

## Contribuições capacitivas no armazenamento de cargas dos óxidos de grafeno dopados com P e N

\*Brenner Lima Pereira<sup>1</sup> (PG), Raimundo Ribeiro Passos<sup>1</sup> (PQ), Leandro Aparecido Pocrifka<sup>1</sup> (PQ)

\*brenner.lp90@gmail.com

<sup>1</sup>Universidade Federal do Amazonas – Programa de Pós Graduação em Química

**Palavras Chave:** Armazenamento de cargas, Óxido de grafeno, Capacitância

### Introdução

À busca de recursos energéticos sustentáveis e sistemas de conversão/armazenamento de energia mais eficientes, a pesquisa e aplicação de novos materiais para essas finalidade se fazem necessárias na manutenção da sociedade.

Os materiais à base de carbono têm ganhado destaque entre os grupos de pesquisa a partir do isolamento do grafeno, em meados de 2003. Desde então, diversos materiais derivados do grafeno, como óxido de grafeno dopados ou não, têm sido utilizados como material ativo para armazenamento de energia.<sup>1</sup>

A dopagem do grafeno, dependendo do agente dopante, favorece mecanismos distintos durante a carga/descarga do material alterando, portanto, a cinética de armazenamento de cargas e, consequentemente, as características do material em si.<sup>1</sup>

O atual trabalho apresentará um breve estudo sobre as contribuições capacitivas dos óxidos de grafeno dopados com fósforo (P-GO) e com nitrogênio (N-GO), inferindo diretamente na estruturação superficial do material. as análises utilizadas no estudo seguiram o Modelo de Trasatti e por Capacitância Complexa.<sup>2</sup>

### Material e Métodos

Os P-GO e N-GO foram obtidos a partir do método de esfoliação eletroquímica da grafite originária de pilhas AA descarregadas. A célula para obtenção foi montada sob um sistemas de dois eletrodos, sendo o contra um fio de Pt e o de trabalho bastões de grafite. As soluções eletrolíticas utilizadas foram de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub>, ambas em 0,5 M. Após a esfoliação, os materiais foram separados por centrifugação, seguida de lavagens e posterior secagem.<sup>1</sup>

Os testes eletroquímicos foram conduzidos a partir de célula eletroquímica em sistemas de três eletrodos, sendo o CE um fio de Pt espiralado, o RE de Ag/AgCl a 3 M e o WE com os materiais obtidos em proporção de 70:20:10; a solução eletrolítica utilizadas nos testes foi de KOH a 1 M. As faixas de velocidade na Voltametria Cíclica variaram entre 1 ~ 0.025 V/s. O teste de Impedância Eletroquímica foi sob potencial definido por OCP de 600s, frequências de 10 KHz a 10 mHz e amplitude de 10 mV.<sup>2</sup>

### Resultados e Discussão

As análises apresentaram resultados esperados e conforme encontrados na literatura. A natureza carbonácea dos materiais obtidos tende a destacar o processo armazenamento de cargas pelo efeito de dupla camada elétrica, haja vista a ausência de mudança de fases do material da superfície ou uma troca efetiva de elétrons - caracterizando apenas em processos não-Faradaicos, com adsorção de cargas na superfície do material.

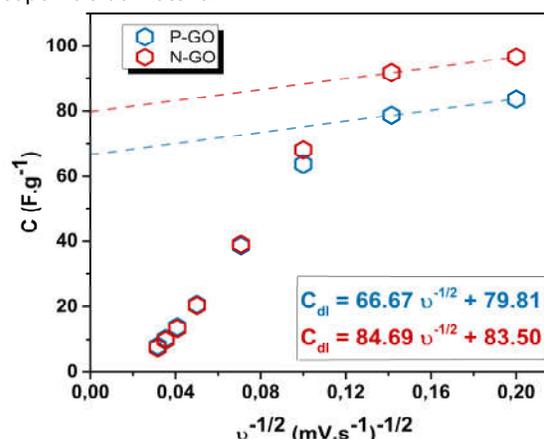


Figura 1. Gráfico da C vs  $v^{-1/2}$  – Modelo de Trasatti

Contudo, os grupos funcionais dos óxidos de grafeno apresentam uma cinética de armazenamento de cargas mais lento, podendo caracterizar um processo pseudocapacitivo, o qual se dá pela rápida oxirredução dos grupos funcionais apenas. Dessa forma, pode-se inferir que os processos de armazenamento de cargas encontrados na análise dos materiais por voltametria cíclica foram apenas por dupla camada elétrica e pseudocapacitância.

O gráfico da figura 1 mostra os valores de capacitância pelo inverso da raiz da velocidade de varredura. Quando se extrapola o fit do comportamento linear para o eixo de origem, tem-se a condição de velocidade de varredura tendendo ao +∞. Assim, dá-se o valor de capacitância de dupla camada elétrica - apenas por adsorção superficial de cargas.

Na figura 2, o gráfico trata dos valores do inverso da capacitância pela velocidade de varredura. Dessa forma, quando se extrapola o fit do comportamento linear os pontos ao eixo de origem, tem-se a velocidade de varredura tendendo a zero. Assim se apresenta o valor de capacitância total dos materiais analisados - contando com os todos os

processos de dupla camada elétrica e pseudocapacitivo.

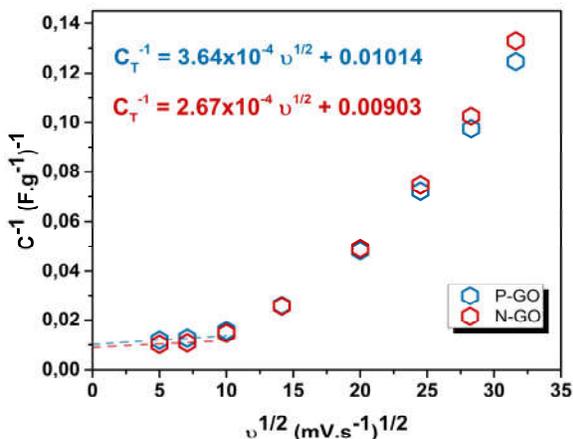


Figura 2. Gráfico da  $C^{-1}$  vs  $v^{1/2}$  – Modelo de Trasatti

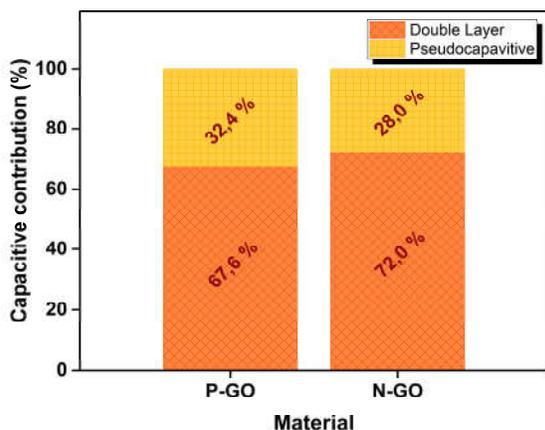


Figura 3. Gráfico da contribuição capacitiva dos materiais

Observa-se que, das equações dispostas nos gráficos das figuras 1 e 2, os primeiros termos serão zerados, contando apenas, quantitativamente, com o segundo termo de cada proporção das contribuições capacitivas. Proporcionalmente, os tipos de contribuições capacitivas são apresentadas pelo gráfico da figura 3.

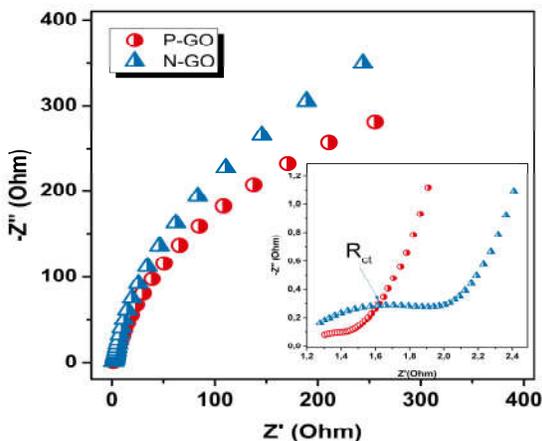


Figura 4. Diagrama de Nyquist dos materiais

No insert é possível perceber uma pequena resistência de transferência de cargas ( $R_{ct}$ ) para o material N-GO, o que é característico para estruturas dopadas com heteroátomos na matriz da folha de

grafeno. Em zonas de baixa frequência, observa-se que o P-GO apresentou maior tendência ao eixo  $Z'$ , podendo relacionar esse comportamento com a degradação de grupos funcionais da superfície aumentando, portanto, a resistência elétrica do material - em relação ao N-GO.

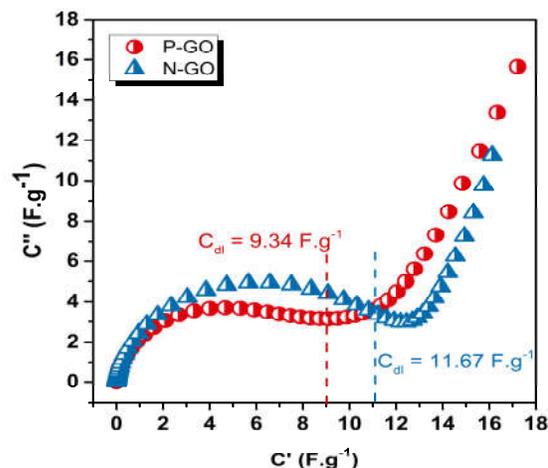


Figura 5. Diagrama de  $C'$  vs  $C''$

O gráfico de Capacitância Complexa, tanto a parte real ( $C'$ ) e a imaginária ( $C''$ ), apresentado na figura 5, mostra o comportamento capacitivo em sistema de corrente alternada. A  $C'$  está relacionada com a capacitância efetiva de dupla camada elétrica ( $C_{eff}$ ), enquanto que  $C''$  é consequência do comportamento de dissipação energética do sistema. Assim, N-GO apresentou melhor comportamento capacitivo para com o armazenamento de energia.

## Conclusões

Após as análises, é possível dizer que o N-GO apresentou melhor comportamento capacitivo que P-GO, além de deter de maior capacitância de dupla camada elétrica, inferindo em melhor características para supercapacitores - com alto ciclo de vida útil e boa quantidade de cargas acumuladas.

A diferença de comportamento pode atribuída ao processo de esfoliação eletroquímica em diferentes eletrólitos, uma vez que o nitrato é menor que o fosfato, ocasionando em menores danos às folhas de grafeno durante o processo de obtenção. A confirmação estrutural dos materiais poderá ser realizada através de caracterizações futuras, como XPS e Espectroscopia Raman.

## Agradecimentos

CNPq, Capes, Fapeam e UFAM.

<sup>1</sup>OLABI, A. G., ABDELKAREEM, M. A., WILBEFORCE, T., SAYED, E. T. Application of Graphene in energy storage device – a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 135, 110026 (2021)

<sup>2</sup>ITAGAKI, M., SUZUKI, S., SHITANDA, I., WATANABE, K. Capacitance Complex Model to Interpret Supercapacitors Carbon. Electrochemistry, 75 (8): 649-655, (2007)