superfície da amostra (BARD; FAULKNER, 2001; RYLAND, 1958).

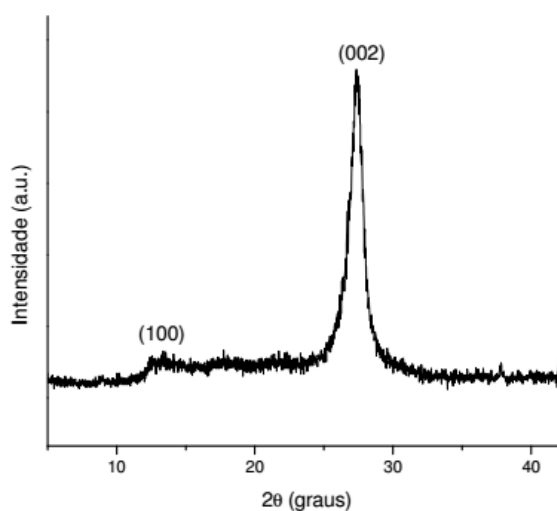
RYLAND (1958) afirma que a difração de raios-X se tornou uma técnica cada vez mais importante para análises qualitativas e quantitativas, bem como para estudos fundamentais das propriedades e estruturas das amostras. A natureza não destrutiva da técnica garante uma grande quantidade de informações sobre uma amostra relativamente pequena de material (RYLAND, 1958). A DRX foi empregada para obter informações sobre a conformação atômica e cristalinidade dos materiais constituintes dos eletrodos, por meio do difratômetro de raios-X (Shimadzu XRD-7000), com tubo de cobre e radiação $K\alpha$ ($\lambda=0,15406$ nm) aplicando uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. A análise elementar da amostra foi efetuada por meio da técnica de espectroscopia de energia dispersiva.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização do Nitreto carbono grafítico (g-C₃N₄).

A caracterização estrutural do g-C₃N₄ foi realizada por difração de raios-X, conforme apresentada na figura 9. A imagem mostra em torno de 27,4°, um pico de empilhamento dos anéis aromáticos conjugados (002), cuja a distância interplanar é de 0,335 nm (ARAÚJO, 2017). Esta distância, segundo Kroke et al, é semelhante ao empacotamento cristalino do grafite (d=0,335 nm) (KROKE et al., 1999). Outro pico de menor intensidade (100), em aproximadamente 13,2°, é correspondente à distância interplanar de 0,675 nm (JCPDS) (ARAÚJO, 2017). O valor encontrado é um pouco abaixo do tamanho da unidade de tri-s-triazina (cerca de 0,73 nm) e a causa pode ser atribuída ao ângulo de inclinação presente na estrutura (YAN; LI; ZOU, 2009).

Figura 9: Padrões de Difração de Raio-X do nitreto de carbono grafítico.



Fonte: Araújo, 2017.

Na tabela 1 encontram-se os valores percentuais de composição do g-C₃N₄ obtidos por espectroscopia de energia dispersiva. O nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) possui uma unidade mínima com massa atômica total de 92 u, portanto a proporção de carbono é de 39,13% e de nitrogênio 60,87%. No resultado do EDS

consta que a amostra possui 27,61% de carbono e 64,10% de nitrogênio, encontrando-se próximo ao valor esperado. Os outros elementos detectados fazem parte da composição do cadinho de cerâmica utilizado na medida (ARAÚJO, 2017).

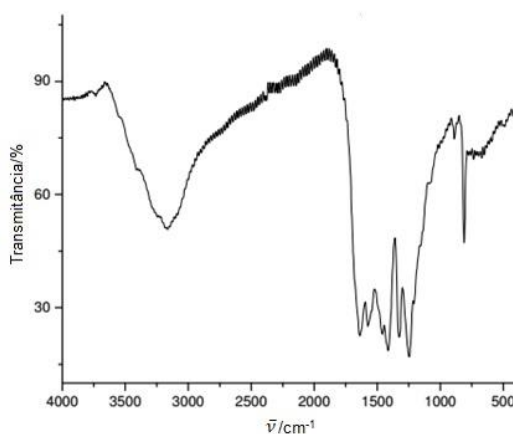
Tabela 2: Análise elementar obtida por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da amostra de nitreto de carbono grafítico.

Elemento	C	N	Na	Mg	Si	K	Ca	Total
Porcentagem (%)	27,61	64,10	0,52	0,24	6,10	0,15	1,28	100,00

Fonte: Araújo, 2017

Propriedades estruturais da amostra de nitreto carbono grafítico foram analisadas por meio da espectroscopia FT-IR (figura 10). As bandas fortes na região de 1240 a 1650 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento dos heterociclos das ligações C-N e C=N, onde as bandas de 1572 e 1637 cm^{-1} representam as vibrações da ligação C=N e as bandas 1246, 1326 e 1413 cm^{-1} as vibrações da ligação C-N aromática. Uma banda em torno de 806 cm^{-1} caracteriza o modo de “respiração” das unidades de triazina do material. Além disso, a banda em 3150 cm^{-1} as ligações dos grupos NH_2 ou NH das extremidades dos anéis aromáticos do g- C_3N_4 (BOJDYS et al., 2008; YAN; LI; ZOU, 2009; ARAÚJO, 2017).

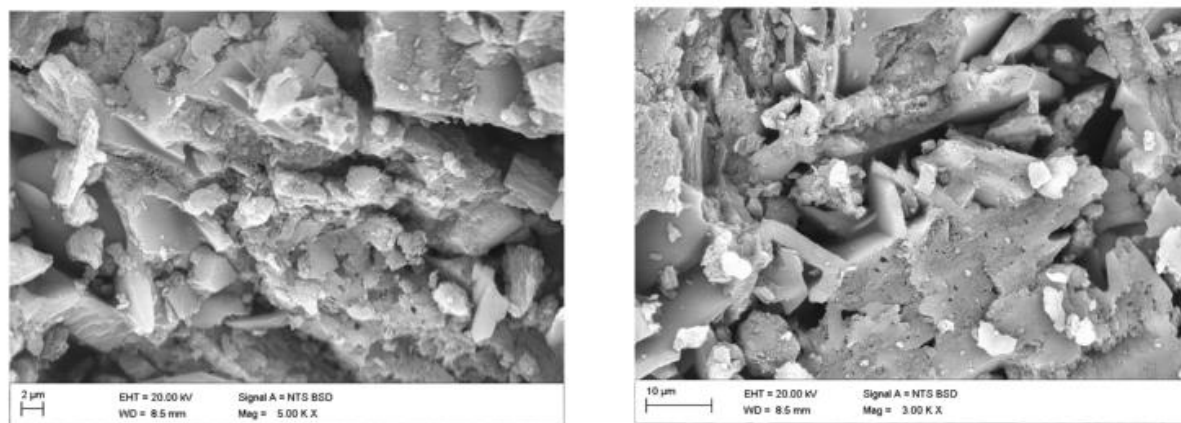
Figura 10: Espectro do infravermelho do g- C_3N_4 obtido por polimerização térmica.



Fonte: Araújo, 2017.

As imagens obtidas por MEV do g-C₃N₄ são mostradas na figura 11. Por meio delas foi confirmada a morfologia lamelar do g-C₃N₄ observada em outros trabalhos (ZOU et al., 2015; ARAÚJO, 2017).

Figura 11: Imagens da morfologia do g-C₃N₄ obtidas através do MEV.



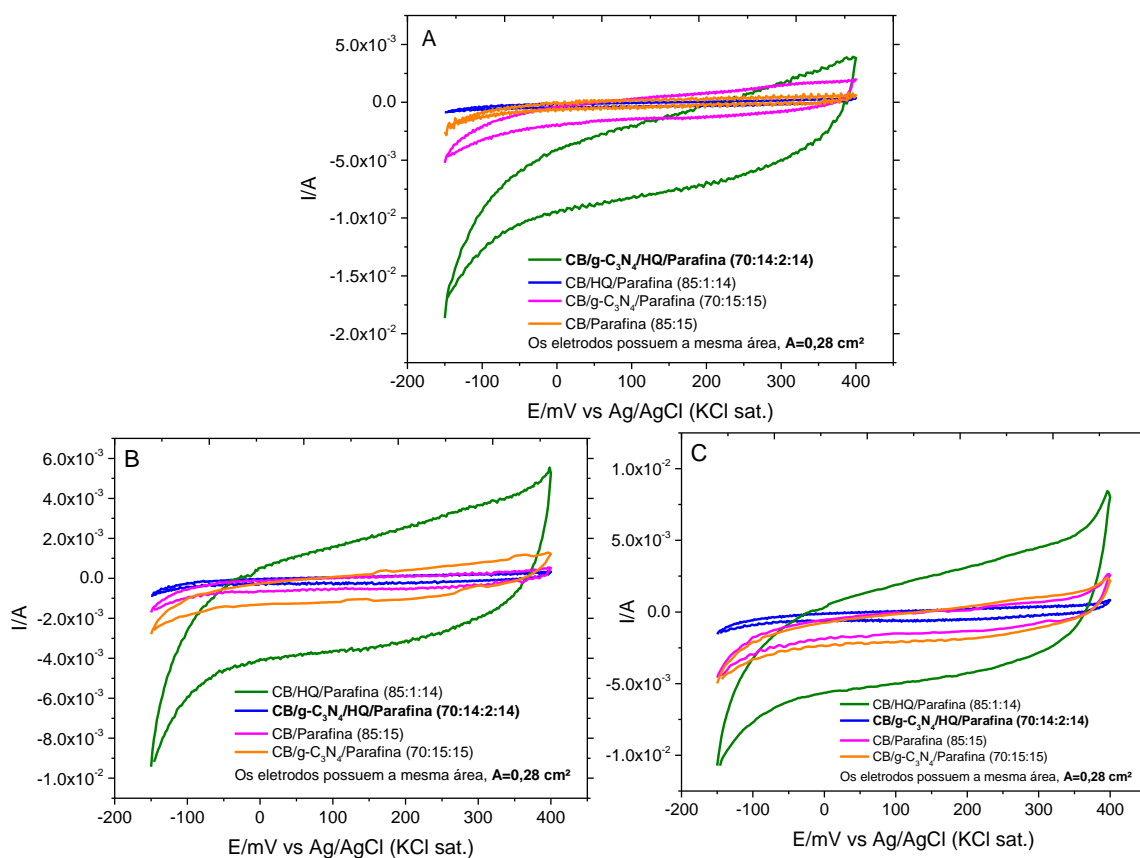
Fonte: Araújo, 2017.

6.2 Caracterização eletroquímica.

A voltametria cíclica é amplamente usada para caracterização de eletrodos observando as suas correntes características e as variações das condições superficiais do eletrodo. Outra propriedade importante é a estabilidade do material eletródico, a qual é determinada pela habilidade do eletrodo em conservar o potencial constante.

A figura 12 apresenta os voltamogramas cíclicos dos quatro eletrodos confeccionados (CB/parafina, CB/g-C₃N₄/parafina, CB/HQ/parafina, CB/g-C₃N₄/HQ/parafina) em três meios eletrolíticos diferentes com uma velocidade de varredura de 50 mV·s⁻¹ em uma faixa de potencial de -0,150 mV e 0,400 mV (vs Ag/AgCl): 1 mol·dm⁻³ de H₂SO₄ (figura 12A), 0,04 mol·dm⁻³ de hidroquinona em 1 mol·dm⁻³ de H₂SO₄ (figura 12B) e 0,4 mol·dm⁻³ de hidroquinona em 1 mol·dm⁻³ de H₂SO₄ (figura 12C).

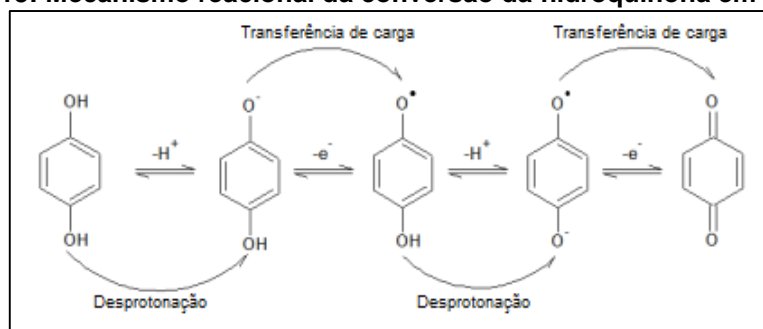
Figura 12: Voltametrias cíclicas realizadas com quatro eletrodos com diferentes proporções em massa em (A) solução de 1 mol·dm⁻³ de H₂SO₄, (B) solução de 1 mol·dm⁻³ de H₂SO₄ e 0,04 mol·dm⁻³ de HQ, (C) solução de 1 mol·dm⁻³ de H₂SO₄ e 0,4 mol·dm⁻³ de HQ a velocidade de 50 mV·s⁻¹.



Fonte: Autor.

O voltamograma que demonstrou maior corrente capacitiva, que corresponde a área em que se obtêm a corrente necessária para que a dupla camada elétrica da interface eletrodo/solução seja carregada, foi realizado em meio eletrolítico de 0,4 mol·dm⁻³ de hidroquinona em 1 mol·dm⁻³ de H₂SO₄. Vale ressaltar que este aumento foi observado no ensaio realizado com o eletrodo de CB/g-C₃N₄/HQ/parafina na proporção em massa, 70:14:2:14 (figura 12C). Na pesquisa de Cervini e Flores, o potencial da reação de oxidação do par quinona/hidroquinona (figura 13) como eletrólito se encontra centrado em 0,420 V (vs Ag/AgCl) (CERVINI; CAVALHEIRO, 2006; FLORES; BALLESTERO; KORSWAGEN, 1996). O aumento da área do voltamograma indica uma região puramente capacitiva, mostrando apenas o início do processo de oxidação da hidroquinona. Isto posto, o que se observa é um processo não-faradáico de carregamento da dupla camada elétrica sendo beneficiada pela presença da hidroquinona.

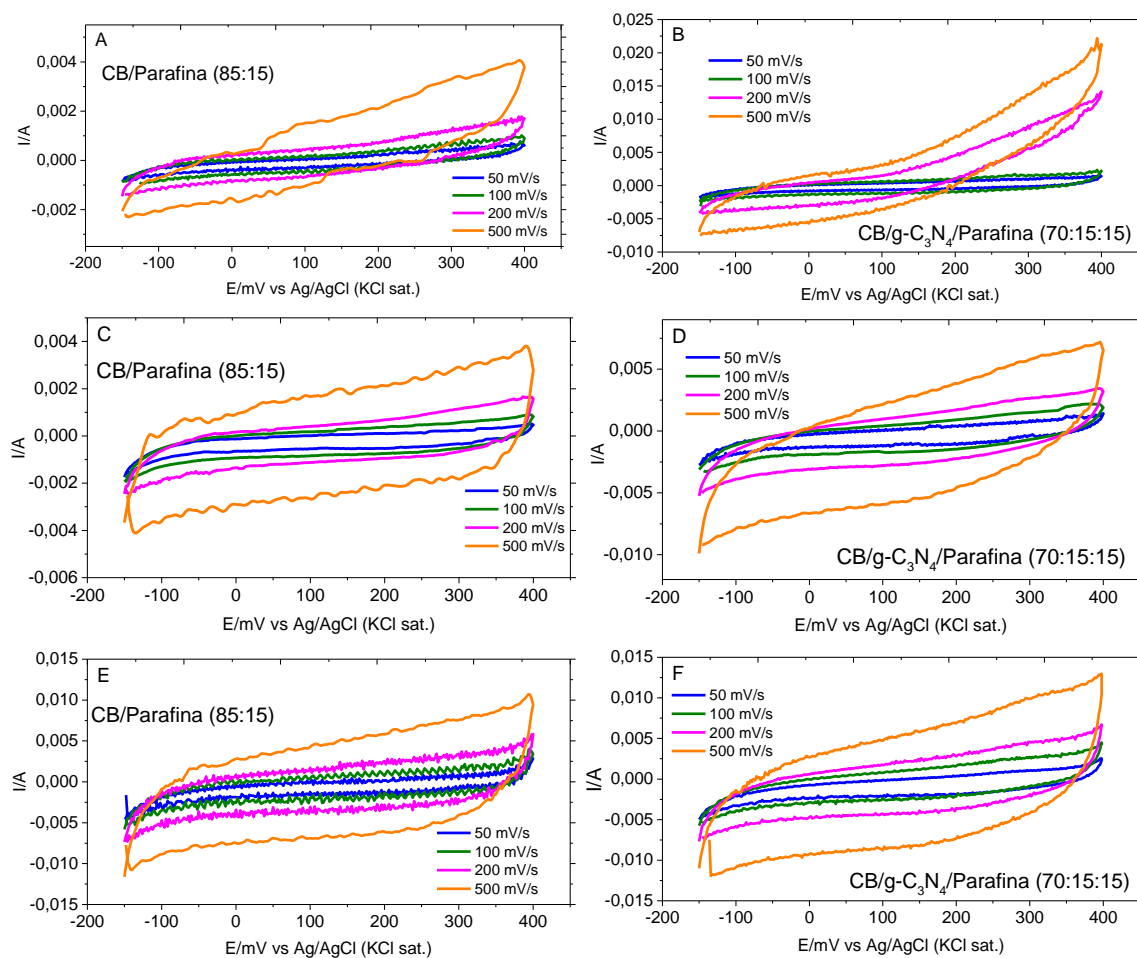
Figura 13: Mecanismo reacional da conversão da hidroquinona em quinona.



Fonte: Modificado de Frackowiak, 2014.

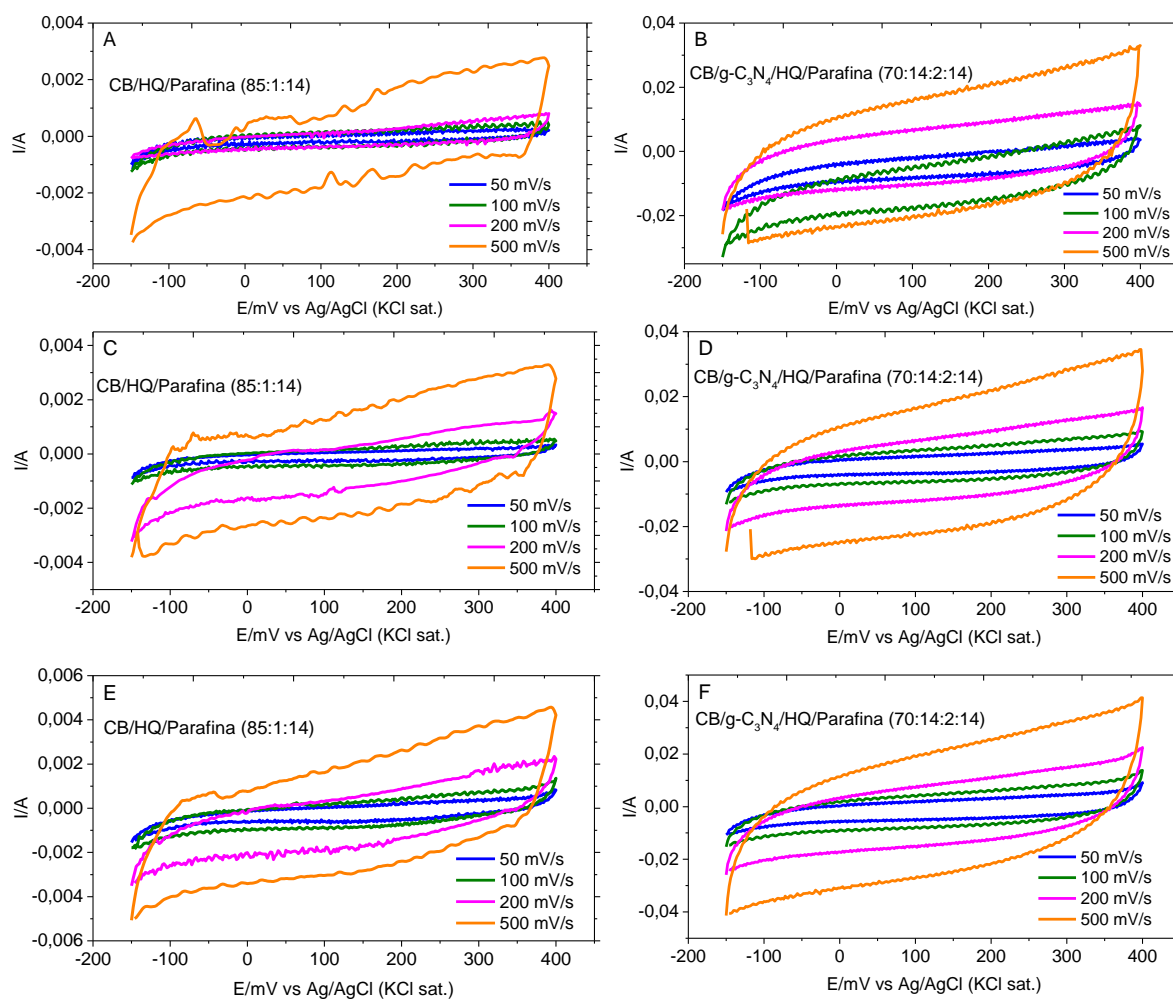
Os voltamogramas dos eletrodos de CB e parafina e CB, g-C₃N₄ e parafina, mostrado na figura 14 foram na faixa de potencial entre -0,150 a 0,400 V (vs Ag/AgCl) e nas velocidades de varredura 50, 100, 200 e 500 mV·s⁻¹. A figura 15 foi realizada as mesmas medidas no mesmo intervalo de potencial e velocidades de varredura, porém os eletrodos foram o de CB, HQ e parafina e CB, g-C₃N₄, HQ e parafina. Ambos os testes foram nos três diferentes meios eletrolíticos usados anteriormente: 1 mol·dm⁻³ de H₂SO₄, 0,04 mol·dm⁻³ de hidroquinona em 1 mol·dm⁻³ de H₂SO₄ e 0,4 mol·dm⁻³ de hidroquinona em 1 mol·dm⁻³ de H₂SO₄).

Figura 14: Voltametrias cíclicas realizadas com dois eletrodos com diferentes proporções em massa e velocidades de varredura, onde (A) e (B) solução de $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de H_2SO_4 , (C) e (D) solução de $0,04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de HQ em $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de H_2SO_4 , (E) e (F) solução de $0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de HQ em $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de H_2SO_4 .



Fonte: Autoria própria.

Figura 15: Voltametrias cíclicas realizadas com dois eletrodos com diferentes proporções em massa e velocidades de varredura, onde (A) e (B) solução de $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de H_2SO_4 , (C) e (D) solução de $0,04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de HQ em $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de H_2SO_4 , (E) e (F) solução de $0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de HQ em $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de H_2SO_4 .



Fonte: Autoria própria.

A figura 15F mostra que o eletrodo modificado com hidroquinona e $\text{g-C}_3\text{N}_4$, cuja solução eletrolítica foi a de $0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de HQ possui correntes capacitivas maiores conforme o aumento da velocidade de varredura, indicando bom caráter capacitivo devido ao efeito sinérgico entre os materiais (CHEN et al., 2015a, 2015b).

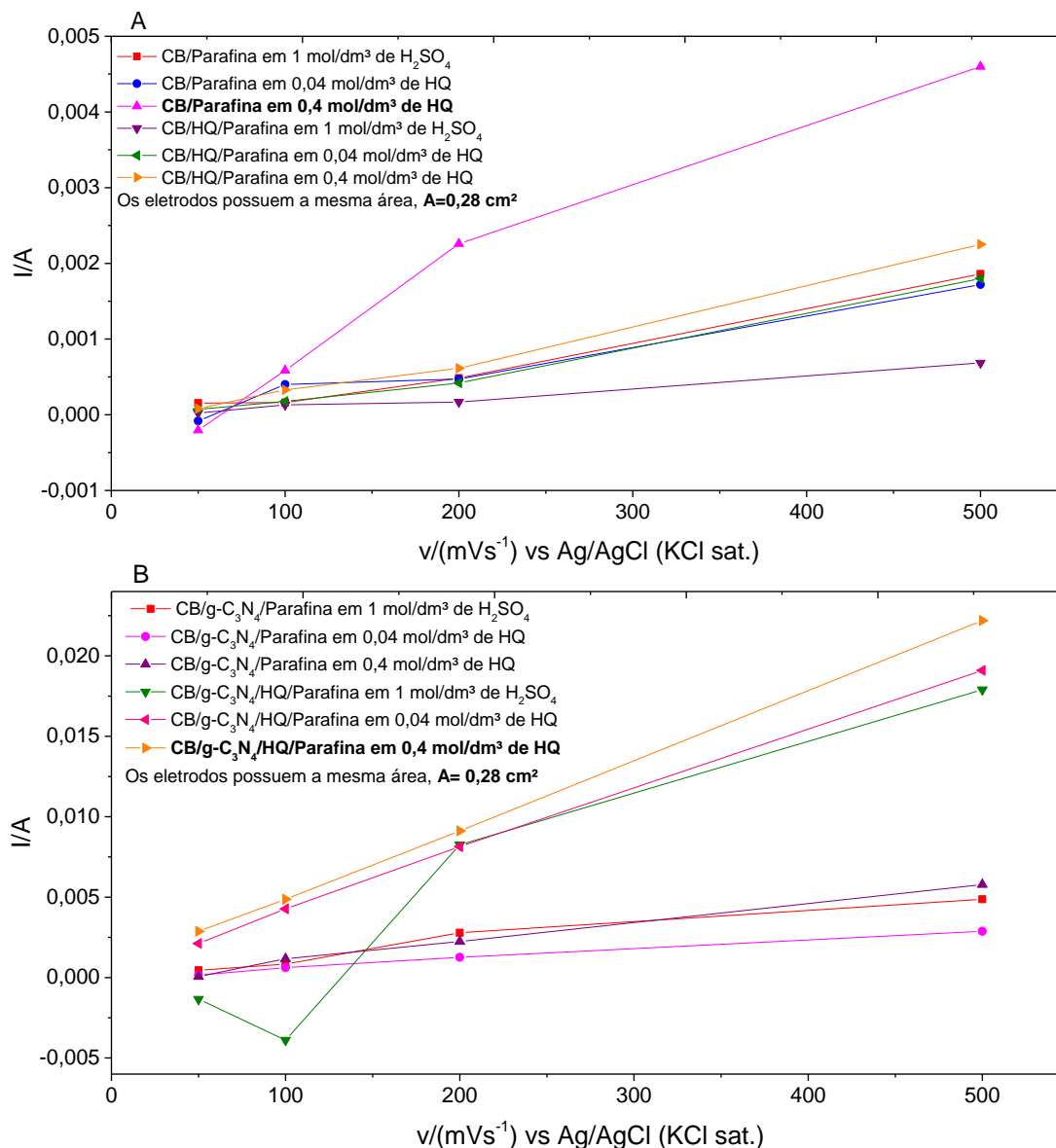
Vonlanthen, Zhu e seus colaboradores adicionaram hidroquinona ao eletrólito aquoso H_2SO_4 , e verificaram que houve uma contribuição com uma pseudocapacitância adicional para o sistema, (VONLANTHEN et al., 2014; ZHU et al., 2014). Comportamento semelhante foi observado no eletrodo de *carbon black* e

parafina (85:15) em solução de $0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de HQ em $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (figura 14E) No entanto, com a ausência do pico redox da HQ não é possível afirmar que houve uma adição de pseudocapacitância.

Won et al mostrou em sua pesquisa que a adição de derivados de hidroquinona no material do eletrodo expressa resultados positivos, pois ela produz uma mudança morfológica na superfície dos materiais ao preencher parcialmente os poros entre as partículas de carbono ativado (WON, 2015). Além disso, a reação de quinone/hidroquinona é um processo de transferência de elétrons, então, cinética de transferência de elétrons deste par é influenciada pelas características de superfície do eletrodo. Tendo isso em mente, a resposta eletroquímica observada dependerá do eletrodo de carbono utilizado (ROLDÁN, 2011). Na figura 15 estão os voltamogramas do eletrodo de CB/Parafina com incorporação de hidroquinona, porém não foi observado o mesmo efeito se comparado com o esquema anterior (figura 14). A principal causa pode ser conferida à má ou à falta de adsorção do material, impossibilitando o contato adequado da hidroquinona com a superfície do *carbon black*.

Na figura 16 são exibidos os gráficos de relação das correntes com as velocidades de varredura (50 a $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) de todos os eletrodos e eletrólitos. Nas figuras 16A e 16B estão agrupadas as medidas dos eletrodos sem e com incorporação de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, respectivamente, e o potencial fixo usado foi de 150 mV .

Figura 16: Relação da corrente (I) com as diferentes velocidades de varredura (v) em um potencial fixo de 150 mV. (A) sem modificação de $g-C_3N_4$ (B) com modificação de $g-C_3N_4$.



Fonte: Autoria própria.

A corrente (I) é definida como a razão da quantidade de carga (dq) que passa em uma seção transversal do conductor em um intervalo de tempo (dt), como indicado na equação 6 (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2009). A equação 7 mostra que a derivada do potencial em relação ao tempo é igual a velocidade de varredura (v) na voltametria cíclica. E a equação 8 mostra que a capacitância pode ser definida com a derivada da carga (de uma da placa) pela diferença de potencial (entre a placas).

$$I = \frac{dq}{dt} \quad (6)$$

$$v = \frac{dE}{dt} \quad (7)$$

$$C = \frac{dq}{dE} \quad (8)$$

Desse modo, de acordo com estas três equações, tem-se que a corrente será diretamente proporcional a velocidade de varredura (v) sendo a capacitância (C) a constante de proporcionalidade como apresentado na equação 9. Pelo método gráfico a capacitância corresponde ao coeficiente angular da reta (equação 10). A capacitância específica (C_{esp}) dos eletrodos, ou seja, a capacitância normalizada pela massa, foi determinada através da equação 11 e os valores estão apresentados na tabela 2. A massa média utilizada nos eletrodos de *carbon black* sem g-C₃N₄ foi de 0,0569 g e os com g-C₃N₄ 0,0677 g.

$$I = Cv \quad (9)$$

$$C = tg\theta = \frac{\Delta I}{\Delta v} \quad (10)$$

$$C_{esp} = \frac{C}{m} \quad (11)$$

Tabela 2: Valores da capacitância específica para cada sistema de eletrodos e meios eletrolíticos, em um potencial fixo de 150 mV.

		$C_{esp}/ (mF \cdot g^{-1})$			
Eletrólito	Eletrodo	CB/Parafina	CB/HQ/Parafina	CB/g-C ₃ N ₄ /Parafina	CB/g-C ₃ N ₄ /HQ/Parafina
	1 mol·dm ⁻³ H ₂ SO ₄		0,0387	0,0244	0,145
0,04 mol·dm ⁻³ HQ em 1 mol·dm ⁻³ H ₂ SO ₄		0,0580	0,0408	0,0837	0,593
0,4 mol·dm ⁻³ HQ em 1 mol·dm ⁻³ H ₂ SO ₄		0,137	0,0501	0,170	0,640

*Medida que apresentou queda ôhmica.

Fonte: Autoria própria.

O eletrodo de CB/parafina em H₂SO₄ como eletrólito alcançou uma capacitância de 0,0387 mF·g⁻¹, sendo quase 17 vezes menor que o CB/g-C₃N₄/HQ/parafina em 0,4 mol·dm⁻³ HQ/1 mol·dm⁻³ H₂SO₄ (0,640 mF·g⁻¹). Contudo, como não foi verificado a mesma natureza capacitiva no eletrodo de CB/HQ/parafina, confirma-se que o g-C₃N₄, assim como a hidroquinona incorporada e como eletrólito, apenas favoreceram os processos não-faradâicos, isto é, o carregamento da dupla camada elétrica.

Ainda que as capacitâncias demonstrem um comportamento favorável, em trabalhos semelhantes foram alcançados valores maiores em uma ordem de 10⁵, aproximadamente. Won e colaboradores conseguiu capacitâncias específicas de até 130 F·g⁻¹ efetuando modificações no eletrodo de carbono ativado com derivados de hidroquinona e Chen et al, 264 F·g⁻¹. Desta maneira, seria interessante realizar novos ensaios, modificando desde o suporte do eletrodo até as composições dos materiais e as suas respectivas massas (WON, 2015; CHEN, 2015).

7 CONCLUSÃO

Foram confeccionados quatro sistemas de eletrodos com diferentes proporções de massa: CB/Parafina (85:15), CB/HQ/Parafina (85:1:14), CB/g-C₃N₄/Parafina (70:15:15) e CB/g-C₃N₄/HQ/Parafina (70:14:2:14). A caracterização eletroquímica foi realizada através de voltametria cíclica em três meios eletrolíticos, sendo eles 1 mol·dm⁻³ de H₂SO₄, 0,04 mol·dm⁻³ de HQ em 1 mol·dm⁻³ de H₂SO₄ e 0,4 mol·dm⁻³ de HQ em 1 mol·dm⁻³ de H₂SO₄.

O g-C₃N₄ utilizado foi caracterizado por MEV, Difração de Raio-X e Infravermelho. O material apresenta em sua composição 64,10% de nitrogênio e 27,61% de carbono, valor este aproximado da proporção unitária do g-C₃N₄, com 39,13% de carbono e 60,87% de nitrogênio. As bandas características do estiramento dos heterociclos das ligações C-N e C=N foram observadas na região de 1240 a 1650 cm⁻¹. Uma banda obtida por infravermelho em torno de 806 cm⁻¹ caracteriza a “respiração” das unidades de triazina do material. Por microscopia eletrônica de varredura a estrutura lamelar foi confirmada. O resultado mais promissor da caracterização eletroquímica foi o eletrodo de CB/g-C₃N₄/HQ/Parafina (70:14:2:14) em 0,4 mol·dm⁻³ de HQ em 1 mol·dm⁻³ com maior área capacitiva e capacitância específica de 0,640 mF·g⁻¹, promovido pelo efeito sinérgico entre os materiais. O eletrodo de CB/HQ/parafina não obteve uma resposta positiva se comparado ao eletrodo sem incorporação de hidroquinona. A explicação mais provável é que a hidroquinona não adsorveu de maneira adequada aos poros do *carbon black*.

Apesar das respostas otimistas seria interessante executar novos ensaios, modificando as proporções dos componentes dos eletrodos; expandir o intervalo de potencial na voltametria cíclica para examinar os processos de oxidação e redução da hidroquinona, bem como proceder com testes de carga e descarga para verificar a melhora na autodescarga.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, L. O. **Síntese e caracterização do nitreto de carbono grafítico para aplicações em eletroquímica** (Relatório de estágio obrigatório supervisionado). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba.2017.19f.

ARICÒ, A. S. et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. **Nature Mater.**, v. 4, n. May, p. 366, 2005.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2nd ed. New York: J. Willey, 2001.

BOJDYS, M. J. et al. Ionothermal synthesis of crystalline, condensed, graphitic carbon nitride. **Chemistry - A European Journal**, v. 14, n. 27, p. 8177–8182, 2008.

BONNEFOI, L. et al. Electrode optimization for carbon power supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 79, n. 1, p. 37–42, 1999.

BOYLESTAD, R. **Introdução à análise de circuitos**. 10. ed. ed. São Paulo: Pearson, 2004.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: principles, methods and applications**. Oxford: Oxford University Press, 1993.

CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Determination of hydroquinone in a square wave voltammetry procedure using a graphite-polyurethane composite electrode. **Ecletica Quimica**, v. 31, n. 4, p. 59–62, 2006.

CHEN, Q. et al. Three-dimensional graphitic carbon nitride functionalized graphene-based high-performance supercapacitors. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 13, p. 6761–6766, 2015a.

CHEN, X. et al. PEDOT/g-C₃N₄ binary electrode material for supercapacitors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 743, p. 99–104, 2015b.

CONWAY, B. E.; BOCKRIS, J. O.; AMMAR, I. A. The dielectric constant of the solution in the diffuse and Helmholtz double layers at a charged interface in aqueous solution. **Transactions of the Faraday Society**, v. 47, p. 756, 1951.

DAI, L. et al. Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage. **Small**, v. 8, n. 8, p. 1130–1166, 2012.

DUARTE, L. DA C. et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varreura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **The Journal of biological chemistry**, v. 30, n. 2, p. 3–15, 2003.

EVANKO, B. et al. Efficient Charge Storage in Dual-Redox Electrochemical Capacitors through Reversible Counterion-Induced Solid Complexation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 30, p. 9373–9376, 2016.

FLORES, E.; BALLESTERO, Y.; KORSWAGEN, R. “Voltametria Cíclica”: La Espectroscopia Electroquímica Parte II. **Revista de Química**, v. 10, n. 1, p. 23–30, 1996.

FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in capacitors. **Journal of Carbon**, v. 39, p. 937–950, 2001.

FRANCO, J.R. **Caracterização eletroquímica de material ativo de eletrodo de supercapacitor baseado em nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de níquel**. 2014. 99f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

JUNIOR, L.C.S. **Desenvolvimento de procedimento para avaliação rápida de baterias em sistemas fotovoltaicos**. 2014. 93f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento de Tecnologia. Instituto de Tecnologia para o desenvolvimento e Instituto de Engenharia do Paraná. Curitiba.

KÖTZ, R. et al. Principles and applications of electrochemical capacitors. **Electrochim. Acta**, v. 45, n. 15–16, p. 2483–2498, 2000.

KROKE, B. E. et al. Nanotubes Formed by Detonation of C/N Precursors. **Adv.**

Mater, v.11, n. 2, p. 158–161, 1999.

LI, T. et al. Excellent electrochemical performance of nitrogen-enriched hierarchical porous carbon electrodes prepared using nano-CaCO₃ as template. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, n. 10, p. 2651–2660, 2013.

MILLER, J. R. et al. Electrochemical capacitors: Challenges and opportunities for real-world applications. **Journal of Electrochemical Society Interface**, v. 17, n. 1, p. 53–57, 2008.

NECKEL, I.T. **Crescimento e morfologia de ligas de Co_xFe_{100-x} Eletrodepositadas sobre Si(111) Tipo-n**. 2009.108f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Programa Interdisciplinar de Pós Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

ONG, W. J. et al. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer to Achieving Sustainability? **Chemical Reviews**, v. 116, n. 12, p. 7159–7329, 2016.

PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 11–27, 2006.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to Spectroscopy**. 4. ed. Belmont: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2009.

ROLDÁN, S. et al. Towards a further generation of high-energy carbon-based capacitors by using redox-active electrolytes. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 7, p. 1699–1701, 2011.

RYLAND, A. L. X-ray diffraction. **Journal of Chemical Education**, v. 35, n. 2, p. 80, 1958.

SÁ, de S. M. **Estudo do mecanismo de carregamento elétrico da superfície de nanopartículas de EDL-MF: um modelo alternativo**. 2013. 68f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade de Brasília, Brasília.

SCARPETTA, L. et al. Determinación de hidroquinona usando un electrodo de carbono vítreo modificado con quitosano, nanotubos de carbono de pared múltiple y líquido iónico. Posible uso como sensor. **Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.**, v. 44, n. 3, p. 311–321, 2015.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nanoscience d Technology**, v.7 p. 320–329, 2008.

SUN, L. et al. Nitrogen-doped porous graphitic carbon as an excellent electrode material for advanced supercapacitors. **Chemistry - A European Journal**, v. 20, n. 2, p. 564–574, 2014.

TAHIR, M. et al. Multifunctional g-C₃N₄ Nanofibers: A Template-Free Fabrication and Enhanced Optical, Electrochemical, and Photocatalyst Properties. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 4, p. 1258–1265, 2014.

VONLANTHEN, D. et al. A stable polyaniline-benzoquinone-hydroquinone supercapacitor. **Advanced Materials**, v. 26, n. 30, p. 5095–5100, 2014.

WANG, Y.; SONG, Y.; XIA, Y. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 45, n. 21, p. 5925–5950, 2016.

WEN, S. et al. The role of cations of the electrolyte for the pseudocapacitive behavior of metal oxide electrodes, MnO₂ and RuO₂. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 2–3 SPEC. ISS., p. 849–855, 2004.

WINTER, M.; BRODD, R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4245–4269, 2004.

WON, J. H. et al. Supercapacitive properties of composite electrode consisting of activated carbon and a quinone-containing conducting additive. *Synthetic Metals*, v. 203, p. 31–36, 2015.

WU, S. et al. A novel approach to fabricate carbon sphere intercalated holey graphene electrode for high energy density electrochemical capacitors. **Chemical Engineering Journal**, v. 317, p. 461–470, 2017.

YAN, S. C.; LI, Z. S.; ZOU, Z. G. Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine. **Langmuir**, v. 25, n. 17, p. 10397–10401, 2009.

YUAN, W. et al. Flexible electrochemical capacitors based on polypyrrole/carbon fibers via chemical polymerization of pyrrole vapor. **Applied Surface Science**, v. 377, p. 274–282, 2016.

ZHONG, C. et al. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 21, p. 7484–7539, 2015.

ZHU, Y. et al. A hydroquinone redox electrolyte for polyaniline/SnO₂ supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 118, p. 106–111, 2014.

ZOU, H. et al. Photocatalytic activity enhancement of modified g-C₃N₄ by ionothermal copolymerization. **Journal of Materiomics**, v. 1, n. 4, p. 340–347, 2015.