

Synthesis and characterization of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (RGO) supercapacitors

Síntese e caracterização de supercapacitores de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO)

Article Info:

Article history: Received 2023-01-06 / Accepted 2023-02-16 / Available online 2023-02-16

doi: 10.18540/jcecv19iss1pp15417-01e



Daysianne Kessy Mendes Isidorio

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8128-4230>

Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Brasil

E-mail: daysiannekessy@metalmat.ufrj.br

Matheus Emerick de Magalhaes

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3820-4124>

Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Brasil

E-mail: emerick@cos.ufrj.br

Antonio Augusto Martins Pereira Júnior

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2265-952X>

Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Brasil

E-mail: antonio.cinetics@gmail.com

Clícia Joanna Neves Fonseca

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2912-8414>

Instituto Militar de Engenharia, IME, Brasil

E-mail: clicia.fonseca@ime.eb.br

Belayne Zanini Marchi

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4497-6008>

Instituto Militar de Engenharia, IME, Brasil

E-mail: belayne@ime.eb.br

Pablo Henrique Ataíde Oliveira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8311-8917>

Instituto Militar de Engenharia, IME, Brasil

E-mail: pablo.oliveira@ifnmg.edu.br

Filipe de Almeida Araújo

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-44026-5982>

Instituto Militar de Engenharia, IME, Brasil

E-mail: filipe.almeida.araujo@gmail.com

Leandra Altoé

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4456-6888>

Universidade Federal do Espírito Santo, UFES, Brasil

E-mail: leandra.altoe@ufes.br

Resumo

Os supercapacitores são dispositivos que acumulam energia elétrica e apresentam ciclo de vida longo, alta potência de densidade e baixo peso. Apesar dessas propriedades, eles possuem baixa capacitância e densidade de energia em comparação com outros dispositivos. Para avançar na aplicabilidade dos supercapacitores, é necessário desenvolver materiais de eletrodos que armazenem uma quantidade maior de energia. Com o objetivo de analisar as propriedades eletroquímicas de novos materiais aplicados em supercapacitores. Supercapacitores baseados em óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO) foram desenvolvidos neste trabalho. As morfologias de GO e RGO foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e testes de cronoamperometria (AC) e voltametria cíclica (VC) para avaliar o desempenho eletroquímico dos supercapacitores. Os resultados do teste de MEV exibiram que o GO usado no experimento tinha uma estrutura porosa e baixa cristalinidade. De acordo com os resultados do teste ambos os supercapacitores têm características de capacitância semelhantes.

Palavras-chave: Supercapacitores. Grafeno. Energia.

Abstract

Supercapacitors are devices that accumulate electrical energy and have a long-life cycle, high power density and low weight. Despite these properties, they have low capacitance and energy density compared to other devices. To advance the applicability of supercapacitors, it is necessary to develop electrode materials that store a greater amount of energy. With the objective of analyzing the electrochemical properties of new materials applied in supercapacitors. Supercapacitors based on graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (RGO) were developed in this work. GO and RGO morphologies were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and chronoamperometry (AC) and cyclic voltammetry (VC) tests to evaluate the electrochemical performance of supercapacitors. The SEM test results showed that the GO used in the experiment had a porous structure and low crystallinity. According to the test results both supercapacitors have similar capacitance characteristics.

Keywords: Supercapacitors. Graphene. Energy.

1. Introdução

As consequências a longo prazo da poluição dos gases com efeito de estufa e do esgotamento dos recursos fósseis levam à necessidade de explorar fontes de energia renováveis e novos dispositivos para produção e armazenamento de energia. Um supercapacitores ou capacitor eletroquímico é um dispositivo de armazenamento de energia promissor para atender esse requisito devido à sua densidade de energia superior à das baterias de íon-lítio, alta capacitância específica, longa vida útil, carga e descarga rápidas, maior densidade de energia que os capacitores convencionais, baixo impacto no meio ambiente e baixo peso (Béguin *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2014; Ko *et al.*, 2016; Tabrizi *et al.*, 2017; Makkar & Ghosh, 2020).

Supercapacitores são empregados em diversas aplicações, como na área energética, armazenando a energia proveniente de fontes renováveis como a energia eólica, na área militar, quando se deseja a liberação de uma grande quantidade de energia em um período muito curto de tempo, como em armas a laser e canhões eletromagnéticos (Végyvári, 2019), na área elétrica, em fontes de alimentação de equipamentos, na área eletrônica, e na indústria automobilística, em veículos elétricos, como dispositivos auxiliares para armazenamento de energia de frenagem e fornecimento de alta potência durante acelerações rápidas, dentre outras (Zhang & Zhao, 2009). A principal limitação dos supercapacitores é o fato de que atualmente sua densidade de energia é baixa (Dhibar & Das, 2017). Assim, é um desafio desenvolver supercapacitores que tenham maior densidade de energia e alta durabilidade sem reduzir sua alta densidade de potência (Makkar & Ghosh, 2020).

Os materiais carbonáceos são os principais materiais utilizados em supercapacitores do tipo eletroquímico de dupla camada (do inglês, Electric Double Layer Capacitors - EDLC) por apresentarem uma área superficial elevada, alta condutividade elétrica e baixo custo. O mecanismo de armazenamento ocorre por dupla camada elétrica que é formada na interface do eletrodo e do eletrólito e a capacitância gerada é predominantemente dependente da acessibilidade iônica do eletrodo na área superficial do eletrodo (Iro *et al.*, 2016). Os materiais mais utilizados nesse tipo de supercapacitor são materiais carbonáceos como carvão ativado, nanotubos de carbono e grafeno (Frackowiak & Beguin, 2002).

O grafeno e seus derivados são materiais interessantes para uso como eletrodos de supercapacitores devido à sua elevada área superficial e alta condutividade elétrica (Vicentini *et al.*, 2019; Béguin *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2012). O grafeno é composto essencialmente por átomos de carbono dispostos em uma estrutura hexagonal (Camargos *et al.*, 2017). A diferença entre grafeno e óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO) é que esses materiais possuem maior presença de grupos funcionais em sua estrutura, como hidroxila e epóxi (Shanmuganathan *et al.*, 2020).

O objetivo deste trabalho foi, portanto, sintetizar GO e realizar a redução com ácido ascórbico para formar óxido de grafeno reduzido (RGO), caracterizar a morfologia desses materiais e avaliar suas propriedades eletroquímicas quando aplicados a supercapacitores.

2. Metodologia

2.1 Síntese do Óxido de Grafeno

A síntese do GO foi realizada via método de Hummers modificado. Em geral, as etapas para a síntese do GO foram: intercalação, oxidação, esfoliação, término da oxidação, lavagem, filtragem e homogeneização. Para a etapa de intercalação, 10 g de grafite, 7,6 g NaNO_3 e 348,7 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) foram colocados em um bécker mantido sob agitação magnética por 2 h.

A etapa de oxidação é realizada adicionando gradualmente 49,5 g de KMnO_4 à mistura sob agitação por 2 h. Ao final desse processo, as amostras foram mantidas em repouso por 7 dias, dando continuidade ao processo de oxidação do material. 63,7 ml de H_2SO_4 diluído em 1146 ml de água deionizada são adicionados para realizar a esfoliação. Esta solução foi adicionada gradualmente ao longo de 1 hora e a mistura foi mantida sob agitação durante 3 h. Posteriormente, foram adicionados 33 g de peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

A mistura foi lavada com uma solução contendo 31,6 ml de H_2SO_4 , 16,6 ml de H_2O_2 e 951,8 ml de água deionizada sob agitação por 12 h. O volume recuperado foi centrifugado a 9300 rpm e logo após o sobrenadante foi removido deixando apenas uma mistura viscosa. No processo de centrifugação, foi adicionada uma solução contendo H_2O_2 e H_2SO_4 , e a etapa de centrifugação foi repetida quinze vezes. Ao final da etapa de lavagem, o tempo foi estendido para facilitar a sedimentação do fluido viscoso. Logo após, foram realizadas sete lavagens adicionais utilizando apenas água deionizada.

2.2 Redução do Óxido de Grafeno

A redução do GO ocorreu pela ação do ácido ascórbico. Uma solução de 0,8 mol de ácido ascórbico (marca Synth com 99% de pureza) foi adicionada em um Becker contendo GO em pó. Este sistema foi aquecido a 90°C e agitado durante uma hora. Em seguida, a suspensão resultante foi centrifugada a 2000 rpm por 15 min. O sobrenadante foi descartado e o precipitado foi coletado com o uso de uma seringa cirúrgica. Em seguida, ácido clorídrico (marca Synth com 37% de pureza) foi adicionado a um béquer com o precipitado. Essa mistura passou por um tratamento ultrassônico por 5 min, seguido de um processo de centrifugação por mais 15 min. Foi utilizada água deionizada

repetidamente até atingir pH neutro. Por fim, obteve-se um gel que foi seco em estufa à temperatura de 60°C por 16 h e desaglomerado em um almofariz.

2.3 Fabricação dos Supercapacitores

Primeiro, uma mistura foi preparada com 80% de material ativo (GO ou RGO), 10% de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e 10% de aditivo condutor. A cada 100 mg de material ativo foi adicionado 1 ml de metil pirrolidona (NMP), utilizada como solvente. Essa mistura ficou sob agitação magnética durante 15 minutos. Em seguida, foi levada para um ultrasonicador por aproximadamente 15 minutos. Para fabricar os eletrodos, com o auxílio de uma pipeta, 60 μ l da mistura foram depositados em substratos de níquel com 10 mm de diâmetro, e depois levados para uma chapa aquecedora por 2 h. Os eletrodos foram colocados em uma estufa para secagem, onde permaneceram por 12 h a 60 °C. Para separador foi utilizado o TF4850 da marca NKK e para eletrólito uma solução aquosa 6 M de KOH.

O supercapacitor foi fabricado na forma de uma moeda. Os componentes foram dispostos da seguinte maneira: dentro de uma cápsula positiva de bateria, onde foi colocado um espaçador cônico, um coletor de corrente de aço inox, um eletrodo e um separador. Em seguida, foi gotejado 60 μ l de eletrólito e foram colocados o contra eletrodo, o coletor de corrente e a parte negativa da cápsula de bateria. Por fim, para selar e consolidar o dispositivo, foi aplicada uma pressão de 1000 psi usando uma prensa hidráulica TOB GN-110.

2.3 Caracterização Eletroquímica

Para caracterização morfológica, as amostras foram analisadas em microscópio FEI, modelo Quanta FEG 250. A caracterização eletroquímica de dispositivos de armazenamento de energia é importante para avaliação de seu desempenho; para isso foram realizados os testes de Voltametria Cíclica (VC) e Cronoamperometria (CA). No ensaio de CV, o supercapacitor foi exposto a uma tensão crescente cujo valor variou de 1,8 V a 2,1 V a uma taxa de varredura de 10 mV·s⁻¹. Os testes de CA foram realizados com passo de tensão de 0,1 V, variando de 1,8 V a 2,1 V, aplicado durante 120 s.

3. Resultados e Discussão

As micrografias das amostras de GO produzidas são relatadas na Figura 1(a), onde é observada a morfologia característica do GO, constituída por folhas empilhadas, onduladas e levemente enrugadas. Efeito relacionado à presença de carbono do tipo sp³ (Agarwal; Zetterlund, 2021; Kanishka, 2019).

Após a redução, através do método de Hummers modificado utilizando ácido ascórbico, obtém-se o RGO cuja micrografia se encontra disposta na Figura 1(b). O efeito redutor do ácido ascórbico levou a uma ordenação das nanofolhas de RGO com uma maior presença de ondulações (Faria *et al.*, 2018).

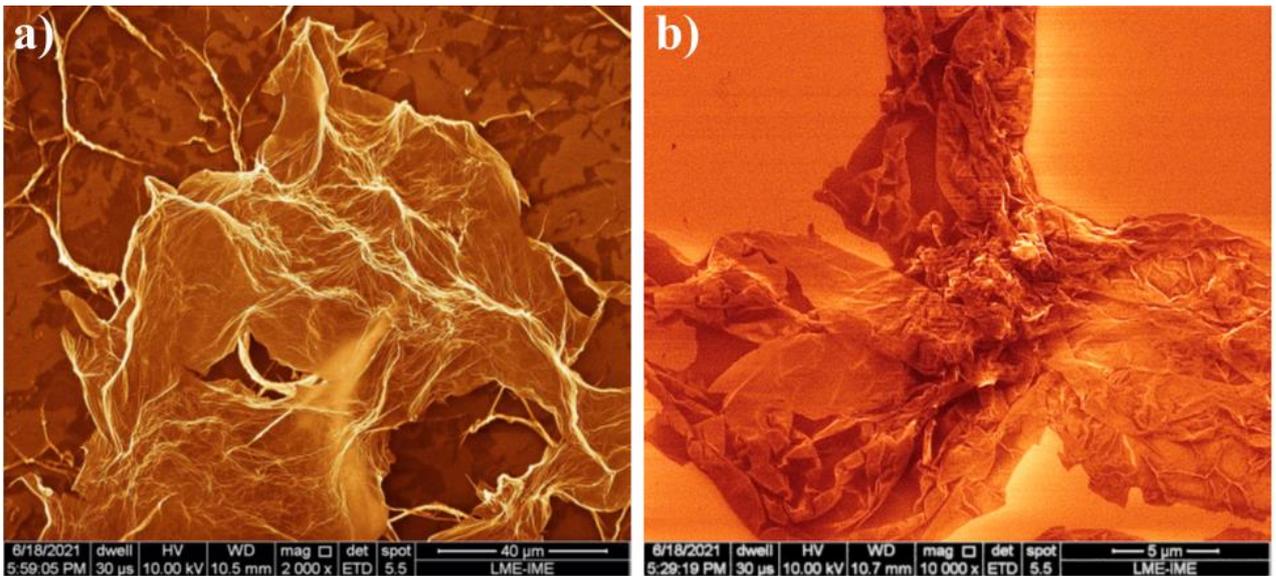


Figura 1 – Microscopia do (a) GO e (b) RGO.

A estrutura apresenta uma maior quantidade de bordas e empilhamentos de camadas causado pela esfoliação do GO durante a lavagem e centrifugação, além de um perfil morfológico com enrugamento intensificado devido a incorporação de átomos de carbono do tipo sp^3 que causa o rompimento de nanofolhas planares hibridizadas em sp^2 (Faria *et al.*, 2018).

A estrutura porosa observada tanto no GO quanto RGO é de importância para maximizar a capacitância, ao fornecer uma maior área superficial para formação da dupla camada elétrica.

Os ensaios de VC são representados na Figura 2. Todos os supercapacitores apresentaram uma forma quase retangular típica de armazenamento de energia por dupla camada elétrica (CEDC) (Zhao *et al.*, 2010).

Uma das informações principais extraídas do ensaio de VC é a janela de tensão de trabalho do supercapacitor. Para determinação dessa janela, é necessário variar a tensão, ao comparar as curvas obtidas, escolher aquela que apresenta o perfil mais retangular, o que revela processos capacitivos provenientes da formação de dupla camada elétrica.

De forma geral, a curva mais retangular é a que apresenta menos reações de evolução de gases oxigênio ou hidrogênio que reduzem a vida do capacitor. Quando essas reações degradativas acontecem, como reações de liberação de oxigênio e reações de liberação de hidrogênio, a resposta de corrente é maior, fazendo com que as extremidades do voltamograma apresentem um prolongamento mais acentuado (Vicentini *et al.*, 2021). Pela Figura 2 (b e d), nota-se que ambos os supercapacitores apresentam um comportamento capacitivo similar e a melhor janela de tensão de trabalho é de 1,8 V. Os valores de capacitância específica dos supercapacitores e GO e RGO, calculados pela área do voltamograma, foram bem próximos, respectivamente, 0,941 F/g e 0,811 F/g.

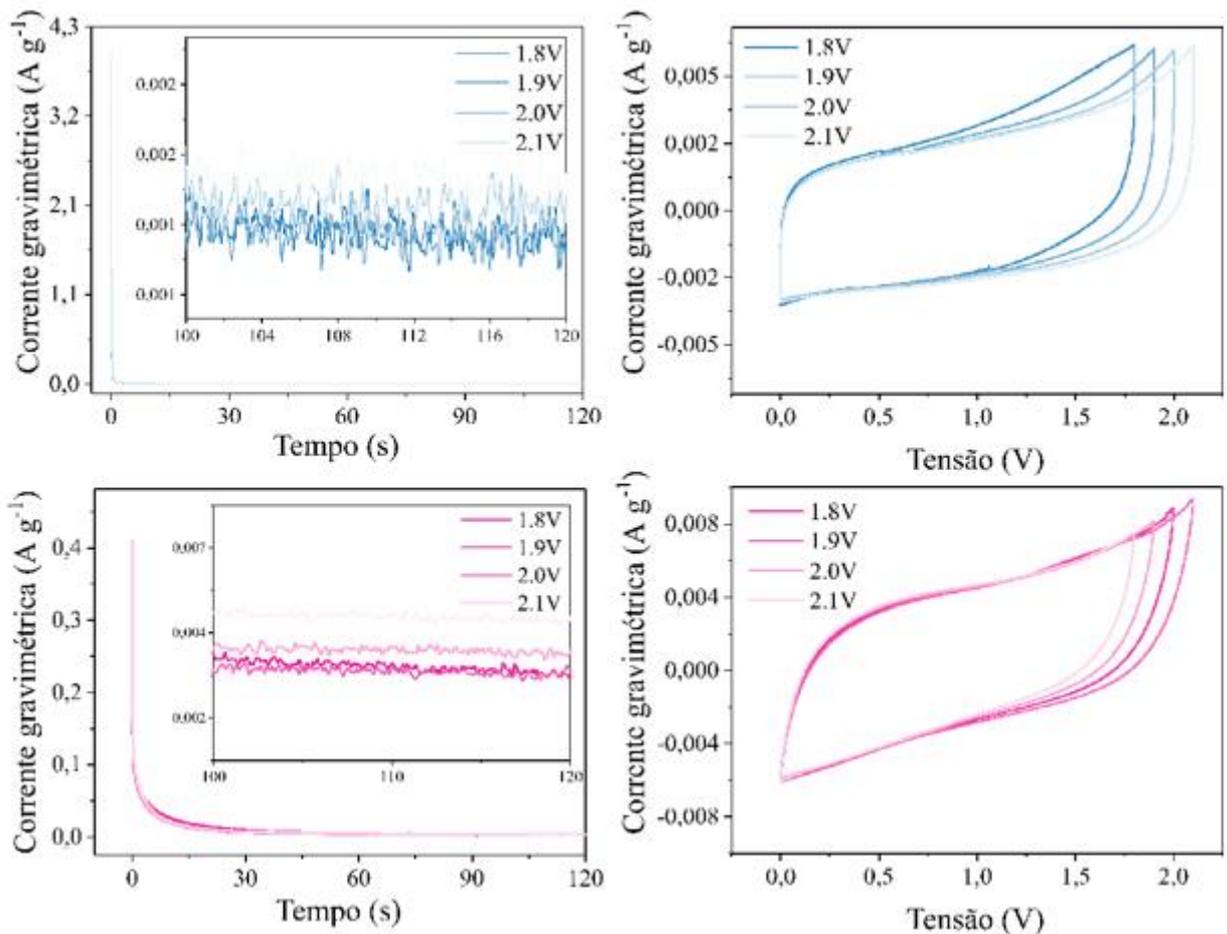


Figura 2 - Ensaio de CA e CV do RGO (a e b) e GO (c e d).

Na CA pode-se monitorar a corrente que flui através do eletrodo de trabalho em função do tempo, a um potencial fixo no qual ocorre reações redox do substrato de interesse. As respostas de correntes gravimétricas observadas nas Figura 2 (a e c) dos supercapacitores de GO e RGO foram bem pequenas, quando aplicado o maior potencial de 2 V após 120 s foram valores ínfimos iguais a 0,002 e 0,005 A/g, respectivamente, para supercapacitor de RGO e GO, e, portanto, não tiveram grande influência nos valores de capacitância.

Espera-se que supercapacitores de RGO tenham propriedades eletroquímicas superiores aos supercapacitores de GO devido ao fato de que a etapa de redução do RGO reduz a quantidade de grupos funcionais e portanto aumenta a área superficial e as propriedades elétricas. Uma possível explicação para o comportamento eletroquímico semelhante dos dois supercapacitores é que a redução de GO pode não ter sido tão eficiente para reduzir os grupos funcionais.

4. Conclusão

Pela análise dos resultados obtidos, observou-se a morfologia dos materiais sintetizados óxido de grafeno apresentou folhas onduladas e levemente enrugadas, enquanto o óxido de grafeno reduzido apresentou as folhas onduladas mais pronunciadas, e ambos os materiais apresentaram uma estrutura com alta porosidade. m relação às propriedades eletroquímicas obtidas pelos testes de cronoamperometria e voltametria cíclica, ambos os supercapacitores apresentaram comportamento capacitivo semelhante, apresentando uma forma retangular típica de supercapacitores elétricos de dupla camada e valores de resposta de corrente elétrica muito semelhantes. Os valores de capacitância específica dos supercapacitores baseados em óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido foram muito próximos, 0,941 F/g e 0,811 F/g.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro da CAPES e FAPERJ. Agradecemos a UNICAMP pela realização dos testes eletroquímicos.

Referências

- Agarwal, V., & Zetterlund, P. B. (2021). Strategies for reduction of graphene oxide—A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*, 405, 1-29.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127018>
- Béguin, F., Presser, V., Balducci, A., & Frackowiak, E. (2014). Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. *Advanced materials*, 26(14), 2219-2251.
<https://doi.org/10.1002/adma.201304137>
- Camargos, J. S. F., de Oliveira Semmer, A., & da Silva, S. N. (2017). Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, 3(8), 1118-1130.
<https://doi.org/10.18540/jcecvl3iss8pp1118-1130>
- Chen, L. F., Zhang, X. D., Liang, H. W., Kong, M., Guan, Q. F., Chen, & Yu, S. H. (2012). Synthesis of nitrogen-doped porous carbon nanofibers as an efficient electrode material for supercapacitors. *ACS nano*, 6(8), 7092-7102.
<https://doi.org/10.1021/nm302147s>
- De Silva, K. K. H., Huang, H. H., & Yoshimura, M. (2018). Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid. *Applied Surface Science*, 447, 338-346.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.243>
- Dhibar, S., & Das, C. K. (2017). Silver nanoparticles decorated polypyrrole/graphene nanocomposite: a potential candidate for next-generation supercapacitor electrode material. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(16), 1-14.
<https://doi.org/10.1002/app.44724>
- Faria, G. S., Lima, A. M., Brandão, L. P., Costa, A. P. D., Nardecchia, S., Ribeiro, A. A., & Pinheiro, W. A. (2018). Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 22, 1-9.
<https://doi.org/10.1590/S1517-707620170005.0254>
- Frackowiak, E., & Béguin, F. (2002). Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons. *Carbon*, 40(10), 1775-1787.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00045-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00045-3)
- Iro, Z. S., Subramani, C., & Dash, S. S. (2016). A brief review on electrode materials for supercapacitor. *Int. J. Electrochem. Sci*, 11(12), 10628-10643.
<http://dx.doi.org/10.20964/2016.12.50>
- Kanishka, K., De Silva, H., Huang, H. H., Suzuki, S., & Yoshimura, M. (2019). Rapid and scalable fabrication of reduced graphene oxide conducting films by ethanol-assisted thermal annealing of graphene oxide. *Japanese Journal of Applied Physics*, 58(SI), 1-9.
<http://dx.doi.org/10.7567/1347-4065/ab0ff9>
- Ko, W. Y., Chen, Y. F., Lu, K. M., & Lin, K. J. (2016). Porous honeycomb structures formed from interconnected MnO₂ sheets on CNT-coated substrates for flexible all-solid-state supercapacitors. *Scientific Reports*, 6(1), 1-7.
<http://dx.doi.org/10.1038/srep18887>

- Makkar, P., & Ghosh, N. N. (2020). Facile synthesis of MnFe₂O₄ hollow sphere-reduced graphene oxide nanocomposites as electrode materials for all-solid-state flexible high-performance asymmetric supercapacitors. *ACS Applied Energy Materials*, 3(3), 2653-2664.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02360>
- Shanmuganathan, R., Sathishkumar, G., Brindhadevi, K., & Pugazhendhi, A. (2020). Fabrication of naringenin functionalized-Ag/RGO nanocomposites for potential bactericidal effects. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(4), 7013-7019.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.03.118>
- Tabrizi, A. G., Arsalani, N., Mohammadi, A., Namazi, H., Ghadimi, L. S., & Ahadzadeh, I. (2017). Facile synthesis of a MnFe₂O₄/rGO nanocomposite for an ultra-stable symmetric supercapacitor. *New Journal of Chemistry*, 41(12), 4974-4984.
doi: <https://doi.org/10.1039/C6NJ04093D>
- Vicentini, R., Nunes, W., Freitas, B. G., Da Silva, L. M., Soares, D. M., Cesar, R., ... & Zanin, H. (2019a). Niobium pentoxide nanoparticles@ multi-walled carbon nanotubes and activated carbon composite material as electrodes for electrochemical capacitors. *Energy Storage Materials*, 22, 311-322.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.08.007>
- Végvári, Z. (2019). Supercapacitors and their military applicability. *Hungarian Defence Review*, 147(1-2), 38-49.
<http://dx.doi.org/10.35926/HDR.2019.1-2.3>
- Wang, W., Hao, Q., Lei, W., Xia, X., & Wang, X. (2014). Ternary nitrogen-doped graphene/nickel ferrite/polyaniline nanocomposites for high-performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 269, 250-259.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.010>
- Wong, X. Y., Quesada-González, D., Manickam, S., New, S. Y., Muthoosamy, K., & Merkoçi, A. (2021). Integrating gold nanoclusters, folic acid and reduced graphene oxide for nanosensing of glutathione based on “turn-off” fluorescence. *Scientific reports*, 11(1), 1-12.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-81677-8>
- Zhang, L. L., & Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2520-2531.
<https://doi.org/10.1039/B813846J>
- Zhao, L., Fan, L. Z., Zhou, M. Q., Guan, H., Qiao, S., Antonietti, M., & Titirici, M. M. (2010). Nitrogen-containing hydrothermal carbons with superior performance in supercapacitors. *Advanced materials*, 22(45), 5202-5206.
<https://doi.org/10.1002/adma.201002647>