

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS

FERNANDA TOLENTINO GOMES

ESTUDO DA APLICABILIDADE DE CARVÃO RESIDUAL ORIUNDO
DE TERMOELÉTRICA COMO MATERIAL DE ELETRODO EM
SUPERCAPACITORES

MANAUS - AMAZONAS

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS

FERNANDA TOLENTINO GOMES

ESTUDO DA APLICABILIDADE DE CARVÃO RESIDUAL ORIUNDO
DE TERMOELÉTRICA COMO MATERIAL DE ELETRODO EM
SUPERCAPACITORES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, para Exame de qualificação de mestrado.

Orientador: Prof. Dr. Leandro A. Pocrifka

MANAUS - AMAZONAS

2020

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

G633e Gomes, Fernanda Tolentino
Estudo da aplicabilidade de carvão residual oriundo de termoelétrica como material de eletrodo em supercapacitores. /
Fernanda Tolentino Gomes . 2021
42 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Leandro Aparecido Pocrifka
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal do Amazonas.

1. Energia. 2. Supercapacitores. 3. Carvão. 4. Ativação química. I.
Pocrifka, Leandro Aparecido. II. Universidade Federal do Amazonas
III. Título

Resumo

A crescente preocupação com a demanda energética, seus impactos ambientais e geopolíticas, motivam o desenvolvimento e utilização de fontes renováveis de energias, reforçando a necessidade de tecnologias de armazenamento de energia. Continuamente, têm se buscado desenvolver materiais de eletrodo eficientes, tendo como precursores, recursos de biomassa, sinônimo de sustentabilidade, economia e elucidação de questões ambientais e energéticas. Portanto, este trabalho tem como objetivo estudar a aplicabilidade de carvão residual oriundo de usina termoeletrica como material de eletrodo para dispositivos supercapacitores, a partir do processo de ativação química à 800°C tendo como agente ativador o FeCl_3 . O carvão ativado mostrou superior condutividade elétrica e melhor desempenho em maiores densidade de corrente quando comparado as demais condições estudadas, evidenciando o seu potencial para aplicação como material de eletrodo em supercapacitores.

Palavras-chave: Supercapacitores, Carbono Ativado, Carvão Resíduo de termoelétrica.

ABSTRACT

The growing concern with energy demand, its environmental and geopolitical impacts, motivate the development and use of renewable energy sources, reinforcing the need for energy storage communications. precursors, biomass resources, synonymous with sustainability, economy and elucidation of environmental and energy issues. Therefore, this work aims to study the applicability of residual coal from a thermoelectric plant as an electrode material for supercapacitor devices, from the chemical activation process at 800 ° C with FeCl₃ as the active agent. The activated carbon material showed superior electrical conductivity and better performance in higher current density when compared to the other conditions studied, showing its potential for application as an electrode material in supercapacitors.

Keywords: Supercapacitors, Activated Carbon, Coal Residue from thermoelectric power.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Gráfico de Ragone: potência específica versus energia específica para vários dispositivos de energia. Fonte: WANG <i>et al.</i> , 2020.....	9
Figura 2. Estrutura esquemática de um supercapacitor. Fonte: (LIU, 2017).....	10
Figura 3. Esquema ilustrativo do funcionamento de supercapacitores: (A) Dupla camada (B) Pseudocapacitor. Fonte: (VANGARI; PRYOR; JIANG, 2013)	11
Figura 4. Modelos de EDLCs: (a) o modelo Helmholtz, (b) o modelo Gouy-Chapman e (c) o modelo Stern / Wo é o potencial do eletrodo, W é o potencial na interface eletrodo / eletrólito, d é Distância de Helmholtz, IHP e OHP são abreviações de plano de Helmholtz interno e externo, respectivamente. Fonte: (WANG <i>et al.</i> , 2020).....	14
Figura 5. Microscopia eletrônico de varredura da amostra de Carbono não tratado.....	23
Figura 6. Microscopia eletrônico de varredura para as amostras: (A) CFeCl 1:1 e (B) CFeCl 1:2.....	24
Figura 7. Microscopia eletrônico de transmissão da amostra de Carbono não tratado. ...	25
Figura 8. Microscopia eletrônico de transmissão da amostra de CFeCl 1:1	26
Figura 9. . Microscopia eletrônico de transmissão da amostra de CFeCl 1:2	26
Figura 10. Difratoogramas das amostras de Carbono, C - FeCl 1:1, C - FeCl 1:1 e padrão ICSD nº 193439.	27
Figura 11. Voltametria cíclica de Carbono nas velocidades de 5 a 100mVs ⁻¹ . Fonte: Próprio Autor.....	28
Figura 12. Voltametria cíclica de Carbono nas velocidades de 200 a 600mVs ⁻¹ . Fonte: Próprio Autor.....	29
Figura 13. Voltametria cíclica de C-FeCl 1:1 nas velocidades de 5 a 100mVs ⁻¹ . Fonte: Próprio Autor.....	29
Figura 14. Voltametria cíclica de C-FeCl 1:1 nas velocidades de 200 a 600mVs ⁻¹ . Fonte: Próprio Autor.....	30
Figura 15. Voltametria cíclica de C-FeCl 1:2 nas velocidades de 5 a 100mVs ⁻¹ . Fonte: Próprio Autor.....	30
Figura 16. Voltametria cíclica de C-FeCl 1:2 nas velocidades de 200 a 600mVs ⁻¹ . Fonte: Próprio Autor.....	31
Figura 17. Contribuição pseudocapacitiva e de dupla camada elétrica na capacitância total obtida.	33

Figura 18. Ciclo de carga e descarga galvanostática da amostra de carbono para diferentes valores de densidades de corrente. Fonte: Próprio Autor.	34
Figura 19. Ciclo de carga e descarga galvanostática da amostra de C-ClFe 1:1 para diferentes valores de densidades de corrente. Fonte: Próprio Autor.	35
Figura 20. Ciclo de carga e descarga galvanostática da amostra de C-ClFe 1:2 para diferentes valores de densidades de corrente. Fonte: Próprio Autor.	35
Figura 21. Diagrama de Nyquist. Fonte: Próprio Autor.	36
Figura 22. Magnitude de Bode $ Z $. Fonte: Próprio Autor.	37
Figura 23. Gráfico do ângulo de fase em função da frequência. Fonte: Próprio Autor.	38

Sumário

1	Introdução.....	8
2	Revisão Bibliográfica.....	9
2.1	Supercapacitores.....	9
2.2	Pseudocapacitância.....	12
2.3	Capacitores de Dupla Camada Elétrica.....	13
2.4	Materiais de Carbono aplicados como eletrodos.....	16
3	Objetivos.....	19
3.1	Objetivo Geral.....	19
3.2	Objetivos Específicos.....	19
4	Materiais e métodos.....	20
4.1	Síntese e Ativação.....	20
4.2	Técnicas de Caracterização.....	20
4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	20
4.2.2	Difração de Raios - X (DRX).....	21
4.2.3	Análises Eletroquímicas.....	21
5	Resultados e Discussões.....	23
5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	23
5.2	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia.....	24
5.3	Difração de Raio - X (DRX).....	27
5.4	Voltametria Cíclica (VC).....	28
5.5	Ciclo de carga e descarga galvanostática (CDG).....	33
5.6	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	36
6	Conclusão.....	39
7	Referências.....	40

1 Introdução

Nas últimas décadas, a imperiosa demanda de veículos elétricos híbridos, dispositivos eletrônicos portáteis, e sistemas de conversão de energia renovável no cenário econômico de fontes de energia limpas, evidenciam a necessidade de desenvolvimento e expansão em sistemas de armazenamento e conversão de energia. (GOGOTSI, 2020)

O paradoxo entre a dependência energética do ser humano e o uso de combustíveis fósseis, instigado pelo aumento do custo dos combustíveis, impactos ambientais e preocupações geopolíticas, motivam o desenvolvimento e utilização de fontes renováveis de energias, como a solar, eólica, das marés e nuclear, de modo que, reduzir estas questões é uma meta cada vez mais importante que pode ser alcançada através do desenvolvimento de outras fontes de energia e tecnologias de armazenamento de energia. (GONZÁLEZ *et al.*, 2016, WANG *et al.*, 2020)

Os principais desafios existentes para a evolução sustentável dos dispositivos de armazenamento de energia, não estão meramente concentradas no aprimoramento de desempenho e segurança, mas também na redução de custos gerais, uso de matéria-prima ecológica e maior variedade de aplicações (LEI *et al.*, 2020). Além disso, para avaliar a eficiência de dispositivos de armazenamento de energia adotado é necessário considerar o ciclo de vida útil, a confiabilidade, a capacidade de armazenamento, o custo e o impacto ambiental (WANG *et al.*, 2020).

Supercapacitores possuem como características principais e que lhe destacam frente à outros dispositivos de armazenamento de energia, como as baterias e capacitores convencionais, alta densidade de potência e longo ciclo de vida (>100.000 ciclos) que lhe garantem a rápida velocidade de carga/descarga (WANG *et al.*, 2020).

O que lhes permite se aplicado como fontes de alimentação para vários dispositivos elétricos portáteis, como smartphones, notebooks, etc. e veículos elétricos híbridos.

Implementar o armazenamento de energia eficiente e econômico na infraestrutura de energia através de dispositivos de armazenamento eficientes pode trazer grandes benefícios para a indústria de energia e para a comunidade como um todo do ponto de vista ambiental e econômico.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Supercapacitores

Os supercapacitores são dispositivos de armazenamento de energia baseados em processos de carga e descarga que ocorrem na interface eletrodo-eletrólito (MUZA *et al.*, 2019). Também conhecidos como ultracapacitores ou capacitores eletroquímicos, apresentam uma série de vantagens quando comparado às baterias.

De modo geral, os supercapacitores têm atraído atenção por conta de suas características únicas de elevadas densidades de potência em densidades de energia razoavelmente altas e ciclo de vida significativamente longo, quando comparado com as baterias e capacitores convencionais (SHARMA; ARORA; TRIPATHI, 2019)(SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020). Um gráfico de potência versus densidade de energia - conhecido como gráfico de Ragone - para os diversos sistemas de armazenamento de energia é mostrado na Figura 1.

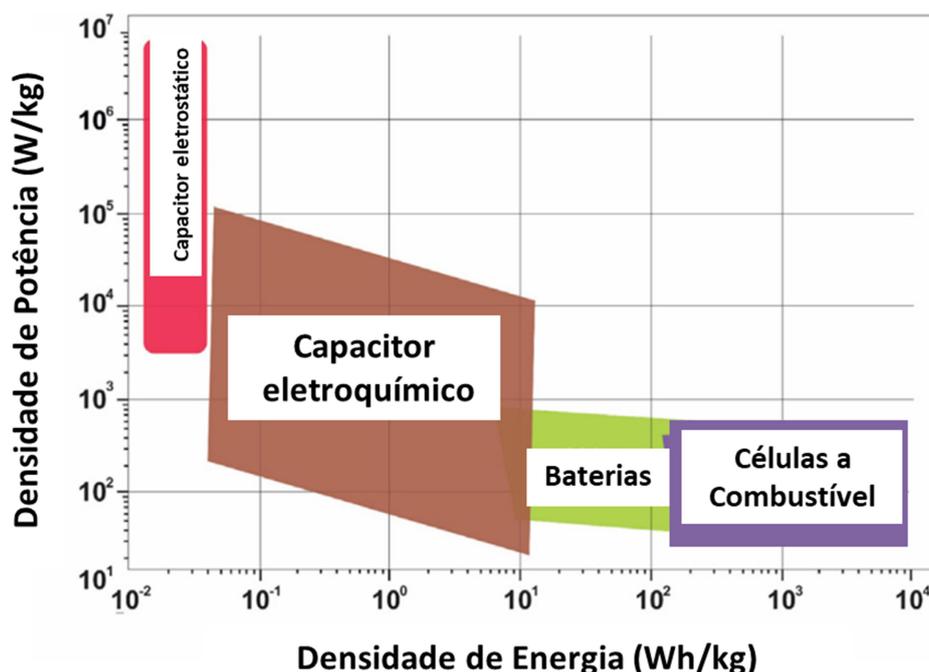


Figura 1. Gráfico de Ragone: potência específica versus energia específica para vários dispositivos de energia. Fonte: KIM *et al.*, 2018 - Adpatada

O gráfico de Ragone compara dois importantes parâmetros na avaliação do desempenho de dispositivos de armazenamento de energia, a densidade de energia e a densidade de potência. A potência específica indica a rapidez com que o supercapacitor

é capaz de fornecer energia, enquanto a energia específica diz respeito a quantidade de energia fornecida em um único carregamento. As restrições de tempo mencionadas na figura 1 são resultado da razão entre a densidade de energia e a densidade de potência.

Supercapacitores possuem maior potência específica do que baterias, sendo comumente empregados em aplicações de regulação de frequência, além de suas aplicações em eletrônica, sistemas de transporte em grande escala e armazenamento de energia em gerações de energia intermitente, como moinhos eólicos, solares e tecnologias renováveis (SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020). Outras vantagens dos supercapacitores estão relacionadas à maior vida útil, trabalho em uma ampla faixa de temperatura e curtos intervalos de tempo de descarga (MARTINOVIĆ *et al.*, 2017).

A figura 2 ilustra a configuração típica de um supercapacitor, composto por dois eletrodos (cátodo e ânodo) imersos em uma solução eletrolítica, e demais constituintes, separador e coletor de corrente (MUZA *et al.*, 2019).

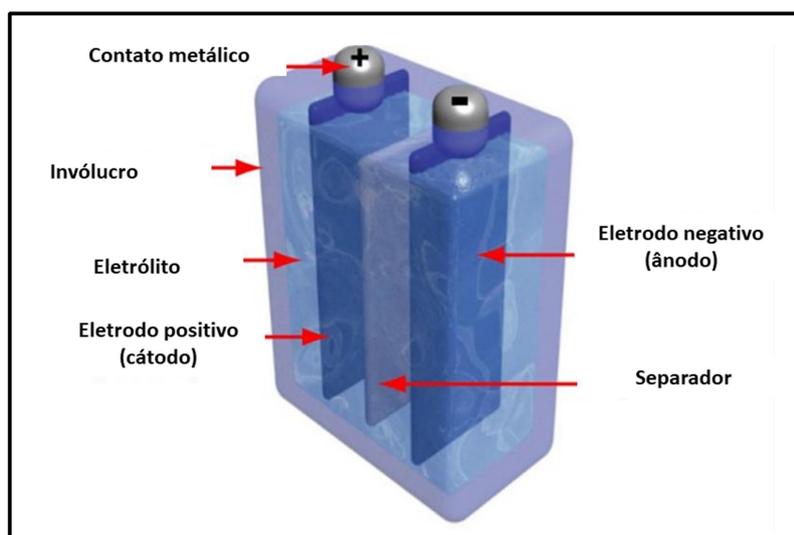


Figura 2. Estrutura esquemática de um supercapacitor. Fonte: (LIU, 2017) – Adpatado.

Os supercapacitores são convencionalmente classificados em duas categorias: pseudocapacitores, caracterizados por serem faradaicos e armazenarem carga através do mecanismo eletroquímico de reações redox, e capacitores eletroquímicos de dupla camada (EDLCs), que são não faradaicos e armazenam carga de forma eletrostática.

Os capacitores eletroquímicos de dupla camada podem armazenar carga eletrostaticamente ou por meio de processos não Faradaicos, isto é, que não envolvem

transferência de carga entre o eletrodo e o eletrólito (SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020; ZEIN, 2012)

O princípio de armazenamento de energia desenvolvido por capacitores eletroquímicos de dupla camada é o de dupla camada eletroquímica. Conforme esquema ilustrativo da figura 3(A), quando uma tensão é aplicada, ocorre o acúmulo de carga nas superfícies do eletrodo. Devido à diferença de potencial, há uma atração de cargas opostas, resultando na difusão de íons do eletrólito sobre o separador e o eletrodo de carga oposta. Para evitar a recombinação de íons no eletrodo, ocorre a formação de uma dupla camada.

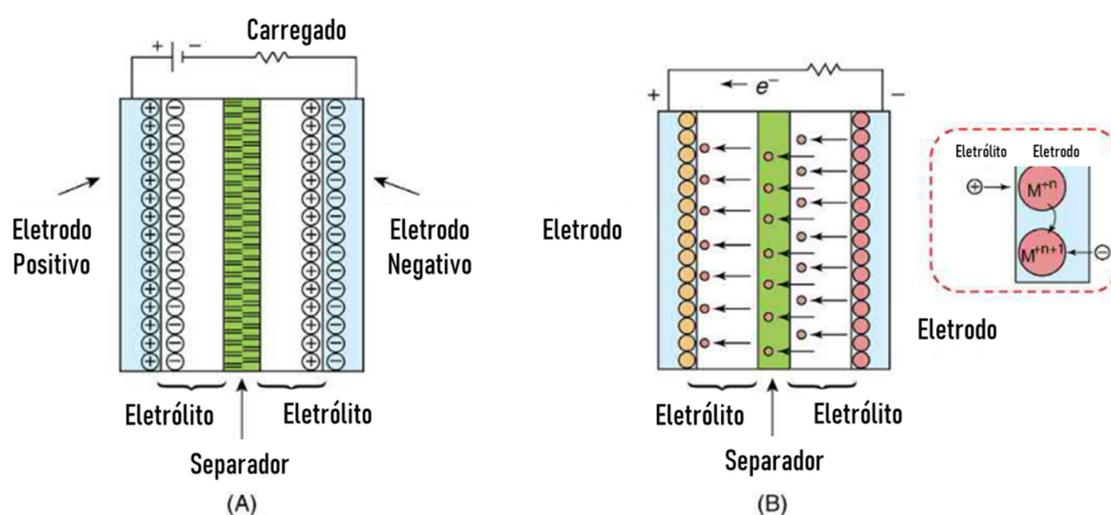


Figura 3. Esquema ilustrativo do funcionamento de supercapacitores: (A) Dupla camada (B) Pseudocapacitor. Fonte: (VANGARI; PRYOR; JIANG, 2013) – Adpatado.

A dupla camada formada, combinada com o aumento da área superficial e a diminuição das distâncias entre os eletrodos, permite que os capacitores eletroquímicos de dupla camada atinjam maiores densidades de energia (CHOI; YOON, 2015).

Em comparação com os capacitores eletroquímicos de dupla camada que armazenam carga eletrostática, os pseudocapacitores armazenam carga via processos faradâicos, que envolve a transferência de carga entre o eletrodo e o eletrólito. Na figura 3(B) observa-se que, com a aplicação de um potencial a um material pseudocapacitor ocorrem as reações de redução e oxidação no material do eletrodo, o que envolve a passagem de carga pela dupla camada elétrica, resultando na passagem de corrente faradaica pela célula (MOHAPATRA; ACHARYA; ROY, 2012).

2.2 Pseudocapacitância

Os pseudocapacitores armazenam energia por meio da transferência reversível de carga Faradaica, que envolve reações redox eletroquímicas rápidas e reversíveis na interface entre os eletrodos e o eletrólito. Como as reações redox ocorrem na superfície do eletrodo, uma alta área de superfície específica e alta condutividade elétrica são essenciais para eletrodos em um capacitor de alto desempenho (SCIBIOH; VISWANATHAN, 2020).

A pseudocapacitância advinda de reações redox superficiais foi proposto na década de 1970 por Conway, que explicou que, quando reações redox reversíveis ocorrem próximo à superfície ou na superfície de um material de eletrodo, as características eletroquímicas são semelhantes as de um capacitor eletroquímico de dupla camada, mas com armazenamento de carga consideravelmente maior devido as reações redox.

Diferentemente dos capacitores eletroquímicos de dupla camada, o armazenamento de carga em materiais pseudocapacitivos não é puramente eletrostático. Este envolve processos faradaicos - reações redox - que aumentam a capacitância e, portanto, a densidade de energia de supercapacitores (GOGOTSI, 2020). A capacitância em eletrodos do tipo pseudocapacitor é resultado da aplicação de um potencial que induz uma corrente faradaica de reações, como por exemplo, reações de eletrosorção ou redox de materiais eletroativos. (MUZA *et al.*, 2019).

Em materiais pseudocapacitivos, o estado redox do metal é equilibrado pela inserção / desinserção de um cátion do eletrólito na superfície do metal. As reações redox estão comumente confinadas à superfície ou, ao volume próximo à superfície do material. (GOGOTSI, 2020).

Em geral, materiais pseudocapacitores exibem ausência de limitação ao processo difusivo no estado sólido, e ausência de mudanças de fase no material durante a polarização eletroquímica, o que resultaria em picos redox agudos nos perfis de voltametria cíclica. Como consequência, as curvas de voltametria cíclica são simétricas ao longo do eixo do potencial, onde os picos, se presentes, são amplos e exibem uma pequena separação de tensão de pico a pico (GOGOTSI, 2020).

Geralmente, óxidos de metais, como óxidos de rutênio, nitreto de vanádio, óxido de manganês, polímeros condutores como polianilina (PANI), carbonos dopados com

heteroátomos, óxidos de metais de transição e carbonos nanoporosos com hidrogênio eletrossorvido mostram pseudocapacitância (MUZA *et al.*, 2019)

2.3 Capacitores de Dupla Camada Elétrica

Os capacitores eletroquímicos de dupla camada (EDLCs) armazenam energia por meio da separação de cargas, como no caso dos capacitores tradicionais, que levam à capacitância de camada dupla. Porém, ao contrário de um capacitor tradicional, um EDLC contém duas camadas de cargas separadas nas interfaces do eletrólito, como os eletrodos positivo e negativo.

A separação entre as duplas camadas elétricas em um EDLC é menor do que em um capacitor convencional, gerando capacitância específica várias ordens de magnitude maiores para EDLC. Na ausência de qualquer envolvimento de reações químicas, o transporte de íons na solução eletrolítica ou elétrons através dos eletrodos é responsável pelo armazenamento de carga e, portanto, os EDLCs podem ser totalmente carregados ou descarregados em um curto período de tempo com uma densidade de alta potência. Idealmente, os EDLCs requerem materiais de eletrodo com uma alta área de superfície específica e excelente condutividade elétrica,

A capacitância de dupla camada elétrica é produzida como consequência da separação de cargas que ocorre na interface eletrodo-eletrólito devido à polarização. O armazenamento de energia pelo mecanismo de dupla camada elétrica baseia-se na adsorção e dessorção reversíveis de íons na dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/eletrólito (CHEN *et al.*, 2020).

A existência de cargas na superfície do eletrodo ocorre como consequência da dissociação de íons da superfície, e adsorção de íons da solução na superfície do eletrodo. A deficiência ou excesso de carga na superfície do eletrodo ocasiona a formação de camada de íons de cargas opostas no eletrólito, na região próxima da interface eletrodo-eletrólito (MUZA *et al.*, 2019).

O primeiro modelo descrevendo o comportamento na interface eletrodo-solução foi sugerido por Helmholtz, e desenvolvido paralelamente por Perrin, cuja análise era comparável ao funcionamento de um capacitor de placas paralelas. De acordo com o modelo Helmholtz de armazenamento de carga em DCE; duas camadas de cargas opostas são formadas simultaneamente, mantendo a separação igual à sua distância

atômica na interface eletrodo-eletrólito (MUZA *et al.*, 2019). Produzindo o que chamou de capacitância de dupla camada, C:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \text{ ou } \frac{C}{A} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d}$$

Onde ϵ_r é a constante dielétrica do eletrólito, ϵ_0 é constante dielétrica do vácuo, d é a espessura efetiva da dupla camada (distância de separação de carga) e A é a área superficial do eletrodo (GOGOTSI, 2020).

No entanto, o modelo de Helmholtz não levava em consideração as interações que ocorriam além da primeira camada de íons adsorvidos e não previa a variação diferencial da capacitância (Cd) com o potencial, nem a dependência do potencial com a concentração. A figura 4 ilustra os principais modelos de dupla camada elétrica:

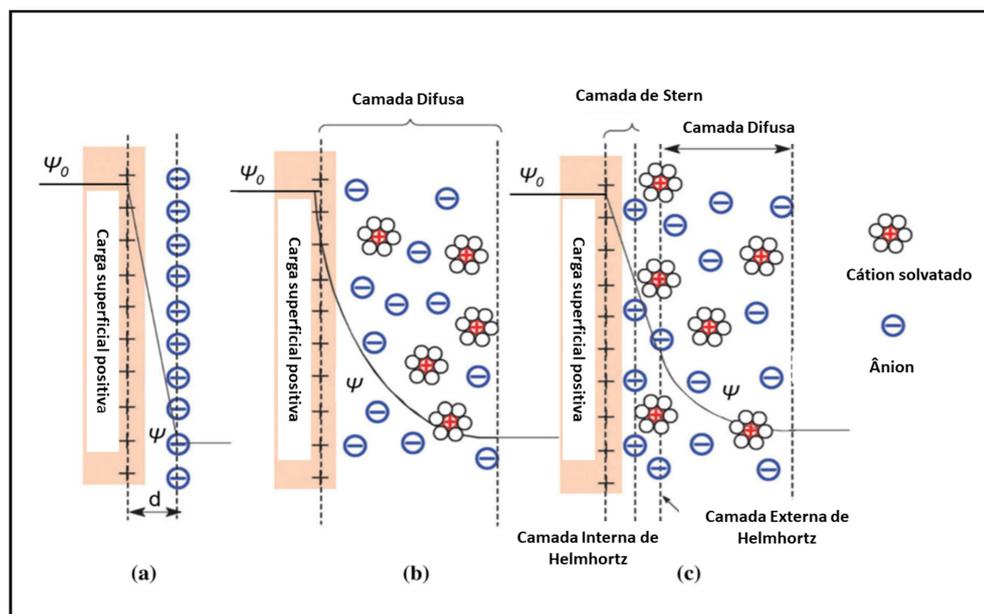


Figura 4. Modelos de EDLCs: (a) o modelo Helmholtz, (b) o modelo Gouy-Chapman e (c) o modelo Stern / ψ_0 é o potencial do eletrodo, ψ é o potencial na interface eletrodo / eletrólito, d é Distância de Helmholtz, IHP e OHP são abreviações de plano de Helmholtz interno e externo, respectivamente. Fonte: (WANG *et al.*, 2020) – Adpatado.

Gouy e Chapman (1910 e 1913) desenvolveram independentemente, um modelo de dupla camada onde consideravam que o potencial e a concentração influenciavam a capacitância da dupla camada, e esta não seria compacta como na descrição de Helmholtz-Perrin. Apesar deste modelo, denominado de carga-difusa, não explicar

integralmente os dados experimentais, foi a primeira contribuição na qual todos os aspectos essenciais da interface eletrodo-solução foram considerados. (CESAR *et al.*, 2001).

Mais tarde, em 1924, Stern combinou o modelo de Helmholtz com o modelo de Gouy-Chapman. Neste, ele reconheceu duas regiões de distribuição de cargas - a camada compacta (Camada de Stern) e a camada difusa.

A camada de Stern é composta por íons fortemente aderidos ao eletrodo, enquanto a camada difusa é definida de acordo com o modelo de Gouy e Chapman como contendo uma distribuição contínua de íons eletrolíticos, auxiliados por movimento térmico. A camada compacta é formada por dois planos, chamados de plano interno de Helmholtz, localizado em proximidade com o núcleo do eletrodo e o plano externo de Helmholtz, em contato com o eletrólito (MUZA *et al.*, 2019).

Na camada de Stern, as cargas (geralmente hidratadas) são fortemente absorvidas no eletrodo, formando uma camada compacta e ordenada, denominada camada interna de Helmholtz. A segunda camada, chamada camada externa de Helmholtz, é construída por contra-íons não especificamente absorvidos, ânions, que são atraídos pelos íons na camada interna de Helmholtz (WANG *et al.*, 2020).

Os ânions na camada externa de Helmholtz tendem a assumir empacotamento desordenado, ao contrário dos cátions na camada interna de Helmholtz. Isto porque a força de atração eletrostática imposta pelos contra-íons é enfraquecida pela natureza dielétrica do solvente, e pelos invólucros de solvatação envolvendo os contra-íons (WANG *et al.*, 2020).

A espessura do sistema de dupla camada elétrica depende do tamanho dos íons, concentração de eletrólito e densidade de carga na superfície do eletrodo. Em DCEs, os elétrons são armazenados na interface eletrodo e eletrólito. Geralmente, aumentar a área de superfície acessível a íons do eletrodo pode aumentar a magnitude de capacitância elétrica de dupla camada (LIU, 2017).

A ausência de contribuição farádica no mecanismo de armazenamento de carga explica o perfil retangular obtido como resposta de voltametria cíclica; de modo semelhante, espera-se que um perfil triangular seja obtido como resultado do processo de carga - descarga galvanostática (GOGOTSI, 2020).

2.4 Materiais de Carbono aplicados como eletrodos

O desempenho dos supercapacitores depende do tipo de materiais de eletrodo usado. Avanços na ciência dos materiais revelam uma série de opções com vantagens para as nanoestruturas, uma vez que, a capacitância específica dos supercapacitores depende principalmente da área de superfície específica dos materiais de eletrodo.

Materiais de carbono são considerados materiais com potencial de industrialização para uso como eletrodos. Várias formas de carbono, como nanotubos de carbono, grafeno e carvões ativados são empregados como material de eletrodo em supercapacitores devido à sua alta área superficial, baixo custo, disponibilidade e tecnologias de produção de eletrodo bem estabelecidas. (BRAGHIROLI *et al.*, 2020).

Dentre os principais fatores que influenciam o desempenho eletroquímico de materiais a base de carbono estão, a área de superfície específica, a distribuição do tamanho dos poros, a forma e a estrutura dos poros, a condutividade elétrica e a funcionalidade da superfície (CHOI; YOON, 2015; ZEIN, 2012)

Além do tamanho dos poros e das características de alta área de superfície específica, a funcionalização da superfície também é um critério importante, que desempenha um papel significativo na melhoria da capacitância específica.

A funcionalização da superfície pode proporcionar o aumento da molhabilidade do eletrodo pelo uso de grupos funcionais hidrofílicos, e pelo efeito de pseudocapacitância (MACDERMID-WATTS; PRADHAN; DUTTA, 2020). Grupos oxigenados contribuem para a melhoria da molhabilidade, enquanto grupos nitrogenados contribuem para a melhoria da condutividade eletrônica (BRAGHIROLI *et al.*, 2020). Ao passo que, estruturas com menor presença de estruturas gráficas e ausência de heteroátomos são desfavoráveis ao transporte de íons e elétrons (CHEN *et al.*, 2020)

Carbonos ativados podem ser obtidos a partir de matérias primas de carbono via ativação física ou química.

Quando comparado os dois métodos de ativação, a ativação química permite a obtenção de áreas de superfície específica mais elevadas e menores tempo e temperatura de ativação. No entanto, apresentam como desvantagem o uso de agentes ativadores corrosivos e de impacto ambiental, dentre os principais agentes ativadores usados, estão o H₃PO₄, ZnCl₂, NaOH e KOH. Enquanto o processo de ativação física envolve o uso de gases oxidantes, como dióxido de carbono, ar, vapor ou uma mistura desses gases. O

dióxido de carbono (CO₂) é normalmente utilizado como agente ativador de fácil operação, pois não requer a etapa de lavagem pós-ativação do carbono, ao contrário do que acontece na ativação química, onde a lavagem é necessária para eliminar reagentes residuais e cinzas.

De maneira geral, o desenvolvimento da porosidade durante o processo de ativação depende dos parâmetros de ativação, como a quantidade de agentes ativadores, temperatura, tempo, entre outros (TRAN THI DIEU *et al.*, 2020)(TRAN THI DIEU *et al.*, 2020). Microporos com acessibilidade de íons podem fornecer grandes capacitâncias. Ao passo que poros maiores, mesoporos e macroporos, podem oferecer canais para que ocorra o transporte de íons, reduzindo a resistência à difusão e melhorando a taxa de desempenho de supercapacitores (CHEN *et al.*, 2020).

Carvões ativados derivados da biomassa de resíduos agrícolas, de baixo custo, abundante, com baixo teor de cinzas e grupos funcionais de superfície, é considerada um material de eletrodo promissor.

Tecnologias de pirólise rápida e ativação química foram utilizadas por BRAGHIROLI *et al.*, 2020 em escala piloto para criar morfologias, e propriedades desejáveis de adsorção para aplicação em supercapacitores. Resíduos celulósicos foram convertidos em biochar por pirólise rápida (~ 450 °C), seguido de ativação física e /ou à 900°C. Os materiais sintetizados apresentaram estruturas de porosidade distintas: o material ativado com CO₂ apresentou a formação de microporos e mesoporos, enquanto no material ativado com KOH houve a formação de estrutura microporosa, atingindo áreas superficiais de até 1700 m².g⁻¹. Os resultados eletroquímicos evidenciaram que o carvão ativado com KOH exibe maior capacitância específica em eletrólitos ácidos e neutros com um valor de capacitância específica máxima de 350 e 118 F.g⁻¹ a 1 A.g⁻¹, respectivamente; enquanto, para o biochar ativado com CO₂, os valores máximos obtidos foram 204 e 14 F.g⁻¹.

Ma, Liyan *et al.*, 2019 sintetizou fibras de carvão ativado dopadas com carvão vegetal tendo como precursor resíduos de madeira. As fibras foram preparadas pelos métodos de liquefação, fiação por fusão e ativação por vapor e submetidas a ativação física em atmosfera de nitrogênio. Quando avaliadas como eletrodos em solução de KOH 6 M, as fibras exibiram capacitância específica de 481 F.g⁻¹ a 0,5 A.g⁻¹.

Tran Thi Dieu *et al.*, 2020 utilizou biomassa de resíduos agrícolas como precursor para a produção de carbono ativado, seguido de dopagem com nitrogênio. O

processo de carbonização foi conduzido a 400°C por 4 h. Em seguida, realizada a ativação química com hidróxido de potássio (KOH) a 850°C por 2 h. As capacitâncias específicas do carbono ativado e do carbono ativado dopado com nitrogênio foram de 182 a 217 F.g⁻¹ respectivamente, a uma densidade de corrente de 0,5 A.g⁻¹ em eletrólito aquoso 6 M KOH.

3 Objetivos

3.1 Objetivo Geral

Estudar a aplicabilidade de carvão residual oriundo de usina termoelétrica como material de eletrodo para supercapacitores.

3.2 Objetivos Específicos

- Realizar a ativação química do carvão extraído da termoelétrica, variando - se a proporção do agente ativador, a fim de se estudar a influência do parâmetro na porosidade do material.
- Realizar a caracterização estrutural das amostras utilizando a técnica de difração de raios - X.
- Realizar a caracterização morfológica das amostras utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura.
- Caracterizar a composição química do material por meio da técnica de espectroscopia de raios X por dispersão em energia.
- Caracterizar e avaliar eletroquimicamente as amostras quanto ao seu desempenho como material de eletrodo por meio das técnicas de voltametria cíclica, carga e descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica, afim de analisar a resistência de eletrólito, resistência a transferência de carga, ângulo de fase e impedância eletroquímica.

4 Materiais e métodos

4.1 Síntese e Ativação

O material objeto de estudo deste trabalho é resultado do processo de combustão direta de espécies lignocelulósicas diversas à 900°C, coletadas como resíduo de queima de caldeiras de operação da termoeletrica BK Energia Itacoatiara Ltda. A termoeletrica consome os resíduos de madeira de uma empresa de manejo florestal e processamento de madeira fornecidos pela empresa Mil Madeireira Itacoatiara Ltda, ambas as empresas localizadas na cidade de Itacoatiara, Amazonas.

Primeiramente, o material coletado foi pulverizado utilizando pistilo e cadinho para maior homogeneidade no tamanho do particulado. Vale ressaltar que a mesma amostra pulverizada foi utilizada para a ativação químicas das amostras em diferentes condições. Em seguida, o material foi submetido ao processo de ativação química, para isso, dissolveu-se o material à base de carbono, e o sal cloreto de ferro (III) (ClFe) em água deionizada, segundo as proporções previamente estabelecidas de 1:1 e 1:2 em massa. A mistura passou por processo de secagem em estufa à temperatura de 105°C por 4h. Após secagem, foi transferida para material refratário e aquecido em forno tubular à 900°C por 2h, com taxa de aquecimento de 10°C/ min sob atmosfera de gás nitrogênio (N₂). Posteriormente, o material ativado foi lavado com ácido clorídrico (HCl) e água destilada, e seco em estufa à 105°C por 4h.

4.2 Técnicas de Caracterização

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um técnica capaz de fornecer informações sobre a morfologia. Sendo comumente aplicado no ramo da biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 1998).

Neste trabalho, a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada afim de identificar a morfologia do material obtido. As amostras antes de serem caracterizadas forma metalizadas com ouro (Au), e analisadas utilizando equipamento modelo Tescan

Veja 3. O equipamento encontra-se localizado no Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia - INPA.

4.2.2 Difração de Raios - X (DRX)

A análise de difração de raios - X foi feita usando um difratômetro de raios - X, modelo Empyrean. Comprimento de onda Cu-K α (λ) de 1,5418, ângulo de varredura (2θ) de 10° - 100°, passo de varredura de 0,01°, e fonte de 40 kV/40 mA. As análises foram realizadas no Laboratório LabMat (Departamento de Estatística da Universidade Federal do Amazonas). A avaliação dos resultados foram feitos com o software X'PertHighscore Plus.

4.2.3 Análises Eletroquímicas

As análises eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica de três eletrodos, composta pelo eletrodo de referência de Ag / AgCl (KCl 1 mol.L⁻¹), contra - eletrodo de platina em formato de placa e eletrodo de trabalho, preparado conforme metodologia adaptada de SUN *et al.*, 2020.

O eletrodo de trabalho foi confeccionado segundo as proporções, material ativo (85% em peso), carbono vulcan condutor (10% em peso) e aglutinante (Náfon 5% em peso) homogeneizados completamente em suspensão e depositado sob a superfície do eletrodo de aço inox 304 com dimensões 1 x 0,5 cm. A massa de material ativo foi de cerca de 1,5 a 2,0 mg em cada eletrodo.

As medições foram realizadas adotando como eletrólito, hidróxido de potássio (KOH) 1mol.L⁻¹. As curvas de voltametria cíclica foram obtidos nas velocidades de 5mV.s⁻¹ a 600 mV.s⁻¹ na faixa de potencial de 0,0 a -1,0 V versus Ag /AgCl. Os perfis de carga - descarga galvanostáticas foram obtidas em densidade de corrente de 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0 A.g⁻¹ na faixa de potencial de 0,0 a -0,7 V versus Ag /AgCl. As medidas de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas na faixa de frequência de 0,1 a 10⁵ Hz, amplitude de 0,01V, em potencial de circuito aberto com tempo de estabilização de 300 segundos. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente usando Potenciostato / Galvanostato PGSTAT20, da fabricante AUTOLAB, pertencente ao Laboratório de Eletroquímica e Energia (LEEN).

A capacitância específica (C_s) das amostras foi determinada a partir das curvas de carga-descarga galvanostáticas obtidas para diferentes valores de densidade de corrente aplicada, de acordo com a seguinte equação:

$$C_{sp} = \frac{I \times t_d}{m \times \Delta U}$$

Onde, C_{sp} é a capacitância específica ($F \cdot g^{-1}$), I é a corrente constante aplicada em amperes (A), t_d é o tempo de descarga em segundos (s), ΔU é a faixa de tensão durante a descarga em volts (V), e m é a massa da amostra analisada (g).

A critério de comparação, a capacitância específica foi calculada a partir das curvas de voltametria cíclica, integrando a área sob o pico de redução do voltamograma cíclico estável, dividido pela taxa de varredura (v), a massa do material ativo (m) e janela potencial (U_1-U_2) de acordo com a seguinte equação:

$$C_{sp} = \frac{1}{m \times v \times \Delta U} \int_{U_1}^{U_2} I dU$$

5 Resultados e Discussões

5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície das amostras em estudo foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e são apresentadas nas figuras 5 e 6. A Figura 5 mostra a superfície do material de carbono anterior ao tratamento térmico, onde observa - se regiões com morfologias distintas.

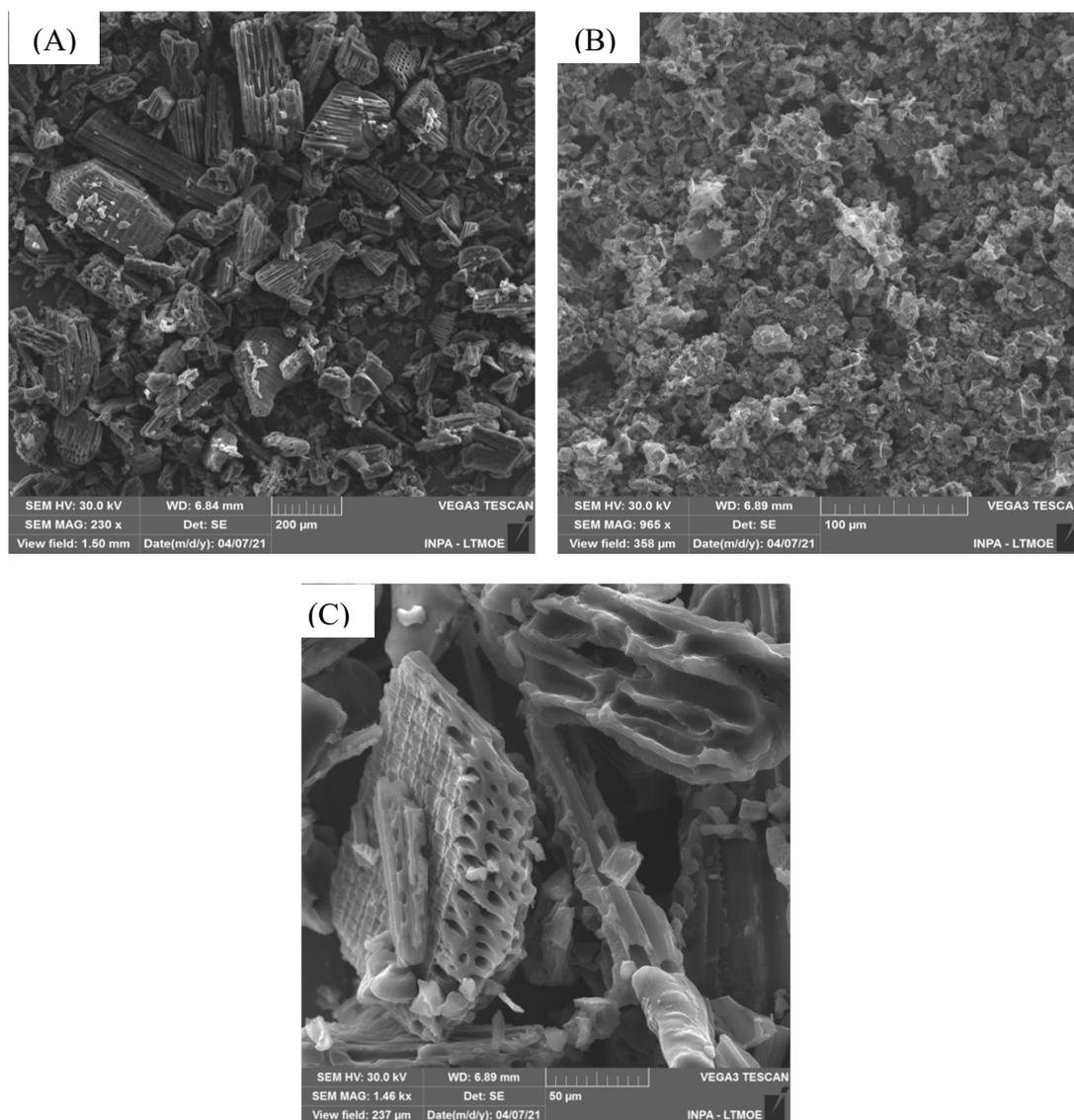


Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura da amostra de Carbono não tratado.

Na figura 5 (A) a superfície da amostra mostra - se compacta, enquanto na figura 5 (B) a morfologia evidencia a formação de aglomerados. A figura 5 (C) permite observar a presença de buracos e dutos internos na morfologia do material.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura indicam morfologias semelhantes aquelas comumente encontradas para materiais lignocelulósicos. Tran Thi Dieu et al., 2020, afirma que as irregularidades observadas na morfologia do material (Figura 5 A-C) podem ainda ser resultado da remoção de componentes não celulósicos após pirólise.

A figura 6 mostra a superfície do material de carbono após ativação química para diferentes proporções de agente ativador. Em (A) a proporção entre precursor e agente ativador foi de 1:1, enquanto em (B) a proporção usada foi de 1:2.

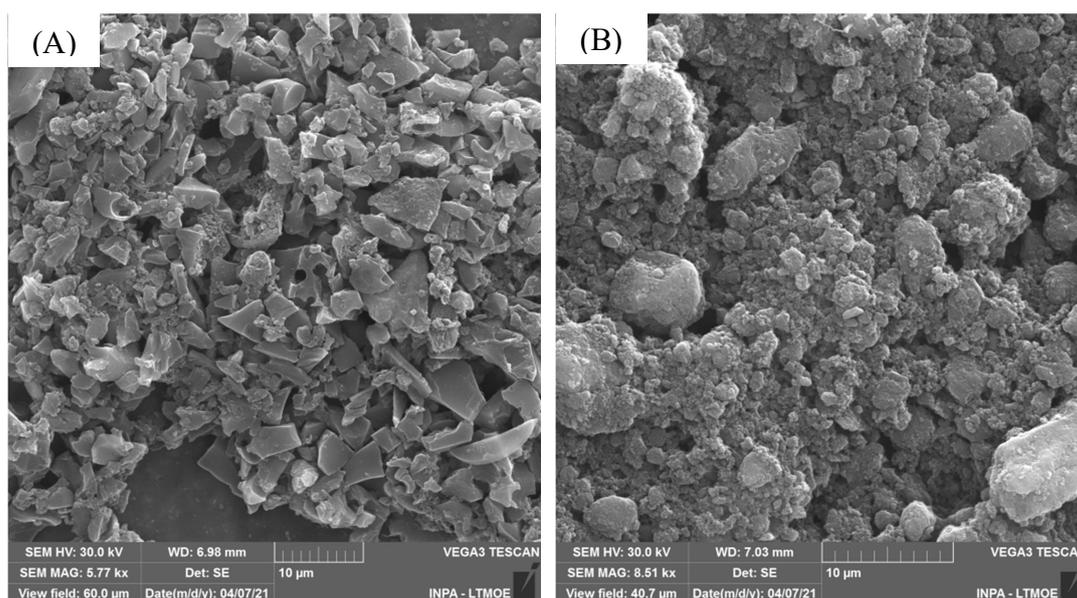


Figura 6. Microscopia eletrônica de varredura para as amostras: (A) CFeCl 1:1 e (B) CFeCl 1:2

Na figura 6 (A) pode se observar a presença de particulados fragmentados, ao passo que na figura 6 (B) a estrutura apresenta a formação de aglomerados em maior proporção após o processo de ativação. A transformação da estrutura original da amostra foi realizada por meio de reticulação na temperatura de ativação, causada pela interrupção da estrutura original do precursor e também pela formação de uma nova estrutura durante os processos de ativação (ACHAW; AFRANE, 2008).

5.2 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

A técnica de espectroscopia de raios X por dispersão em energia foi empregada para quantificação elementar pontual das amostras. As amostras de carvão não tratado, e de carvão ativado nas proporções 1:1 e 1:2 são constituídas basicamente por carbono,

como pode ser observado nas figuras 7-9. Além disso, observou-se a presença de elementos metálicos, porém em baixas concentrações, conforme tabela 1.

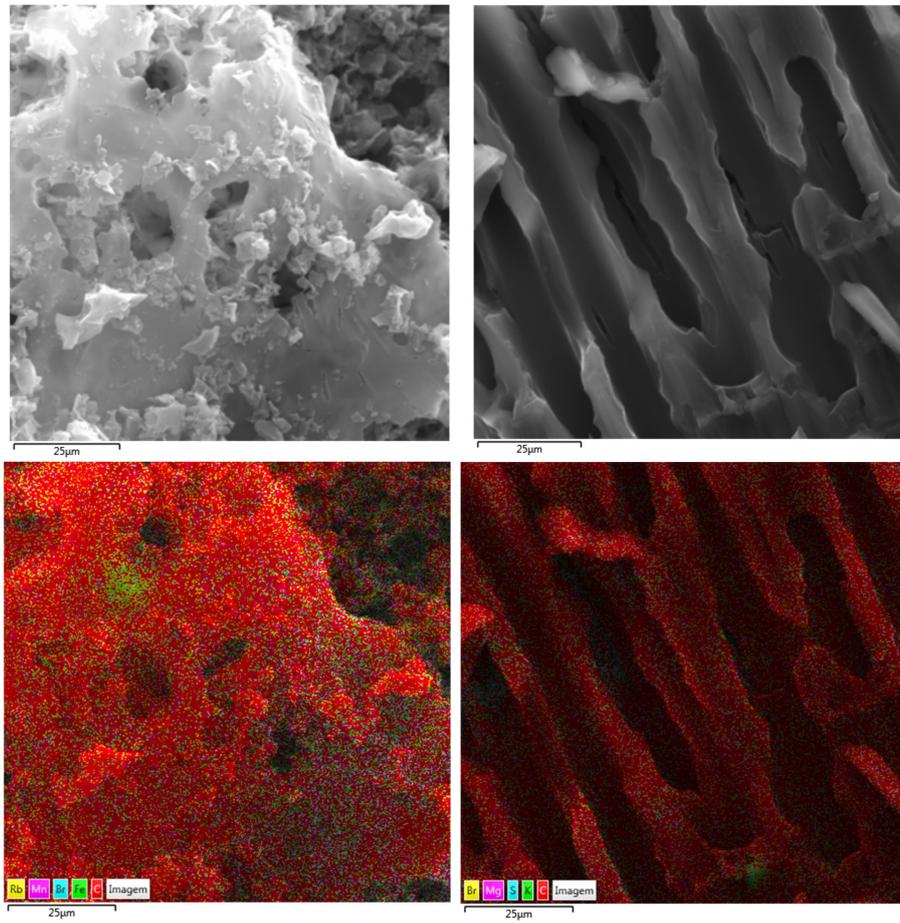


Figura 7. Mapa da amostra de carbono não tratado.

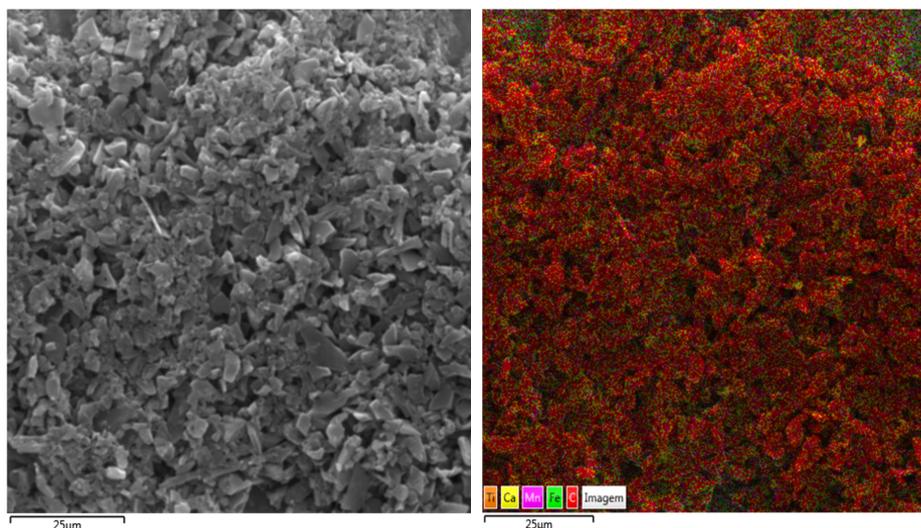


Figura 8. Mapa da amostra de CF6Cl 1:1

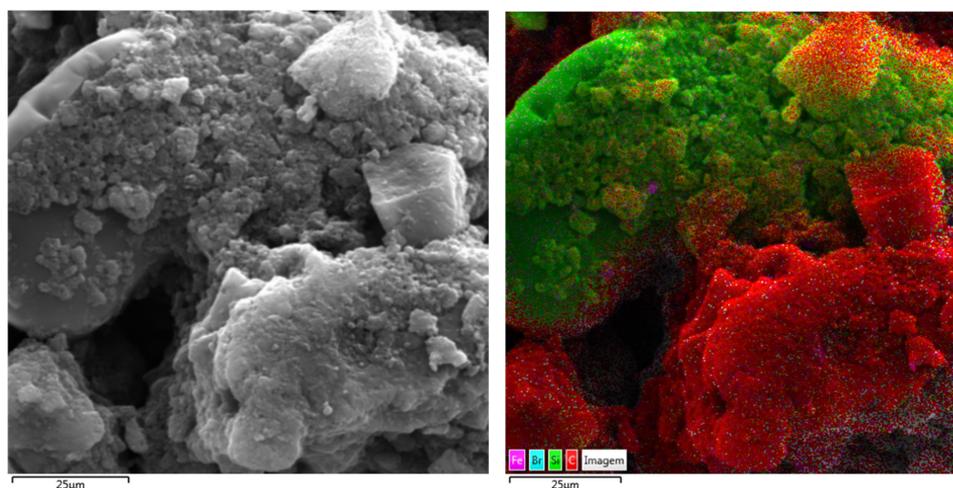


Figura 9. Mapa da amostra de CF6Cl 1:2

Espectro de Soma de Mapas (% do número atômico)

Elemento	Carbono (A)	Carbono (B)	CF6Cl 1:1	CF6Cl 1:2
C	99,77	99,95	99,57	97,84
Fe	0,18	0,00	0,27	0,03
Si	0,00	0,00	0,00	2,12
Mn	0,05	0,02	0,06	0,00
Ca	0,00	0,01	0,08	0,00
Br	0,00	0,00	0,00	0,01
S	0,00	0,01	0,00	0,00
K	0,00	0,01	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,01	0,00

Tabela 1. Espectro de Soma de Mapas (% do número atômico)

5.3 Difração de Raio - X (DRX)

A técnica de difração de raios - X foi aplicada a fim de promover a análise da estrutura cristalográfica do material antes e após ativação química. O difratograma das amostras apresentaram predominantemente picos estreitos, característico de estruturas cristalinas, e apenas um pico de perfil alargado, comumente chamado de banda, característico de estrutura desordenadas, conforme pode se observar nas figuras 10.

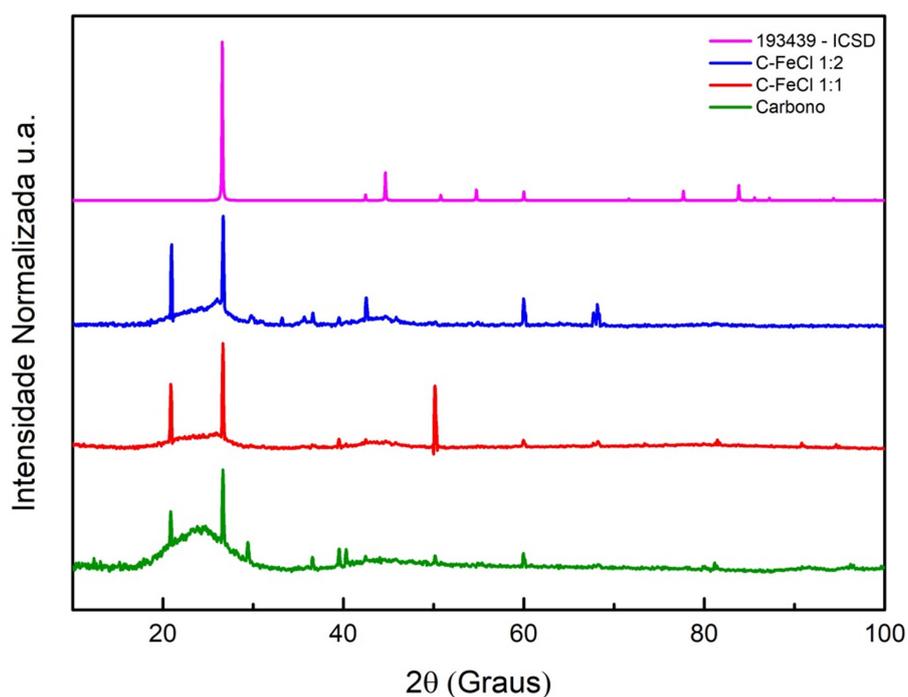


Figura 10. Difratogramas das amostras de Carbono, C - FeCl 1:1, C - FeCl 1:1 e padrão ICSD nº 193439.

O padrão de difração das amostras exibe um pico proeminente em $26,6^\circ$ e picos de menores intensidades em aproximadamente $42,3^\circ$, $50,9^\circ$ e $60,2^\circ$ correspondendo aos planos cristalográficos (002), (100), (102) e (103) de grafite, respectivamente, conforme ICSD nº 193439. Sendo estes picos comumente reportados na literatura como característicos do processo de grafitação do material, pode - se concluir que a ativação química do material e o incremento na proporção entre carbono / agente ativador ocasionou o aumento gradativo da intensidade do pico localizado em 26° , indicando o aumento do grau de cristalinidade e por conseguinte do grau de grafitação das amostras. (ZENG *et al.*, 2020).

O pico de difração situado em aproximadamente 43° (figura 10) possui perfil alargado, confirmando a presença de estrutura amorfa nas amostras (ZENG *et al.*, 2020).

5.4 Voltametria Cíclica (VC)

As amostras foram caracterizadas usando a técnica de voltametria cíclica (VC). Foram realizados voltamogramas a diferentes velocidades de varredura entre 5 e 600 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, na faixa de potencial de -1,0 a 0,0 V, usando KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito. Os resultados destas medidas podem ser observados nas figuras 12-17, onde as curvas obtidas apresentaram formato aproximadamente retangular, evidenciando o efeito da contribuição de dupla - camada elétrica.

Nas figuras 12, 14 e 16 pode se observar as curvas de voltametria cíclica para baixas velocidades de varredura (5 a 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Ao passo que as figuras 13, 15 e 17 estão as curvas de voltametria cíclica para velocidades mais elevadas, de 200 a 600 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, possibilitando uma melhor percepção a cerca da influencia da velocidade de varredura nos valores de densidade de corrente.

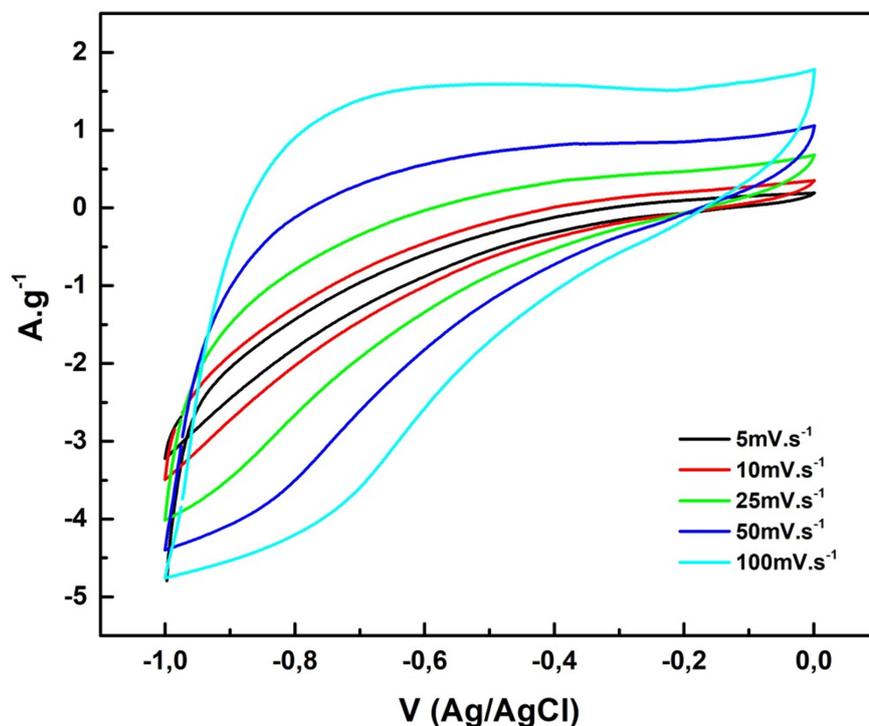


Figura 11. Voltametria cíclica de Carbono nas velocidades de 5 a 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Fonte: Próprio Autor.

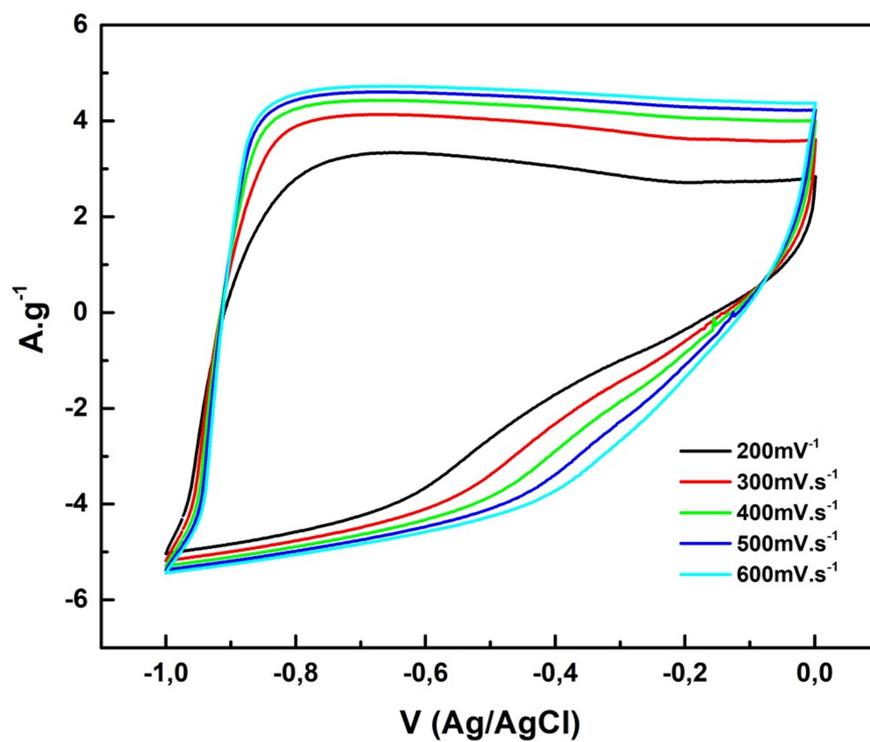


Figura 12. Voltametria cíclica de Carbono nas velocidades de 200 a 600mVs-1. Fonte: Próprio Autor.

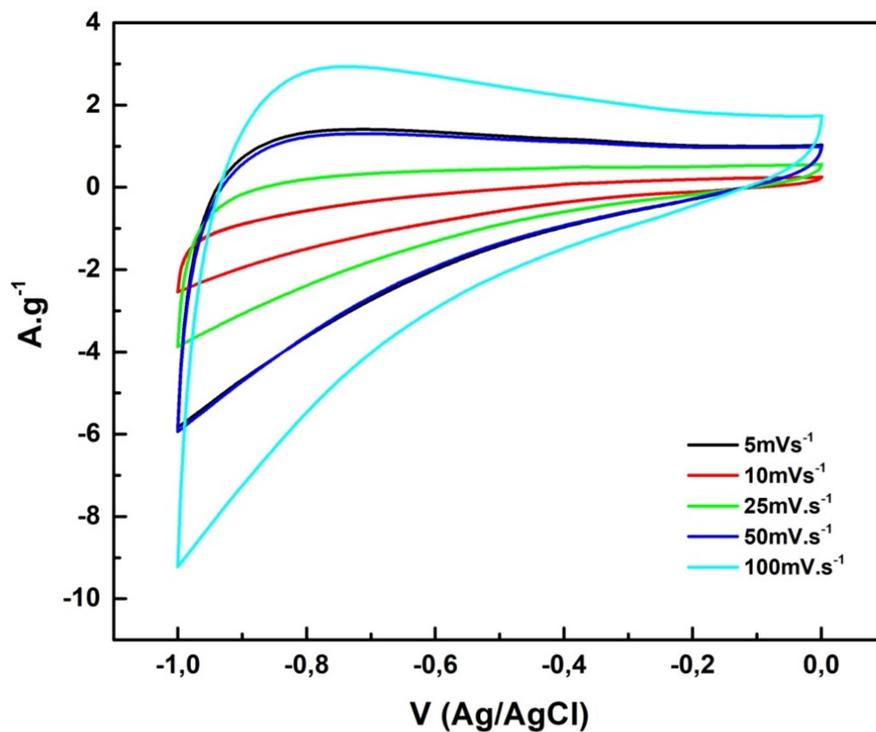


Figura 13. Voltametria cíclica de C-FeCl 1:1 nas velocidades de 5 a 100mVs-1. Fonte: Próprio Autor.

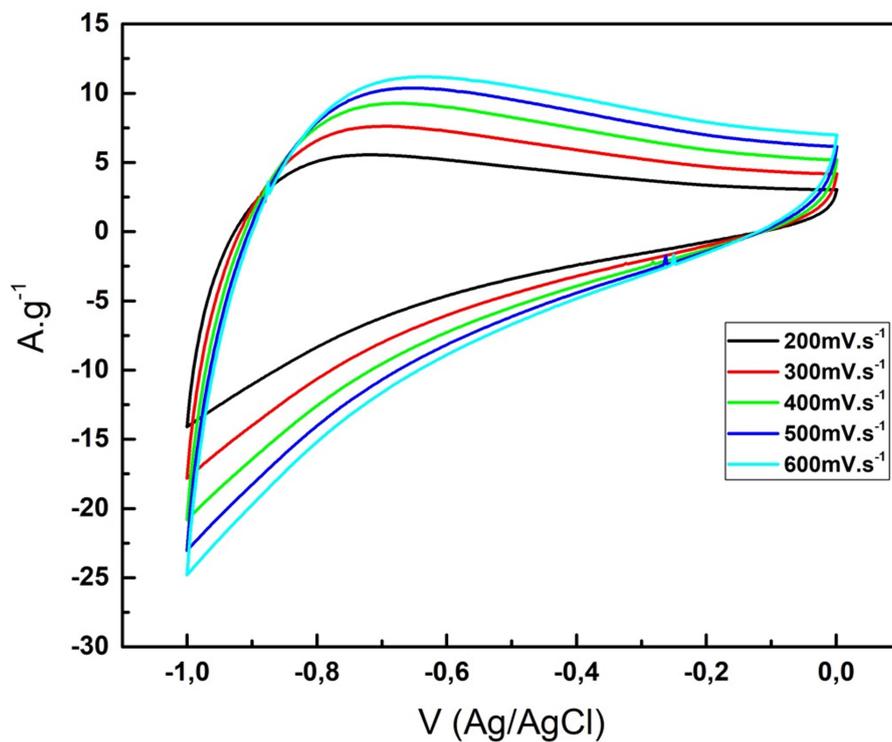


Figura 14. Voltametria cíclica de C-FeCl 1:1 nas velocidades de 200 a 600mVs⁻¹. Fonte: Próprio Autor.

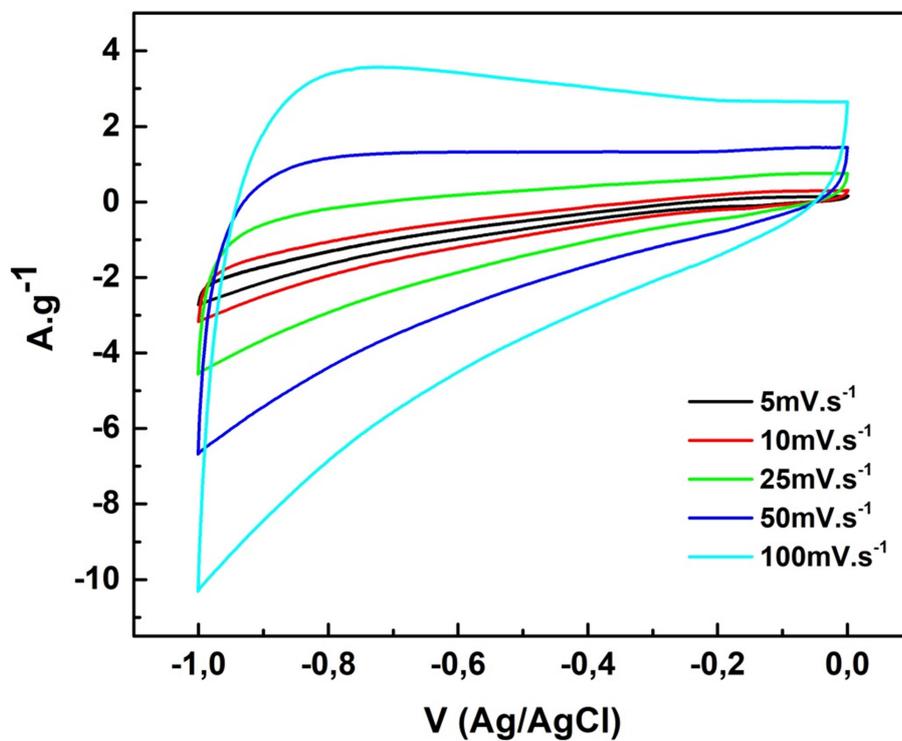


Figura 15. Voltametria cíclica de C-FeCl 1:2 nas velocidades de 5 a 100mVs⁻¹. Fonte: Próprio Autor.

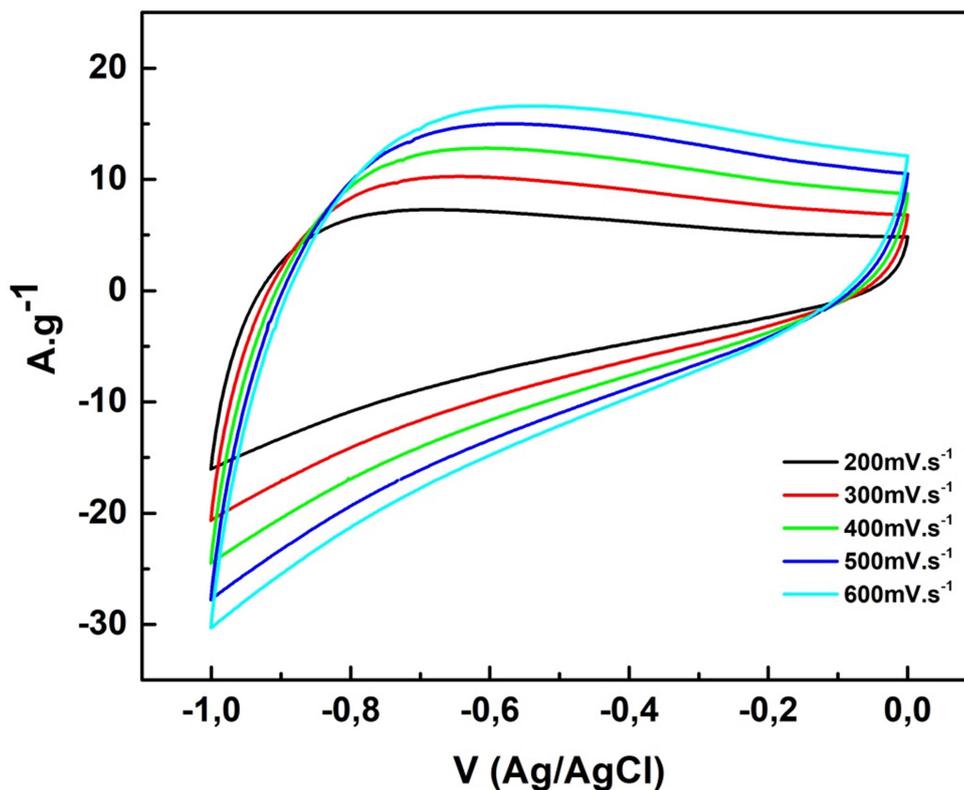


Figura 16. Voltametria cíclica de C-FeCl 1:2 nas velocidades de 200 a 600mVs⁻¹. Fonte: Próprio Autor.

Conforme observado, há o aumento da densidade de corrente com o aumento da velocidade de varredura. Isto porque, para materiais de carbono, a carga voltamétrica é dependente da velocidade de varredura. Em elevadas velocidades de varredura apenas as áreas mais expostas participam do processo, enquanto baixas velocidades de varredura proporcionam a participação de áreas menos acessíveis durante o processo de armazenamento de cargas.

Portanto, com o aumento no potencial, os íons no eletrólito pode não ter tempo suficiente para a ocorrência do processo difusional, o que resulta em menor resposta em termos de densidade de corrente para velocidades de varredura mais elevadas (TRAN THI DIEU et al., 2020).

Na tabela 1, encontra-se os valores de capacitância específica obtidos a partir da curva de voltametria cíclica a diferentes velocidades de varredura, calculados conforme a equação 5.

Capacitância Específica (F.g⁻¹)			
Velocidade de Varredura	Carbono	CFeCl 1:1	CFeCl 1:2
5 mV.s ⁻¹	278,32	166,95	337,42
10 mV.s ⁻¹	135,01	115,46	168,76
25 mV.s ⁻¹	63,58	69,34	87,91
50 mV.s ⁻¹	40,61	62,62	77,70
100 mV.s ⁻¹	29,40	52,43	71,16
200 mV.s ⁻¹	22,01	43,98	62,58
300 mV.s ⁻¹	17,74	38,96	56,56
400 mV.s ⁻¹	14,53	35,32	52,07
500 mV.s ⁻¹	12,31	31,92	48,31
600 mV.s ⁻¹	10,65	29,04	44,45

Tabela 2. Capacitância Específica (F.g-1). Fonte: Próprio Autor.

Para melhor compreensão da influência do processo de ativação química sobre a capacitância total obtida, utilizou-se o método de Trasatti para analisar e calcular as contribuições de dupla camada elétrica, resultado da interface do material, e pseudocapacitância, influenciada pela presença de pares redox ou dificuldade de acesso a superfície do material, sob a capacitância total.

A figura 17 expressa as curvas de C vs $v^{-0,5}$ (Figura 17-A) e as curvas C^{-1} vs $v^{0,5}$ (Figura 17-B), onde C representa a capacitância específica e v a velocidade de varredura.

As curvas foram tratadas linearmente de acordo com a definição de Trasatti. Em seguida, as relações lineares da primeira foram extrapoladas para $v = 0$ com o objetivo de obter a contribuição de dupla camada elétrica, ao passo que as curvas de ajuste da última foram extrapoladas $v \rightarrow \infty$ para obtenção do intercepto, geralmente conhecido como capacitância específica total. Por fim, a pseudocapacitância foi subtraindo os dois valores encontrados para cada uma das amostras.

Na figura 17- C, a contribuição de dupla camada elétrica domina a capacitância específica para a amostra de CFeCl 1:1, enquanto a amostra de CFeCl 1:2 é dominada pela contribuição pseudocapacitiva.

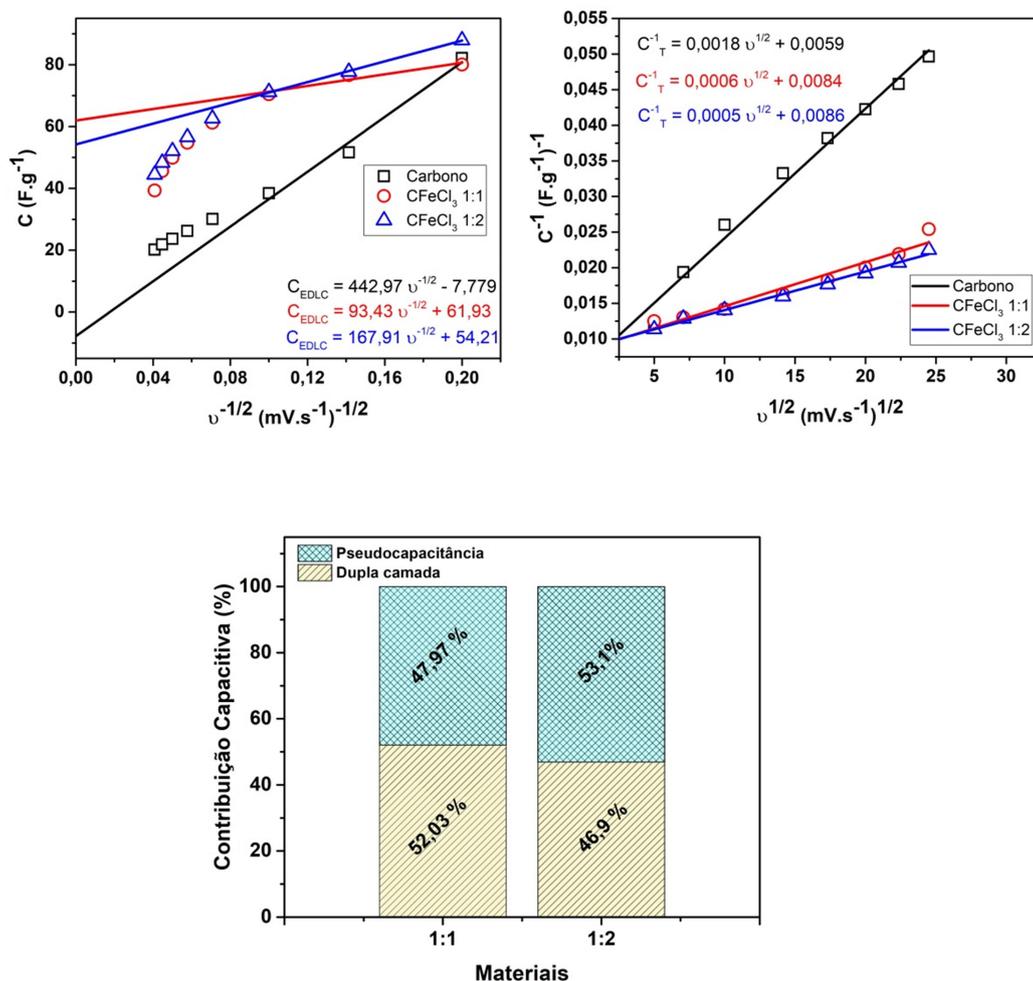


Figura 17. Contribuição pseudocapacitiva e de dupla camada elétrica na capacitância total obtida.
Fonte: Próprio Autor

Observando a figura 17 e os valores de capacitância específica obtidos, pode ser visto claramente que, embora a condição CFeCl₂ 1:1 apresente maior contribuição de dupla camada, a amostra CFeCl₂ 1:2 obteve maiores valores de capacitância.

5.5 Ciclo de carga e descarga galvanostática (CDG)

Os perfis de carga - descarga galvanostática das amostras foram obtidos na janela de potencial de -0,2 a 0,5 V a diferentes densidades de corrente de 0,3, 0,5, 0,7 e

1,0 F.g⁻¹. Os mesmos podem ser observados nas figuras 18, 19 e 20 para as amostras de carbono não tratado, CFeCl₂ 1:1 e CFeCl₂ 1:2, respectivamente.

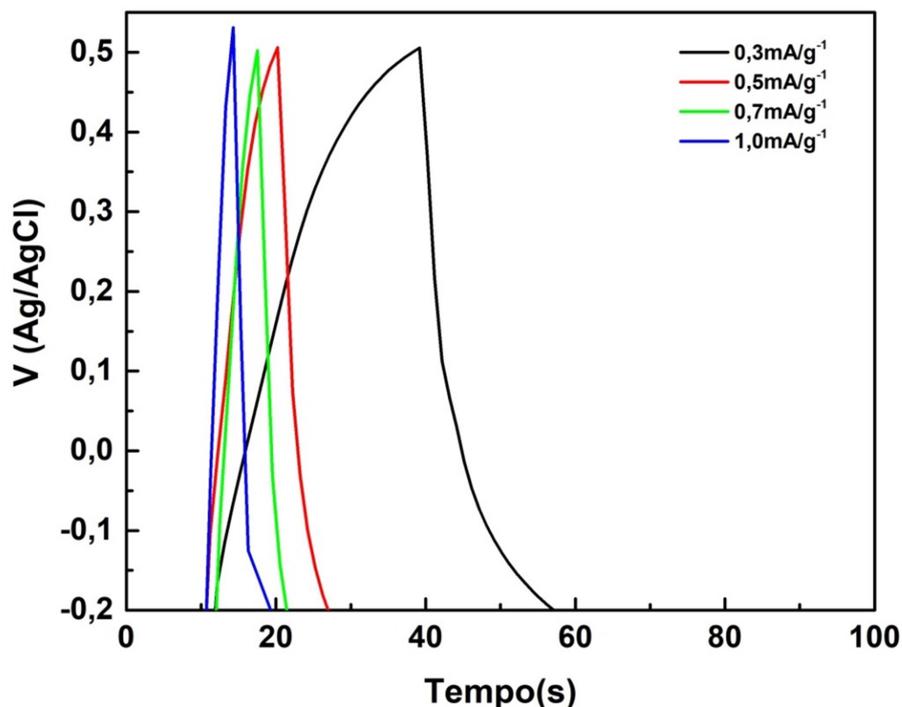


Figura 18. Ciclo de carga e descarga galvanostática da amostra de carbono para diferentes valores de densidades de corrente. Fonte: Próprio Autor.

As amostras notavelmente possuem curvas assimétricas, indicando a dificuldade de acessibilidade e/ou movimento dos íons do eletrólito para a estrutura porosa do material (GURTEN INAL; AKTAS, 2020). O mesmo pode ser observado nas figuras 19 e 20, onde as curvas de carga e descarga obtidas também apresentam perfil assimétrico.

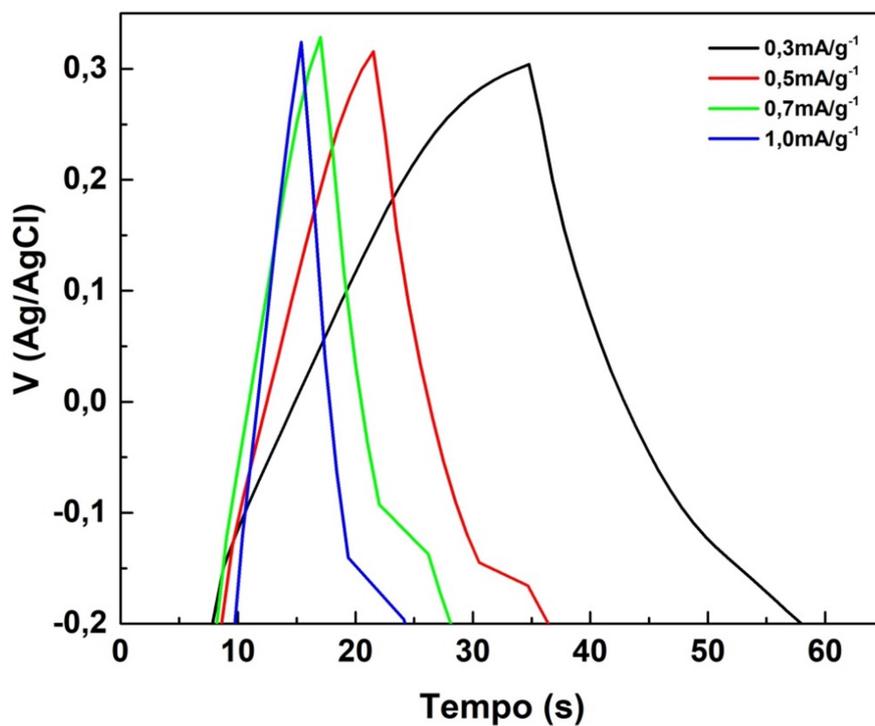


Figura 19. Curva de carga e descarga galvanostática da amostra de C-CIFe 1:1 para diferentes valores de densidades de corrente. Fonte: Próprio Autor.

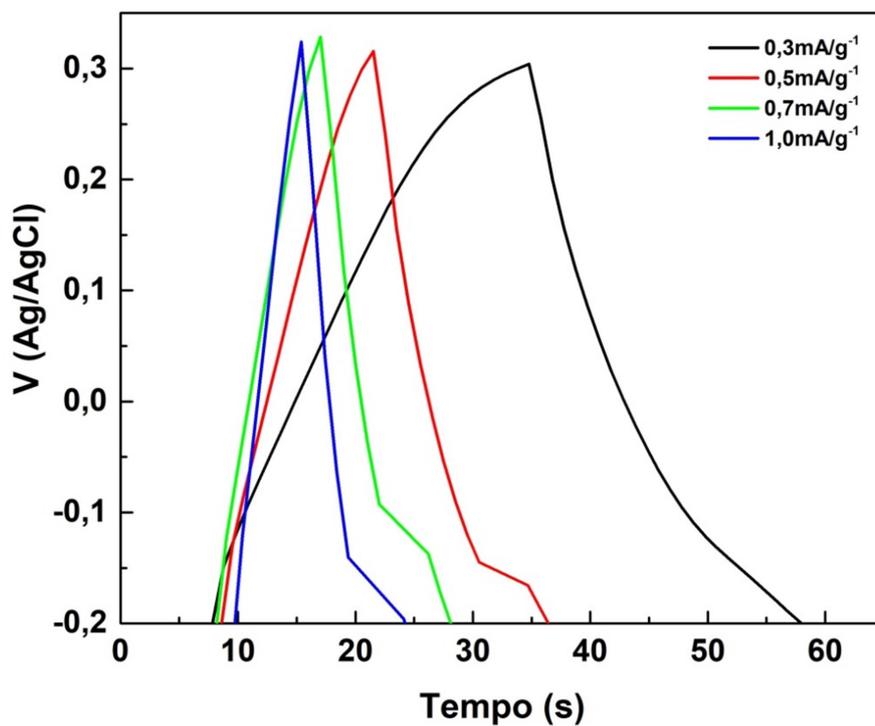


Figura 20. Ciclo de carga e descarga galvanostática da amostra de C-CIFe 1:2 para diferentes valores de densidades de corrente. Fonte: Próprio Autor.

5.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Na Figura 21, encontra-se representado o plano complexo de impedância para as amostras de carbono, C-FeCl₂ 1:1 e C-FeCl₂ 1:2. No plano complexo ($jZ'' - Z'$) a região de altas frequências fornece informações referente à resistência da solução eletrolítica (Re), a região de frequências médias está relacionada a resistência de transferência de cargas (R_{tc}) e em baixas frequências a impedância é caracterizada por processos de transporte de massa por difusão.

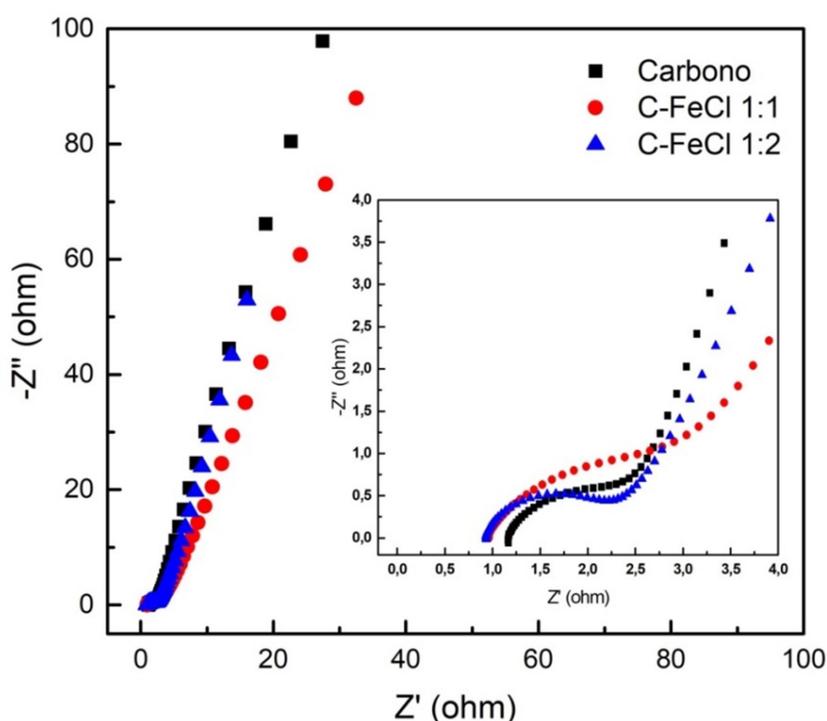


Figura 21. Diagrama de Nyquist. Fonte: Próprio Autor.

Na região de frequências médias, o ângulo de fase tem valor de $\pi/4$ correspondendo à difusão semi-infinita e representado pela impedância de Warburg. Uma segunda região linear pode ser observada onde o ângulo de fase é $\pi/2$, sendo característico de processos capacitivos puros (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006).

A região de alta frequência do espectro de impedância é um semicírculo devido à natureza porosa do eletrodo, indicando a resistência à transferência de carga na interface eletrodo-eletrólito, incluindo a resistência de transferência de massa,

eletroquímica, resistência à reação, resistência da matriz de carbono e resistência do eletrólito. O ponto de interseção com o eixo em alta frequência é a resistência do eletrólito (TRAN THI DIEU *et al.*, 2020).

Conforme pode se observar, as amostras de carbono ativadas e não ativado possuem diferentes pontos de interseção com o eixo horizontal. Em alta frequência, o ponto de interseção com o eixo horizontal é a resistência do eletrólito. As amostras de CFeCl₂ 1:1 e CFeCl₂ 1:2 possuem menor a resistência de eletrólito quando comparado com a amostra de carbono não tratado. Porém, a diferenças de valores encontrada foi pouco expressiva.

Além disso, as amostras possuem diferentes comportamentos resistivos na zona de alta frequência, a amostra de carbono não tratado e a amostra de CFeCl₂ 1:1 não apresentaram o semicírculo comum à Rct, indicando boa condutividade elétrica. Em contrapartida, a amostra de CFeCl₂ 1:2 apresentou comportamento relacionado à Rct.

Na faixa de transição de média para baixa frequência, as amostras de CFeCl₂ 1:1 e CFeCl₂ 1:2 apresentaram o mesmo comportamento – detendo de uma tendência ao eixo de $-Z''$ –, caracterizando um comportamento capacitivo para ambos, conforme pode ser visto na figura 21.

A figura 22 mostra o gráfico de Bode, da magnitude em função da frequência.

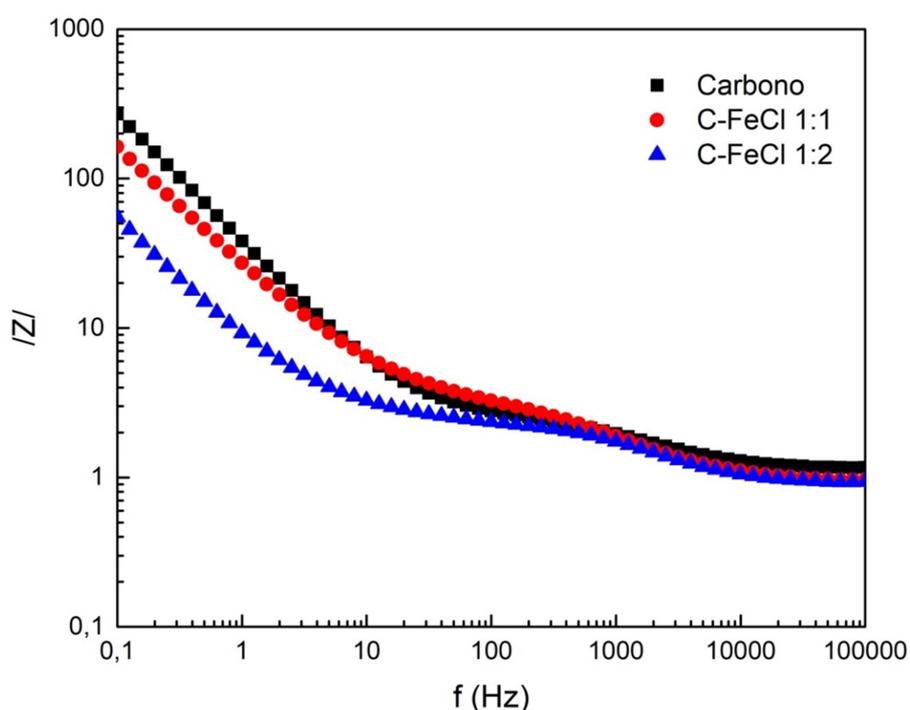


Figura 22. Magnitude de Bode $|Z|$. Fonte: Próprio Autor.

A partir da análise desse gráfico, é possível concluir que dentre as amostras analisadas, a amostra de CFeCl_2 1:2 tem menor comportamento resistivo em termos de magnitude de impedância em função da frequência.

A figura 23, expressa o ângulo de fase em função da frequência. Onde pode-se observar que, as amostras analisadas possuem ângulo de fase entre 70° e 75° na frequência de 0,1 Hz..

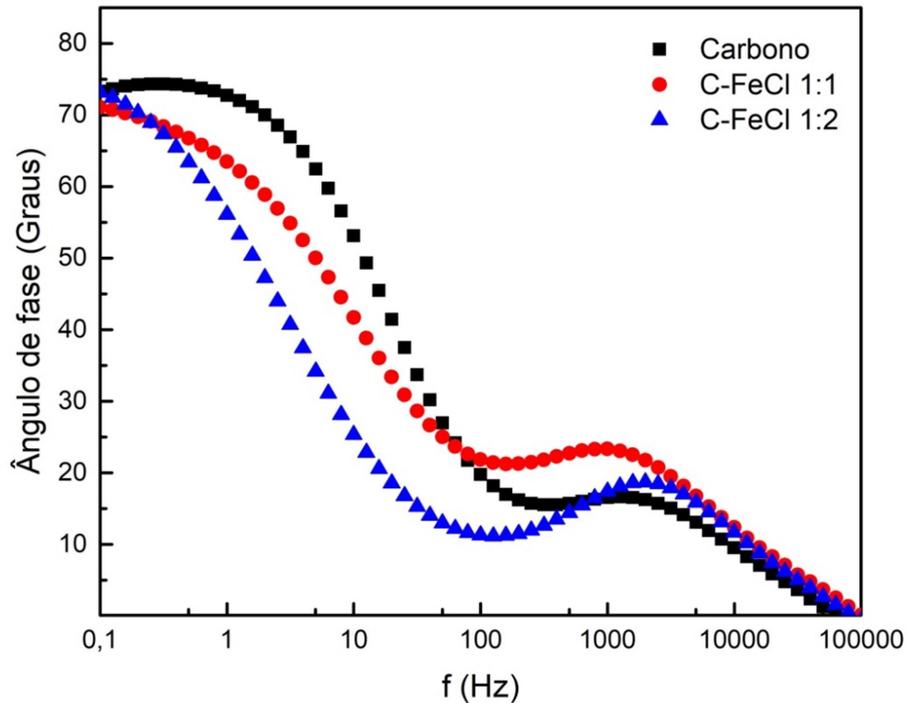


Figura 23. Gráfico do ângulo de fase em função da frequência. Fonte: Próprio Autor.

Estes valores podem ser considerados próximos do ângulo de fase típico de comportamento capacitivo puro (90°). Com a diminuição da frequência acontece um aumento do ângulo de fase até que seja atingido um valor máximo, onde os eletrodos mostram comportamento capacitivo.

6 Conclusão

A amostra de CFeCl_3 1:2 apresentou valores superiores de densidade de corrente quando comparado as amostras de CFeCl_3 1:1 e Carbono. Em concordância com os resultados de difração de raios-x, estes últimos exibem picos de grafite de menor intensidade quando comparado à amostra de CFeCl_2 1:2.

A amostra de carvão ativado CFeCl_3 1:1 exibiu morfologia mais regular que a amostra de CFeCl_3 1:2, o que contribuiu para a adsorção e dessorção de espécies iônicas na superfície do material, facilitando a formação da dupla camada elétrica e consequentemente a predominância da capacitância de dupla camada para essa condição, ao contrário do que acontece para a amostra de CFeCl_2 1:2, onde há a predominância da contribuição pseudocapacitiva.

No que diz respeito aos resultados obtidos por impedância eletroquímica, foi possível observar que a amostra CFeCl_2 1:2 exibiu maior definição de formação de semicírculo, característico de processos pseudocapacitivos.

Os resultados de impedância eletroquímica reafirmam o expresso anteriormente, a amostra de C- FeCl 1:2 possui menor módulo de magnitude, justificando o resultado obtido na voltametria cíclica e na carga - descarga galvanostática.

Considerando o exposto, o material objeto de estudo apresenta potencial para aplicação como material de eletrodo em supercapacitores, considerando entre outros fatores, seu potencial econômico e ambiental. Para tanto, deve-se explorar variações na metodologia empregada, capazes de aperfeiçoar seu desempenho eletroquímico.

7 Referências

- ACHAW, Osei-wusu; AFRANE, George. The evolution of the pore structure of coconut shells during the preparation of coconut shell-based activated carbons. v. 112, p. 284–290, 2008.
- BRAGHIROLI, Flavia Lega *et al.* The conversion of wood residues, using pilot-scale technologies, into porous activated biochars for supercapacitors. *Journal of Porous Materials*, v. 27, n. 2, p. 537–548, 10 abr. 2020.
- CARVALHO, Liliane A. De; ANDRADE, Adalgisa R. De; BUENO, Paulo R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 796–804, 2006.
- CESAR, Julio *et al.* ELETRODOS ÍON-SELETIVOS: HISTÓRICO, MECANISMO DE RESPOSTA, SELETIVIDADE E REVISÃO DOS CONCEITOS Julio Cesar Bastos Fernandes e Lauro Tatsuo Kubota *. *Química Nova*, v. 24, n. 1, p. 120–130, 2001.
- CHEN, Qiang *et al.* Biomass-derived porous graphitic carbon materials for energy and environmental applications. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 8, n. 12, p. 5773–5811, 2020.
- CHOI, Hojin; YOON, Hyeonseok. Nanostructured Electrode Materials for Electrochemical Capacitor Applications. p. 906–936, 2015.
- GOGOTSI, Patrice Simon and Yury. Perspectives for electrochemical capacitors and related Related Devices. *Nature Materials*, 2020.

- GONZÁLEZ, Ander *et al.* Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 58, p. 1189–1206, 2016.
- GURTEN INAL, I. Isil; AKTAS, Zeki. Enhancing the performance of activated carbon based scalable supercapacitors by heat treatment. *Applied Surface Science*, v. 514, n. August 2019, p. 145895, 2020.
- KIM, Ki-Hyun *et al.* Recent advancements in supercapacitor technology. *Nano Energy*, v. 52, n. July, p. 441–473, 2018.
- LEI, Wen *et al.* An Overview of Bacterial Cellulose in Flexible Electrochemical Energy Storage. *ChemSusChem*, 2020.
- LIU, Tianyu. Ph . D . Dissertation : Exploration of Carbonaceous Materials for Supercapacitors. [S.l: s.n.], 2017. .
- MA, Liyan; LI, Jianing; MA, Xiaojun. Improvement of electrochemical properties of activated carbon hollow fibers from liquefied wood by charcoal power. *Materials Letters*, v. 255, p. 126544, 2019.
- MACDERMID-WATTS, Kevin; PRADHAN, Ranjan; DUTTA, Animesh. Catalytic Hydrothermal Carbonization Treatment of Biomass for Enhanced Activated Carbon: A Review. *Waste and Biomass Valorization*, n. 0123456789, 2020.
- MARTINOVIĆ, S. *et al.* Electrochemical behavior of supercapacitor electrodes based on activated carbon and fly ash. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 12, n. 8, p. 7287–7299, 2017.
- MOHAPATRA, S; ACHARYA, A; ROY, G S. The role of nanomaterial for the design of supercapacitor. p. 2–6, 2012.
- MUZA, Aqib *et al.* A review on recent advances in hybrid supercapacitors : Design ,

fabrication and applications. v. 101, n. July 2018, p. 123–145, 2019.

SCIBIOH, M. Aulice; VISWANATHAN, B. *Materials for supercapacitor applications*. [S.l: s.n.], 2020.

SHARMA, Kriti; ARORA, Anmol; TRIPATHI, S K. Review of supercapacitors : Materials and devices. v. 21, n. January, p. 801–825, 2019.

SUN, Lulu *et al.* Activated coal-based graphene with hierarchical porous structures for ultra-high energy density supercapacitors. *Diamond and Related Materials*, v. 106, n. April, p. 107827, 2020.

TRAN THI DIEU, Huyen *et al.* Preparation of activated carbon derived from oil palm empty fruit bunches and its modification by nitrogen doping for supercapacitors. *Journal of Porous Materials*, n. 0123456789, 2020.

VANGARI, Manisha; PRYOR, Tonya; JIANG, Li. Supercapacitors : Review of Materials and Fabrication Methods. v. 139, n. 2, p. 72–79, 2013.

WANG, Yifan *et al.* Recent progress in carbon-based materials for supercapacitor electrodes: a review. *Journal of Materials Science*, 2020.

ZEIN, MEISAM VALIZADEH KIAMAHALLEH and SHARIF HUSSEIN SHARIF. Multiwalled carbon nanotubes based nanocomposites for supercapacitors : a review of electrode materials MULTIWALLED CARBON NANOTUBES BASED NANOCOMPOSITES FOR SUPERCAPACITORS : A REVIEW OF ELECTRODE MATERIALS. *Nano Brief Reports and Reviews* , n. May, 2012.

ZENG, Rong *et al.* Boosting Energy Storage Capability of Nitrogen-Doped Hierarchically Porous Carbon by Graphitization. *Energy Technology*, v. 8, n. 7, 2020.