

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

CARLA FERNANDA ROCHA GOMES

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERCAPACITORES
INTERDIGITAIS À BASE DE FILMES DE rGO/MnFe₂O₄**

**RIO DE JANEIRO
2022**

©2022

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Rocha Gomes, Carla Fernanda.

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERCAPACITORES INTER-DIGITAIS À BASE DE FILMES DE rGO/MnFe₂O₄ / Carla Fernanda Rocha Gomes. – Rio de Janeiro, 2022.

94 f.

Orientador(es): Cel Wagner Anacleto Pinheiro e Pesq.^a Andreza Menezes Lima.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2022.

1. Óxido de grafeno reduzido. 2. Ferrita de manganês. 3. Supercapacitores. 4. Eletrodos interdigitais. i. Anacleto Pinheiro, Cel Wagner (orient.) ii. Menezes Lima, Pesq.^a Andreza (orient.) iii. Título

CARLA FERNANDA ROCHA GOMES

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERCAPACITORES
INTERDIGITAIS À BASE DE FILMES DE rGO/MnFe₂O₄

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia,
como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre
em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Cel Wagner Anacleto Pinheiro, D.Sc
Pesq.^a Andreza Menezes Lima, D.Sc.

Rio de Janeiro

2022

CARLA FERNANDA ROCHA GOMES

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
SUPERCAPACITORES INTERDIGITAIS À BASE DE
FILMES DE rGO/MnFe₂O₄**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Cel Wagner Anacleto Pinheiro e Pesq.^a Andreza Menezes Lima.

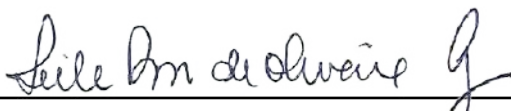
Aprovada em 15 de Julho de 2022, pela seguinte banca examinadora:



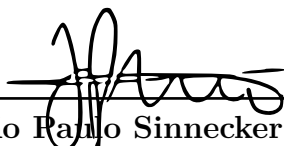
Cel. **Wagner Anacleto Pinheiro** - D.Sc. do IME - Presidente



Pesq.^a **Andreza Menezes Lima** - D.Sc. do INT



Prof.^a **Leila Rosa de Oliveira Cruz** - D.Sc. do IME



Pesq. **João Paulo Sinnecker** - D.Sc. do CBPF

Rio de Janeiro

2022

Dedico este trabalho a Deus, a minha família e amigos, pois sem eles nada seria possível.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus pois sem Ele nada seria possível, desde minha entrada no curso de pós-graduação no IME até chegar a esta etapa final. Muito obrigada Deus, por ser minha força nos momentos mais difíceis e me permitir ter vivido tantos momentos felizes.

Aos meus pais Alzimar Rocha Andrade Gomes e Carlos Fernandes Gomes por todo apoio e por contribuírem com este sonho. À minha irmã, Alana Rocha Gomes agradeço pela sua paciência e ajuda em softwares computacionais que foram de grande auxílio neste trabalho.

À minha avó América Rocha Andrade e à minha tia Rozana Rocha Andrade por todo amor, apoio e pelos seus conselhos.

Ao meu namorado Gustavo Cosme Veloso por me apoiar em cada decisão e ser meu suporte nos momentos mais difíceis, principalmente por muitas vezes deixar de lado suas atividades pessoais para me ajudar a realizar o meu sonho.

Agradeço também ao Prof. Diniz Duarte pela bolsa de estudos no curso de língua inglesa Your Company School, onde possibilitou ampliar meus conhecimentos na língua e, agradeço ao professor Edgard Ribeiro por toda sua ajuda na tradução de textos científicos e por sua amizade.

Não poderia deixar de agradecer a todos os meus amigos, dentro e fora do IME, que foram meu escape diante das mais adversas situações que aconteceram na minha pós-graduação. Agradeço em especial ao Thaylon Batista, Aquiles Jorge, Arquimedes Filho, Wesley Oliveira, Tito Magno, Dyanni Manhães, Juliana Cunha e Michelle Oliveira, que estiveram bem próximos, seja com conselhos, tirando dúvidas ou sendo um ombro amigo.

Gostaria de agradecer à Professora Leila Rosa pois ela foi de grande amparo para o *start* inicial na minha pesquisa. Agradeço pelas horas que passou comigo em ligação me ajudando e me dando todo o suporte que eu carecia na época.

Agradeço também ao meu orientador, Cel Wagner Anacleto que mesmo na correria do dia-a-dia conseguia me auxiliar, tirar dúvidas e pela sua amizade.

Agradeço a minha coorientadora, Andreza Menezes Lima por toda sua ajuda e paciência.

Gostaria de agradecer ao Professor João Sinnecker, do CBPF, pelo seu tempo disponibilizado para me auxiliar nas caracterizações, por sua paciência e solidariedade.

Ao laboratório de Química do IME, gostaria de agradecer ao Professor Luiz Pizzaro

por sua ajuda na realização das sínteses e pela sua paciência em me ajudar a desvendar os problemas encontrados no Reator Parr.

Agradeço também ao Professor Felipe Silva e a aluna Luana Mendes, ambos da UFF, por seu auxílio nos teste de voltametria cíclica.

À Cilene, do CBPF, por seu auxílio na realização das imagens de MEV.

Agradeço aos membros da Banca Examinadora pelo aceite do convite e pela dedicação para avaliação deste trabalho.

Ao Instituto Militar de Engenharia por viabilizar e apoiar este trabalho de pesquisa para obtenção do título.

Aos militares, servidores civis e colaboradores do IME.

Ao CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil pelo apoio financeiro.

*“Você pode encarar um erro como uma besteira a ser esquecida,
ou como um resultado que aponta uma nova direção.”
(JOBS, Steve)*

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de um supercapacitor (SC) baseado em eletrodos interdigitais de óxido de grafeno reduzido (rGO), ao qual foi sobreposto um compósito de rGO/MnFe₂O₄, como material pseudocapacitor. O eletrólito utilizado foi o PVA/H₂SO₄, devido à sua ampla aplicabilidade. Inicialmente, o rGO foi depositado em substratos de vidro através da técnica de *spray coating*. Os testes iniciais para caracterização do SC interdigital foram somente com eletrodos de rGO e, posteriormente, ao conjunto rGO-rGO/MnFe₂O₄, com a finalidade de verificar a influência da ferrita de manganês no armazenamento de carga elétrica. Foi necessária a realização de testes para definir parâmetros como espessura e geometria dos SCs interdigitais, pois é de amplo conhecimento na literatura que estes dados estão relacionados com as propriedades elétricas no supercapacitor. Foram realizadas as análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman para identificar a morfologia dos filmes finos utilizados nos eletrodos interdigitais, e voltametria cíclica (CV) e capacitância para caracterização eletroquímica dos SCs desenvolvidos. Este trabalho obteve resultados que confirmaram a possibilidade de utilização deste componente para armazenamento de carga.

Palavras-chave: Óxido de grafeno reduzido. Ferrita de manganês. Supercapacitores. Eletrodos interdigitais.

ABSTRACT

This work had as main objective the development of an interdigital supercapacitor (SC) based on interdigital electrodes of reduced graphene oxide (rGO), to which it was superimposed in a composite of rGO/MnFe₂O₄, as pseudocapacitor material. The electrolyte used was PVA/H₂SO₄, due to its wide applicability. Initially, the rGO was deposited on glass substrates using the spray coating technique. The initial tests for interdigital SC characterization were only with rGO electrodes and, later, to the rGO-rGO/MnFe₂O₄ set, in order to control the influence of manganese ferrite in electrical charge storage. Tests were required to define parameters such as geometry thickness of interdigital SCs, as it is widely known in the literature that these data are related to the electrical properties in the super-capacitor. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy were performed to identify the morphology of the films used in interdigital electrodes and, cyclic voltammetry and capacitance for electrochemical characterization of SCs developed. This work presents results that confirm the possibility of using this component for charge storage.

Keywords: Reduced graphene oxide. Manganese ferrite. Supercapacitor. Interdigital electrodes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Linha do tempo para evolução dos capacitores.	25
Figura 2 – Gráfico de Ragone para capacitores em comparação com outras fontes de energia elétrica.	26
Figura 3 – Evolução dos MSCs.	28
Figura 4 – Desenho esquemático dos 4 componentes essenciais no MSC: substrato de vidro; rGO como eletrodo e ao mesmo tempo coletor de corrente; rGO/MnFe ₂ O ₄ como segundo eletrodo e PVA/H ₂ SO ₄ como eletrólito.	29
Figura 5 – Classificação dos principais eletrólitos.	31
Figura 6 – Principais métodos de preparação dos MSCs on-chip: A) serigrafia, B) eletrodeposição, C) processamento a laser, D) impressão à tinta, E) impressão 3D e F) impressão por spray utilizando máscaras.	35
Figura 7 – Representação de uma pulseira vestível com matrizes de sensores e coletor de energia integrados com MSC.	36
Figura 8 – Derivados do carbono.	37
Figura 9 – Estrutura cristalográfica da ferrita de espinélio MgAl ₂ O ₄ . Composta por um retículo CFC do ânion O ²⁻ (vermelho), com as posições octaédricas ocupadas pelo cátion Al ³⁺ (azul) e as tetraédricas ocupadas pelo cátion Mg ²⁺ (amarelo).	39
Figura 10 – Ilustração da ordem sequencial de deposição das camadas no SC interdigital.	43
Figura 11 – Perspectiva em 3 dimensões da matriz interdigital no SC interdigital.	43
Figura 12 – Protótipos dos SCs interdigitais que foram realizados neste trabalho.	44
Figura 13 – Máscara de cobre fixada sobre o substrato de vidro, ambos presos em uma placa quente.	44
Figura 14 – Máscara de vinil fixada sobre o substrato de vidro, ambos presos em uma placa quente.	45
Figura 15 – Microscopia óptica de 2 regiões no supercapacitor interdigital.	46
Figura 16 – Microscopia óptica dos contatos elétricos realizados no SC com tinta condutora de prata.	47
Figura 17 – rGO recebido pelo laboratório de filmes finos, no IME.	47
Figura 18 – Minirreator de bancada da marca Parr [®] utilizado no processo de coprecipitação.	49

Figura 19 – A) Dispersão da rGO/MnFe ₂ O ₄ após o processo hidrotérmico submetido a temperatura de 300 °C, no qual foi submetido a presença de um ímã; B) Movimentação do material produzido após 20 segundos de proximidade de um ímã e C) Precipitação por completo do nanocompósito produzido no fundo do frasco reagente, após 2 minutos de contato com o ímã, devido às características ferrimagnéticas da ferrita de manganês.	50
Figura 20 – Aerógrafo utilizado na técnica de deposição por spray.	51
Figura 21 – Dispersão do T300 dentro do cilindro do equipamento de spray, mostrando decantação das partículas no fundo do armazenador de dispersão do aerógrafo, após 15 min.	52
Figura 22 – Eletrólito em gel a base de PVA/H ₂ SO ₄	53
Figura 23 – Célula eletrolítica montada para o SC modelo inicial (MI) para medições de voltametria cíclica.	54
Figura 24 – A) Agulha intravenosa comum utilizada como contraeletrodo e B) Ag/AgCl como eletrodo.	54
Figura 25 – A) Folhas de rGO estriadas e B) com múltiplas dobras.	58
Figura 26 – MEV da rGO/MnFe ₂ O ₄ sintetizada a 300 °C nos aumentos de A) 10000x, B) 40000x, C) 4000x, D) 10000x.	59
Figura 27 – MEV da rGO/MnFe ₂ O ₄ – T150 nos aumentos de A) 5000x, B) 50000x, C) 1000x e D) 10000x.	60
Figura 28 – MEV da rGO/MnFe ₂ O ₄ – T100 nos aumentos de A) 10000x, B) 5000x, C) 50000x e D) 50000x.	61
Figura 29 – DRX do pó de rGO/MnFe ₂ O ₄ sintetizados a 100°C (T100), 150°C (T150) e 300°C (T300).	62
Figura 30 – Estimativa de percentual atômico (%a) dos elementos químicos manganês, oxigênio, carbono e ferro através das análises de EDS nas dispersões T100, T150 e T300.	64
Figura 31 – Espectro Raman do rGO.	65
Figura 32 – Espectro Raman do GO para distintos tempos da etapa de oxidação.	66
Figura 33 – SCs interdigitais: A) Modelo Inicial, B) Caso 1, C) Caso 3 e D) Caso 4 utilizando fita adesiva isolante como elemento imobilizador para secagem da tinta condutora de prata utilizada para fixar os fios nos terminais positivo e negativo do dispositivo e, E) SC Caso 2 utilizando fita adesiva isolante para proteger os terminais antes da imersão no eletrólito.	67
Figura 34 – CV da amostra MI sem máscara de vinil - rGO.	69
Figura 35 – CV da amostra MI sem máscara de vinil e com limpeza no intermédio vazio entre os dedos efetuada com acetona P.A- rGO.	69
Figura 36 – CV da amostra MI com máscara de vinil- rGO.	70
Figura 37 – CV da amostra C1 com máscara de vinil- rGO.	70

Figura 38 – CV da amostra C2 com máscara de vinil- rGO.	71
Figura 39 – CV da amostra C3 com máscara de vinil- rGO.	71
Figura 40 – CV da amostra C4 com máscara de vinil- rGO.	72
Figura 41 – CV da amostra MI sem máscara de vinil - rGO/MnFe ₂ O ₄ utilizando a dispersão T150.	74
Figura 42 – CV do A) GO e B) rGO para várias taxas de varredura.	75
Figura 43 – CV apenas da ferrita de manganês (MnFe ₂ O ₄), somente do rGO e do nanocompósito rGO/MnFe ₂ O ₄	75
Figura 44 – A) Modelo Inicial; B) Caso 1; C) Caso 2; D) Caso 3 e E) Caso 4. . . .	78
Figura 45 – EDS realizado na síntese submetida a temperatura de 100 °C.	79
Figura 46 – EDS realizado na síntese submetida a temperatura de 150 °C.	80
Figura 47 – EDS realizado na síntese submetida a temperatura de 300 °C.	81
Figura 48 – Deconvolução realizada através do software Origin nos dados obtidos na análise difração de raio X (DRX) para a síntese submetida a 100 °C.	82
Figura 49 – Deconvolução realizada através do software Origin nos dados obtidos na análise difração de raio X (DRX) para a síntese submetida a 150 °C.	83
Figura 50 – Deconvolução realizada através do software Origin nos dados obtidos na análise difração de raio X (DRX) para a síntese submetida a 300 °C.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais métodos de fabricação do grafeno.	38
Tabela 2 – Parâmetros de dimensionamento dos SCs desenvolvidos neste trabalho.	44
Tabela 3 – Limpeza dos substratos de vidro e silício.	52
Tabela 4 – Valores de distanciamento interplanar e tamanho de cristalito obtidos através da deconvolução para os nanocompósitos T100, T150 e T300.	63
Tabela 5 – Parâmetros das áreas teóricas e espessuras para os SCs fabricados.	67
Tabela 6 – Percentual dos valores de capacitância específica (mF/cm ²) em relação à taxa de varredura (mV/s) para os SCs interdigitais desenvolvidos.	68
Tabela 7 – Comparação nominal dos resultados encontrados na literatura para SCs com áreas distintas, ambas utilizando o eletrólito PVA/H ₂ SO ₄	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MSC	Microsupercapacitor
SC	Supercapacitor
GO	Óxido de grafeno
rGO	Óxido de grafeno reduzido
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TGA	Análise Termogravimétrica
DRX	Difração de Raio X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
CV	Voltametria cíclica
PUC-RIO	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
UFF	Universidade Federal Fluminense
EDCL	Capacitor de dupla camada elétrica (electric double-layer capacitor)
TMO	Óxido de metal de transição
CA	Corrente alternada
CC	Corrente contínua
mV/s	Milivolts por segundo
V	Volts
kV	Quilovolts
mA	Miliampère
mF	Microfaraday
cm ²	Centímetro quadrado
nm	Nanômetro
μm	Micrômetro

°C	Graus Celsius
s	Segundos
min	Minutos
h	Hora

LISTA DE SÍMBOLOS

Λ	Lambda
θ	Theta
Δ	Delta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	OBJETIVOS	23
1.1.1	OBJETIVO GERAL	23
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
1.2	JUSTIFICATIVA	24
2	REVISÃO DE LITERATURA	25
2.1	SUPERCAPACITORES INTERDIGITAIS NO PLANO	25
2.1.1	DEFINIÇÃO	25
2.1.2	PRINCIPAIS COMPONENTES	27
2.1.3	MATERIAL PSEUDOCAPACITOR	33
2.1.4	TÉCNICA PARA FABRICAÇÃO PADRONIZADA DOS ELETRODOS INTERDIGITAIS PARA USO EM MSCS	33
2.1.5	NOVAS TECNOLOGIAS E APLICABILIDADES DOS MSCS	34
2.2	GRAFENO	36
2.2.1	RGO COMO ELETRODO NO SUPERCAPACITOR DO TIPO INTERDIGITAL	38
2.3	FERRITAS	38
2.3.1	FERRITA DE MANGANÊS	39
2.3.2	RGO/MNFE ₂ O ₄ – RGO COMO ELETRODO NO SUPERCAPACITOR DO TIPO INTERDIGITAL	40
2.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	40
3	MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1	MATERIAIS	42
3.2	MÉTODOS	42
3.2.1	OBTENÇÃO DO SUPERCAPACITOR INTERDIGITAL	42
3.2.2	OBTENÇÃO DO RGO	46
3.2.3	OBTENÇÃO DO NANOCOMPÓSITO RGO/MNFE ₂ O ₄ ATRAVÉS DA ROTA COMBINADA DE COPRECIPITAÇÃO/HIDROTÉRMICA	48
3.2.4	TÉCNICA DE SPRAY PARA DEPOSIÇÃO DA DISPERSÃO DO RGO	51
3.2.5	ELETROLITO	53
3.2.6	VOLTAMETRIA CÍCLICA (CV)	53
3.2.7	MEDIDA DE CAPACITÂNCIA	55
3.2.8	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	55
3.2.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	55
3.2.10	MICROSCOPIA ÓPTICA (M. O.)	56

3.2.11	ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	56
3.2.12	ESPECTROSCOPIA RAMAN	56
3.2.13	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA MEV E EDS POR <i>SPIN COATING</i>	56
3.2.14	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS EM PÓ DE RGO/MNFE ₂ O ₄ PARA DRX	57
3.2.15	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE DE ESPESSURA POR DE- POSIÇÃO ATRAVÉS DE GOTEJAMENTO	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA DISPERSÃO DO RGO (MEV)	58
4.1.1	MEV DO NANOCOMPÓSITO RGO/MNFE ₂ O ₄ SINTETIZADO A 300 °C	58
4.1.2	MEV DO NANOCOMPÓSITO RGO/MNFE ₂ O ₄ SINTETIZADO A 150 °C	59
4.1.3	MEV DO NANOCOMPÓSITO RGO/MNFE ₂ O ₄ SINTETIZADO A 100 °C	60
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X E ESPECTROSCOPIA DISPERSIVA DE ENERGIA (EDS) DOS NANOCOMPÓSITOS	61
4.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN DO RGO	64
4.4	TESTES COM OS SUPERCAPACITORES INTERDIGITAIS	66
5	CONCLUSÕES	76
6	TRABALHOS FUTUROS	77
7	APÊNDICE A - DESENHOS TÉCNICOS DOS MSCS	78
8	APÊNDICE B - ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DOS NANOCOMPÓSITOS T100, T150 E T300	79
9	APÊNDICE C - DECONVOLUÇÕES DAS ANÁLISES DE DIFRA- ÇÃO DE RAIOS X (DRX) DOS NANOCOMPÓSITOS T100, T150 E T300	82
	REFERÊNCIAS	85

1 INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento da microeletrônica gerou um grande crescimento no campo de microssistemas. Pesquisadores efetuam diversos testes para conseguir produzir novas fontes de energia sustentáveis e tecnologias de armazenamento que possam ter uma ampla aplicabilidade, possibilitando assim, a integração com os mais diversos dispositivos eletrônicos. Dessa forma, a criação de supercapacitores interdigitais que facilitem o dia-a-dia, efetuando esse armazenamento de energia com alta velocidade de carga e possuindo uma longa vida útil, é uma possibilidade (1, 2, 3, 4).

Em seu contexto histórico, a invenção do primeiro capacitor aconteceu no ano de 1745, conhecido como a garrafa de Leyden, por Von Musschenbroek. Em 1957, novos modelos de capacitores foram aprimorados e patenteados por Howard Becker, da General Electric, que utilizava um eletrodo de carbono poroso e um eletrólito de ácido sulfúrico, no qual formava um sistema elétrico de dupla camada (4, 5).

O capacitor é utilizado para armazenamento de carga na forma de potencial elétrico, consistindo de duas placas paralelas separadas por um curta distância, no qual um campo elétrico se desenvolve através da dielétrica, fazendo com que a carga positiva seja coletada de uma placa para a outra. As dimensões do capacitor e os materiais utilizados como eletrodos são análogos ao aumento ou decaimento da capacitância no dispositivo. Em consequência de elevados valores de carregamento, baixa densidade de energia e baixa estabilidade térmica, ocasionou em um impulsionamento no desenvolvimento para fins comerciais de um dispositivo de armazenamento de energia que corrigisse essa deficiência (4, 5).

Os capacitores deram então origem a um novo modelo mais eficiente, denominados supercapacitores (SCs - *supercapacitors*). A partir dessa nova tecnologia, pesquisas de desenvolvimento não cessaram até a Nippon Electric Company comercializar o primeiro modelo, que era utilizado para armazenamento de memória em equipamentos eletrônicos (6, 7).

Os SCs comuns, assim como os capacitores convencionais, são compostos por 4 componentes: o ânodo, o cátodo, o separador e o eletrólito. O ânodo esta relacionando o terminal negativo do dispositivo, estando relacionando com as reações químicas oxidativas e o cátodo esta associado ao eletrodo positivo, regido pela reações químicas redutoras. A solução eletrolítica é o material que fornece condutividade iônica pura entre os eletrodos positivos e negativos de uma célula e o separador é uma barreira física presente entre estes eletrodos, com a finalidade de evitar curto-circuitos no decorrer das reações eletroquímicas. O separador, também definido como material dielétrico, pode ser um eletrólito em gel

ou um filme plástico com microporos ou outro material inerte poroso preenchido com eletrólito, contudo, devem ser inertes no ambiente da bateria e permeáveis aos íons (5, 8).

De forma semelhante ao funcionamento dos capacitores convencionais, os SCs no ponto de vista do mecanismo de armazenamento de energia, podem ser classificados de 3 formas: os de dupla camada elétrica (EDL - *electric double layer*), pseudocapacitor (PC - *pseudocapacitor*) e capacitor híbrido (HC - *hybrid capacitor*) (6, 9).

Os supercapacitores EDL conseguem armazenar energia devido a separação espacial das cargas eletrônicas e iônicas, ocasionadas na interface entre o eletrólito e os materiais do eletrodo por meio de adsorção-dessorção reversível de íons eletrólitos (processo denominado Faradaico), o que significa que no EDL o excesso ou deficit dos elétrons da banda de condução inseridos no eletrodo são equilibrados pela densidade de carga dos cátions ou ânions acumulados no eletrólito, onde essa camada interfacial é denominada dupla camada elétrica (*electrical double-layer*) com distanciamento entre essas camadas de aproximadamente 1 a 2 nm ($d_{EDL} \sim 1-2$ nm), na qual atua como material dielétrico, bloqueando assim a transferência de carga, onde este é um aspecto diferenciador entre os SCs e os capacitores ideais convencionais, pois este último necessita de um material dielétrico, consistindo em placas dielétricas para armazenamento de carga eletrostática (6, 7, 10, 11, 10, 9, 12).

A definição de dupla camada elétrica capacitiva (EDLC - *electrical double-layer capacitance*) foi patenteada por Becker em 1957, mas conhecida pela sociedade acadêmica desde 1879, quando Hermann Helmholtz identificou que não existe corrente quando aplicada uma tensão entre dois eletrodos imersos em um fluido condutor, até que uma determinada tensão seja alcançada (13, 14, 15, 16).

Uma espécie de materiais EDL são empregados para confecção dos eletrodos, onde basicamente são utilizados materiais carbonáceos como carvão ativado, nanotubo de carbono, aerogel de carbono, carbono derivado de carboneto, carbono semelhante a cebola, grafeno, grafeno induzido a laser e óxidos de grafeno devido a boa condutividade elétrica, elevada área superficial e boa estabilidade eletroquímica (10).

De forma oposta, a definição de pseudocapacitância estabelecida por Conway e Gileadi em 1962 a descreve como uma capacitância reversível relacionada à adsorção eletroquímica superficial em eletrodos, ou seja, nos supercapacitores pseudocapacitivos (PC - *pseudocapacitors*) o processo de armazenamento de carga se dá através das reações *redox* reversíveis em estado sólido que ocorrem na superfície ou próximo a ela (reações eletroquímicas Faradaicas) que acontecem rapidamente entre os materiais do eletrodo ativo e a solução eletrolítica, com a dependência linear da carga armazenada na largura da janela de potência. Quando uma tensão é submetida a um pseudocapacitor, ambas as reações de redução e oxidação ocorrem no material do eletrodo e, o aprimoramento nas reações eletroquímicas através do processo Faradaico empregado em PCs resulta em

elevados valores de capacitância específica e densidades de energia em comparação com EDLCs. (17, 8, 9).

Materiais comuns pseudocapacitivos são os polímeros condutores como a polianilina (PANI - *polyaniline*) e o politiofeno e/ou óxidos metálicos como uma substância oxidante de ferro, vanádio, níquel, cobalto, molibdênio e manganês além dos carbonetos, carbonitretos e nitretos de metal de transição em camadas bidimensionais (1, 18, 6, 19, 10, 8).

Contudo, quando esses dois mecanismos de armazenamento de energia, pseudocapacitores (PCs) e capacitores de dupla camada elétrica (EDLCs – *electric double-layer capacitors*) são combinados, constitui em um mecanismo denominado supercapacitor híbrido (HC - *hybrid supercapacitor*) com o objetivo de produzir materiais de eletrodos híbridos que apresentem melhor desempenho eletroquímico e densidades de energia mais elevadas, ocasionada por metade do HC atuar como EDLC enquanto a outra metade do dispositivo se comporta como pseudocapacitor (1, 18, 6, 19, 20, 9).

Os supercapacitores híbridos (HCs) estão divididos em 2 categorias de estrutura do eletrodo: no primeiro arranjo o eletrodo é um óxido metálico e o outro eletrodo é um material à base de carbono e, no segundo arranjo, o par dos eletrodos são óxidos metálicos. Para este último arranjo de estrutura do eletrodo, o desafio se encontra ao redor da dificuldade de emparelhamento de diferentes óxidos metálicos faradaicos (10).

Desse modo, existe um grande interesse sobre o uso dos mecanismos de armazenamento de energia EDLC, PC e principalmente o HC devido a combinação das vantagens EDLC e HC em SCs, em substituição de baterias convencionais. (6, 7).

Em geral, essa transição dos capacitores e baterias para SCs esta relacionada ao fato dessa nova tecnologia preencher perfeitamente as necessidades de ambos os componentes, solucionando dessa forma os problemas existentes em torno de densidade de energia, potência, baixo ciclos de vida útil e problemas de aquecimento vistos em baterias ocasionados pela carga e descarga do dispositivo, já que os SCs conseguem dissipar com maior eficiência esses efeitos térmicos (3, 21, 5).

A partir do SC convencional, idealizou-se a fabricação de um supercapacitor em escala reduzida, interdigital e no plano, denominado microsupercapacitor (MSC). Esta denominação esta relacionada as características interdigitais do SC, no qual também pode ser titulado como supercapacitor interdigital, onde em ambos a geometria dos eletrodos interdigitais no plano usualmente se encontram em formato de dedos entrelaçados, o que é uma característica comum e relevante desse modelo de SC. Recebendo grande atenção devido a possibilidade de serem deformáveis, estes SCs em escala reduzida e interdigitais apresentam uma densidade de potência elevada e um ciclo de vida maior do que o das microbaterias devido ao rápido deslocamento dos elétrons e também ao material utilizado como eletrodo, onde normalmente são utilizados nanomateriais à base de carbono, como o

grafeno, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido (rGO) (22).

A busca pelo desenvolvimento de eletrodos utilizando o rGO em microssupercapacitores é ocasionada por sua boa condutividade elétrica e térmica, ser um material fino e leve, possuir uma boa resistência mecânica, grande área superficial, estabilidade química e alta capacitância quando comparada ao carvão ativado utilizado em capacitores convencionais, tornando possível uma ampliação no ciclo de vida útil do equipamento além do seu baixo custo para fabricação (5, 21, 23, 1, 24, 25).

O primeiro MSC relatado utilizava uma configuração empilhada com eletrólito condutor de lítio em estado sólido e materiais de eletrodo de RuO_2 (7, 6). No entanto, um problema existente na utilização desse eletrólito era a baixa condutividade iônica e molhabilidade com o eletrodo, apresentando baixa capacitância específica e densidade de potência. Por outro lado, eletrólitos de estado quase sólido ou gel, principalmente os que possuem formulação à base água, como por exemplo o eletrólito em gel de álcool polivinílico com ácido sulfúrico, o PVA/ H_2SO_4 (PVA - *polyvinyl alcohol*), são escolhas promissoras para dispositivos livres de vazamentos, sem riscos de toxicidade, principalmente quando a tendência atual está no desenvolvimento de tecnologias para integração com o homem (1, 18, 7, 6).

O uso do microssupercapacitor ocorre de forma ampla e, essa necessidade por dispositivos de armazenamento de energia miniaturizados chegou para possibilitar o uso em microssensores, dispositivos microeletrônicos portáteis, microdispositivos de saúde, integrando dispositivos *on-chip* flexíveis e vestíveis, eletrônica epidérmica e nanorobótica, com leveza, baixo custo, flexibilidade, sustentabilidade e garantindo sua performance eletroquímica sob deformação. Outro aspecto favorável e que faz os MSCs ganharem interesse de pesquisadores é sua facilidade de integração com outros dispositivos no plano para construir um circuito flexível (26, 27, 28, 29, 30, 6, 22, 31).

Todavia, um problema comercial atual é a baixa densidade de energia dos SCs, o que é um obstáculo para fins de aplicabilidades nas mais variadas áreas de armazenamento de energia. Dessa forma, faz-se necessária a escolha de materiais altamente condutores para fabricação dos eletrodos que possibilite alcançar elevados valores de capacitância, possuindo uma área relativa elevada através da utilização de materiais 2D e 3D, com grande número de poros, como por exemplo o óxido de grafeno reduzido (rGO). Outro aspecto importante para confecção dos eletrodos é utilizar um mecanismo de armazenamento de energia combinado, como o sistema híbrido que combina o mecanismo EDL e PC, com o propósito de facilitar a obtenção de valores elevados de densidade de energia.

Contudo, um obstáculo a ser vencido é conseguir produzir um MSC uniforme e contínuo, pois se houver uma sobreposição ou contato entre os eletrodos o supercapacitor entrará em curto-circuito. É visto na literatura o uso da técnica de spray devido ao seu baixo custo para efetuar a deposição da dispersão de $\text{rGO}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ nos mais variados

substratos, como por exemplo o vidro, utilizando eletrólito em gel à base de PVA/H₂SO₄; entretanto se fazem necessários testes para verificar como a espessura dos filmes finos produzidos influenciam na uniformidade e continuidade dos MSCs assim como a produção de máscaras efetivas para se obter padrões aceitáveis e reproduzíveis nos MSCs, analisando a espessura e dimensões ideais dos eletrodos interdigitais. (26, 27, 32, 25).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo central a produção e caracterização de supercapacitores interdigitais e planares (*in-plane*), a partir de eletrodos baseados no mecanismo híbrido de armazenamento de energia, utilizando como material para construção dos eletrodos interdigitais o rGO com rGO/MnFe₂O₄, e com o uso de eletrólito em gel de PVA/H₂SO₄, depositados sobre substratos de vidro através da técnica de spray com a finalidade de verificar a viabilidade do uso desses componentes para armazenamento de energia.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Síntese do sistema nanocompósito pelo método hidrotérmico auxiliado pelo processo de coprecipitação e caracterização da rGO/MnFe₂O₄ produzida.
- Produção do eletrólito em gel à base de PVA/H₂SO₄ para utilização na avaliação eletroquímica dos MSCs.
- Teste e definição de um padrão ideal de número de camadas/espessura da dispersão do rGO e do nanocompósito rGO/MnFe₂O₄ para produção dos filmes, que sejam uniformes e contínuos em substratos de vidro.
- Dimensionamento dos MSCS, com base na literatura.
- Confeção de máscaras com os padrões predefinidos dos MSCs e verificar qual o material é ideal para reproduzir de forma efetiva estes padrões.
- Caracterização dos filmes de rGO e rGO/MnFe₂O₄ para identificar morfologia, como EDS, Raman, MEV e DRX.
- Produção de MSCs por meio da técnica de deposição por spray, utilizando rGO e rGO/MnFe₂O₄.
- Análise da influência da distância e espessura entre os dedos do MSC à base de rGO e rGO/MnFe₂O₄ na continuidade e uniformidade dos dedos interdigitais produzidos, efetuando testes com espaçamentos distintos entre os dedos.

- Medição de capacitância e voltametria cíclica para os MSCs.

1.2 Justificativa

Devido ao constante avanço em tecnologias para armazenamento de energia, o estudo para desenvolver supercapacitores interdigitais, com baixo custo de fabricação e que sejam eficientes e relevantes ao mesmo tempo é um desafio. Dessa maneira, este trabalho propõe através da técnica de deposição por spray e utilizando rGO e rGO/MnFe₂O₄ como eletrodos interdigitais planares, através da utilização do mecanismo híbrido de armazenamento de energia, um estudo para verificar a potencialidade do uso desses componentes para confecção de supercapacitores interdigitais de alto desempenho.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Supercapacitores interdigitais no plano

2.1.1 Definição

A grande demanda por eletrônicos autocarregáveis e sustentáveis, que fossem leves, baratos e deformáveis, fez o campo da microeletrônica buscar alternativas para desenvolver um componente que pudesse armazenar energia e transmiti-la para os mais diversos dispositivos. Devido a essa demanda, a eletrônica miniaturizada *on-chip* tem se tornado altamente desejada por possuir um design bem definido em escala reduzida, sendo leve, possuir longo ciclo de vida útil, elevados valores de densidade/potência, capacidade de serem flexíveis e possuírem um simples processo de fabricação (33, 34, 35).

Baseado no funcionamento de capacitores convencionais, mais de 100 anos após sua invenção, desenvolveu-se um modelo denominado supercapacitor (SC), em alternativa ao uso de baterias, como é verificado na linha do tempo demonstrada na Figura 1 (36).

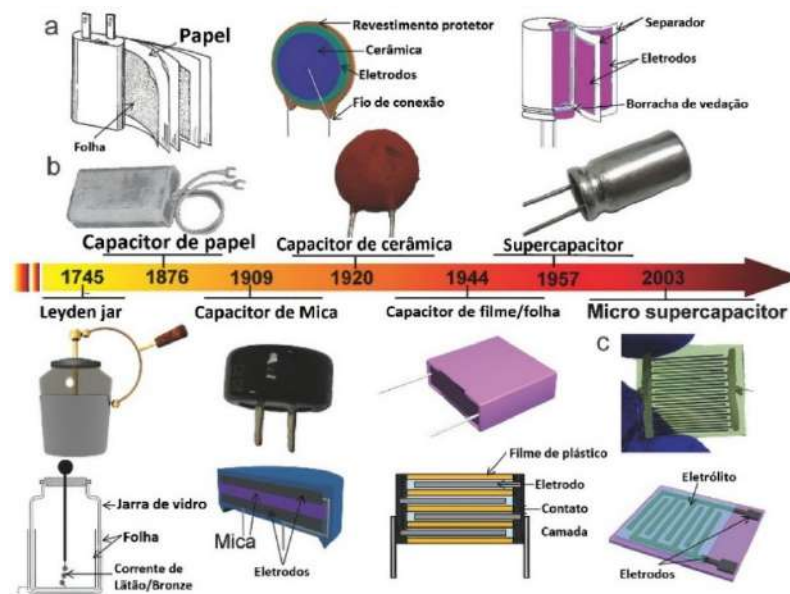


Figura 1 – Linha do tempo para evolução dos capacitores.

Fonte: Adaptada de Qi *et al.*, 2017 (33).

Até então, as baterias recarregáveis resultaram nas mais diversas aplicações, desde veículos elétricos e híbridos, baterias de *lap-tops* e dispositivos médicos. Contudo, suas desvantagens como baixa densidade de energia, ciclos de vida útil inferiores, superaquecimento e por muitas vezes não serem sustentáveis, levaram os pesquisadores a buscar uma nova fonte de armazenamento de energia (37).

Visto isso, os SCs começaram a despertar grande interesse dos pesquisadores, pois, em comparação com as baterias recarregáveis convencionais, possuem curtos tempos de carga/descarga, longa vida útil, são leves, possuem boa condutividade iônica e são ecologicamente corretos, apresentam ciclabilidade estável, oferecem excelente segurança devido a quantidade inferior de eletrólito que utilizam e são recicláveis. Seu funcionamento conseguia preencher até então, a lacuna entre baterias recarregáveis e capacitores, devido à sua alta densidade de energia e elevados valores de capacitância, como é demonstrado no gráfico de Ragone, na Figura 2 (36, 38, 14, 37, 34, 39).

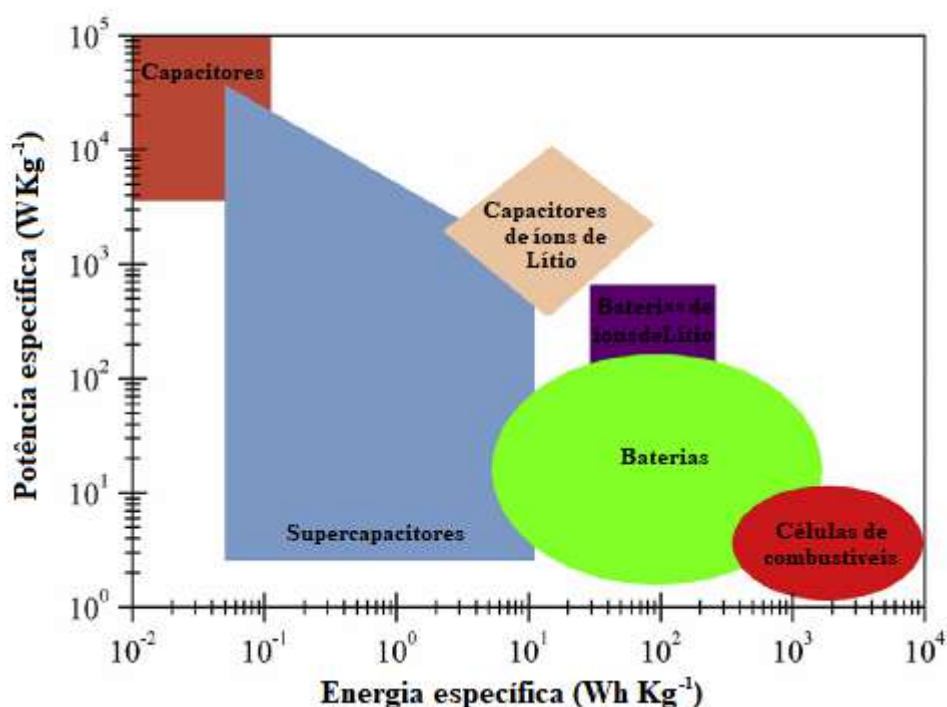


Figura 2 – Gráfico de Ragone para capacitores em comparação com outras fontes de energia elétrica.

Fonte: Adaptada de Silva *et al.*, 2020 (38)

Devido ao crescente avanço tecnológico de dispositivos eletrônicos portáteis, desenvolveram-se modelos de dispositivos de armazenamento de energia em escala reduzida, a partir dos SCs até então conhecidos por suas ótimas propriedades elétricas, estes denominados como microssupercapacitores (MSCs) ou supercapacitores (SCs) interdigitais planares. Atualmente os SCs interdigitais estão no centro das pesquisas devido à sua alta capacidade de armazenamento com taxas de carga ultrarrápidas, flexibilidade e alta densidade de energia e por possuir eletrodos impressos no plano (26, 40, 39).

O SC interdigital é um dispositivo eletroquímico miniaturizado no plano (*on-plane*), de alta potência e que armazena energia através dos mecanismos de dupla camada elétrica (EDL), pseudocapacitância (PC) e por um mecanismo híbrido de armazenamento de

energia que combina EDL e PC, denominado capacitor híbrido (HC) (6, 8, 13, 14, 15, 16).

Contudo, quando se correlaciona estes componentes de armazenamento de energia em escala reduzida, dentre seus mais variados modelos, o que mais apresenta vantagens é o supercapacitor interdigital/microsupercapacitor. Comparando esses dispositivos com microbaterias, o maior diferencial é sua elevada vida útil, que chega a 10.000 ciclos sem ocorrerem perdas significativas em sua capacitância, uma carga e descarga rápidas. Já quando comparados com capacitores convencionais, possuem elevada densidade de energia e menor volume, preenchendo perfeitamente a lacuna entre capacitores e baterias (26, 1, 40, 41, 42).

Em tal dispositivo, os íons de eletrólito são transportados bidimensionalmente e, assim, encurtam a distância de movimento do íon, evitando a existência de um separador. O processo de microfabricação permite a possibilidade de fabricação de dispositivos de armazenamento de energia em estrutura planar interdigital (43).

Esta compatibilidade do componente é o que o torna de grande interesse na área da microeletrônica. O SC interdigital/MSM podem ser impressos em substratos flexíveis ou rígidos e estes dispositivos com tecnologia *on-chip* atualmente têm sido direcionados para eletrônicos inteligentes, integrados e vestíveis, os quais podem ser acoplados a dispositivos eletromecânicos, sistemas de coleta e armazenamento de energia em tamanho reduzido, fontes de alimentação para microssensores, dispositivos eletrônicos, implantes biomédicos e etiquetas de identificação de radiofrequência ativas. Sua evolução, desde que foi inventado em 2006, pode ser verificada na Figura 3, desde o primeiro protótipo em 2003, depositado em um substrato de silício, até os modelos mais atuais (36, 44, 40).

2.1.2 Principais componentes

Os MSMs *on-chip* se baseiam em quatro principais componentes: o eletrólito, o substrato no qual pode ser flexível ou rígido, os eletrodos e o coletor de corrente que estão resumidamente definidos em: A, B, C e D. Faz-se necessário conhecer as condições nas quais se irá trabalhar, para efetuar uma correta escolha dos materiais.

Existem diversos tipos de materiais para eletrólito, sendo divididos em 4 categorias: orgânicos, aquosos, líquidos iônicos e sólidos ou quase sólidos. Já o substrato pode ser flexível (materiais poliméricos) ou rígidos (silício e vidro). O coletor de corrente é o responsável por conduzir e coletar a carga dos eletrodos, sendo usualmente produzido com materiais metálicos. Por último, tem-se o eletrodo, parte essencial do MSM, normalmente fabricados com materiais à base de carbono, como o grafeno, óxidos de metais de transição (TMOs - *transition metal oxides*) e polímeros condutores (41, 45, 46).

Na Figura 4 é possível observar esses 4 componentes, onde o rGO além de atuar como eletrodo no MSM, também atua como coletor de corrente, no qual na extremidade

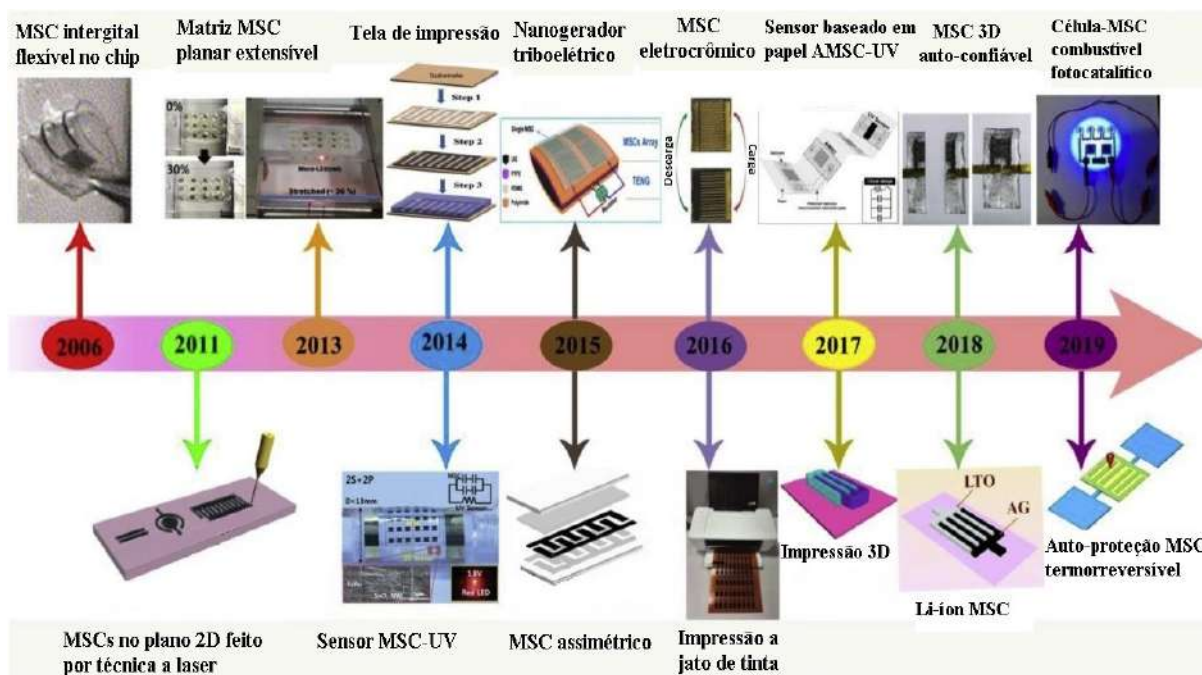


Figura 3 – Evolução dos MSCs.

Fonte: Adaptada de Jia *et al.*, 2020 (26).

do filme de rGO se encontra os conectores positivo e negativo onde serão realizados os contatos elétricos. Também pode ser observado na Figura 4 o substrato de vidro utilizado e, seguindo a ordem sequencial de fabricação do MSC, tem-se o rGO/MnFe₂O₄ que atua sendo o segundo eletrodo no dispositivo. Por último, somente os dedos interdigitais do MSC (eletrodos) são recobertos com solução eletrolítica em gel à base de PVA/H₂SO₄.

A) Eletrólito

O eletrólito está relacionado à escolha do mecanismo de armazenamento de carga em MSCs, devido a concentração de cátions e ânions e da mobilidade dos íons, pois afetam a condutância dos eletrólitos (47, 45).

Pode-se dizer que o meio eletrolítico é o responsável pelo êxito na reação capacitiva, pois é através dele que é gerada a carga onde os íons negativos de sua estrutura serão atraídos pelos íons positivos do eletrodo, gerando uma diferença de potencial (ddp). Contudo, a escolha não é simples e faz-se necessária a compreensão de todos os tipos existentes para utilização com segurança (41, 45, 48).

Para efetuar a escolha do eletrólito, alguns aspectos são relevantes. Se o objetivo ao desenvolver o dispositivo seja a aplicabilidade de forma vestível em seres humanos, um problema fundamental para aplicações práticas é a segurança, devido a alguns eletrólitos serem tóxicos e/ou inflamáveis. Outros inconvenientes referem-se à condutividade iônica, janela eletroquímica, temperatura de desempenho e por último tem-se a compatibilidade e flexibilidade (26, 45, 48).

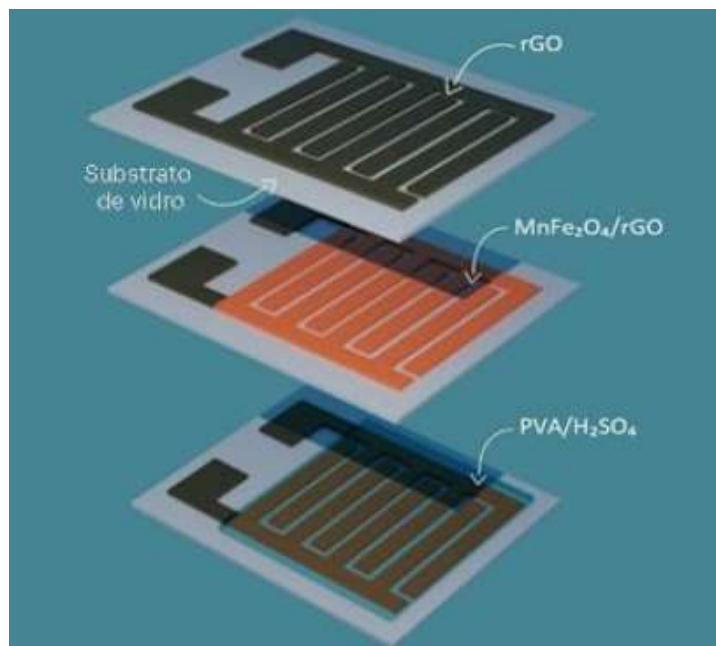


Figura 4 – Desenho esquemático dos 4 componentes essenciais no MSC: substrato de vidro; rGO como eletrodo e ao mesmo tempo coletor de corrente; rGO/MnFe₂O₄ como segundo eletrodo e PVA/H₂SO₄ como eletrólito.

Fonte: Do autor.

Normalmente, os eletrólitos podem ser classificados em líquidos iônicos, aquosos, sólidos ou quase sólidos e orgânicos, conforme pode-se observar na Figura 5, podendo ser resumidamente definidos como:

- Orgânicos: geralmente são compostos por um solvente orgânico e um eletrólito de suporte dissolvidos em sua composição, possuindo alta janela de tensão (2,6 V a 2,9 V), baixa volatilidade, elevada constante dielétrica e boa estabilidade eletroquímica. Esse tipo de eletrólito deve estar isento de água em sua composição para que o desempenho do SC seja efetivo e tenha baixo valor de carga/descarga. As desvantagens deste eletrólito são a necessidade de poros maiores nos eletrodos, devido ao grande tamanho de suas moléculas e à falta de segurança, devido sua toxicidade quando submetidas a sobrecargas no SC e por normalmente serem inflamáveis (26, 48, 49).
- Aquosos: seguros, apresentam baixo custo e boa condutibilidade iônica, mesmo possuindo uma janela de tensão menor quando comparado aos orgânicos e iônicos, não ultrapassando 1,54 V, baixa resistência interna e pequeno diâmetro molecular, o que facilita a absorção através dos microporos. Contudo, entre as desvantagens estão sua baixa janela de potencial e sua volatilidade. Este eletrólito é mais comumente utilizado em pseudocapacitores e capacitores de dupla camada elétrica capacitiva. Esse tipo de eletrólito é constantemente aplicado em soluções ácidas, neutras e alcalinas, em que H₂SO₄ e KOH são os

mais empregados (26, 48, 15).

- Líquidos iônicos: são definidos como sais compostos por íons, que apresentam ponto de fusão inferior a 100 °C. Atualmente são os mais utilizados em SCs devido à sua boa condutibilidade, não serem inflamáveis, apresentarem alta janela de tensão (< 3 V) e serem adequados para elevadas temperaturas. Apesar de possuírem uma viscosidade alta em temperaturas ambientes, apresentam quase nenhuma volatilidade, maior estabilidade térmica e eletroquímica e baixa toxicidade. Contudo, uma desvantagem além da sua elevada viscosidade é sua baixa capacitância específica, relativamente inferior quando comparada aos eletrólitos aquosos (50, 48).
- Sólidos ou quase sólidos: esses eletrólitos têm sido o foco de pesquisas para MSCs *on-chip* devido à sua estabilidade para aplicação de forma vestível, evitando possíveis vazamentos ou até mesmo que o eletrólito esorra, ocasionando uma maior durabilidade e segurança, além de possuírem alta energia específica. Entretanto, uma desvantagem é ocasionada pela baixa condutividade das maiorias dos eletrólitos poliméricos utilizados em temperatura ambiente, baixa solubilidade dos sais eletrolíticos e mau contato entre o eletrólito e eletrodo (51, 48).

Diante disso, pode-se concluir que todos os eletrólitos possuem vantagens e desvantagens na aplicabilidade. Contudo, pesquisas vem sendo realizadas para desenvolver novos eletrólitos que se complementem, baseando-se em dois ou mais tipos de eletrólitos citados acima, sendo denominados eletrólitos híbridos, podendo ser: aquoso e polímero em gel, líquido iônico e orgânico, líquido iônico e polímero em gel, etc. Isso tem resultado em reações únicas, podendo aumentar relativamente a condutividade iônica de acordo com cada mecanismo proposto (50, 48).

Dentre os tipos citados acima, o eletrólito híbrido em gel de estado sólido se destaca por possuir boa condutividade iônica e propriedades anticorrosivas, as quais possibilitam seu uso com diversos coletores de corrente e com eletrodos mais utilizados para fabricação de MSCs planares, principalmente por excluir a possibilidade de uso de separadores entre os eletrodos, critério essencial para utilização em MSCs *on-chip*. Seu estado físico sólido ou quase sólido evita vazamentos, o que permite a incorporação em MSCs que utilizem esse eletrólito em seres humanos, além de apresentarem boa condutividade iônica, simples processo de fabricação e baixo custo. Partindo-se de uma matriz polimérica, um plastificante (usualmente água e sais eletrolíticos), os principais eletrólitos de géis poliméricos são: polímero de gel aquoso, polímero de gel orgânico, gel redox-ativo e polímero de gel a base de líquido iônico. Os eletrólitos mais utilizados são os géis polímeros aquosos baseados em PVA/KOH (álcool polivinílico/hidróxido de potássio), PVA/H₂SO₄

(álcool polivinílico/ácido sulfúrico), PVA/LiClO₄ (álcool polivinílico/perclorato de lítio) e PVA/H₃PO₄ (álcool polivinílico/ácido fosfórico) (52, 48, 53, 35, 51, 49).

Na Figura 5, tem-se um fluxograma que exprime resumidamente esses conceitos, com os eletrólitos mais utilizados na literatura.

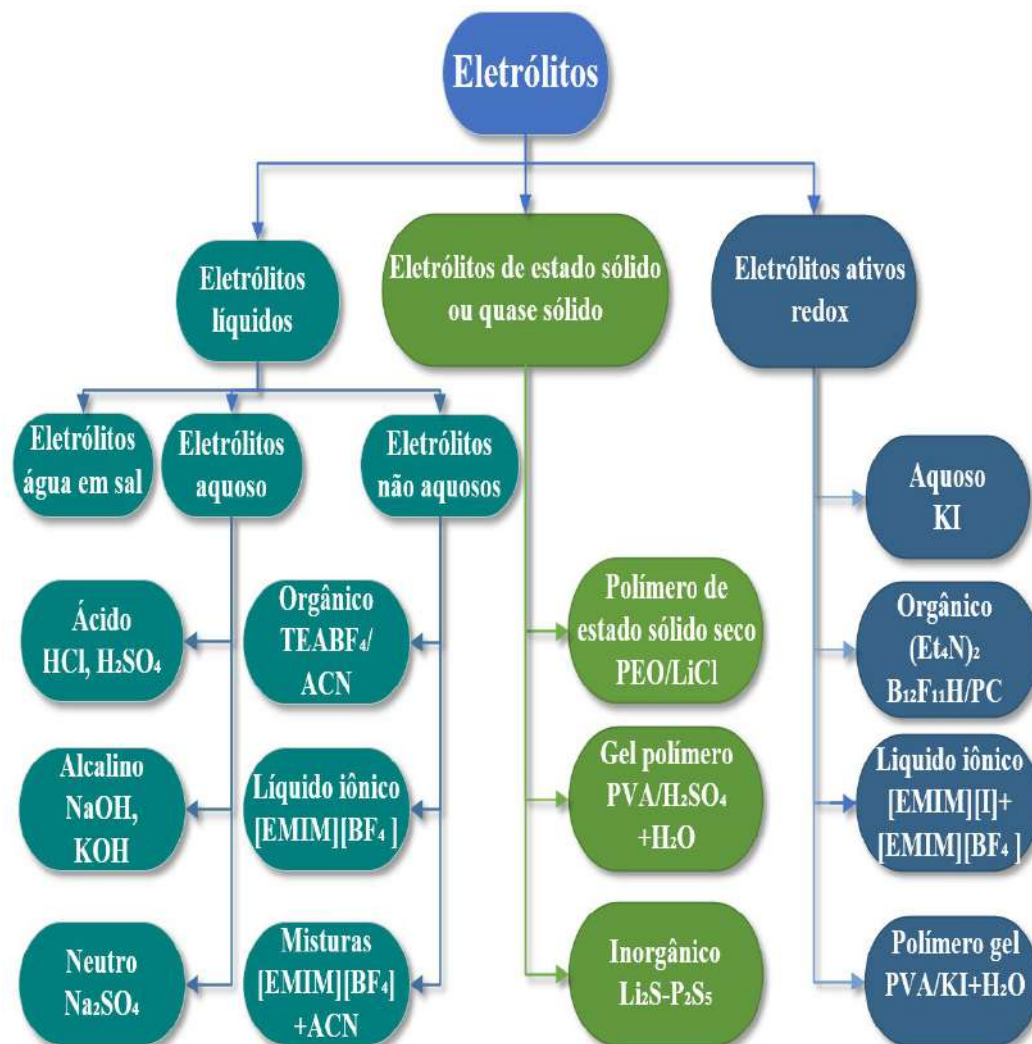


Figura 5 – Classificação dos principais eletrólitos.

Fonte: Adaptada de Pal *et al.*, 2019 e Zhu *et al.*, 2021 (50, 53).

B) Substrato

Os substratos normalmente são poliméricos: poliimida (PI), polietileno (PE), papel, polietileno tereftalato (PET), polietersulfona (PES), poli (naftalato de etileno) (PEN), polietersulfona (PES), polidimetilsiloxano (PSMS), entre outros. Os substratos também podem ser rígidos, como o vidro e silício. Para a escolha do material deve-se levar em consideração a técnica de impressão que será utilizada, o material dos eletrodos, a temperatura na qual irá trabalhar, pois esses parâmetros interfe-

rem diretamente na flexibilidade e durabilidade do substrato, podendo resultar na inviabilidade de adesão da tinta condutora em sua superfície (54).

Dentre os substratos mais comumente utilizados o vidro possui boa estabilidade química em altas temperaturas. Contudo, a adesão da tinta em sua superfície é impactada pelo fato de o material ser hidrofóbico e a tinta à base de água, hidrofílica, fazendo-se necessária uma limpeza prévia no substrato, antes de efetuar a deposição da tinta (55, 56).

C) Eletrodo

O eletrodo, componente mais significante do MSC, normalmente é fabricado a partir de materiais a base de carbono: como grafeno, nanotubos de carbono, carvão ativado, siliceto de metal de transição, carboneto de boro e fósforo preto. Esses materiais são utilizados pois são microporosos, semelhantes a uma esponja, como o carvão ativado. Quanto mais poros, maior será a área, o que define altos valores para capacitância. De forma geral, os materiais mais comuns para eletrodos atuam através do processo capacitivo de dupla camada elétrica (EDLC) ou não faradaico, no qual os íons de carga oposta se concentram ao redor do eletrodo e do eletrólito (47, 26, 57, 58, 16, 59).

Dentre os principais materiais de carbono utilizados para materiais de eletrodo, o óxido de grafeno reduzido (rGO) se destaca por ser um bom condutor elétrico, possuir estabilidade química e mecânica, além de permitir que os filmes de rGO sejam empilhados em sucessivas camadas, o que auxilia a carregar outros materiais ativos (60).

Contudo, a combinação de mecanismos de armazenamento de energia, utilizando um eletrodo EDL associado a pseudocapacitância, denominados capacitores híbridos (HC), tem a finalidade de unir as melhores características de ambos. O HC atua por intermédio da rápida absorção de íons entre o eletrodo e o eletrólito, denominado processo Faradaico, isto é, quando há transferência de carga ocasionada às rápidas reações de redução e oxidação reversíveis que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito. Normalmente materiais pseudocapacitivos pertencem às famílias dos sulfetos, hidróxidos, óxidos, polímeros condutores, dentre outros. (26, 57, 58, 35).

Esse mecanismo híbrido tem chamado à atenção devido a capacidade de armazenar cargas elevadas, em tempos de carga relativamente menores, com altos ciclos de vida quando comparados a SCs convencionais em razão das propriedades pseudocapacitivas e pela alta densidade de potência e reversibilidade gerada pelo material EDCL (47, 61, 62).

D) Coletor de Corrente

Coletores de corrente são essenciais em células eletroquímicas. Dentre seus requisitos básicos destacam-se: possuir um bom umedecimento, estando em contato com o

eletrólito; alta condutividade eletrônica, para permitir a rápida transferência dos portadores de cargas dentro dos eletrodos; volumosos, para permitir uma estabilidade dos eletrodos em ciclos de carga/descarga; alta condutividade térmica, para possibilitar a dissipação de calor; alta inércia química, para garantir uma boa estabilidade eletroquímica; ser leve e barato (63, 64).

Materiais comuns para esse tipo de componente normalmente são metais, como por exemplo: folhas de cobre, de alumínio e níquel. Contudo, possuem desvantagens por serem volumosos e não indicados para uso por longos períodos de tempo, por sofrerem corrosão. Uma alternativa ao uso desses materiais, tem sido a utilização de ligas de titânio e aço inoxidável, principalmente em sistemas aquosos (63).

2.1.3 Material pseudocapacitor

Como citado anteriormente, materiais pseudocapacitivos auxiliam relativamente no aumento da capacitância dos MSCs, pois melhoram a densidade de energia e tem atraído grande interesse de pesquisadores para o desenvolvimento de novas técnicas de síntese já que promovem processos mais rápidos e seguros para seu desenvolvimento. Atualmente, supercapacitores híbridos, que se baseiam em ambos os processos, faradaico e não faradaico, isto é, com transferência ou sem transferência de elétrons através da interface, já são desenvolvidos para deixar todo o processo mais eficiente, devido a utilização de apenas uma técnica de fabricação mais eficiente e altamente condutora (45, 46).

Quando se relacionam materiais pseudocapacitores com MSCs, o composto mais atraente devido à sua alta capacitância, baixo custo, abundância e ecologicamente correto é o óxido de ferro (FeO_x). Entretanto, a baixa condutividade elétrica do (FeO_x) prejudica a capacitância, o que torna necessária a adição de outros componentes que auxiliem na condutividade iônica (58).

Contudo, materiais compósitos vêm sendo desenvolvidos fazendo o uso do óxido de ferro com íons de manganês, devido à boa estabilidade eletroquímica dos Mn^{2+} . Esse material vem sendo desenvolvido para auxiliar nesse transporte iônico e por possuir vários estados de valência, o que permite reações redox de alta qualidade. Outro ponto positivo é evitar a agregação comumente observada em nanopartículas, onde as partículas de ferrita se depositam entre as folhas de grafeno, aumentando sua área, logo aumentando a capacitância (58).

2.1.4 Técnica para fabricação padronizada dos eletrodos interdigitais para uso em MSCs

Para fabricar MSCs flexíveis no plano, técnicas adequadas de microfabricação devem ser aplicadas para padronizar os eletrodos. A definição da técnica de fabricação é

crítica para o desempenho eletroquímico do MSC. Possuindo as mais variadas técnicas de impressão e os formatos mais distintos, como mostrado na Figura 6, em que os principais e mais utilizados atualmente são: litografia, jato de tinta, impressão de gravura, impressão de tela, impressão a laser e spray (26).

Dentre as mais diversas técnicas existentes, a técnica de spray tem demonstrado ser eficiente, de baixo custo, que permite a fabricação em temperatura ambiente e, mais importante, a capacidade de imprimir diretamente os materiais ativos de eletrodo no substrato. Seu funcionamento se baseia na deposição de uma solução em um substrato, que pode estar pré-dimensionado com as dimensões dos eletrodos e seus dedos, *fingers*, ou a tinta é depositada sobre o substrato e o formato que se deseja obter será definido através da utilização de máscaras com os padrões desejados, por meio de um equipamento de deposição por spray (56, 33, 65, 59, 66).

Inicialmente, são depositados os *fingers*, podendo já serem dimensionados no padrão que se deseja através da utilização de uma máscara, que servirá de molde para a impressão por spray. Este depositará camadas sucessivas de um material EDLC, o qual terá uma função dupla de coletor de corrente e primeiro componente do eletrodo, sendo que em suas extremidades são realizados os contatos elétricos. Após essa etapa, serão depositados apenas sobre os *fingers* e a espaçamento entre estes, camadas sucessivas de um material pseudocapacitor, configurando desta forma um supercapacitor híbrido (HSC - *hybrid supercapacitor*); por fim, será depositado o eletrólito recobrindo todos os *fingers* (15).

As máscaras utilizadas podem ser fabricadas de metal como o aço inoxidável, impressão 3D ou qualquer outra técnica que possibilite a impressão padronizada e precisa dos padrões interdigitais.

2.1.5 Novas tecnologias e aplicabilidades dos MSCs

Com a evolução dos dispositivos de armazenamento de energia miniaturizados, interdigitais e no plano (*on-plane*), novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas para utilização no chip *on-chip* de supercapacitores interdigitais, os MSCs (microsupercapacitores), o que elimina a necessidade de um separador e facilita a integração com outros componentes eletrônicos em chips. Isso significa em uma possibilidade de integração desse dispositivo de armazenamento de energia em células solares, em mecanismos de armazenamento de energia mecânica através dos movimentos humanos, na área biomédica, em aplicações aeroespaciais e automotivas, dispositivos eletrônicos portáteis, equipamentos biomédicos miniaturizados, entre outros sistemas (59, 10).

Com o grande crescimento da eletrônica pessoal e na área de sensores, desenvolveram-se alternativas para possibilitar a coleta de energia que será utilizada para alimentar o MSC, empregado para armazenar e fornecer energia para os mais diversos dispositivos

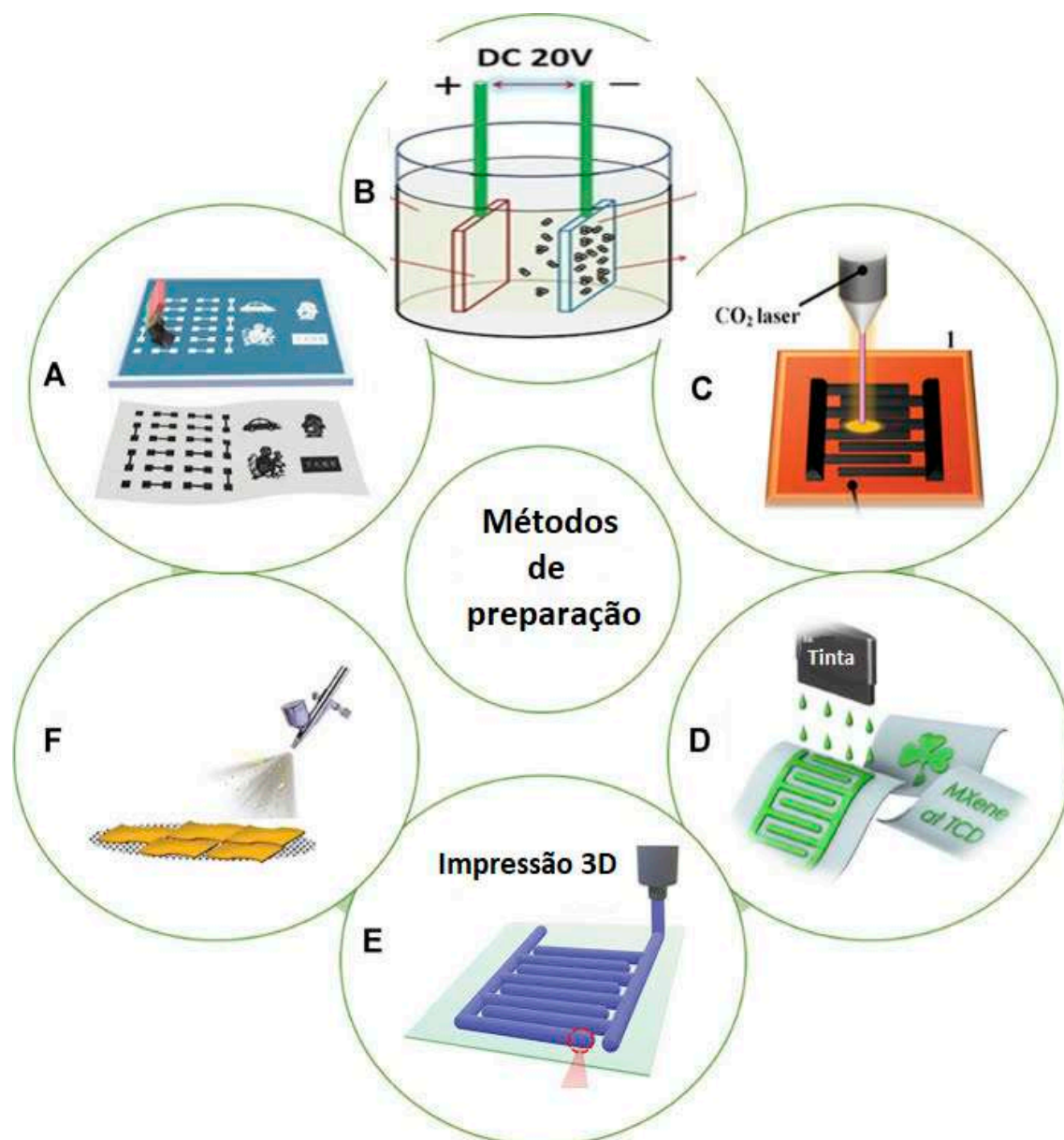


Figura 6 – Principais métodos de preparação dos MSCs on-chip: A) serigrafia, B) eletrodeposição, C) processamento a laser, D) impressão à tinta, E) impressão 3D e F) impressão por spray utilizando máscaras.

Fonte: Adaptada de Sun *et al.*, 2022 (59).

eletrônicos, como: termômetro, monitor de frequência cardíaca, relógio eletrônico vestível, calculadora científica, dentre outros (28).

Possuir tamanho reduzido, ser leve, planar e flexível são as características que fazem do MSC o alvo para integração com dispositivos eletrônicos funcionais para obter sistemas integrados *on-chip*, podendo ser totalmente autogerenciado, alimentado por um coletor de energia integrado (como pode ser observado na representação exposta na Figura 7) e dispositivos funcionais como por exemplo os sensores (26, 44).

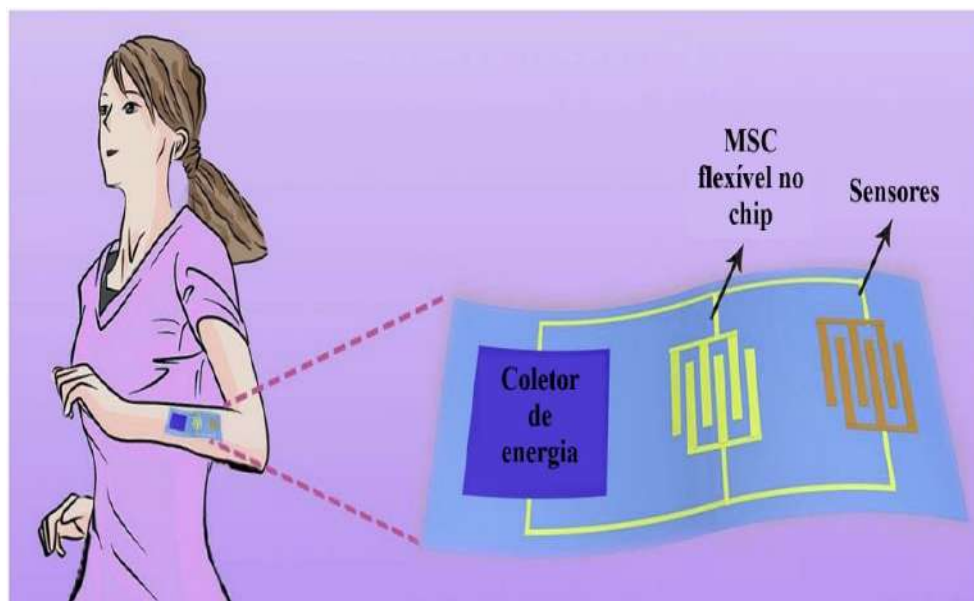


Figura 7 – Representação de uma pulseira vestível com matrizes de sensores e coletor de energia integrados com MSC.

Fonte: Adaptada de Jia *et al.*, 2020 (26).

2.2 Grafeno

Em 2004, um novo nanomaterial denominado grafeno foi descoberto através de uma técnica inusitada de fabricação, por meio da qual os cientistas aderiram fitas adesivas sobre o grafite e, logo em seguida, faziam a retirada manual da fita, com o objetivo de produzir nanofolhas de grafeno por clivagem micromecânica. Esse método incomum, ocasionou na premiação do Nobel de Física em 2010 aos pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, na Inglaterra (67).

O grafeno é um material de forma hexagonal, com 2 dimensões (2D), constituído por anéis aromáticos de carbono, formando uma camada monoatômica, ou seja, composta apenas por carbono, com hibridação sp^2 . Seus derivados são o nanotubo de carbono e fulereno, como demonstra a Figura 8. A qualidade do grafeno está diretamente relacionada ao número de camadas, sendo que um grafeno de alta qualidade apresenta-se na forma de monocamada, enquanto grafenos do tipo bicamada ou multicamadas, com até dez camadas, possuem características diferentes, mas ainda adequadas para muitas aplicações tecnológicas. Contudo, o emprego para os diversos tipos de grafeno existentes, é diversificado em função da aplicação, em que são requisitados de acordo com a finalidade de trabalho que se almeja (68, 69).

O processo de fabricação é variável de acordo com a finalidade de aplicação. Dentre os mais diversos métodos de síntese, a esfoliação em fase líquida (esfoliação química) do grafite tem se mostrado a mais promissora para produção do rGO, visto que é a menos custosa. O processo consiste na exposição dos materiais a um solvente com uma tensão

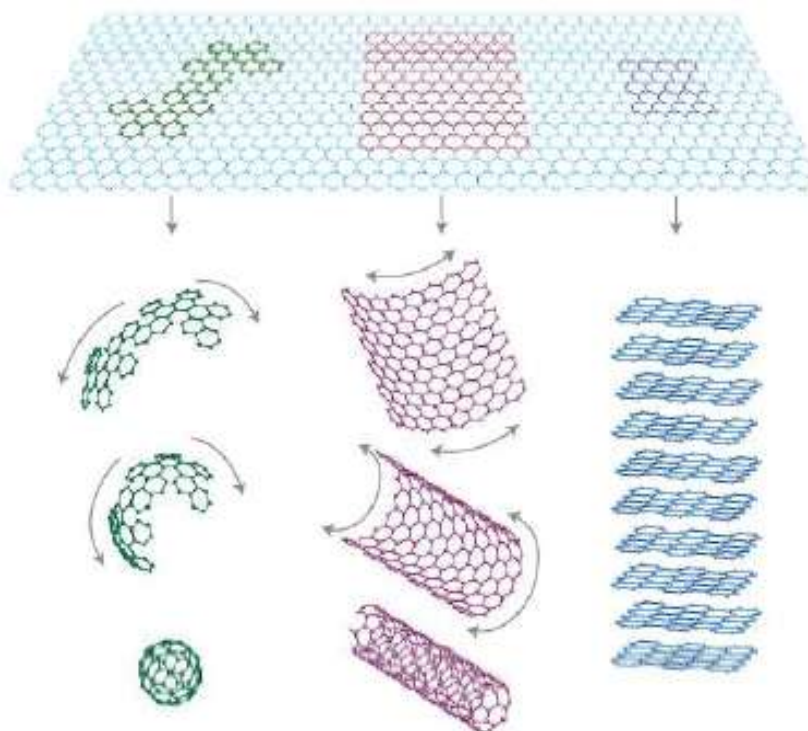


Figura 8 – Derivados do carbono.

Fonte: Adaptada de Novoselov *et al.*, 2012 (68).

superficial que favorece um aumento na área total de cristalitos de grafite (NOVOSELOV *et al.*, 2012).

Conhecido como método Hummers, a adição de ácido sulfúrico, nitrato de sódio, permanganato de potássio e água ao processo de oxidação do grafite proporcionam o espaçamento entre as camadas de grafite, através da adição de grupos funcionais contendo oxigênio em sua superfície e entre as camadas de carbono. Em seguida, inicia-se a etapa de esfoliação, para se obter a forma de grafeno monocamada ou de múltiplas camadas. Contudo, a redução do mesmo se faz necessária para obter um material condutor e que possibilitará sua produção em larga escala, diferentemente do grafeno puro (68).

A redução do óxido de grafeno consiste basicamente em adicionar ao GO agentes redutores, sendo que sua conjugação eletrônica é parcialmente regenerada e o número de grupos oxigenados diminui. As propriedades estruturais e eletrônicas do rGO são inferiores às do grafeno puro; no entanto rGO possui maior facilidade para aplicações práticas, possibilitando a integração com materiais diversos (20).

Atualmente, existem duas maneiras de obtenção escalonável do grafeno, através do método *top-down* (de cima para baixo) e *bottom-up* (de baixo para cima), nos quais a obtenção parte do grafite por esfoliação mecânica e de átomos de carbono, respectivamente, como definido na Tabela 1(70).

Tabela 1 – Principais métodos de fabricação do grafeno.

Fonte: Adaptada de Chen *et al.*, 2012 (70).

Categoria	Método de produção	Matéria-prima	Resultado	Princípio de obtenção
De cima para baixo (Top-down)	Deposição catódica	Eletrodos de grafite	Grafeno	Corrente elétrica é aplicada a dois eletrodos de grafite até a descarga do arco e o consumo do ânodo, depositando o grafeno nos cátodos.
	Esfoliação mecânica	Grafite	Grafeno	Sucessivas colagens e descolagens de fita adesiva.
	Esfoliação em fase líquida	Grafite	Grafeno	Quebra das interações intermoleculares do tipo empilhamento através do uso de agentes químicos entre as camadas de irão degradar a estrutura sp^2 - sp^3 .
	Método redox	Grafite / Óxido de grafite	Óxido de grafeno / Óxido de grafeno reduzido	Reação oxidação do grafite, com posterior esfoliação da estrutura planar. O GO pode ser reduzido para obtenção de rGO.
De baixo para cima (Bottom-up)	Crescimento epitaxial em substrato de silício	Carbeto de silício	Grafeno	Alto vácuo e altas temperaturas são usadas para remover o Si do SiC e reconstruir os átomos de carbono na forma de grafeno.
	Sintético orgânico	Hidrocarbonetos Policíclicos aromáticos (HPAS)	Grafeno	Reações químicas diversas para isolar a cadeia de carbono sp^2 , formando nanografenos.
	CVD	Cânfora + Argônio	Grafeno	Degrada-se o material precursor em uma câmara até o desprendimento dos átomos de carbono e posterior deposição em um substrato.

2.2.1 rGO como eletrodo no supercapacitor do tipo interdigital

Esse material bidimensional apresenta características únicas na eletrônica de impressão devido às suas propriedades físicas vantajosas. O grafeno se torna um elemento de construção em nanoescala de grande aptidão para uso em MSCs devido às suas propriedades de superfície especiais, estrutura em camadas, condutividade elétrica intrínseca, uma elevada quantidade de poros e estabilidade em alta temperatura (68, 71, 72, 69).

2.3 Ferritas

A ferrita é um composto químico, obtido na forma de sólidos cerâmicos e é um mineral com grande abundância na Terra, composto por um metal e óxidos de ferro, como a magnetita Fe_3O_4 e hematita Fe_2O_3 . Este material, possui características ferrimagnéticas e seu principal componente é o óxido de ferro, podendo ser modificado com a incorporação de outros metais de transição como o níquel (Ni), bário (Ba), manganês (Mn), cobre (Cu), cobalto (Co) e zinco (Zn), por exemplo (73, 74).

Sua classificação está relacionada à sua estrutura cristalina, sendo possíveis as formas hexagonais ($MFe_{12}O_{19}$) e cúbica (MFe_2O_4). A ordenação das posições dos átomos de oxigênio está estruturada com as posições dos cátions nos sítios cristalográficos tetraédrico e octaédrico, contendo, respectivamente, quatro átomos de oxigênio com um íon do metal em seu centro e seis átomos de oxigênio com um átomo de metal em seu centro, como pode ser verificado na Figura 9 que representa uma ferrita de espinélio de $MgAl_2O_4$. O posicionamento distinto dos cátions nos sítios cristalográficos define suas propriedades químicas, físicas e o tipo de estrutura (75, 76).

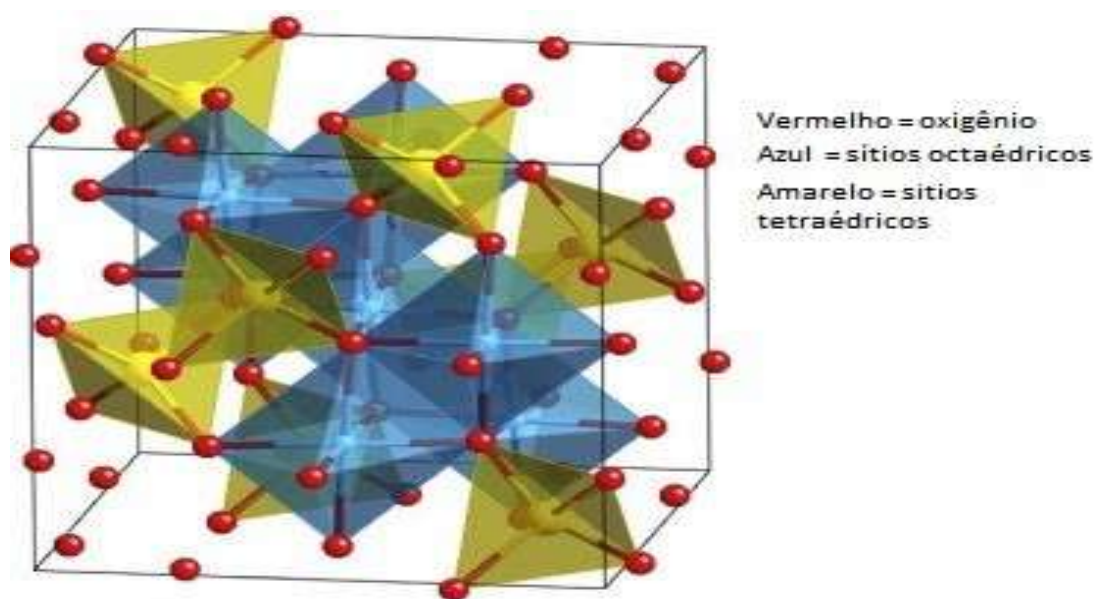


Figura 9 – Estrutura cristalográfica da ferrita de espinélio $MgAl_2O_4$. Composta por um retículo CFC do ânion O^{2-} (vermelho), com as posições octaédricas ocupadas pelo cátion Al^{3+} (azul) e as tetraédricas ocupadas pelo cátion Mg^{2+} (amarelo).

Fonte: Adaptada de Kefeni *et al.*, 2020 (76).

Existem 3 tipos de estrutura cúbica: a normal, que possui cátions M^{2+} na posição tetraédrica e Fe^{3+} na posição octaédrica, como por exemplo a $ZnFe_2O_4$; a inversa, que possui cátions Fe^{3+} em ambos os sítios e o M^{2+} que fica localizado apenas no sítio octaedro, como por exemplo, a Fe_3O_4 e por fim, tem-se a mista, que possui M^{2+} e Fe^{3+} , em ambos os sítios cristalográficos, como por exemplo a $MnFe_2O_4$ (76, 73, 75, 77).

Além dessa classificação, as ferritas podem ser denominadas como duras e moles. As duras possuem elevada coercividade e baixa magnetização e as moles apresentam baixa coercividade e elevada magnetização (74).

2.3.1 Ferrita de Manganês

A ferrita de manganês ($MnFe_2O_4$) está inclusa na classificação das ferritas cúbicas, sendo amplamente investigada pela sociedade acadêmica devido às suas propriedades mag-

néticas e aplicações em sistemas de armazenamento de dados, núcleos e fluidos magnéticos, absorvedores de micro-ondas, aplicações biomédicas e várias áreas da engenharia eletrônica (78, 76).

A síntese e a caracterização dessas ferritas têm sido amplamente estudadas com foco nas ferritas que sejam compostas por nanopartículas de óxidos de metais superparamagnéticos, como a MnFe_2O_4 . O seu momento magnético líquido, depende da troca de cátions da camada de valência situada nos sítios tetraédricos e octaédricos. A ordenação das posições dos átomos de oxigênio está estruturada com as posições dos cátions nos dois sítios cristalográficos (76).

2.3.2 rGO/ MnFe_2O_4 – rGO como eletrodo no supercapacitor do tipo interdigital

Em busca de solucionar os problemas existentes entre MSCs com materiais EDLC e pseudocapacitivos, desenvolveu-se um componente híbrido que agrega as melhores características de ambos os materiais, produzindo um eletrodo à partir de um nanomaterial compósito. A escolha do rGO é atribuída à sua excelente condutividade elétrica, estabilidade eletroquímica e grande área superficial específica ($2670\text{m}^2\text{g}^{-1}$); a seleção do MnFe_2O_4 está associada ao fato de o manganês possuir múltiplos estados de oxidação e dois distintos metais de transição, o que resultará em um excelente processo de oxidação e redução, através de transferência de carga Faradaica (79, 80, 81).

Um estudo realizado por Tabrizi *et al*, 2017 (82) aponta altos valores para capacitância em SCs com esse compósito, que através de deposição de tintas à base do compósito, sob um coletor de corrente flexível de GO que chegam a valores de capacitância específica máxima de 120Fg^{-1} a uma densidade de corrente de $0,1\text{Ag}^{-1}$.

Através do processo hidrotérmico, um método fácil e de ampla eficiência como é relatado por Zong *et al*, 2014 (71) e Wei *et al*, 2020 (83), tem-se o processo para fabricação do compósito para uso como eletrodos de alta capacitância.

2.4 Técnicas de Caracterização

Sabe-se que a espessura do filme de óxido de grafeno reduzido (rGO) e a espessura do nanocompósito rGO/ MnFe_2O_4 , o processo de síntese e os parâmetros de deposição influenciam diretamente em suas propriedades elétricas; logo faz-se necessário a realização de testes para verificar a morfologia e geometria destes componentes, como caracterizações pelas técnicas de DRX, MEV, espectroscopia Ramam, EDS e teste de espessura. Após a produção do rGO com o compósito rGO/ MnFe_2O_4 , inicia-se o processo de fabricação do MSC, através da deposição das soluções por spray em substratos de vidro. Para

a caracterização eletroquímica do dispositivo final, fazem-se necessários testes como voltametria cíclica e capacitância para analisar a eficiência do microsupercapacitor (69, 84).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste trabalho, foram utilizados os seguintes materiais:

1. rGO em duas concentrações: 1,0 mg/ml e 4,02 mg/ml de água deionizada, produzidos no IME, no Laboratório de Filmes Finos e Microeletrônica;
2. PVA - álcool polivinílico P.S., da Êxodo científica[®];
3. $\text{MnN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - nitrato de manganês tetrahidratado P.A., da Sigma-Aldrich[®];
4. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - nitrato de ferro III nanohidratado P.A., da Alphatec[®];
5. Água deionizada (DI), produzida no IME, pelo Laboratório de Filmes Finos e Microeletrônica e pelo Laboratório de Química;
6. CH_8O_6 - ácido ascórbico P. A., – A. C. S., da Synth[®];
7. PSS - solução de poli (4-estirenosulfonato de sódio) 30 %p da Sigma-Aldrich[®];
8. NH_4OH – hidróxido de amônio P. A., da Vetec[®];
9. H_2O_2 - peróxido de hidrogênio P. A., da Vetec[®];
10. H_2SO_4 - ácido sulfúrico da Quimex[®];
11. Tinta condutora de prata, da Alfa Aesar[®];
12. Acetona P. A., da Êxodo Científica[®].

3.2 Métodos

3.2.1 Obtenção do supercapacitor interdigital

Os eletrodos de rGO no SCs foram obtidos conforme descrito na Seção 3.2.4. O filme fino que forma os eletrodos interdigitais no SC foram depositados sobre um substrato de vidro, sendo composto por uma camada de rGO e uma segunda camada sobreposta a essa com a dispersão do nanocompósito rGO/ MnFe_2O_4 . Quando se observa da parte superior a inferior na Figura 10, é apresentada a ordem sequencial das deposições das dispersões no substrato de vidro onde inicialmente foram depositadas camadas sucessivas de cada componente.

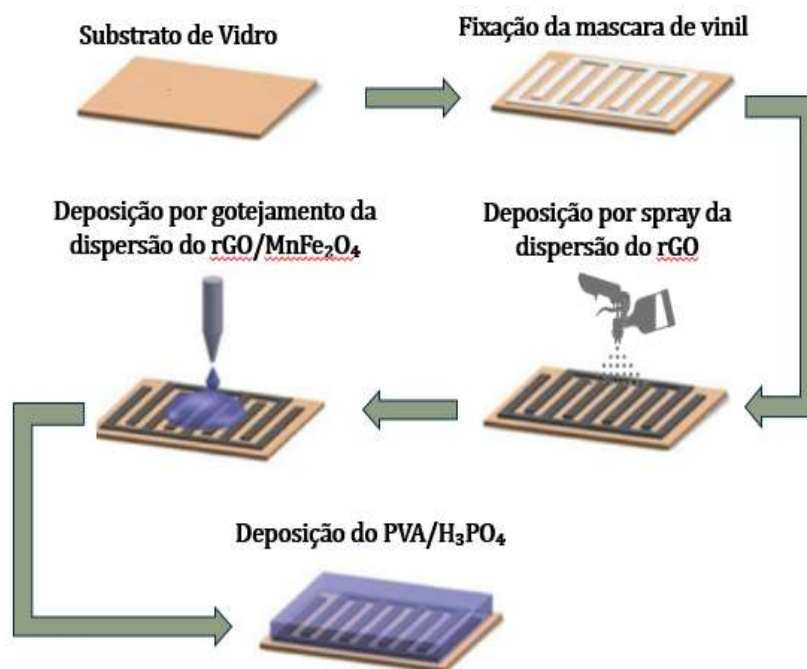


Figura 10 – Ilustração da ordem sequencial de deposição das camadas no SC interdigital.

Fonte: Adaptada de Zhao *et al.*, 2018 (84).

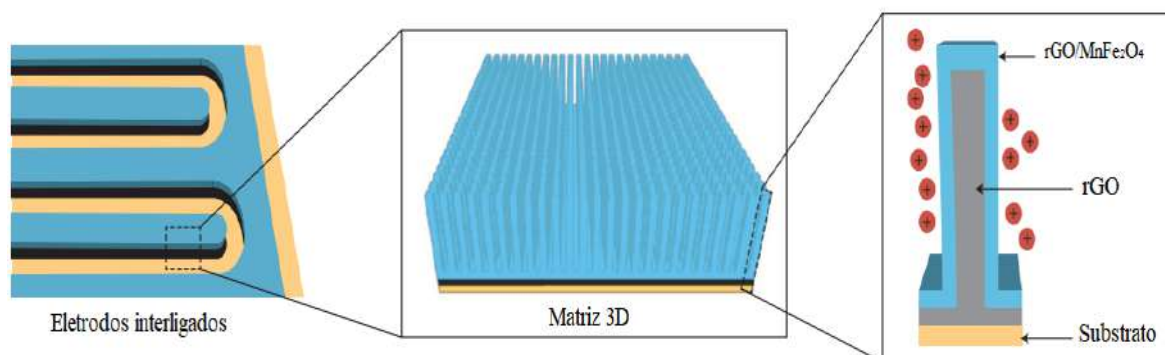


Figura 11 – Perspectiva em 3 dimensões da matriz interdigital no SC interdigital.

Fonte: Adaptada de Zhao *et al.*, 2018 (84).

Foram elaborados 5 modelos de SCs interdigitais, conforme é demonstrado na Figura 12. Os parâmetros utilizados neste trabalho podem ser verificados na Tabela 2 e os desenhos técnicos dos SCs podem ser analisados no Apêndice A.

Para obter os parâmetros interdigitais propostos, fez-se necessária a utilização de moldes, denominados máscaras com os padrões preestabelecidos e essas máscaras podem ser fabricadas nas mais variadas composições, desde máscaras rígidas como aço inoxidável como máscaras flexíveis como o vinil.

Inicialmente, foram realizados testes com máscaras de cobre, como demonstra a Figura 13, o que ocasionou em uma descontinuidade e deformidade nos SCs, principalmente ocasionados pela má fixação da máscara no substrato. Esse tipo de máscara se

tornou inviável para utilização neste trabalho pois, devido à pressão de ar utilizada pelo equipamento de spray, a máscara não se mantinha fixa ao substrato e acabava sendo removida do mesmo quando a pressão era acionada, ocasionando em um espalhamento da dispersão depositada sobre o substrato.

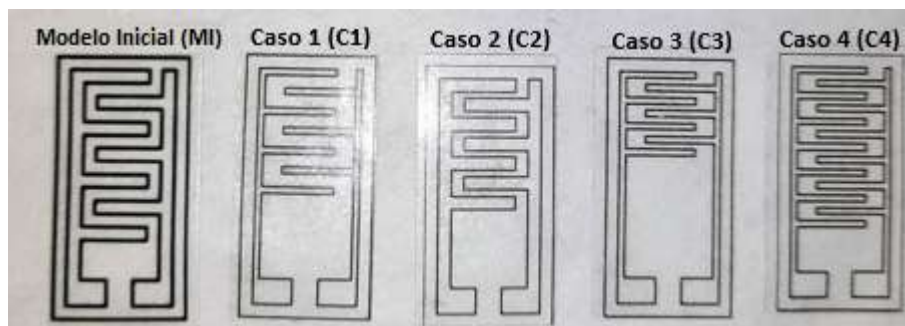


Figura 12 – Protótipos dos SCs interdigitais que foram realizados neste trabalho.

Fonte: Do autor.

Tabela 2 – Parâmetros de dimensionamento dos SCs desenvolvidos neste trabalho.

Tipo do SC interdigital	Espessura dos fingers (FT) (mm)	Espaçamento entre os fingers (FS) (mm)	Nº de fingers (FN)
Modelo Inicial (MI)	1	1	7
Caso 1 (C1)	0,5	1	7
Caso 2 (C2)	1	0,5	7
Caso 3 (C3)	0,5	0,5	7
Caso 4 (C4)	0,5	0,5	13

Fonte: Do autor.



Figura 13 – Máscara de cobre fixada sobre o substrato de vidro, ambos presos em uma placa quente.

Fonte: Do autor.

Em solução ao problema da máscara de cobre, foram confeccionadas máscaras em vinil. Estas, por sua vez, apresentaram um ótimo desempenho, até mesmo quando em presença de altas temperaturas.

Esses modelos de máscaras em vinil em formato de dedos interdigitais, foram inicialmente fixados sobre o substrato de vidro. Em seguida, a amostra foi presa a uma placa quente a 100 °C, como pode ser observado na Figura 14 e foi realizado o acionamento do spray que depositou inicialmente camadas sucessivas da dispersão de rGO, constituindo a primeira parte da composição do eletrodo e servindo assim como coletor de corrente.



Figura 14 – Máscara de vinil fixada sobre o substrato de vidro, ambos presos em uma placa quente.

Fonte: Do autor.

Após deposição e secagem do rGO no substrato, foi analisado por microscopia óptica a continuidade nos dedos impressos por spray com a dispersão de rGO a fim de verificar a qualidade da técnica empregada, como pode ser observado na Figura 15.

Após essa etapa, foi depositado por spray a dispersão T300, sobreposto aos *fingers* que foram impressos inicialmente com a dispersão do rGO, constituindo a segunda parte do eletrodo interdigital.

Contudo, um problema encontrado na deposição por spray do T300 e que tornou essa técnica inviável para a deposição de novas amostras utilizando o nanocompósito foi o entupimento do bico do aerógrafo e pela contaminação gerada pelo mesmo.

Devido a essa adversidade e para assegurar a integridade do único spray disponível no Laboratório de Filmes Finos, no IME, optou-se por depositar as dispersões de rGO/MnFe₂O₄ pela técnica de gotejamento, na qual consiste em pingar sobre o substrato de vidro gotas da dispersão do nanocompósito com o auxílio de um conta-gotas ou pipeta

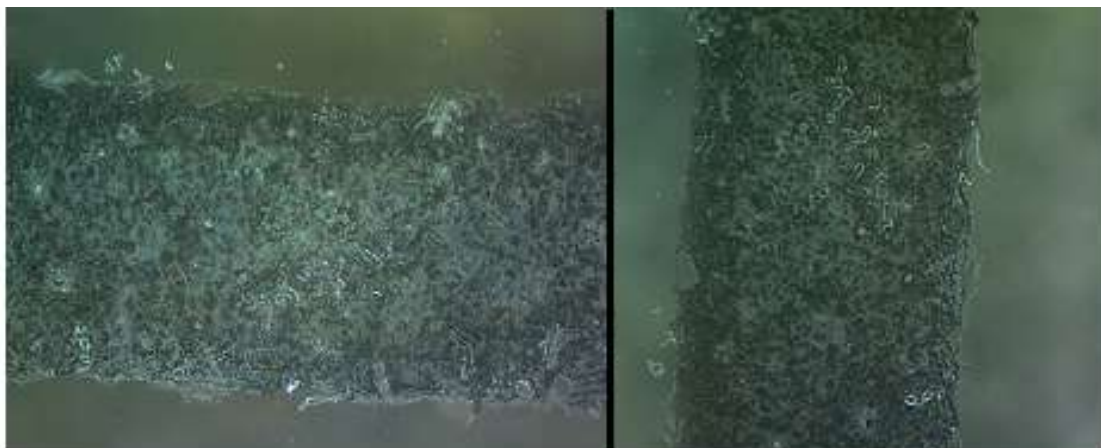


Figura 15 – Microscopia óptica de 2 regiões no supercapacitor interdigital.

Fonte: Do autor.

descartável.

Dessa forma, novas amostras do SC interdigital utilizando eletrodos de rGO foram realizadas, onde o processo de fabricação pode ser resumido em 5 etapas: inicialmente, como anteriormente mencionado, foi fixada por adesão a máscara de vinil no substrato de vidro, em seguida foi depositado por spray a dispersão de rGO, após sua completa secagem foi realizado os contatos elétricos em sua extremidade, utilizando tinta condutora à base de prata, da Alfa Aeasar®, como pode ser observado na Figura 16 obtida através do microscópio óptico do CBPF, disponível no laboratório de Nanofabricação Eletroquímica e Materiais Multiferroicos. Após exposição ao ar ambiente por 24h, necessárias para a completa secagem da tinta condutora, os contatos elétricos foram isolados sendo recobertos com tinta esmalte e fita adesiva isolante e por último, 20 gotas da dispersão do rGO/MnFe₂O₄, equivalente a 1 ml do nanocompósito, foram depositadas por gotejamento sobre o SC (85) onde foi utilizado a dispersão T150 devido ao maior percentual de manganês, detalhado na seção Resultados, no Capítulo 4.

Com a máscara ainda fixa ao substrato, as gotas foram depositadas sobre o SC em 2 etapas: 10 gotas foram gotejadas e após completa secagem a temperatura ambiente, foram depositadas mais 10 gotas. Após secagem ao ar por 24h, a máscara foi removida e os dispositivos foram emergidos em solução eletrolítica, recobrando todos os dedos interdigitais com o eletrólito em gel PVA/ H₂SO₄ e a partir desta configuração, os testes eletroquímicos foram realizados.

3.2.2 Obtenção do rGO

O rGO utilizado neste trabalho, com concentração de 1,0 mg/ml, como pode ser demonstrado na Figura 17, foi fabricado baseando-se no procedimento descrito por Lima *et al.*, 2017 (86) e Faria *et al.*, 2017 (87). Ambos os estudos se fundamentam no método



Figura 16 – Microscopia óptica dos contatos elétricos realizados no SC com tinta condutora de prata.

Fonte: Do autor.

de Hummers modificado para fabricação do GO e para sua redução, com base no descrito por Fernández-Merino *et al.*, 2010 (88).

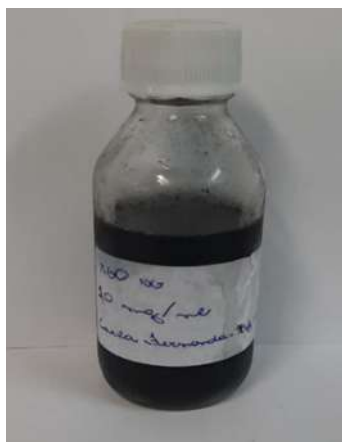


Figura 17 – rGO recebido pelo laboratório de filmes finos, no IME.

Fonte: Do autor.

Partindo-se do GO produzido pelo Laboratório de Filmes Finos, no IME, possuindo a concentração inicial de 7,30 mg/ml, foi realizada sua devida redução para a obtenção do óxido de grafeno reduzido (rGO).

Para esse procedimento foram utilizados 27,40 ml de GO e 72,60 ml de água DI. Foi adotada a proporção de 1:10 de GO: PSS, sendo então utilizados 200 mg de GO e, para se alcançar 2000 mg de PSS, 6,67 ml de PSS 30% p. A dispersão ficou em agitação magnética por 15 minutos.

Finalizada essa etapa, foram acrescentados à dispersão 1,4 g de ácido ascórbico,

sendo necessária a agitação magnética por mais 10 minutos, no qual empregou-se a proporção de 7:1 de CH_8O_6 :GO. Por fim, foi adicionado o NH_4OH até se atingir um pH de 10, a dispersão foi levada à estufa a 80 °C e mantida por 72 h.

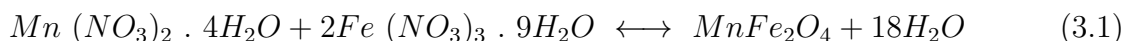
Após as 72 h, a dispersão foi levada ao laboratório NUMPEX-BIO na UFRJ, pólo Xerém, com a finalidade de efetuar as 5 lavagens necessárias para remoção das impurezas presentes na solução oriundas dos reagentes utilizados no processo de redução. O equipamento utilizado foi a centrífuga Heraeus Megafuge 16R Thermo - Scientific, utilizando-se uma velocidade de 9500 RPM.

Por último, parte da dispersão (cerca de 5 ml) foi levada ao desumidificador do Laboratório de Polímeros, no IME, e mantida por 48 h, em vácuo, sendo em seguida pesada após sua secagem a vácuo, verificando-se uma concentração de 3,48 mg/ml com desvio-padrão de 0,59 mg/ml.

3.2.3 Obtenção do nanocompósito $\text{rGO}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ através da rota combinada de coprecipitação/hidrotérmica

Para realizar a síntese do nanocompósito $\text{rGO}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$, com morfologia aplicável em SCs, verificou-se necessária a realização de 3 sínteses, ambas com os mesmos parâmetros, variando apenas as temperaturas, no qual foram empregadas respectivamente 300 °C, 150°C e 100°C. A finalidade na alteração das temperaturas foi obter o menor tamanho de partículas possível e, com o objetivo de aumentar a área superficial das nanopartículas, uma vez que o crescimento de partículas é um processo termicamente ativado.

Inicialmente foi efetuado o balanceamento da equação estequiométrica para determinar a quantidade ideal dos reagentes que foram utilizados neste trabalho para se obter a ferrita de manganês (MnFe_2O_4), conforme mostrado na Eq.3.1.



Para a realização deste experimento, foi necessária a adição de 31,48 mg de nitrato de manganês tetra hidratado, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 103,48 mg de nitrato de ferro nanohidratado, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, seguindo a proporção de 1:10 de MnFe_2O_4 :rGO. Cada componente foi previamente aferido, na balança de precisão da Bioprecisa[®], do Laboratório de Preparação de Amostras, no IME.

Após a determinação da quantidade ideal dos precursores para a síntese da ferrita de manganês e, considerando que a capacidade do reator Parr onde foi realizada a reação hidrotermal é de 200 ml, foram diluídos 74,63 ml de GO em 125,37 ml de água DI, a partir de uma concentração inicial de 4,02 mg/ml com 300 mg de massa de GO para uma concentração final de 1,5 mg/ml. A utilização do GO foi empregada devido a rota

hidrotermal produzir o rGO através da redução do GO, ocasionado pela temperatura aplicada na rota hidrotérmica, o que não fez-se necessário o processo de redução do mesmo, o que tornou o processo de síntese eficiente, simples e prático.

Finalizada essa etapa, o GO e os precursores para realização da síntese foram adicionados a um frasco de reagente e essa mistura foi mantida em agitação mecânica por 1 hora.

Passada 1 hora, encerrou-se a agitação mecânica e foram adicionados à solução 4 ml de hidróxido de sódio, NaOH, a 3 molar, com a finalidade de obter um pH entre 11 e 12, no qual foi aferido pela fita de pH e, dessa forma dar início ao processo de coprecipitação de nanopartículas de ferrita de manganês nas folhas de rGO.

Atingido o pH 12, a dispersão foi adicionada ao minirreator da marca Parr®, do Laboratório de Química do IME, como é mostrado na Figura 18, em que a dispersão foi submetida ao processo hidrotérmico como é descrito por Zhang *et al.*, 2017 (89), com um tempo de reação de 6 h. As 3 sínteses efetuadas mantiveram parâmetros idênticos de pressão e rotação de trabalho, para fins de comparação em termos de temperaturas distintas aplicadas (100 °C, 150 °C e 300 °C). A pressão e rotação de trabalho empregadas, foram respectivamente 1100 psi e 160 rpm, aproximadamente e o cálculo do tempo para atingir a rampa de operação do reator Parr foi definido por meio da Equação 3.2, em que foi estipulado inicialmente 10 °C/min como a taxa de operação para as 3 sínteses realizadas.



Figura 18 – Minirreator de bancada da marca Parr® utilizado no processo de coprecipitação.

Fonte: Do autor.

$$X(\text{min}) = \frac{\text{Temperatura de Operação}(\text{°C}) - 30(\text{°C})}{\text{Taxa de Operação}(\text{°C}/\text{min})} \quad (3.2)$$

Findadas as 6 horas, o equipamento foi desligado e o material foi retirado após 3 horas, até o seu completo resfriamento. Na Figura 19 é possível observar o compósito submetido a temperatura de 300 °C, após retirada no minirreator, onde na imagem (A) ele está disperso, já na imagem (B) é possível verificar movimentação das partículas para próximo da posição em que o ímã foi colocado. Na imagem (C), devido ao magnetismo do compósito, é possível observar a precipitação das partículas em torno do ímã, na região inferior do frasco.

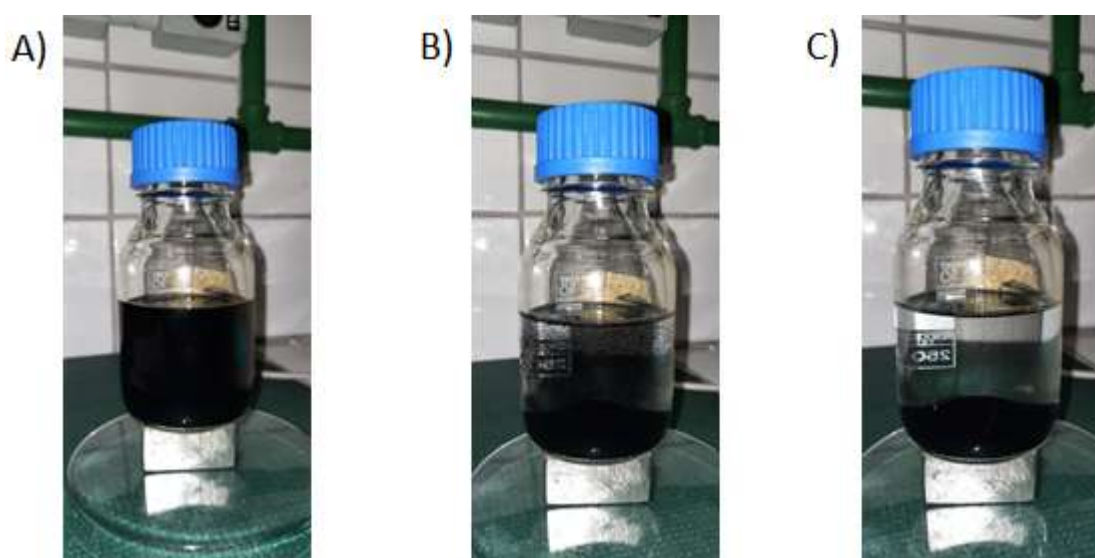


Figura 19 – A) Dispersão da rGO/MnFe₂O₄ após o processo hidrotérmico submetido a temperatura de 300 °C, no qual foi submetido a presença de um ímã; B) Movimentação do material produzido após 20 segundos de proximidade de um ímã e C) Precipitação por completo do nanocompósito produzido no fundo do frasco reagente, após 2 minutos de contato com o ímã, devido às características ferrimagnéticas da ferrita de manganês.

Fonte: Do autor.

Já nas dispersões resultantes das temperaturas de 150 °C, 100 °C, diferentemente da dispersão proveniente da temperatura de 300 °C, essas 2 sínteses resultaram em partículas com dimensionamento inferior a primeira síntese realizada (de 300 °C) o que ocasionou em um momento magnético reduzido, conforme será discutido na seção Resultados, no Capítulo 4.

Dessa forma, quando aproximadas ao ímã, a movimentação das partículas é lenta, quase imperceptível em um curto período de tempo, diferentemente da síntese submetida a 300 °C, que possui um maior dimensionamento de partículas, sendo que em poucos segundos é perceptível a movimentação das nanopartículas com a aproximação do ímã, e

um tempo de 3 minutos para uma movimentação quase completa ao redor do ímã. Neste trabalho as dispersões de 100 °C, 150 °C e 300 °C foram denominadas T100, T150 e T300.

3.2.4 Técnica de spray para deposição da dispersão do rGO

A técnica de spray foi empregada neste trabalho para fabricação dos eletrodos interdigitais impressos em substratos de vidro, através do equipamento montado no Laboratório de Filmes Finos e Microeletrônica, no IME, descrito por Lima, 2019 (90) e como pode ser observado na Figura 20.

Primeiramente foi adicionado ao reservatório do aerógrafo a dispersão do rGO com uma concentração de 1,0 mg/ml e realizada a deposição sobre substratos de vidro que foram previamente limpos como descrito na Tabela 3. Esses substratos foram fixados a uma placa aquecida a 100 °C para aprimorar a qualidade e uniformidade dos filmes, possibilitando uma rápida evaporação da dispersão de rGO sobressalente. Os parâmetros empregados foram de 20 segundos de tempo de deposição, 30 segundos de tempo de secagem, distância de 20 cm do bico ejetor do spray para a placa quente e uma pressão de 20 psi, tendo sido realizado o teste de espessura de 100 camadas. Utilizou-se como base para os procedimentos de deposição por spray os trabalhos de Lima *et al.*, 2017 (86) e Lima, 2019 (91).



Figura 20 – Aerógrafo utilizado na técnica de deposição por spray.

Fonte: Do autor.

Tabela 3 – Limpeza dos substratos de vidro e silício.

1ª Etapa	Banho Ultrassônico	Lavagem	Secagem
	Água DI + Sabão Neutro (10 min)	Água DI	-
2ª Etapa	Acetona (20 min)	Água DI	Estufa
3ª Etapa	Ataque químico		Secagem
	Água DI + Peróxido de Hidrogênio + Amônia (5:1:1) (10 min) Fonte: Do autor.		Estufa

Contudo, quando a deposição por spray foi realizada com rGO/MnFe₂O₄, sintetizada a 300 °C, pode-se observar na Figura 21 que após 15 minutos, devido ao maior tamanho de partículas das ferritas, conforme será mais bem discutido no seção de Resultados, no Capítulo 4, e conseqüentemente maior massa dos nanocompósitos, estas decantam no fundo do recipiente armazenador da dispersão, no aerógrafo, e quando acionado o gatilho deste, água, em sua maior parte, é ejetada sobre os substratos de vidro o que não é observado em T150 e T100, devido ao menor tamanho e peso das partículas.



Figura 21 – Dispersão do T300 dentro do cilindro do equipamento de spray, mostrando decantação das partículas no fundo do armazenador de dispersão do aerógrafo, após 15 min.

Fonte: Do autor.

Além desse fator, ficou disponível para utilização no Laboratório de Filmes Finos e

Microeletrônica, no IME, apenas um aerógrafo, o que inviabilizou o uso da técnica para novas deposições dos nanocompósitos sintetizados tanto a 300 °C testado inicialmente como as dispersões sintetizadas a 100 °C e 150 °C, devido a possibilidade de entupimento do bico da pistola e para evitar a contaminação da mesma, pois o aerógrafo disponível era apenas utilizado com dispersões de rGO.

Para confecção dos eletrodos utilizando os nanocompósitos produzidos foi adotada a técnica de deposição por gotejamento como descrito na Seção 3.2.1.

3.2.5 Eletrólito

Para fabricação do eletrólito, foi realizado procedimento conforme descrito em (92, 93), em que, resumidamente, em um béquer foram adicionados 20 g de álcool polivinílico (PVA) juntamente com 200 ml de água deionizada (DI), e por último, foram adicionados 20 ml de H_2SO_4 , mantendo-se agitação a 90 °C por cerca de 3 h, até a solução se tornar transparente e homogênea, para produzir o eletrólito. Essa quantidade de eletrólito foi necessária para realização dos testes eletroquímicos, nos quais os SCs ficaram imersos em um béquer com solução eletrolítica, como verificado na Figura 22 (45, 48, 41, 54, 53).



Figura 22 – Eletrólito em gel a base de PVA/ H_2SO_4 .

Fonte: Do autor.

3.2.6 Voltametria cíclica (CV)

Essa análise é uma caracterização eletroquímica dos SCs, na qual foram realizados gráficos do fluxo de corrente versus potencial, sendo possível confirmar a existência de reações faradaicas e não faradaicas, por intermédio de aclives e declives em razão da oscilação da corrente elétrica armazenada. Para efetuar a análise, foi montado uma célula eletrolítica, como observado na Figura 23, onde os SCs foram imersos em um bécher com eletrólito, até o mesmo recobrir por completo os dedos, sendo este o eletrodo de

trabalho, junto com uma agulha como contraeletrodo e o eletrodo de referência foi um fio de Ag/AgCl fabricado por eletrodeposição, como verificado na Figura 24.

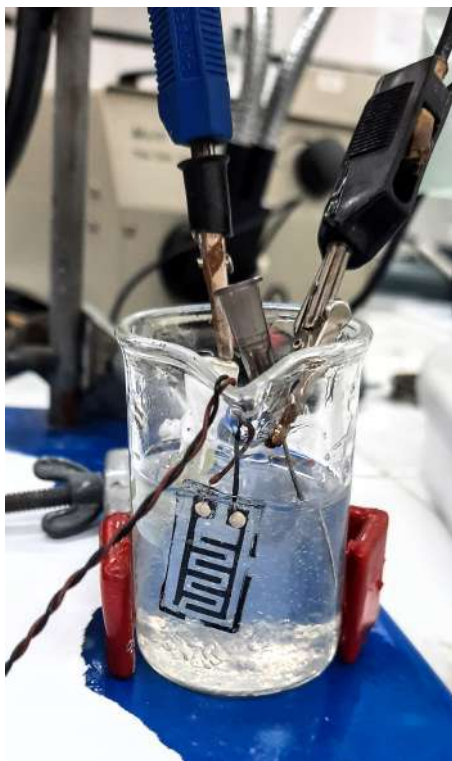


Figura 23 – Célula eletrolítica montada para o SC modelo inicial (MI) para medições de voltametria cíclica.

Fonte: Do autor.

Para a análise, foi utilizado o software Ivium Soft, no laboratório Peter Sorensen na UFF, os parâmetros foram: velocidades de varredura de 10 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s e 200 mV/s com intervalo de potencial de -1 V até 0,5 V.

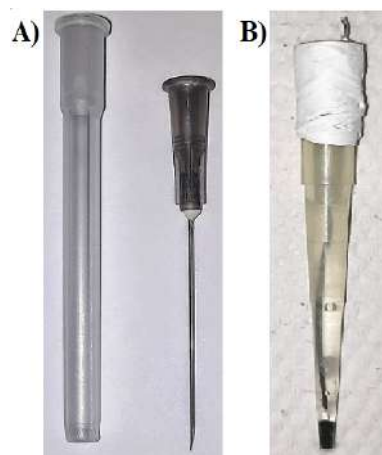


Figura 24 – A) Agulha intravenosa comum utilizada como contraeletrodo e B) Ag/AgCl como eletrodo.

Fonte: Do autor.

3.2.7 Medida de capacitância

A medida da capacitância foi realizada de acordo com o gráfico obtido no voltamograma cíclico, realizados na UFF, no laboratório Peter Sorensen, analisando valores de densidade de corrente e capacidade de armazenamento de carga elétrica de acordo com o gráfico gerado no CV e com a área teórica dos SCs interdigitais testados (94, 95).

3.2.8 Difração de raio X (DRX)

O difratograma do filme do rGO foi obtido utilizando o equipamento X'PERT MPD PANalytical® equipado com alvo de cobalto, a uma tensão de 45 kV, com uma corrente de 40 mA, no Laboratório de Difração de Raios X, disponível no IME.

O difratograma da amostra T300 seca e em pó foi obtido no Centro Tecnológico do Exército (CTEx), por meio de um difratômetro de raios X de modelo XRD-7000 da Shimadzu, operado a uma tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, utilizando alvo de cobre com radiação característica $K\alpha$ de comprimento $\lambda = 0,154$ nm com varredura $\theta - 2\theta$, de 5° a 55° , com velocidade de varredura de 0,5 graus/min.

A caracterização das amostras em pó T100 e T150 foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X da Universidade Federal Fluminense, (UFF). O equipamento utilizado foi um difratômetro Bruker modelo D8 Advanced, operado a uma tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, utilizando alvo de cobre com radiação característica $K\alpha$ de comprimento $\lambda = 0,154$ nm e varredura $\theta - 2\theta$ acoplados, de 7° a 55° , e velocidade de varredura de 0,5 graus/min.

Por meio do software HighScore Plus® (versão 3.0.5) da PANalytical B.V.® foram verificadas as fases presentes no rGO, T300, T150 e T100 e através do software Origin-Pro 8.5® foi realizado o cálculo do tamanho do cristalito e a distância interplanar dos nanocompósitos por deconvolução.

3.2.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram realizadas as análises de MEV com a finalidade de observar em alta resolução a morfologia dos filmes de rGO e do rGO/MnFe₂O₄ depositados por *spin coating* em substratos de silício.

As análises de MEV (microscopia eletrônica de varredura) do rGO e T300 foram realizadas no IME, em alto vácuo, no microscópio eletrônico modelo Quanta FEG 250 da FEI Company®, com 5 kV e 15 kV de aceleração do feixe de elétrons respectivamente.

As amostras T150 e T100 foram analisadas no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), no laboratório LabNano, com 15 kV de aceleração do feixe de elétrons.

3.2.10 Microscopia óptica (M. O.)

O microscópio óptico dos Laboratórios de Metalografia, no IME, modelo Olympus e do Laboratório Nanofabricação Eletroquímica e Materiais Multiferróicos, no CBPF, modelo Zeiss, foram utilizados para verificar a continuidade e uniformidade nos SCs e nos filmes produzidos com o nanocompósito rGO/MnFe₂O₄ assim como averiguar a deposição da cola de prata nos contatos elétricos.

3.2.11 Análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A técnica de EDS foi realizada nas amostras T300, T150 e T100 com a finalidade de confirmar se o nanocompósito foi formado por meio da análise química de Mn, Fe, O e C, com o intuito de averiguar o percentual de manganês das dispersões. A análise foi realizada no IME, em alto vácuo, no microscópio eletrônico modelo Quanta FEG 250 da FEI Company®, com 20 kV de aceleração do feixe de elétrons.

3.2.12 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman do rGO foi realizada na PUC-Rio, utilizando espectrômetro confocal NT-MDT NTEGRA®, com laser de 473 nm e tempo de radiação de 100 segundos. A partir dessa caracterização, foi possível determinar as bandas D e G, sendo possível associar com as características do rGO produzido.

3.2.13 Preparação das amostras para MEV e EDS por *spin coating*

O preparo das amostras para realização na análise de MEV consistem em duas etapas, a primeira é o preparo do substrato de silício, onde a solução de rGO e as dispersões do nanocompósito foram depositadas e, por último a deposição das mesmas no substrato de silício através da técnica de *spin coating*.

Inicialmente os substratos de silício passaram por 3 etapas: foram submetidos a banho ultrassônico por 10 minutos em solução contendo água deionizada (DI) e sabão neutro; imersão em acetona por mais 20 minutos e por último os substratos são imersos em solução contendo água DI, hidróxido de amônio e peróxido de hidrogênio na proporção 5:1:1 por 10 minutos a 80 °C. Finalizado os 10 minutos os substratos foram lavados e secos em estufa. Este processo está melhor demonstrado na Tabela 3.

A técnica de deposição por *spin coating* foi realizada utilizando as dispersões T300, T150 e T100 contendo o nanocompósito rGO/MnFe₂O₄ e para a solução de rGO. O equipamento utilizado foi o da marca MIDA SYSTEM CO., Ltda., modelo SPIN 1200-D. Os parâmetros utilizados para o preparo das amostras por *spin coating* foram 3000 RPM

por um período de 60 segundos, repetindo o procedimento 5 vezes para cada amostra, fornecendo um intervalo de 45 segundos de tempo de secagem a cada repetição.

3.2.14 Preparação das amostras em pó de rGO/MnFe₂O₄ para DRX

Inicialmente 12 ml das soluções de rGO/MnFe₂O₄, T100, T150 e T300 foram depositadas em placas de Petri e secas no desumidificador disponível no laboratório de Ensaio Ambientais em Polímeros, no IME.

Após 3 horas, período total necessário para a completa secagem das amostras, foi obtido um pó grosso e brilhoso, onde foi necessário a moagem manual deste pó a fim de se obter um pó fino e opaco para a realização da análise de DRX.

3.2.15 Preparação das amostras para análise de espessura por deposição através de gotejamento

As análises de espessura dos filmes de rGO e rGO/MnFe₂O₄ - T150 foram realizadas através do perfilômetro DekTak, disponível no Laboratório de Filmes Finos e microeletrônica, no IME. Os parâmetros utilizados na análise foram: 2 mg de força, na qual foi a intensidade que a agulha do equipamento penetrou no filme; 2500 μm foi o comprimento pelo qual a agulha percorreu a amostra; o perfil selecionado no *software* do equipamento foi de picos e vales e a duração do processo foi de 30 segundos.

Inicialmente os substratos de vidro foram lavados como descrito na Seção 3. Para a deposição da solução de rGO com concentração de 1 mg/ml no substrato de vidro foi adotada a técnica de spray, pois esta foi a técnica aplicada para fabricação dos SCs interdigitais.

Contudo, a fim de evitar a contaminação do único aerógrafo disponível no Laboratório de Filmes Finos e Microeletrônica, no IME e, também pela possibilidade de entupimento do bico da pistola, optou-se pela deposição da rGO/MnFe₂O₄ pela técnica de gotejamento, na qual é baseada na deposição de gotas da dispersão do nanocompósito sobre os substratos de vidro, através do auxílio de uma pipeta descartável.

Foram depositados 2 gotas da dispersão rGO/MnFe₂O₄ a cada 30 minutos, totalizando 10 gotas. Este período foi necessário para secagem completa da gota, formando um filme fino sobre o substrato de vidro, no qual foi realizada a temperatura ambiente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Microscopia eletrônica de varredura da dispersão do rGO (MEV)

Nas microscopias realizadas na dispersão do rGO, foram observadas dobras nas folhas de rGO, as quais são evidenciadas pela morfologia estriada, como mostrado na Figura 25. Também se verificou sobreposição de folhas, evidenciadas pelas regiões de tonalidade mais escura (96, 97).

Foram identificados, nas bordas das folhas, defeitos, como rasgos nas folhas, possivelmente ocasionadas pelo processo de cisalhamento decorrente da etapa de redução do GO (98, 99).

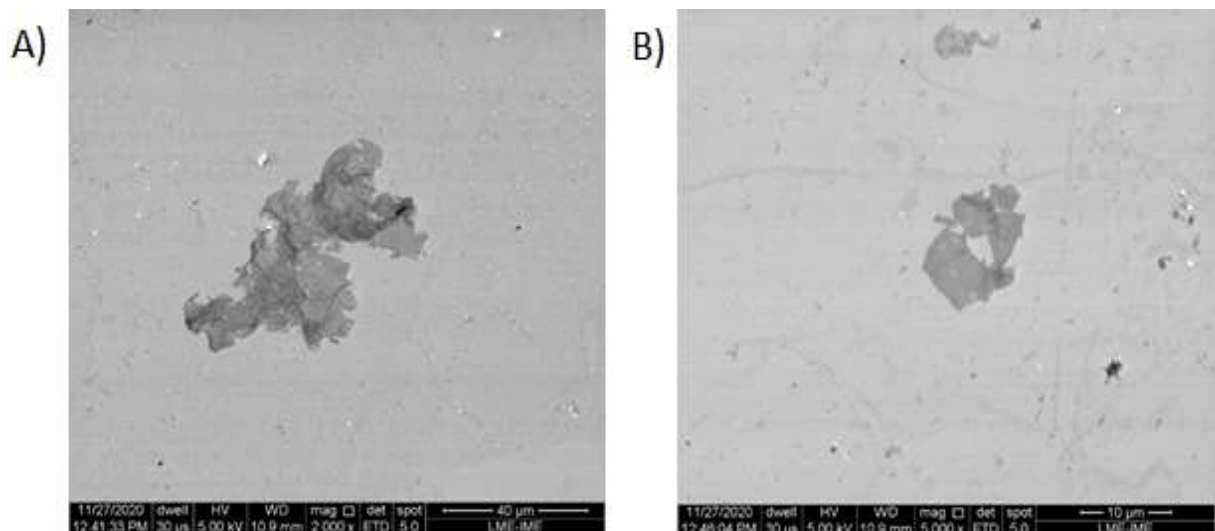


Figura 25 – A) Folhas de rGO estriadas e B) com múltiplas dobras.

Fonte: Do autor.

4.1.1 MEV do nanocompósito rGO/MnFe₂O₄ sintetizado a 300 °C

Nessa análise foi possível observar as nanopartículas da ferrita de manganês dispostas nas folhas de grafeno e entre elas, como é exposto pela Figura 26, onde pode ser verificada a morfologia do rGO e da ferrita de manganês. Nas Figuras 26 (A) a (D), foram analisadas duas regiões da amostra, a primeira foi a Figura 26 (A), e sua ampliação pode ser observada na Figura 26(B). A segunda região analisada foi (C), e sua ampliação pode ser observada na Figura (D) (100, 101, 75).

Através da análise de MEV, foi verificada a morfologia do nanocompósito de rGO/MnFe₂O₄. Nas Figuras 26 (B) e (D) podem ser observadas as nanopartículas da

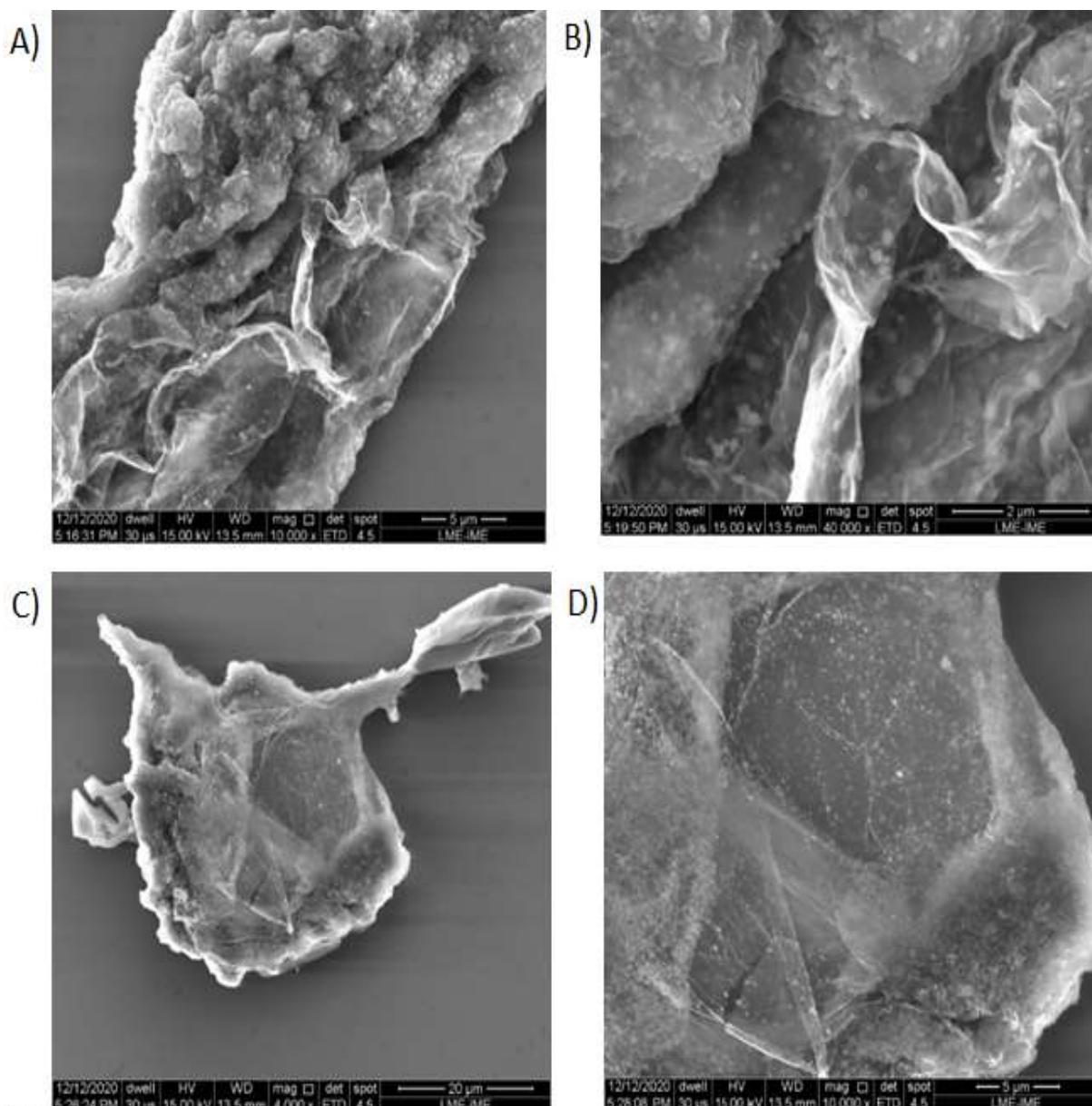


Figura 26 – MEV da rGO/MnFe₂O₄ sintetizada a 300 °C nos aumentos de A) 10000x, B) 40000x, C) 4000x, D) 10000x.

Fonte: Do autor.

ferrita de manganês decorando por completo as folhas de rGO, o que sugere que o rGO é um excelente substrato para nucleação e crescimento dos nanocristais de MnFe₂O₄. Já a agregação dos nanocristais de MnFe₂O₄, que pode ser observada de forma mais evidente na Figura 26 B e D, representados pelas várias microsferas presentes nas folhas de rGO, pode ter origem em suas interações magnéticas (102, 92, 103).

4.1.2 MEV do nanocompósito rGO/MnFe₂O₄ sintetizado a 150 °C

De forma semelhante ao MEV realizado no nanocompósito sintetizado a 300 °C, pode ser observado nas Figuras 27 que as nanopartículas estão preenchendo de forma

dispersa todo o filme que forma a amostra.

As imagens comprovam que o nanocompósito foi fabricado de forma efetiva pelo processo combinando hidrotérmico/coprecipitação e, que a temperatura tem influência diretamente no tamanho de partícula produzido(103, 104). Nos aumentos utilizados para a realização dessa microscopia não foi possível chegar a uma amplitude maior devido a degradação do filme pelo feixe de elétrons.

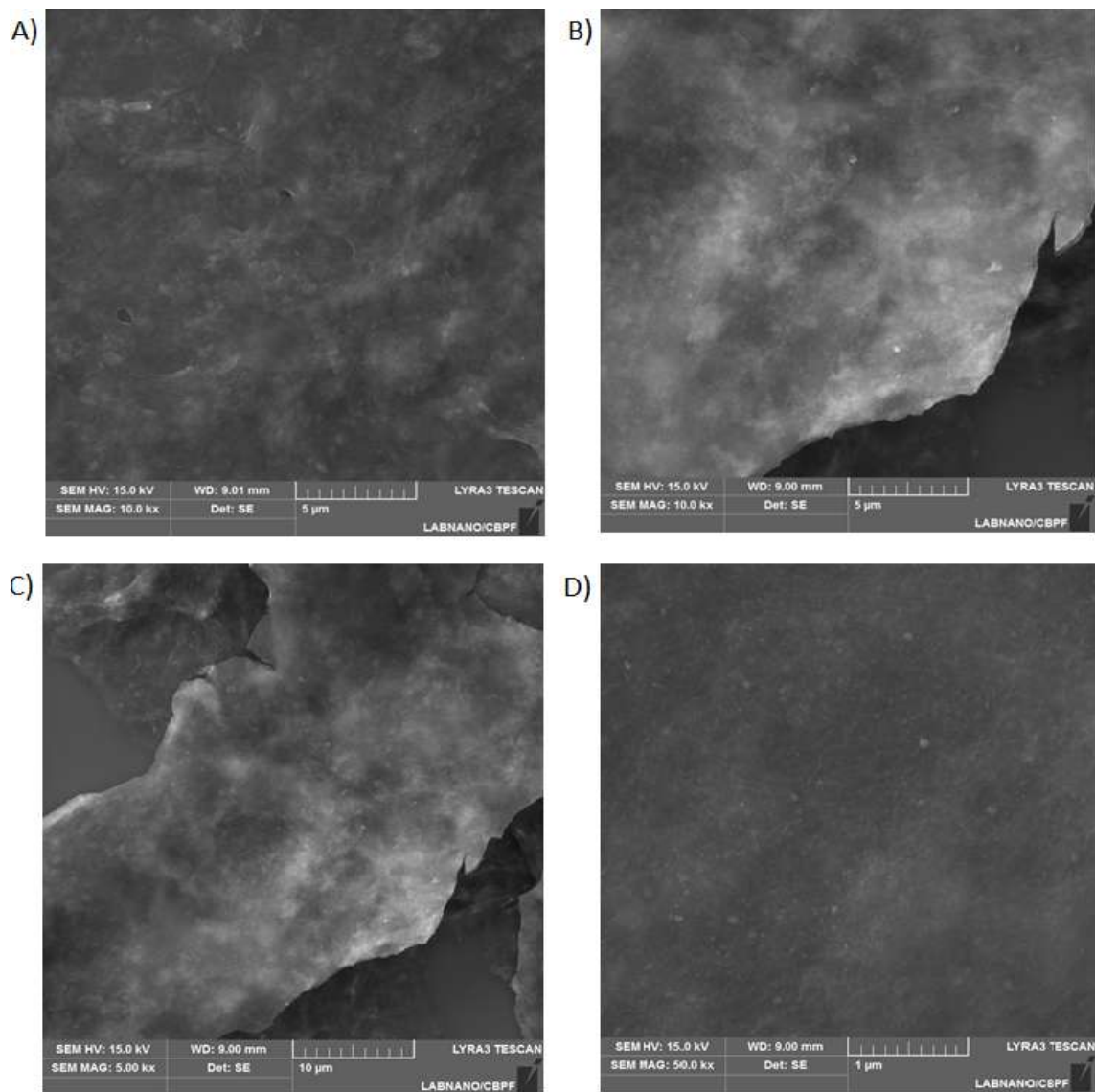


Figura 27 – MEV da rGO/MnFe₂O₄ – T150 nos aumentos de A) 5000x, B) 50000x, C) 1000x e D)10000x.

Fonte: Do autor.

4.1.3 MEV do nanocompósito rGO/MnFe₂O₄ sintetizado a 100 °C

Semelhantemente as microscopias anteriores, realizadas em T300 e T150, nas Figuras 28 foi possível verificar as nanopartículas fabricadas. Nas Figuras 28 C) e D) é

possível observar a ferrita de manganês decorando as folhas de rGO; contudo, devido à influência da temperatura, o formato das partículas produzidas em 100 °C foram ovais e, possivelmente devido a influência da taxa de rotação do Reator Parr® (que ficou em zero para a amostra produzida nessa temperatura, devido à falha no equipamento), houve uma aglomeração de nanopartículas em uma determinada área da dispersão. Esse falha na rotação e conseqüentemente não dispersão adequada da mistura pode também explicar o tamanho maior das partículas, devido a uma maior concentração de íons em determinada região da dispersão (103, 102, 104).

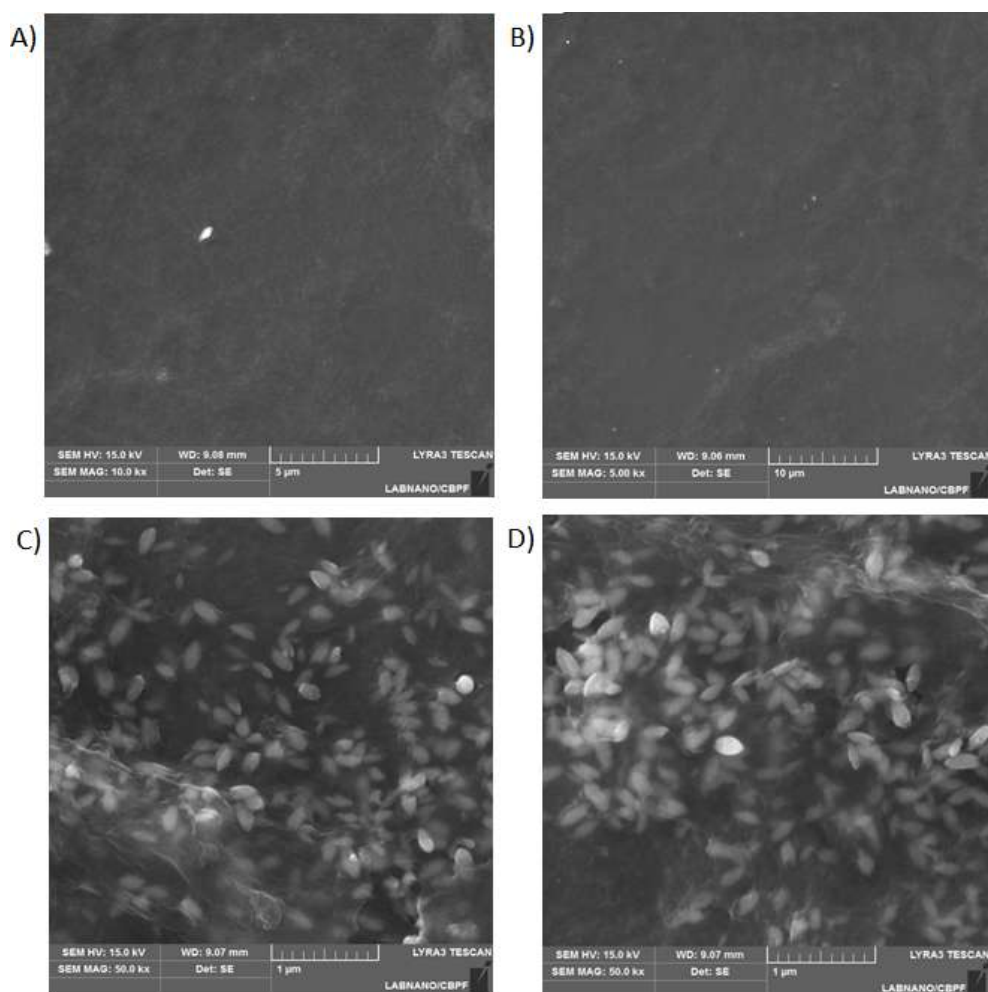


Figura 28 – MEV da rGO/MnFe₂O₄ – T100 nos aumentos de A) 10000x, B) 5000x, C) 50000x e D) 50000x.

Fonte: Do autor.

4.2 Difração de raios X e espectroscopia dispersiva de energia (EDS) dos nanocompósitos

Através do processo combinado de coprecipitação e pelo processo hidrotérmico a 100 °C, 150 °C e 300 °C por 6h, os nanocompósitos de rGO/MnFe₂O₄ foram sintetizados

e, a partir do pó retirado da solução através de secagem em estufa, foram verificados suas fases presentes através das análises de DRX.

Na Figura 29 pode ser observado que todos os picos de difração estão de acordo com a literatura, onde condizem com o padrão da ferrita de manganês, afirmando assim que a MnFe_2O_4 foi produzida (103, 104).

O pico em $26,63^\circ$, $26,68^\circ$ e $25,49^\circ$, referente a redução do GO (JCPDS 75-2078) para T100, T150 e T300, respectivamente, pode ser evidenciado e confirmado. Este pico pode ser observado devido ao empilhamento das folhas e por não ter ocorrido uma completa inibição ocasionada pela presença da MnFe_2O_4 (JCPDS 73-1964 e JCPDS 74-2403) (103, 104, 98, 102, 105, 53). Os picos 2θ característicos da ferrita de manganês em todos os nanocompósitos estão em média nas posições $18,65^\circ$, $30,19^\circ$, $35,72^\circ$, $43,05^\circ$ e $53,25^\circ$, podendo ser indexados respectivamente a (111), (220), (311), (400), (422) (103, 105, 104, 83).

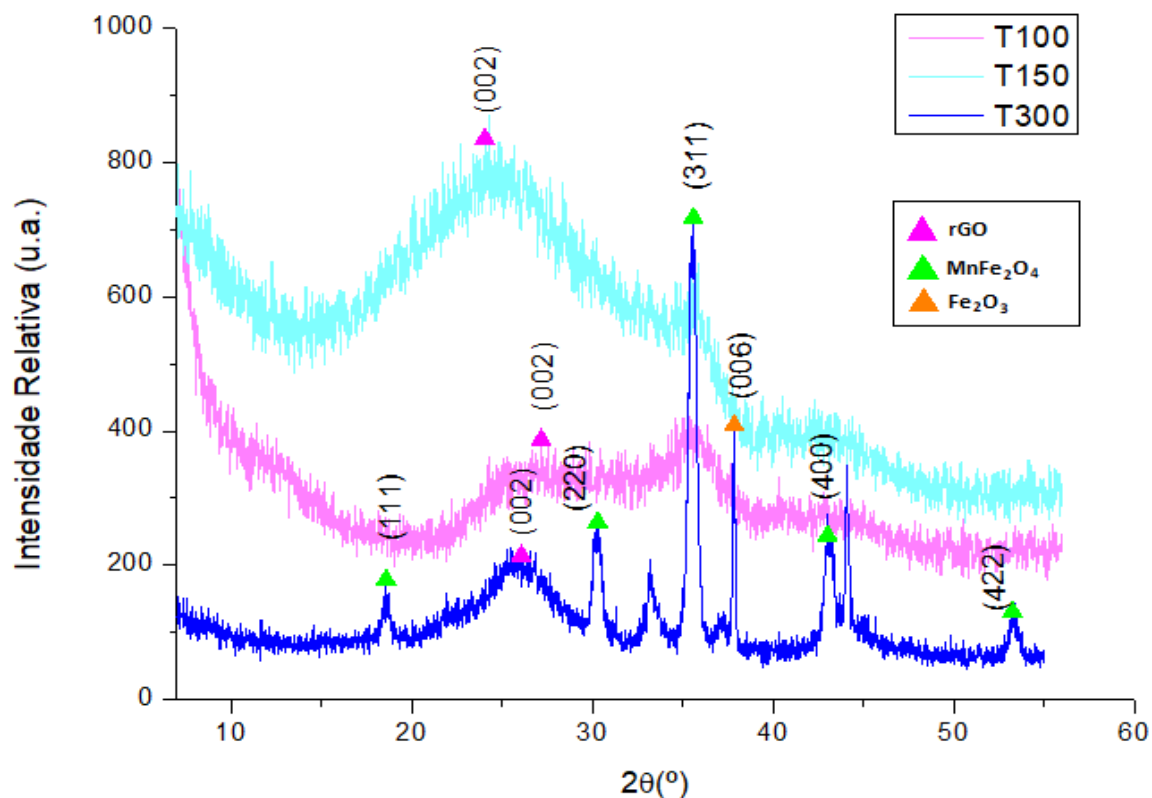


Figura 29 – DRX do pó de rGO/ MnFe_2O_4 sintetizados a 100°C (T100), 150°C (T150) e 300°C (T300).

Fonte: Do autor.

Utilizando a Equação de Debye-Scherrer (Eq.4.1) e a Equação 4.2 foram calculados o tamanho do cristalito e a distância interplanar para T100, T150 e T300 conforme observado na Tabela 4.2 através da deconvolução do pico 2θ em torno de 35° , para ambos os nanocompósitos. Os gráficos deconvoluídos obtidos para T100, T150 e T300 podem ser observados no Apêndice C. Contudo, é importante ressaltar que se a Equação 4.1

for utilizada no pico em torno de 25° o tamanho de cristalito obtido seria relativamente pequeno (< 1 nm), incompatível com o tamanho de célula unitária, o que indica ser um halo relacionado à fase amorfa de material precipitado juntamente com a ferrita nanocristalina (106).

$$d = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (4.1)$$

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (4.2)$$

Tabela 4 – Valores de distanciamento interplanar e tamanho de cristalito obtidos através da deconvolução para os nanocompósitos T100, T150 e T300.

rGO/MnFe ₂ O ₄	Posição (2θ)	FWHM (2θ)	Relação de Intensidade (%)	Distância interplanar (nm)	Tamanho de Cristalito (nm)
T100	35,57	5,18	100	0,25	1,61
T150	35,69	4,36	100	0,25	1,92
T300	35,41	0,8	100	0,25	10,43

Fonte: Do autor.

De acordo com a literatura (103, 104, 102, 1, 37), quanto maior for a temperatura de síntese, maior será o tamanho do cristalito, o que explica o elevado tamanho de partícula encontrado nesse estudo quando a síntese foi realizada em 300°C por 6h e ao menor tamanho corresponder a síntese realizada em 100°C , durante 6h. Todos os valores de tamanho de cristalito obtidos para os nanocompósitos T100, T150 e T300 estão em conformidade com a literatura (106). Obviamente o tamanho de partícula não está apenas restrito à temperatura, mas também ao tempo de síntese e a qualidade da mesma.

Uma análise que pode ser correlacionada com os resultados de difração de raios X (fases) é a de espectroscopia dispersiva de energia (EDS). As porcentagens dos elementos químicos C (carbono) e O (oxigênio) estão correlacionadas com as temperaturas de trabalho, ou seja, quanto maior a temperatura aplicada, menor será o teor de oxigênio na dispersão, o que pode ser explicado pelo maior grau de redução do rGO com o aumento de temperatura. Do mesmo modo, a porcentagem de carbono aumenta devido à redução do óxido de grafeno (37, 42, 41, 104), conforme observado pelos gráficos dos EDSs, na Figura 30.

A análise de EDS foi utilizada para verificar qual dentre as dispersões do nanocompósito produzido obteve maiores valores de porcentagens atômicas de manganês (at.%) para aplicabilidade da dispersão nos SCs. Conforme a Figura 30, a maior porcentagem foi obtida para a síntese realizada em 150°C (T150), a qual foi utilizada para realizar as deposições por gotejamento sobre os *fingers* dos SCs com objetivo de aumentar a capacitância através de reações faradaicas comuns ao material. As proporções de Fe/Mn, para T100, T150 e T300, são 2,30, 3,06 e 2,68, respectivamente, o que está de acordo com

a proporção atômica na composição da ferrita (MnFe_2O_4) e também com a identificação de Fe_2O_3 , daí uma maior proporção $\text{Fe}/\text{Mn} > 2$.

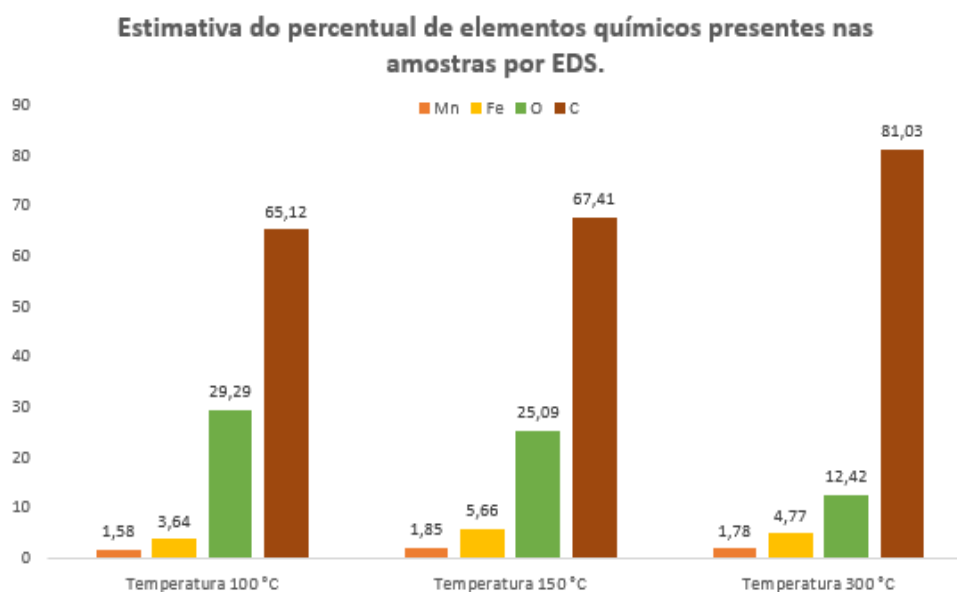


Figura 30 – Estimativa de percentual atômico (%a) dos elementos químicos manganês, oxigênio, carbono e ferro através das análises de EDS nas dispersões T100, T150 e T300.

Fonte: Do autor.

4.3 Espectroscopia Raman do rGO

A espectroscopia Raman foi realizada com o intuito de verificar as propriedades estruturais na mudança do GO para rGO, assim como a qualidade do mesmo. A amostra apresenta bandas características de materiais a base de grafeno, possuindo 4 bandas, D (1361 cm^{-1}) e G (1590 cm^{-1}) sendo de primeira ordem e 2D (2724 cm^{-1}) e D + G (2947 cm^{-1}) sendo de segunda ordem, como é verificado na Figura 31 (98, 107, 108).

A banda D comprova a existência de grafeno no qual corresponde aos defeitos da estrutura gráfitica, refletindo defeitos como hexágonos de carbono danificados ocasionados pelo processo de oxidação e a banda G corresponde a vibração dos átomos de carbono onde é observada em todas as estruturas de carbono contendo ligações sp^2 . Já o espectro 2D da ressonância é o mais intenso em um grafeno monocamada ideal e quando acompanhando de uma banda D de baixa intensidade indica um grafeno de elevada qualidade, além de possibilitar a identificação do número de folhas empilhadas no rGO enquanto D + G determina a possibilidade da presença de uma rede gráfitica ou que a mesma foi restaurada após a oxidação (109, 107, 98, 110, 99, 36, 111).

A relação de intensidade relativa das bandas D e G (I_D/I_G) é utilizada para estimar o grau de desordem de defeitos estruturais gráfiticos sendo inversamente proporcional ao

tamanho efetivo de cristalito na direção dos planos ou aglomerados grafíticos sp^2 . Além disso, o tamanho do cristalito (L_A) de um plano grafítico pode ser determinado seguindo a relação proposta por Tuinstra e Koenig (112) na Equação 4.5 (98, 108, 113).

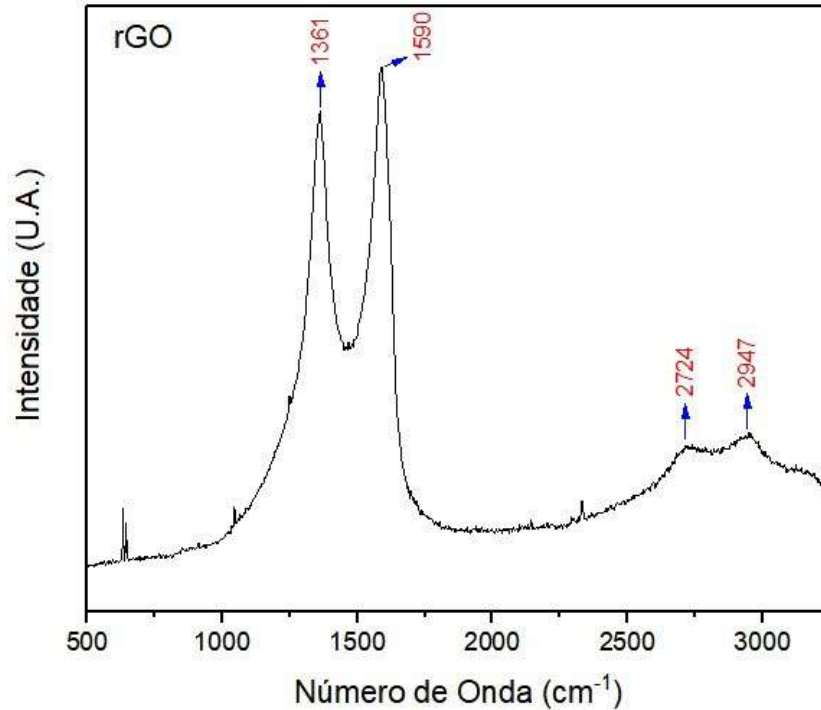


Figura 31 – Espectro Raman do rGO.

Fonte: Do autor.

$$n_D = \frac{2.4 \times 10^{22} I_D}{\lambda_L^4 I_G} \quad (4.3)$$

$$L_D^2 = 2.4 \times 10^{-9} \lambda_L^4 \frac{I_G}{I_D} \quad (4.4)$$

$$L_A = 4.4 \frac{I_G}{I_D} \quad (4.5)$$

Em que:

n_D = Densidade de defeitos pontuais [cm^{-2}]

I_D/I_G = Relação de intensidade entre as bandas D e G

λ_L = Comprimento de onda do feixe utilizado no espectrômetro Raman [nm]

L_D = Distância média dos defeitos pontuais no plano grafítico [nm]

L_A = Tamanho de cristalito [nm]

A partir da razão I_D/I_G igual a 0,93, o valor obtido para a densidade de defeitos (n_D) pontuais foi utilizado pela Equação 4.3, utilizando o comprimento de onda (λ) de

473 nm obteve-se n_D igual a $4,46 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Através da Equação 4.5 foi obtido 4,09 nm de tamanho de cristalito (L_A) o que pode ser explicado pela eliminação de grupos de oxigênio e uma diminuição do L_A médio dos domínios sp^2 , comum ao grafite, ocasionada pela adição de defeitos devido a redução do GO, o que está em conformidade pela relação proposta por Tuinstra e Koenig (TK) (112) que considera o tamanho médio do cristalito na direção lateral da placa de grafite (107, 98).

Para fins de comparação, a Figura 32 adaptada de Faria *et al.*, 2017 (87), mostra a espectroscopia Raman do GO, em diferentes tempos de oxidação. Pode ser observado na Figura que houve pouca variação no posicionamento das bandas do GO para o rGO, valores da banda D (1364 cm^{-1}) esta relacionada aos defeitos na estrutura no GO em função da oxidação e G (1602 cm^{-1}) correspondendo a vibração ocasionada pelos átomos de carbono. O valor da relação I_D/I_G obtido no Raman do GO diminui, o que indica a remoção dos grupos funcionais do oxigênio (87).

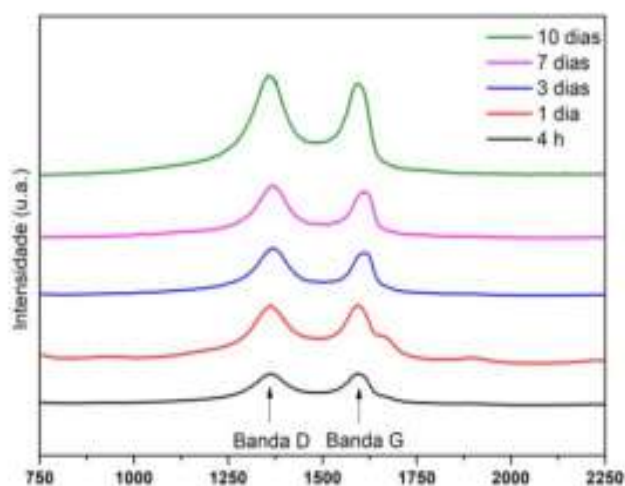


Figura 32 – Espectro Raman do GO para distintos tempos da etapa de oxidação.

Fonte: Adaptado de Farai *et al.*, 2017 (87).

4.4 Testes com os supercapacitores interdigitais

Os SCs interdigitais produzidos neste trabalho foram elaborados em conformidade com os parâmetros estabelecidos na Seção 3.2.1, sendo que a arquitetura dos modelos fabricados estão detalhadas no Apêndice A. De acordo com cada modelo confeccionado, foram calculadas as áreas teóricas do SC e dos eletrodos interdigitais para efetuar o cálculo capacitivo.

Após a confecção do SC, foi realizado a medidas de espessura em posicionamentos distintos nos dedos interdigitais do rGO e rGO/MnFe₂O₄. Os dados obtidos estão

detalhados na Tabela 5 e sua configuração com os contatos elétricos realizados podem ser observados na Figura 33.

Tabela 5 – Parâmetros das áreas teóricas e espessuras para os SCs fabricados.

	Modelo Inicial (MI)	Caso 1 (C1)	Caso 2 (C2)	Caso 3 (C3)	Caso 4 (C4)	Desvio padrão
Estimativa da área teórica do SC (mm ²)	79	47,25	79	47,25	91,75	-
Estimativa da área teórica dos eletrodos (mm ²)	104	76	80	52	10	-
Estimativa da espessura dos eletrodos de rGO (μm)						0,09
Estimativa da espessura dos eletrodos de rGO/MnFe ₂ O (μm)						0,19

Fonte: Do autor.

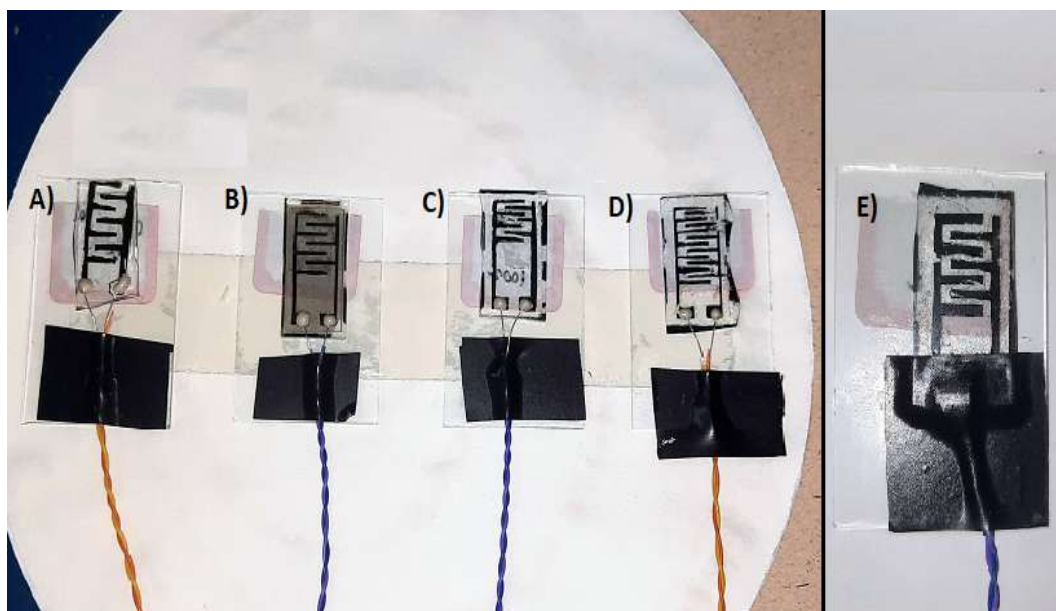


Figura 33 – SCs interdigitais: A) Modelo Inicial, B) Caso 1, C) Caso 3 e D) Caso 4 utilizando fita adesiva isolante como elemento imobilizador para secagem da tinta condutora de prata utilizada para fixar os fios nos terminais positivo e negativo do dispositivo e, E) SC Caso 2 utilizando fita adesiva isolante para proteger os terminais antes da imersão no eletrólito.

Fonte: Do autor.

Através do equipamento Ivium, no qual foi realizado as medidas de voltametria cíclica (CV) através do software Ivium Soft[®], foram obtidos os gráficos de CVS para os SCs

interdigitais produzidos. Os gráficos de CVs foram tratados através do software Origin® com o objetivo de analisar a capacitância específica (C) gerada através da área da curva de CV, conforme a Equação 4.6. (49, 114, 115, 116, 117).

$$C = \frac{1}{2.S.v\Delta V} \int_{V_i}^{V_f} I(V)dV \quad (4.6)$$

Em que:

C = capacitância de área (mF cm⁻²)

S = área superficial dos dedos [mm²]

v = taxa de varredura [mV/s]

ΔV = janela de potencial [V]

$\int_{V_i}^{V_f}$ = V_{final} e V_{inicial} são os limites das curvas de CV;

I(V) = corrente em diferentes voltagens (A).

De acordo com a Equação 4.6, foi elaborada a Tabela 6 sendo que os valores de capacitâncias específicas, onde foi utilizando apenas rGO para confecção e testes nas amostras MI, C1, C2, C3 e C4, na amostra MI - T150 a confecção do SC interdigital foi realizada utilizando o nanocompósito rGO/ MnFe₂O₄, sintetizada a 150 °C. Foi aplicada uma janela de potencial de -1 V - 0,5 V, para as seguintes velocidades de varredura: 10 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s e 200 mV/s. Os gráficos CVs utilizados para realização dos cálculos podem ser observados nas Figuras 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40 e 41.

Tabela 6 – Percentual dos valores de capacitância específica (mF/cm²) em relação à taxa de varredura (mV/s) para os SCs interdigitais desenvolvidos.

**Capacitância específica (mF/cm²)
em relação
à taxa de varredura (mV/s)**

Taxa de varredura (mV/s)	MI (mF/cm²)	MI - T150 (mF/cm²)	C1 (mF/cm²)	C2 (mF/cm²)	C3 (mF/cm²)	C4 (mF/cm²)
10	67,0	2,95	0,40	69,3	121,8	0,41
25	33,7	1,40	0,16	39,6	59,7	0,35
50	19,3	0,07	0,05	21,6	34,7	0,14
100	10,9	0,42	0,02	12,2	18,8	0,08
200	5,8	0,22	0,02	6,2	10,4	0,04

Fonte: Do autor.

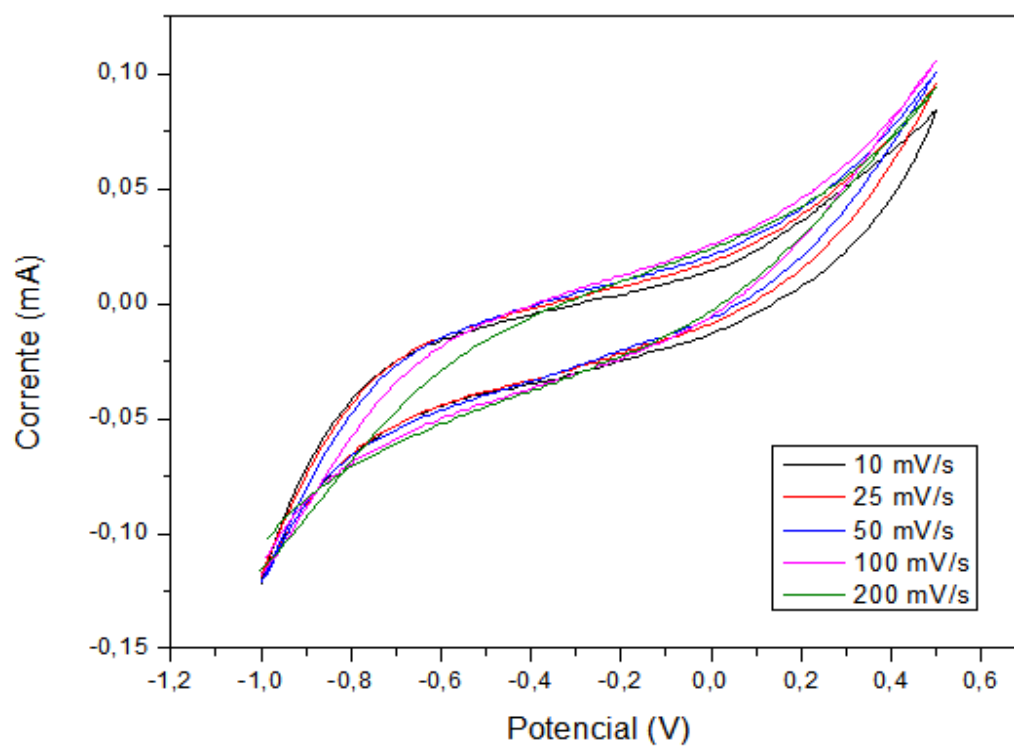


Figura 34 – CV da amostra MI sem máscara de vinil - rGO.

Fonte: Do autor.

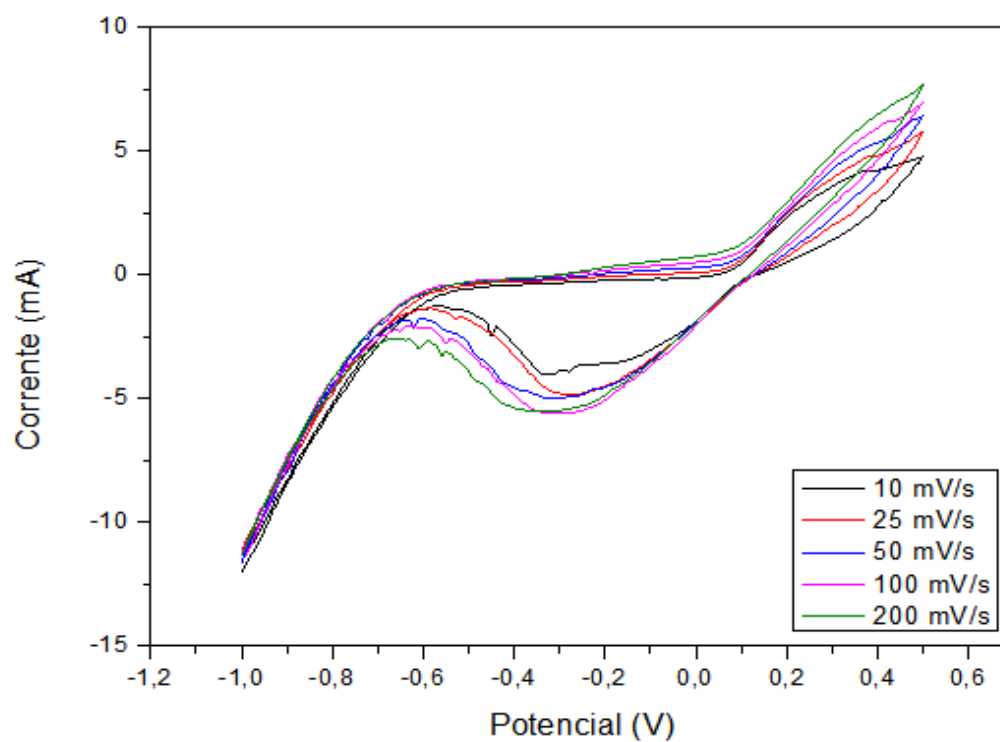


Figura 35 – CV da amostra MI sem máscara de vinil e com limpeza no intermédio vazio entre os dedos efetuada com acetona P.A- rGO.

Fonte: Do autor.

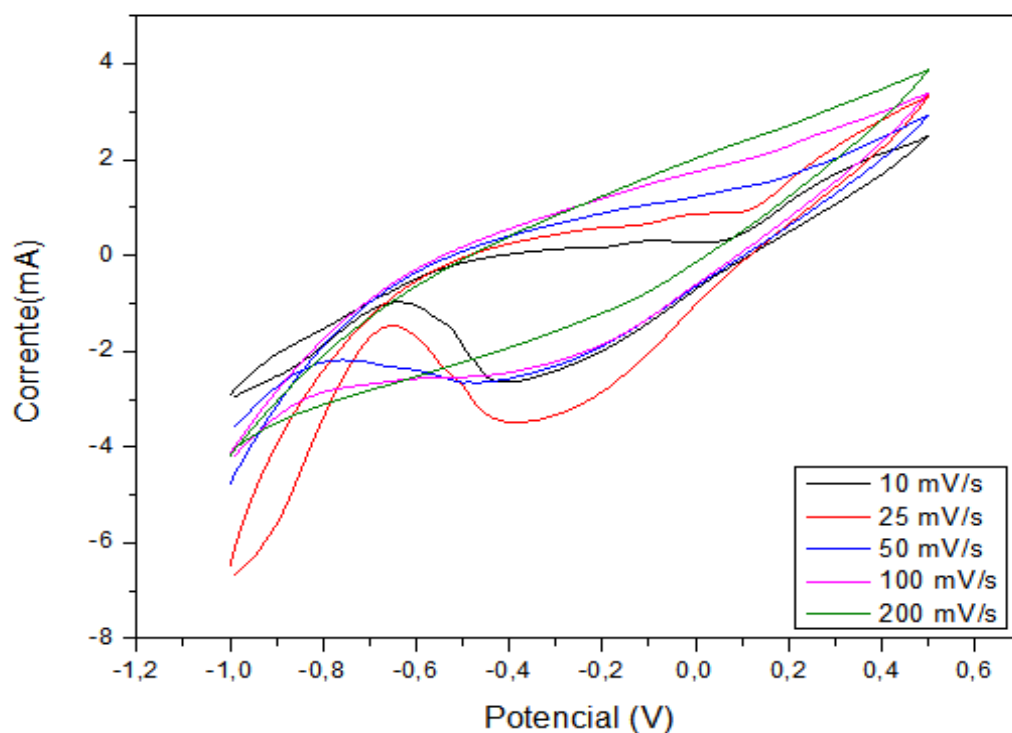


Figura 36 – CV da amostra MI com máscara de vinil- rGO.

Fonte: Do autor.

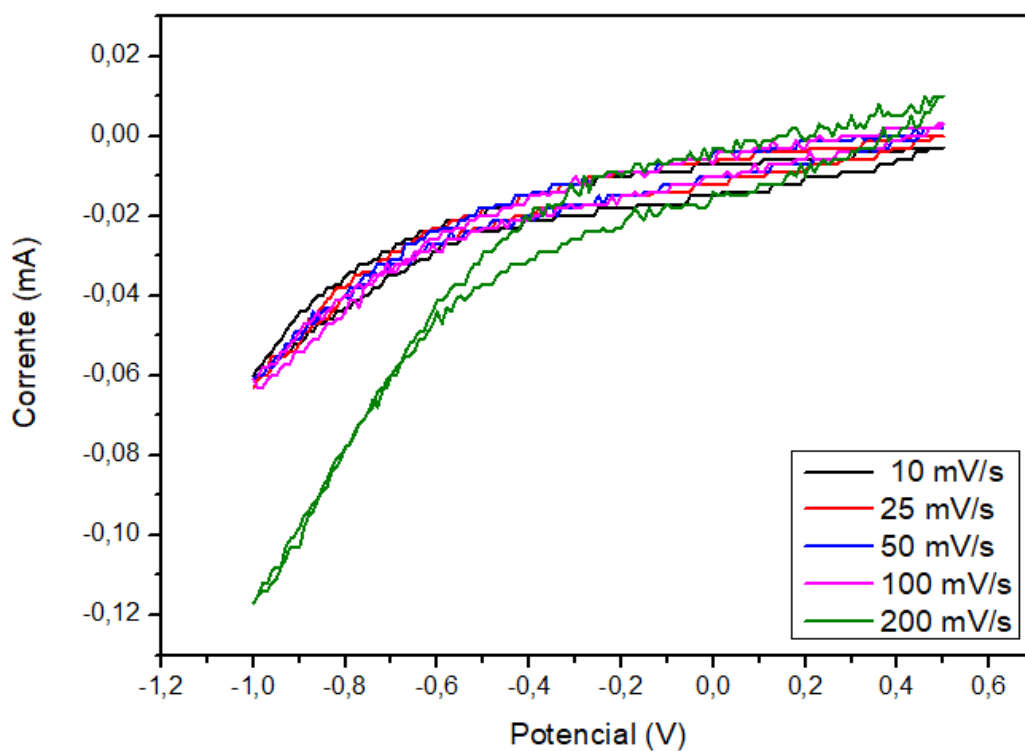


Figura 37 – CV da amostra C1 com máscara de vinil- rGO.

Fonte: Do autor.

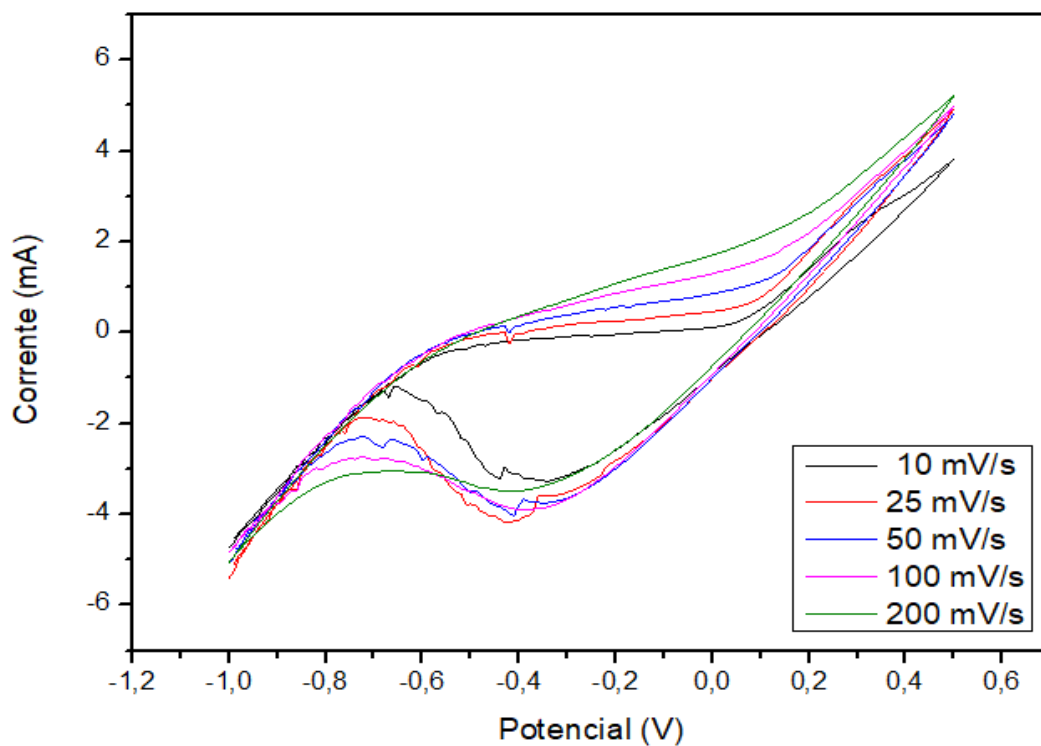


Figura 38 – CV da amostra C2 com máscara de vinil- rGO.

Fonte: Do autor.

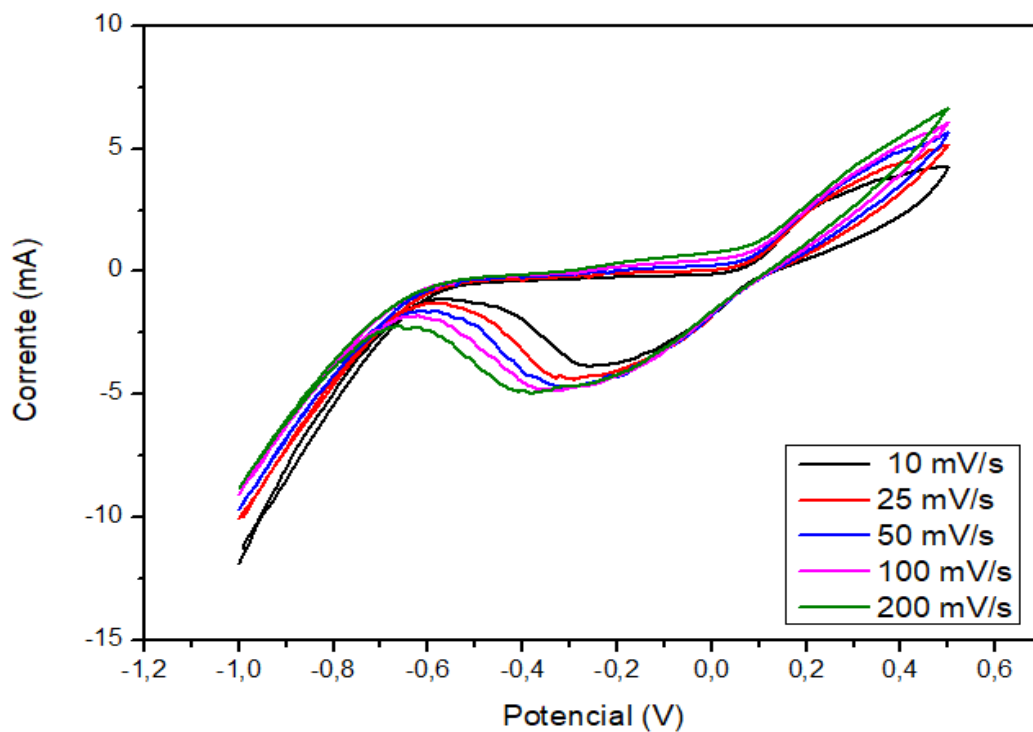


Figura 39 – CV da amostra C3 com máscara de vinil- rGO.

Fonte: Do autor.

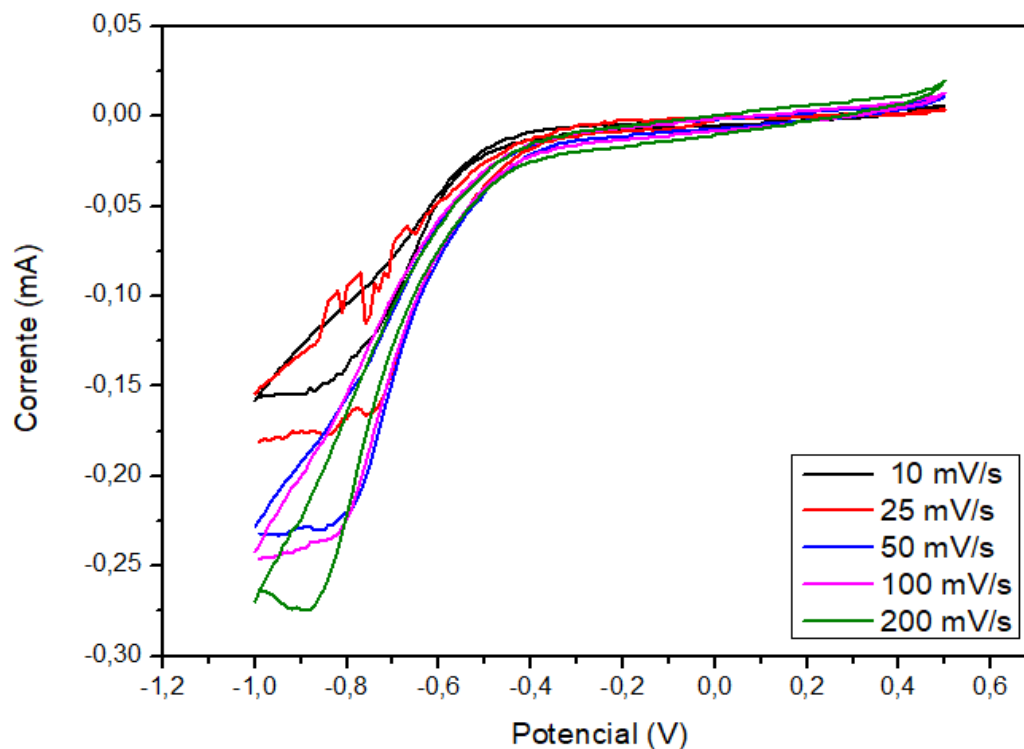


Figura 40 – CV da amostra C4 com máscara de vinil- rGO.

Fonte: Do autor.

As amostras de arquitetura MI foram as primeiras desenvolvidas e testadas neste trabalho, sendo posteriormente confeccionados e testados os outros 4 modelos (Caso 1, Caso 2, Caso 3 e Caso 4). Além desta finalidade, no modelo inicial (MI) foram realizados testes com máscaras distintas até a obtenção de um modelo leve, fácil de utilização e não deformável em temperaturas até 150°C. Dessa forma, testes efetuando a completa remoção das máscaras após impressão dos eletrodos, já com os contatos elétricos devidamente soldados ao dispositivo, assim como os testes onde a máscara não era removida do SC, foram necessários para verificar a influência das mesmas em contato com a solução eletrolítica. Esse procedimento foi motivado pelo fato de a remoção das máscaras resultar em danificação nos filmes finos produzidos, devido a fragilidade dos mesmos.

A remoção das máscaras era dividida em 2 passos: remoção das máscaras fixas ao substrato através um elemento adesivo presente das máscaras e limpeza realizada na amostra efetuada com acetona P.A, com o objetivo de remover qualquer resquício do resíduo da cola presente na máscara utilizada para fixação da mesma no substrato de vidro.

Contudo, os testes de CV mostraram não haver uma elevada influência da permanência das máscaras de vinil utilizadas nos SCs, como pode ser observado comparando o gráficos de CVs das amostras MI sem máscara e sem realização de limpeza (Fig. 34), MI sem máscara e com realização da limpeza (Fig. 35) e da amostra MI com permanência da

máscara (Fig. 36).

Essa diferença não significativa observada nos gráficos de CV para as amostras citadas pode ser explicada pela incompleta dissipação dos íons no eletrólito e pela possibilidade da degradação do eletrólito PVA/H₂SO₄, o que explicaria o pico observado nos gráficos comumente relacionados a uma oxidação e os vales referentes a redução do mesmo (118, 119, 120).

Nas Tabela 7, podem-se verificar os valores obtidos de capacitância específica para eletrodos à base de grafeno, manganês e rGO, ambos utilizando a solução eletrolítica PVA/H₂SO₄.

Tabela 7 – Comparação nominal dos resultados encontrados na literatura para SCs com áreas distintas, ambas utilizando o eletrólito PVA/H₂SO₄

Material utilizado nos fingers	Método de Fabricação	Eletrólito	Capacitância específica de área (mF cm ⁻²)	Referência
rGO	Fotolitografia	PVA/H ₂ SO ₄	0,95	(121)
rGO	Impressão a tinta	PVA/H ₂ SO ₄	19,18	(122)
MnO ₂ //grafeno	Impressão a tinta	PVA/H ₂ SO ₄	7,6	(123)
Grafeno	Gravação a plasma	PVA/H ₂ SO ₄	116	(124)
Grafeno	Impressão 3D	PVA/H ₂ SO ₄	58,75	(125)
rGO//rGO	Impressão 3D	PVA/H ₂ SO ₄	74,31	(125)

Fonte: Adaptada de Zhen *et al.*, 2014 (121).

Assim, pode-se afirmar que os dispositivos desenvolvidos utilizando eletrodos de rGO estão em conformidade com os valores de capacitância específica em SCs utilizando a solução eletrolítica PVA/H₂SO₄ (122, 125, 116, 82).

Contudo, deve-se ressaltar que a geometria do dispositivo, ou seja, o número de dedos, a espessura e área útil estão diretamente relacionados com os valores de capacitância, não existindo dessa forma, um padrão em resultados mas sim em uma tendência de comportamento de determinados materiais de eletrodo em meios eletrolíticos específicos. E por último, outro fator relevante é a configuração em paralelo e em série utilizando os SCs, as quais podem aumentar efetivamente a capacitância e a tensão de trabalho para aplicações práticas (26).

Por último, o SC interdigital escolhido para efetuar os testes com o nanocompósito T150 foi o MI. Semelhantemente aos testes de CV realizados no eletrodo apenas de rGO, os testes de CV foram calculados através da área da curva do voltamograma cíclico para a rGO/MnFe₂O₄.

Os gráficos estão em conformidade com a literatura, apresentando picos característicos de um processo oxidativo ocorrendo no material do eletrodo e a em vales, devido a redução ocasionada na superfície do eletrodo (82, 116, 8).

Dentre os modelos confeccionados e testados, o caso 3 (C3), utilizando apenas

rGO como eletrodo submerso em solução eletrolítica em gel à base de PVA/H₂SO₄ obteve valores elevados de capacitância específica, em aproximadamente 122 mF/cm², submetido a uma tensão de -1 V a 0,5 V em tava de varredura de 10 mV/s, em comparação com os demais dispositivos. Contudo, o nanocompósito rGO/MnFe₂O₄, em semelhança aos parâmetros anteriores, obteve capacitância específica em aproximadamente 3 mF/cm².

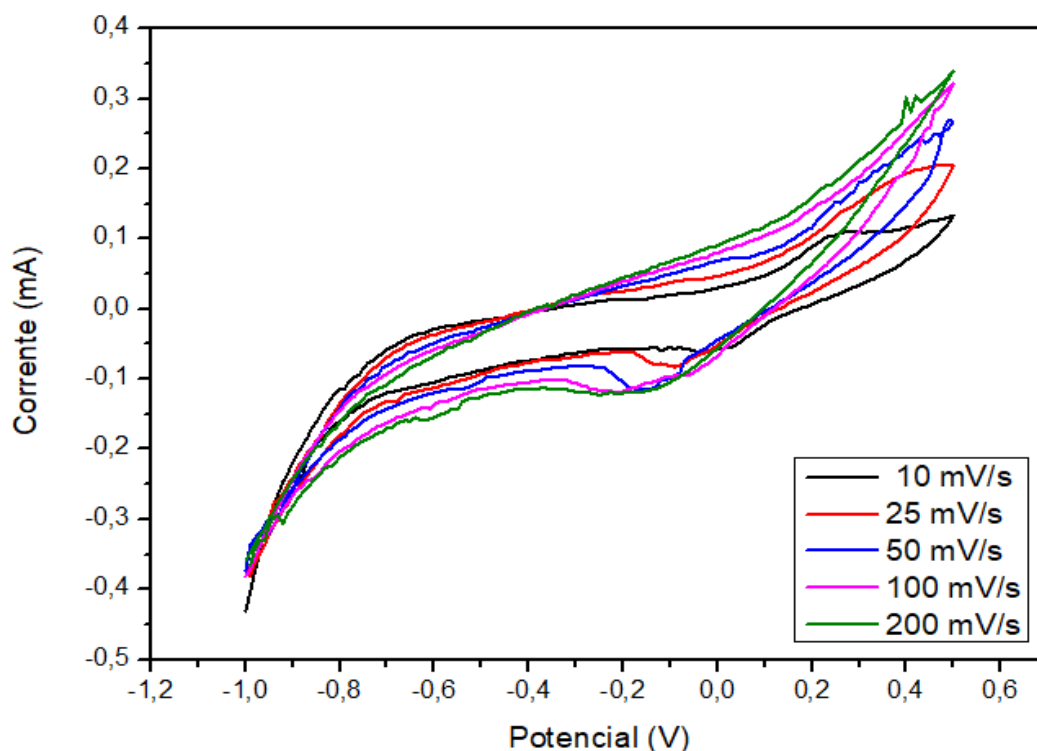


Figura 41 – CV da amostra MI sem máscara de vinil - rGO/MnFe₂O₄ utilizando a dispersão T150.

Fonte: Do autor.

Para fins de comparação entre os CVs obtidos neste trabalho com a literatura, a Figuras 42 - (a) GO e (b) rGO mostram distintas taxas de varredura para os eletrodos, idênticas às taxas reproduzidos neste trabalho e áreas das curvas de CVs semelhantes. Já na Figura 43 é possível observar de forma isolada o comportamento eletroquímico utilizando na análise de voltametria cíclica para cada eletrodo utilizado.

Dessa forma, as curvas de CV como apresentadas nas Figuras 42 e 43 são curvas ideais para SCs interdigitais. Contudo, devido a quantidade de ruídos presentes nos gráficos CVs das amostras realizadas, as diferenças observadas nos CVs, principalmente para amostras semelhantes como as MI podem ser explicadas pela incompleta dissipação dos íons no eletrólito e pela possibilidade da degradação do eletrólito PVA/H₂SO₄, o que pode estar relacionado com processos de oxidação-redução (118, 119, 120, 8) o que impossibilitou a formação de uma curva CV limpa, como verificado nas Figuras 42 e 43.

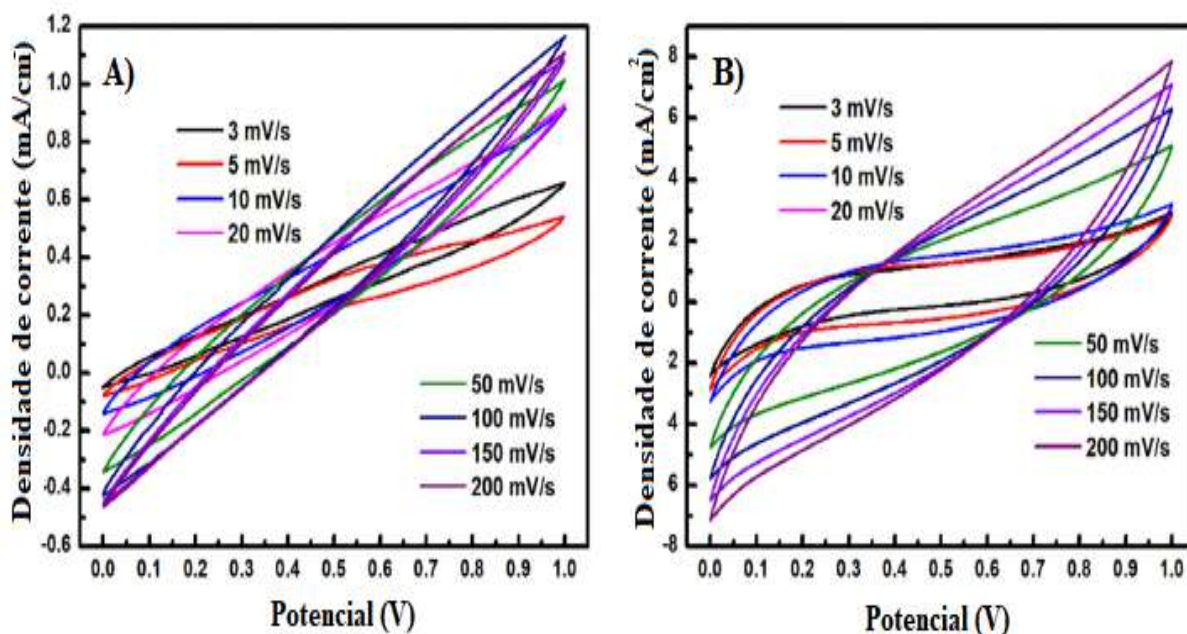


Figura 42 – CV do A) GO e B) rGO para várias taxas de varredura.

Fonte: Adaptada de: Kavinkumar *et al.*, 2019 (116).

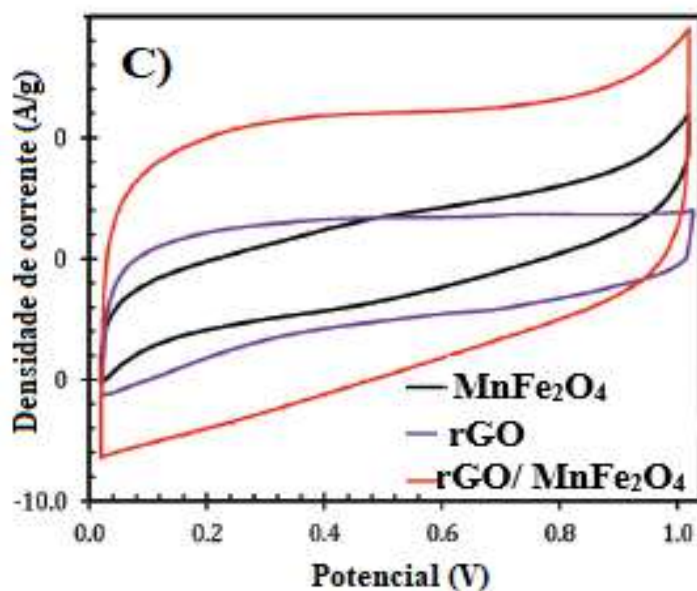


Figura 43 – CV apenas da ferrita de manganês (MnFe_2O_4), somente do rGO e do nanocompósito rGO/ MnFe_2O_4 .

Fonte: Adaptada de: Goldschmidt *et al.*, 2005,(126).

5 CONCLUSÕES

Em função dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- a rota hidrotérmica/coprecipitação é eficiente para se produzir o nanocompósito de rGO/MnFe₂O₄ com tamanho de partícula dependente da temperatura de trabalho utilizada;
- a dispersão do rGO utilizada para produção dos eletrodos desempenhou de forma eficiente o armazenamento de energia através do mecanismos EDL no SC interdigital.
- a dispersão do nanocompósito rGO/MnFe₂O₄ utilizada como material para produção dos eletrodos desempenhou, de acordo com os voltamogramas cíclicos, um padrão distinto comparado com a literatura, o que pode estar relacionado com a oxidação do eletrólito utilizado. Dessa forma, a aplicação do nanocompósito para armazenamento de energia deve ser melhor explorada para fins de aplicabilidade.

6 TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros pode-se citar:

- Produção dos SCs interdigitais em substratos flexíveis.
- Efetuar testes relacionando a associação dos SCs interdigitais com nanogerador triboelétrico (TENG - *nanostructured triboelectric generator*).
- Efetuar um estudo do uso de SCs em humanos através da eletrônica epidérmica.
- Utilização de softwares de controle e monitoramento da termodinâmica das reações hidrotérmicas para uma melhor reprodutibilidade e qualidade na morfologia dos nanocompósitos, com desvios padrões relativamente baixos.
- Realizar testes com eletrólitos híbridos distintos, com a finalidade de verificar o comportamento dos eletrodos de rGO em meio eletrolítico.

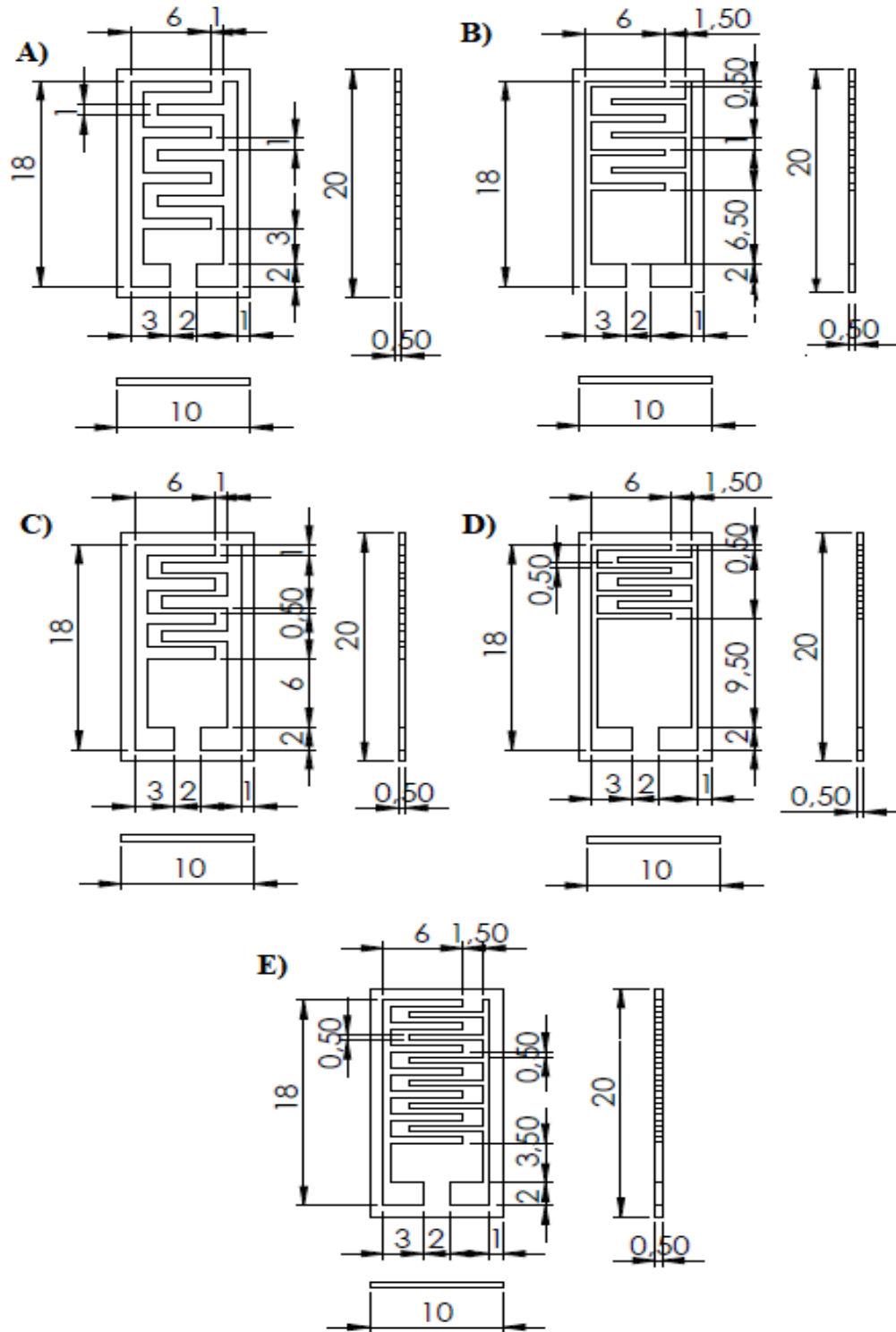
7 APÊNDICE A - DESENHOS TÉCNICOS DOS MSC_s

Figura 44 – A) Modelo Inicial; B) Caso 1; C) Caso 2; D) Caso 3 e E) Caso 4.

Fonte: Do autor.

8 APÊNDICE B - ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DOS NANOCOMPÓSITOS T100, T150 E T300

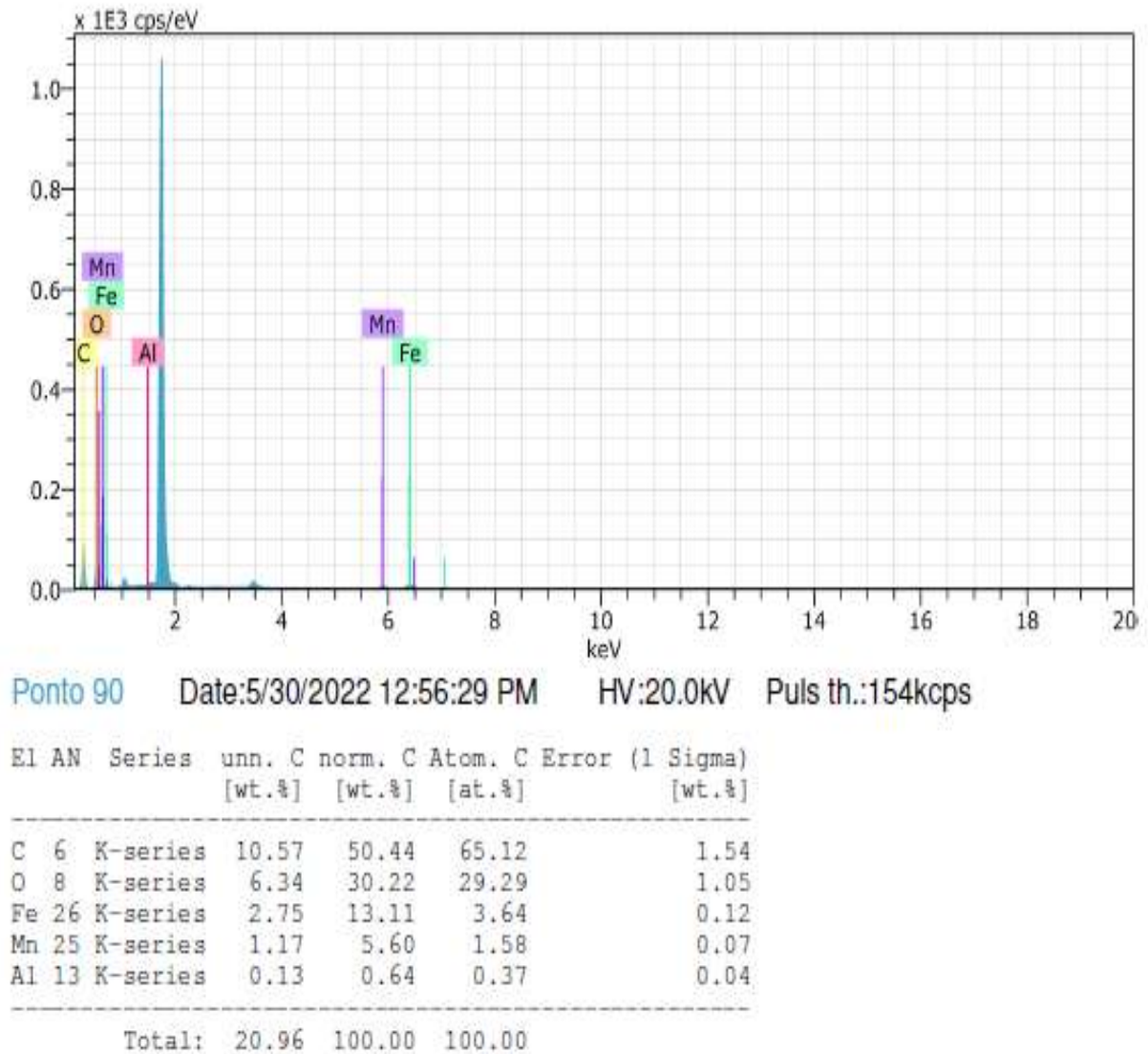


Figura 45 – EDS realizado na síntese submetida a temperatura de 100 °C.

Fonte: Do autor.

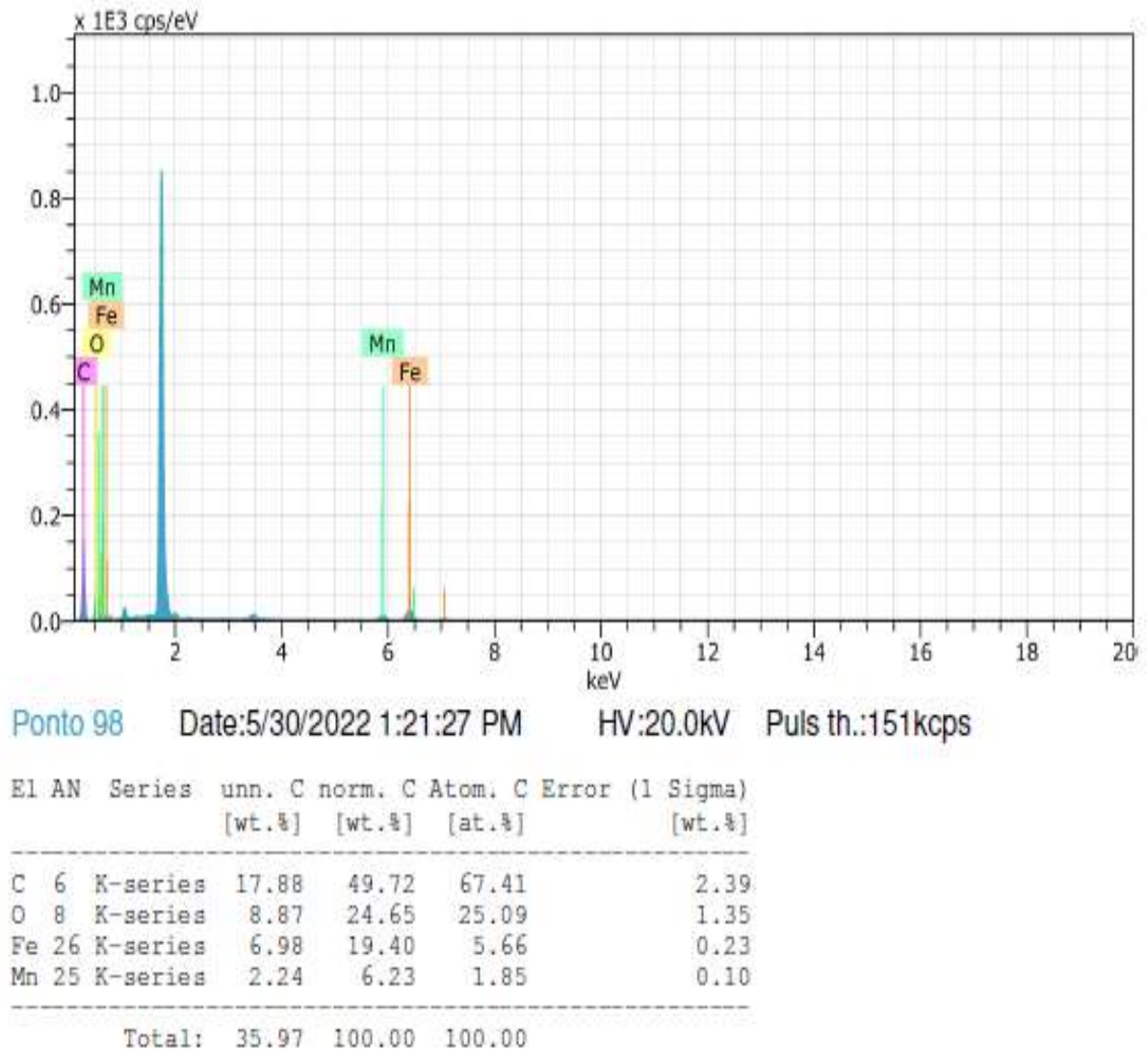


Figura 46 – EDS realizado na síntese submetida a temperatura de 150 °C.

Fonte: Do autor.

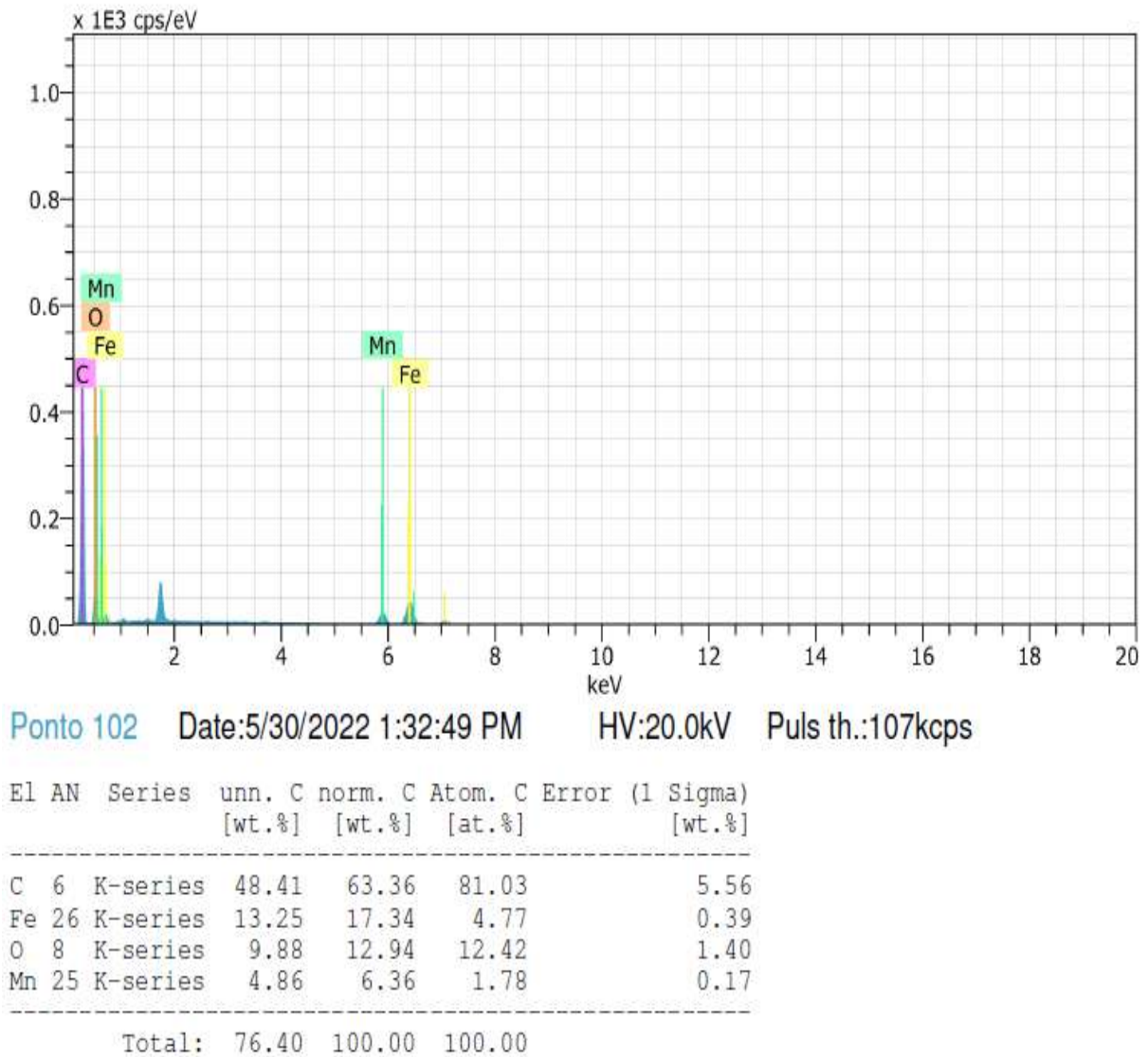


Figura 47 – EDS realizado na síntese submetida a temperatura de 300 °C.

Fonte: Do autor.

9 APÊNDICE C - DECONVOLUÇÕES DAS ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) DOS NANOCOMPÓSITOS T100, T150 E T300

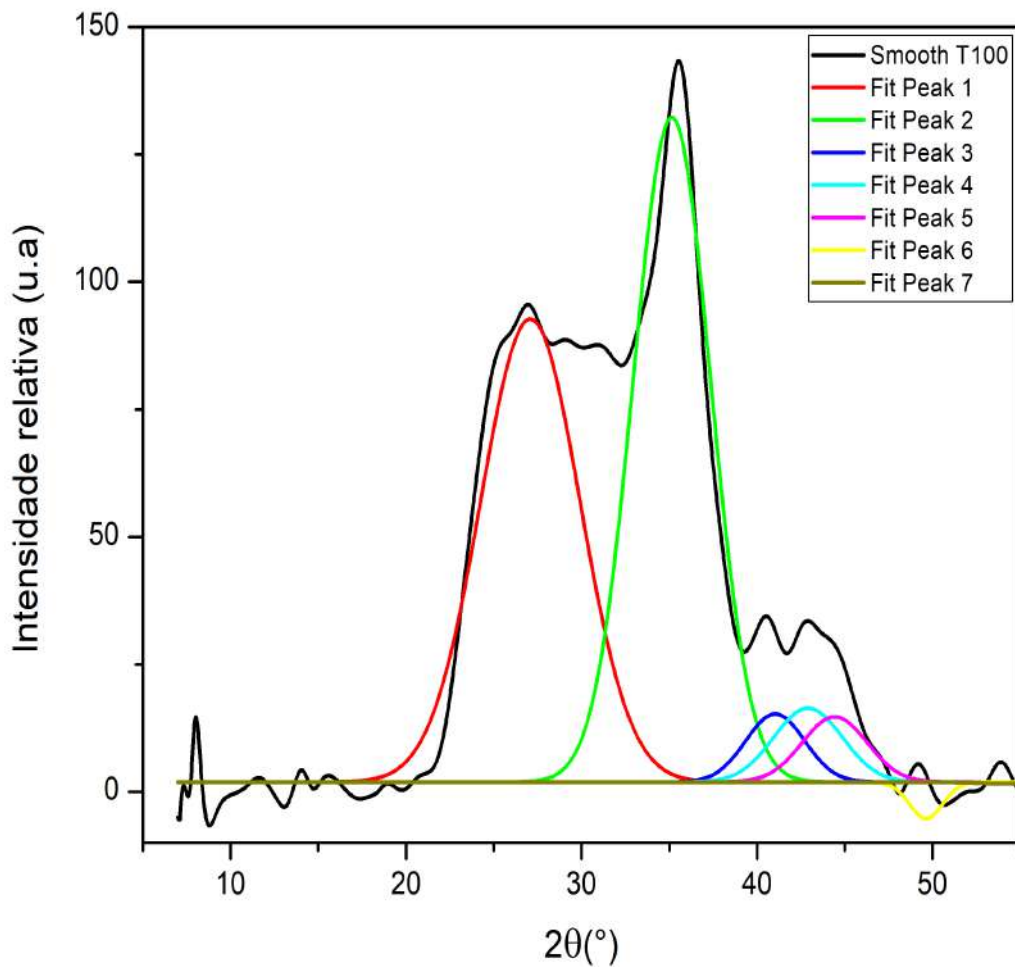


Figura 48 – Deconvolução realizada através do software Origin nos dados obtidos na análise difração de raios X (DRX) para a síntese submetida a 100 °C.

Fonte: Do autor.

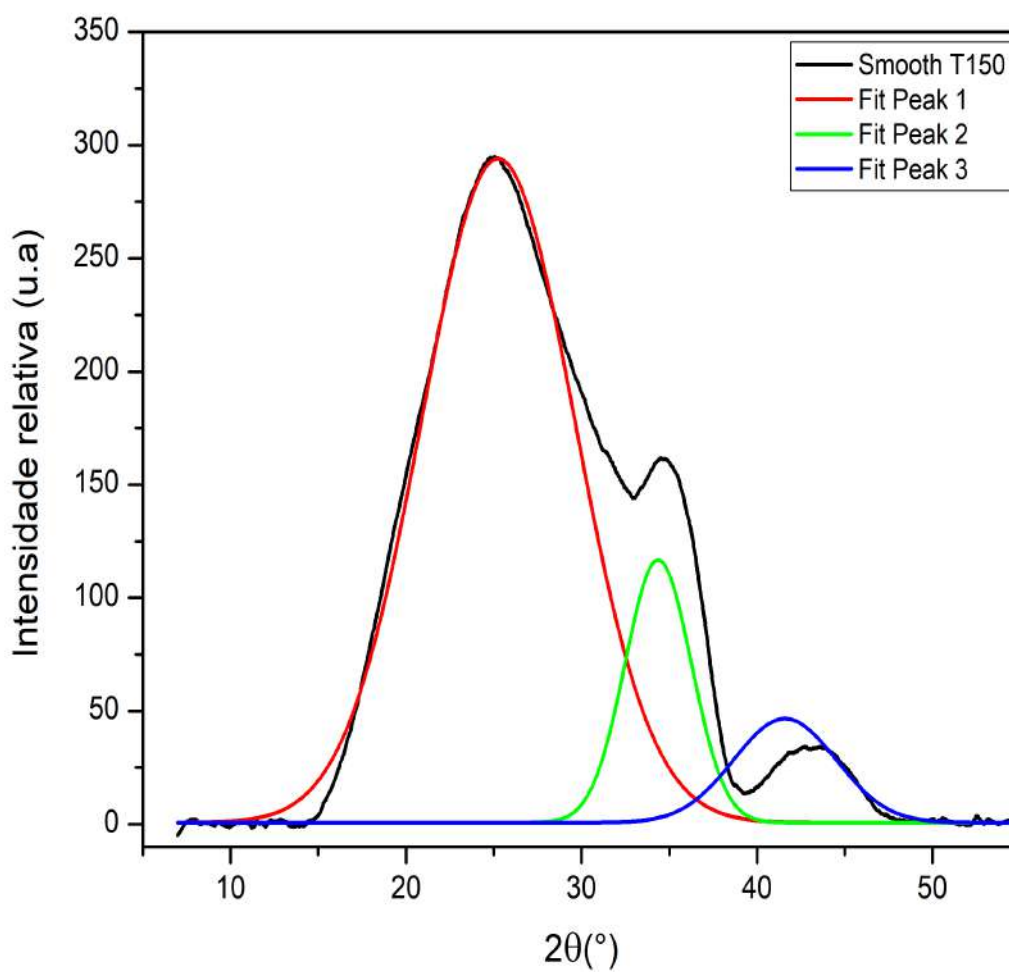


Figura 49 – Deconvolução realizada através do software Origin nos dados obtidos na análise difração de raio X (DRX) para a síntese submetida a 150 °C.

Fonte: Do autor.

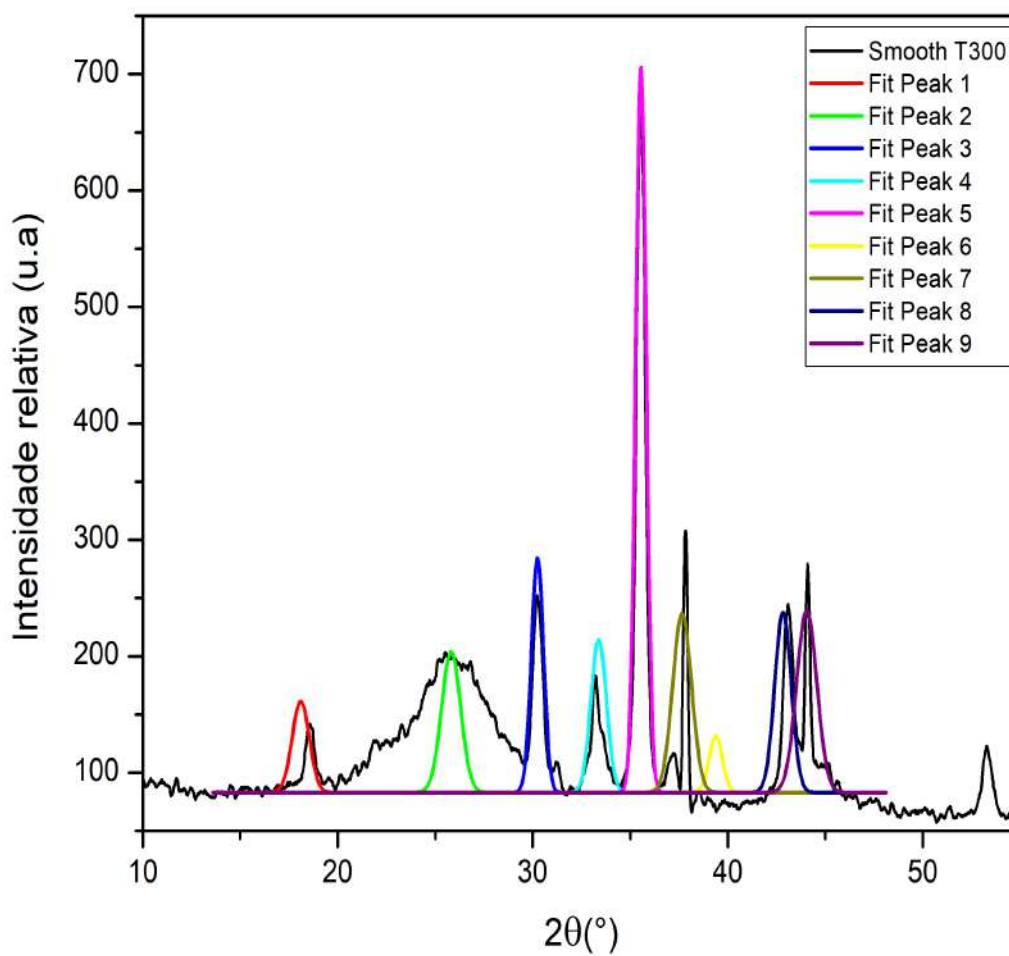


Figura 50 – Deconvolução realizada através do software Origin nos dados obtidos na análise difração de raio X (DRX) para a síntese submetida a 300 °C.

Fonte: Do autor.

REFERÊNCIAS

- 1 JIANG, Q.; WU, C.; WANG, Z.; WANG, A. C.; HE, J.-H.; WANG, Z. L.; ALSHAREEF, H. N. Mxene electrochemical microsupercapacitor integrated with triboelectric nanogenerator as a wearable self-charging power unit. *Nano Energy*, v. 45, p. 266–272, 2018.
- 2 RODRIGUES, A. C.; SILVA, E. L. da; QUIRINO, S. F.; CUÑA, A.; MARCUZZO, J. S.; MATSUSHIMA, J. T.; GONÇALVES, E. S.; BALDAN, M. R. Ag@ activated carbon felt composite as electrode for supercapacitors and a study of three different aqueous electrolytes. *Materials Research*, v. 22, n. 1, p. 1–9, 2019.
- 3 GONZÁLEZ, A.; GOIKOLEA, E.; BARRENA, J. A.; MYSYK, R. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 58, n. 20, p. 1189–1206, 2016.
- 4 GUDAVALLI, G. S.; DHAKAL, T. P. Chapter 8 - simple parallel-plate capacitors to high-energy density future supercapacitors: A materials review. In: _____. *Emerging Materials for Energy Conversion and Storage*. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 247–301.
- 5 LIU, C.-F.; LIU, Y.-C.; YI, T.-Y.; HU, C.-C. Carbon materials for high-voltage supercapacitors. *Carbon*, v. 145, p. 529–548, 2019.
- 6 KIRUBASANKAR, B.; BALAN, B.; YAN, C.; ANGAIAH, S. Recent progress in graphene-based microsupercapacitors. *Energy Technology*, v. 9, p. 2000844, 2021.
- 7 JIANG, Q.; LEI, Y.; LIANG, H.; XI, K.; XI, C.; ALSHAREEF, H. N. REVIEW OF MXENE ELECTROCHEMICAL MICROSUPERCAPACITORS. *Energy Storage Materials*, v. 27, p. 78–95, 2020.
- 8 PRASANKUMAR, T.; JEMINI, J.; SUJIN, J.; BALAKRISHNAN, S. P. Pseudocapacitors. In: _____. *Supercapacitors for the Next Generation*. [S.l.]: IntechOpen, 2021. p. 1–15.
- 9 MUZAFFAR, A.; AHAMED, M. B.; DESHMUKH, K.; THIRUMALAI, J. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 101, p. 123–145, 2019.
- 10 ZHANG, J.; ZHANG, G.; ZHOU, T.; SUN, S. Recent developments of planar micro-supercapacitors: fabrication, properties, and applications. *Advanced Functional Materials*, v. 30, n. 19, p. 1910000, 2020.
- 11 SILVA, L. M. D.; CESAR, R.; MOREIRA, C. M.; SANTOS, J. H.; SOUZA, L. G. D.; PIRES, B. M.; VICENTINI, R.; WILLIAN, N.; ZANIN, H. Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials. *Energy Storage Materials*, v. 27, p. 555–590, 2020.
- 12 YU, X.; YUN, S.; YEON, J. S.; BHATTACHARYA, P.; WANG, L.; LEE, S. W.; HU, X.; PARK, H. S. Emergent pseudocapacitance of 2d nanomaterials. *Advanced Energy Materials*, v. 8, p. 1702930, 2018.

- 13 FERREIRA, A. A.; POMILIO, J. A. Estado da arte sobre a aplicação de supercapacitores em eletrônica de potência. *Eletrônica de Potência*, v. 10, n. 2, p. 25–32, 2005.
- 14 WANG, D.-G.; LIANG, Z.; GAO, S.; QU, C.; ZOU, R. Metal-organic framework-based materials for hybrid supercapacitor application. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 404, p. 213093, 2020.
- 15 CHATTERJEE, D. P.; NANDI, A. K. A review on the recent advances in hybrid supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 9, p. 15880–15918, 2021.
- 16 LIU, W.; GAO, H.; ZHANG, Z.; ZHENG, Y.; WU, Y.; FU, X.; SU, J.; GAO, Y. CoP/Cu₃P heterostructured nanoplates for high-rate supercapacitor electrodes. *Chemical Engineering Journal*, v. 437, p. 135352, 2022.
- 17 FLEISCHMANN, S.; MITCHELL, J. B.; WANG, R.; ZHAN, C.; JIANG, D. en; PRESSER, V.; AUGUSTYN, V. Pseudocapacitance: from fundamental understanding to high power energy storage materials. *Chemical Reviews*, v. 120, n. 14, p. 6738–6782, 2020.
- 18 WANG, S.; LIN, Z.-H.; NIU, S.; LIN, L.; XIE, Y.; PRADEL, K. C.; WANG, Z. L. Motion charged battery as sustainable flexible-power-unit. *ACS Nano*, v. 7, n. 12, p. 11263–11271, 2013.
- 19 GUPTA, N.; MOGERA, U.; U.KULKARNI, G. Ultrafast planar microsupercapacitor based on defect-free twisted multilayer graphene. *Materials Research Bulletin*, v. 152, p. 111841, 2022.
- 20 SILVA, A. D. da; PASCHOALINO, W. J.; DAMASCENO, J. P. V.; KUBOTA, L. T. Structure, properties, and electrochemical sensing applications of graphene-based materials. *ChemElectroChem*, v. 7, n. 22, p. 4508–4525, 2020.
- 21 EL-KADY, M. F.; SHAO, Y.; KANER, R. B. Graphene for batteries, supercapacitors and beyond. *Nature reviews Materials*, v. 1, n. 16033, p. 1–14, 2016.
- 22 LI, L.; HU, C.; LIU, W.; SHEN, G. Progress and perspectives in designing flexible microsupercapacitors. *Micromachines*, v. 12, p. 1305, 2020.
- 23 PERATHONER, S.; CENTI, G. Chapter 9 - advanced nanocarbon materials for future energy applications. In: _____. *Emerging Materials for Energy Conversion and Storage*. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 305–325.
- 24 JIN, X.; ZHANG, G.; SUN, G.; YANG, H.; XIAO, Y.; GAO, J.; ZHANG, Z.; JIANG, L.; QU, L. Flexible and high-performance microsupercapacitors with wide temperature tolerance. *Nano Energy*, v. 4, p. 103938, 2019.
- 25 LU, L.; ZHANG, D.; XIE, Y.; WANG, W. A stretchable, high-voltage and biobased microsupercapacitor using laser induced graphene/*MnO_x* electrodes on cotton cloth. *Journal of Energy Storage*, v. 51, p. 104458, 2022.
- 26 JIA, R.; SHEN, G.; QU, F.; CHEN, D. Flexible on-chip micro-supercapacitors: Efficient power units for wearable electronics. *Energy Storage Materials*, v. 27, p. 169–186, 2020.
- 27 WANG, Z. L. Toward self-powered sensor networks. *Nano Today*, v. 40, n. 6, p. 512–514, 2010.

- 28 NIU, S.; WANG, X.; YI, F.; ZHOU, Y. S.; WANG, Z. L. A universal self-charging system driven by random biomechanical energy for sustainable operation of mobile electronics. *Nature communications*, v. 6, n. 1, p. 1–8, 2015.
- 29 KIM, D.-H.; LU, N.; MA, R.; KIM, Y.-S.; KIM, R.-H.; WANG, S.; WU, J.; WON, S. M.; TAO, H.; ISLAM, A.; YU, K. J.; KIM, T.-I.; CHOWDHURY, R.; XU, M. Y. L.; CHUNG, M. L. H.-J.; KEUM, H.; MCCORMICKPING, M.; LIU, P.; ZHANG, Y.-W.; OMENETTO, F. G.; HUANG, Y.; COLEMANAN, T.; ROGERS, D. J. A. Epidermal electronics. *Science*, v. 333, n. 6044, p. 838–843, 2011.
- 30 FUSCO, S.; SAKAR, M. S.; KENNEDY, S.; PETERS, C.; BOTTANI, R.; STAR-SICH, F.; MAO, A.; SOTIRIOU, G. A.; PANÉ, S.; PRATSINIS, S. E.; MOONEY, D.; NELSON, B. J. An integrated microrobotic platform for on-demand, targeted therapeutic interventions. *Advanced Materials*, v. 26, n. 6, p. 952–957, 2014.
- 31 ZHONG, Y.; CHENG, G.; CHEN, C.; TANG, Z.; XI, S.; DING, J. In-plane flexible microsystems integrated with high-performance microsupercapacitors and photodetectors. *Journal of Electronic Materials*, v. 50, p. 3517–3526, 2021.
- 32 ISLAM, A. K. M. F. U.; ISLAM, R.; KHAN, K. A. Effects of deposition variables on spray-deposited MnO_2 thin films prepared from $Mn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$. *Renewable Energy*, v. 30, n. 15, p. 2289–2302, 2005.
- 33 QI, D.; LIU, Y.; LIU, Z.; ZHANG, L.; CHEN, X. Design of architectures and materials in in-plane micro-supercapacitors: Current status and future challenges. *Advanced Materials*, v. 29, n. 5, p. 1602802, 2017.
- 34 LAI, C.; LEEB, K. Double ion-buffering reservoirs of advanced $NiCo//G - PANI$ asymmetric supercapacitors with high performance. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 907, p. 164490, 2022.
- 35 ZHONG, Y.; CHENG, G.; CHEN, C.; TANG, Z.; XI, S.; DING, J. In-plane flexible microsystems integrated with high-performance microsupercapacitors and photodetectors. *Journal of electronic materials*, v. 50, p. 3517–3526, 2021.
- 36 WU, Z.; PARVEZ, K.; FENG, X.; MÜLLEN, K. Graphene-based in-plane micro-supercapacitors with high power and energy densities. *Nature communications*, v. 4, n. 1, p. 1–8, 2013.
- 37 OLABI, A. G.; ABBAS, Q.; MAKKY, A. A.; ABDELKAREEM, M. A. Supercapacitors as next generation energy storage devices: Properties and applications. *Energy*, v. 248, p. 123617, 2022.
- 38 SILVA, L. M. D.; CESAR, R.; MOREIRA, C. M. R.; SANTOS, J. H. M.; SOUZA, L. G. D.; PIRES, B. M.; VICENTINI, R.; NUNES, W.; ZANIN, H. Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials. *Energy Storage Materials*, v. 27, p. 555–590, 2020.
- 39 HUANG, C.; LV, S.; GAO, A.; LING, J.; YI, F.; HAO, J.; WANG, M.; LUO, Z.; SHU, D. Boosting the energy density of supercapacitors by designing both hollow NiO nanoparticles/nitrogen-doped carbon cathode and nitrogen-doped carbon anode from the same precursor. *Chemical Engineering Journal*, v. 431, p. 134083, 2022.

- 40 LI, L.; HU, C.; LIU, W.; SHEN, G. Progress and perspectives in designing flexible microsupercapacitors. *Micromachines*, v. 12, p. 1305, 2021.
- 41 HUANG, J.; YUAN, K.; CHEN, Y. Wide voltage aqueous asymmetric supercapacitors: Advances, strategies, and challenges. *Advanced Functional Materials*, v. 32, p. 2108107, 2022.
- 42 PAWAR, S. A.; PATIL, D. S.; NANDI, D. K.; ISLAM, M. M.; SAKURAI, T.; KIM, S.-H.; SHIN, J. C. Cobalt-based metal oxide coated with ultrathin ald-mos2 as an electrode material for supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, v. 435, p. 135066, 2022.
- 43 CHEN, L.; HERNANDEZ, Y.; FENG, X.; MULLEN, K. Graphene-based in-planar supercapacitors by a novel laser-scribing, in-situ reduction and transfer-printed method on flexible substrates. *Power Sources*, v. 420, n. 16, p. 82–87, 2019.
- 44 LI, L.; LOU, Z.; CHEN, D.; JIANG, K.; HAN, W.; SHEN, G. Recent advances in flexible/stretchable supercapacitors for wearable electronics. *Small*, v. 14, n. 43, p. 1702829, 2018.
- 45 DELBARIA, S. A.; GHADIMIB, L. S.; HADIC, R.; FARHOUDIAND, S.; NEDAEIC, M.; BABAPOORE, A.; NAMINIF, A. S.; LEH, Q. V.; SHOKOUHIMEHRI, M.; ASLJ, M. S.; MOHAMMADI, M. Transition metal oxide-based electrode materials for flexible supercapacitors: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 857, p. 158281, 2021.
- 46 MA, X.; GUO, Q.; ZHANG, J.; SU, Z.; ZHOU, S.; WEI, L.; LI, S.; YUE, F.; WAGBERG, T.; HU, G. $[CH_3NH_3][M(HCOO)_3]$ -based 2d porous $NiCo_2S_4$ nanosheets for high-performance supercapacitors with high power densities. *Chemical Engineering Journal*, v. 437, p. 135337, 2022.
- 47 ARAVINDANAN, V.; REDDY, M.; MADHAVI; MHAISALKAR, S.; RAO, G.; B.V.R.CHOWDARI. Hybrid supercapacitor with nano- TiP_2O_7 as intercalation electrode. *Journal of Power Sources*, v. 196, n. 20, p. 8850–8854, 2011.
- 48 BHAT, T.; PATIL, P.; RAKHI, R. Recent trends in electrolytes for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, v. 50, p. 104222, 2022.
- 49 YANG, Y.; LIAO, F.; WANG, X.; PAN, Y.; SHAO, Q.; SHAO, M. A variational method guided confining tip discharge for *MOF*-derived supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, v. 443, p. 136452, 2022.
- 50 PAL, B.; YANG, S.; RAMESH, S.; THANGADURAI, V.; JOSE, R. Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review. *Nanoscale Advances*, v. 1, n. 10, p. 3807–3835, 2019.
- 51 WANG, Y.; ZHANG, Y.; SHAO, R.; GUO, Q. $FeSe$ and Fe_3Se_4 encapsulated in mesoporous carbon for flexible solid-state supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*, v. 442, p. 136362, 2022.
- 52 LI, G.; MENG, Z.; QIAN, J.; HO, C.-L.; LAU, S. P.; WONG, W.-Y.; YAN, F. Inkjet printed pseudocapacitive electrodes on laser-induced graphene for electrochemical energy storage. *Materials Today Energy*, v. 12, p. 155–160, 2019.

- 53 ZHU, Y.; FONTAINE, O. Most modern supercapacitor designs advanced electrolyte and interface. In: _____. *Supercapacitors for the Next Generation*. Berlin: IntechOpen, 2021.
- 54 ZHAN, Y.; MENG, Y.; LI, Y.; ZHANG, C.; XIE, Q.; WEI, S.; LAVORGNA, M.; CHEN, Z. Poly(vinyl alcohol)/reduced graphene oxide multilayered coatings: The effect of filler content on gas barrier and surface resistivity properties. *Composites Communications*, v. 24, p. 100670, 2021.
- 55 HUANG, X.; LIU, H.; ZHANG, X.; JIANG, H. High performance all-solid-state flexible micro-pseudocapacitor based on hierarchically nanostructured tungsten trioxide composite. *ACS applied materials & interfaces*, v. 7, n. 50, p. 27845–27852, 2015.
- 56 FANG, Y.; HESTER, J. G. D.; DEGLEE, B. M.; TUAN, C.-C.; BROOKE, P. D.; LE, T.; WONG, C. ping; TENTZERIS, M. M.; SANDHAGE, K. H. A novel, facile, layer-by-layer substrate surface modification for the fabrication of all-inkjet-printed flexible electronic devices on kapton. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 4, n. 29, p. 7052–7060, 2016.
- 57 SONG, Y.; CHEN, X.-X.; ZHANG, J.-X.; CHENG, X.-L.; ZHANG, H.-X. Freestanding micro-supercapacitor with interdigital electrodes for low-power electronic systems. *Journal of Microelectromechanical Systems*, v. 26, n. 5, p. 1055–1062, 2017.
- 58 WEI, W.; CUI, X.; CHEN, W.; IVEY, D. G. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. *Chemical society reviews*, v. 40, n. 3, p. 1697–1721, 2011.
- 59 SUN, X.; CHEN, K.; LIANG, F.; ZHI, C.; XUE, D. Perspective on micro-supercapacitors. *Frontiers in Chemistry*, p. 1173, 2022.
- 60 DU, J.; MU, X.; ZHAO, Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, S.; HUANG, B.; SHENG, Y.; XIE, Y.; ZHANG, Z.; XIE, E. Layered coating of ultraflexible graphene-based electrodes for high-performance in-plane quasi-solid-state micro-supercapacitors. *Nanoscale*, v. 11, n. 30, p. 14392–14399, 2019.
- 61 ARAVINDAN, V.; CHUILING, W.; REDDY, M.; RAO, G. S.; CHOWDARI, B.; MADHAVI, S. Carbon coated nano- $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ electrodes for non-aqueous hybrid supercapacitors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, n. 16, p. 5808–5814, 2012.
- 62 LIANG, S.; WANG, H.; LI, Y.; QIN, H.; LUO, Z.; HUANG, B.; ZHAO, X.; ZHAO, C.; CHEN, L. Rare-earth based nanomaterials and their composites as electrode materials for high performance supercapacitors: a review. *Sustainable Energy Fuels*, v. 8, n. 4, p. 3825–3847, 2020.
- 63 MU, Z.; LIU, T.; JI, X.; LUO, H.; TANG, L.; CHENG, S. A facile and cost-effective approach to fabricate flexible graphene films for aqueous available current collectors. *Carbon*, v. 170, p. 264–269, 2020.
- 64 YUAN, Y. Y. W.; ZHANG, X.; KE, Y.; QIU, Z.; LUO, J.; TANG, Y.; WANG, C.; YUAN, Y.; HUANG, Y. A review on structuralized current collectors for high-performance lithium-ion battery anodes. *Applied Energy*, v. 276, p. 115464, 2020.

- 65 SOLTANI-KORDSHULI, F.; ZABIHI, F.; ESLAMIAN, M. Graphene-doped PEDOT:PSS nanocomposite thin films fabricated by conventional and substrate vibration-assisted spray coating (SVASC). *Engineering Science and Technology, an International Journal*, v. 19, n. 3, p. 1216–1223, 2016.
- 66 P., J. T. I.; RAJALAKSHMI, U.; OOMMEN, R. Nebulized spray pyrolysis: a new method for synthesis of graphene film and their characteristics. *Surface and Coatings Technology*, v. 307, p. 65–72, 2016.
- 67 ZHAO, M.-Q.; TRAINOR, N.; REN, C. E.; TORELLI, M.; ANASORI, B.; GOGOTS, Y. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Advanced materials technologies*, v. 11, n. 2, p. 54–57, 2016.
- 68 NOVOSELOV, K. S.; FAL'KO, V. I.; COLOMBO, L.; GELLERT, P. R.; SCHWAB, M. G.; KIM, K. A roadmap for graphene. *Nature*, v. 490, n. 7419, p. 192–200, 2012.
- 69 HORN, M.; GUPTA, B.; MACLEOD, J.; LIU, J.; MOTTA, N. Graphene-based supercapacitor electrodes: Addressing challenges in mechanisms and materials. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 17, p. 42–48, 2019.
- 70 CHEN, L.; HERNANDEZ, Y.; FENG, X.; MULLEN, K. From nanographene and graphene nanoribbons to graphene sheets: chemical synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 51, n. 16, p. 7640–7654, 2012.
- 71 ZONG, M.; WU, Y. H. H.; ZHAO, Y.; WANG, Q.; SUN, X. One-pot hydrothermal synthesis of *rGO/CoFe₂O₄* composite and its excellent microwave absorption properties. *Materials Letters*, v. 114, p. 52–55, 2014.
- 72 NAYAK, L.; MOHANTY, S.; NAYAKA, S. K.; RAMADOSS, A. A review on inkjet printing of nanoparticle inks for flexible electronics. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 7, n. 29, p. 8771–8795, 2019.
- 73 KHARISOV, B. I.; DIAS, H. V. R.; KHARISSOVA, O. V. Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 12, n. 7, p. 1234–1246, 2019.
- 74 KIM, J. H.; KIM, H. E.; KIM, J. H.; LEE, J. S. Ferrites: emerging light absorbers for solar water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 8, n. 19, p. 9447–9482, 2020.
- 75 ZHANG, B.; TANG, G.; YAN, Z.; WANG, Z.; YANG, Q.; CUI, J. Synthesis of magnetic manganese ferrite. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, v. 22, n. 3, p. 514–517, 2007.
- 76 KEFENI, K. K.; MSAGATI, T. A. M.; NKAMBULE, T. T. I.; MAMBA, B. B. Spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications and their toxicity. *Materials Science and Engineering: C*, v. 107, p. 110314, 2020.
- 77 SHARIFI, S.; YAZDANI, A.; RAHIMI, K. Incremental substitution of *Ni* with *Mn* in *NiFe₂O₄* to largely enhance its supercapacitance properties. *Scientific Reports*, v. 10, n. 11, p. 1–15, 2020.

- 78 MATHEW, D. S.; JUANG, R.-S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal*, v. 129, n. 1-3, p. 51–65, 2007.
- 79 MAKKAR, P.; GHOSH, N. N. Facile synthesis of $MnFe_2O_4$ hollow sphere-reduced graphene oxide nanocomposites as electrode materials for all-solid-state flexible high-performance asymmetric supercapacitors. *ACS Applied Energy Materials*, v. 3, n. 3, p. 2653–2664, 2020.
- 80 ISHAQ, S.; MOUSSA, M.; KANWAL, F.; EHSAN, M.; SALEEM, M.; VAN, T. N.; LOSICS, D. Facile synthesis of ternary graphene nanocomposites with doped metal oxide and conductive polymers as electrode materials for high performance supercapacitors. v. 9, n. 1, p. 1–11, 2019.
- 81 FU, M.; ZHU, Z.; ZHUANG, Q.; ZHANG, Z.; CHEN, W.; LIU, Q. In situ growth of manganese ferrite nanorods on graphene for supercapacitors. *Ceramics International*, v. 46, n. 18, p. 28200–28205, 2020.
- 82 TABRIZI, A. G.; ARSALANI, N.; MOHAMMADI, A.; NAMAZI, H.; GHADIMI, L. S.; AHADZADEH, I. Facile synthesis of a $MnFe_2O_4/rGO$ nanocomposite for an ultra-stable symmetric supercapacitor. *New Journal of Chemistry*, v. 41, p. 4974–4984, 2017.
- 83 WEI, Z.; HUANG, S.; ZHANG, X.; LU, C.; HE, Y. Hydrothermal synthesis and photofenton degradation of magnetic $MnFe_2O_4/rGO$ nanocomposites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 31, n. 7, p. 45176–5186, 2020.
- 84 ZHAO, M.-Q.; TRAINOR, N.; REN, C. E.; TORELLI, M.; ANASORI, B.; GOGOTS, Y. Scalable manufacturing of large and flexible sheets of mxene/graphene heterostructures. *Advanced materials technologies*, v. 4, p. 1800639, 2019.
- 85 HORIUCHI, K. A study on the change of droplet volume by the increase of flow rate. *SN Applied Sciences*, v. 2, n. 9, p. 1–7, 2020.
- 86 LIMA, A. M.; FARIA, G. S.; NARDECCHIA, S.; CRUZ, L. R. de O.; SOUZA, M. de M. V. M.; PINHEIRO, W. A. Produção e caracterização de filmes finos transparentes e condutores de óxido de grafeno reduzido. *Revista Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 22, n. 1517-7076, 2017.
- 87 FARIA, G. S.; LIMA, A. M.; BRANDÃO, L. P. B.; COSTA, A. P. da; NARDECCHIA, S.; RIBEIRO, A. A.; PINHEIRO, W. A. Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. *Revista Matéria Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 22, n. 1, 2017.
- 88 FERNÁNDEZ-MERINO, M. J.; GUARDIA, L.; PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; SOLÍS-FERNÁNDEZ, P.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Vitamin c is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 144, n. 14, p. 6426–6432, 2010.
- 89 ZHANG, Q.; WU, Z.; LI, N.; PU, Y.; WANG, B.; ZHANG, T.; TAO, J. Advanced review of graphene-based nanomaterials in drug delivery systems: Synthesis, modification, toxicity and application. *Materials Science and Engineering: C*, v. 77, p. 1363–1375, 2017.

- 90 LIMA, A. M. *Produção e caracterização de filmes finos de grafeno para aplicação em células solares fotovoltaicas*. 183 p. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2019.
- 91 LIMA, A. M. *Produção e caracterização de filmes finos de grafeno para aplicação em células solares fotovoltaicas*. 183 p. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2019.
- 92 WU, Z.-S.; PARVEZ, K.; LI, S.; YANG, S.; LIU, Z.; LIU, S.; FENG, X.; MÜLLEN, K. Alternating stacked graphene-conducting polymer compact films with ultrahigh areal and volumetric capacitances for high-energy micro-supercapacitors. *Advanced Materials*, v. 27, n. 12, p. 4054–4061, 2015.
- 93 PENG, Z.; YE, R.; MANN, J. A.; ZAKHIDOV, D.; LI, Y.; SMALLEY, P. R.; LIN, J.; TOUR, J. M. Flexible boron-doped laser-induced graphene microsupercapacitors. *ACS Nano*, v. 9, n. 6, p. 5868–5875, 2015.
- 94 YANG, K.; CHO, K.; KIM, S. Electrochemical characteristics of flexible micro supercapacitors with reduced graphene oxide-carbon nanotubes composite electrodes. *Superlattices and Microstructures*, v. 118, p. 145–151, 2018.
- 95 LEE, H. U.; JIN, J.-H.; KIM, S. W. Effect of gel electrolytes on the performance of a minimized flexible micro-supercapacitor based on graphene/pedot composite using pen lithography. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 71, p. 184–190, 2019.
- 96 LIU, S.; ZENG, T. H.; HOFMANN, M.; BURCOMBE, E.; WEI, J.; JIANG, R.; KONG, J.; CHEN, Y. Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: Membrane and oxidative stress. *ACS Nano*, v. 5, n. 9, p. 6971–6980, 2011.
- 97 PARK, S.; AN, J.; POTTS, J. R.; VELAMAKANNI, A.; MURALI, S.; RUOFF, R. S. Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon*, v. 49, n. 9, p. 3019–3023, 2015.
- 98 KUMAR, N.; SETSHEDI, K.; MASUKUME, M.; RAY, S. S. Facile scalable synthesis of graphene oxide and reduced graphene oxide: comparative investigation of different reduction methods. *Carbon Letters volume*, v. 32, p. 1031–1046, 2022.
- 99 AZAM, M. A.; MANAF, N. S.; AHSAN, Q.; HASSAN, O. H.; YAHYA, M. Z. Lithium-ion supercapacitor using vertically-aligned carbon nanotubes from direct growth technique, and its electrochemical characteristics. *Portugaliae Electrochimica Acta*, v. 37, n. 3, p. 167–178, 2019.
- 100 SILAMBARASU, A.; MANIKANDAN, A.; BALAKRISHNAN, K.; JAGANATHAN, S. K.; MANIKANDAN, E.; AANAND, J. S. Comparative study of structural, morphological, magneto-optical and photo-catalytic properties of magnetically reusable spinel $MnFe_2O_4$ nano-catalysts. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, v. 18, n. 5, p. 3523–3531, 2018.
- 101 VIGNESH, V.; SUBRAMANI, K.; SATHISH, M.; NAVAMATHAVAN, R. Electrochemical investigation of manganese ferrites prepared via a facile synthesis route for supercapacitor applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 538, p. 668–677, 2018.

- 102 GUO, J.; ASLI, A. E. N.; WILLIAMS, K. R.; LAI, P. L.; WANG, X.; MONTAZAMI, R.; HASHEMI, N. N. Viability of neural cells on 3d printed graphene bioelectronics. *Biosensors*, v. 9, n. 4, p. 112, 2019.
- 103 THU, T. V.; THAO, V. D. Influence of temperature on structure, morphology, and magnetic property of graphene– $MnFe_2O_4$ nanocomposites synthesized by a combined hydrothermal\co-precipitation method. *Applied Physics A*, v. 124, n. 10, p. 1–8, 2018.
- 104 V, P. S.; SHINDE, N.; MANE, R.; S, K.; KWANG, H. Ferrites for electrochemical supercapacitors. In: _____. *Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices*. [S.l.: s.n.], 2020. p. 83–122.
- 105 DESHMUKH, V.; NAGASWARUPA, H.; RAGHAVENDRA, N. Development of co-doped $MnFe_2O_4$ nanoparticles for electrochemical supercapacitors. *Ceramics International*, v. 47, n. 7, p. 10268–10273, 2021.
- 106 LIU, G.; DAI, B.; REN, Y.; ZHANG, W. Rapid synthesis and characterization of spinel manganese ferrite nanopowder by microwave-assisted hydrothermal method. *Results in Physics*, v. 26, n. 14, p. 104441, 2021.
- 107 LESIAK, B.; TRYKOWSKI, G.; TOTH, J.; BINIAK, S.; KÖVER, L.; RANGAM, N.; STOBINSKI, L.; MALOLEPSZY, A. Chemical and structural properties of reduced graphene oxide—dependence on the reducing agent. *Journal of Materials Science*, v. 56, n. 8, p. 3738–3754, 2021.
- 108 SAINI, P.; SHARMA, R.; CHADHA, N. Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using x-ray diffraction and raman spectroscopy. *Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)*, v. 55, n. 9, p. 625–629, 2017.
- 109 LAN, Y.; ZONDODE, M.; DENG, H.; YAN, J.-A.; NDAW, M.; LISFI, A.; WANG, C.; PAN, Y.-L. Basic concepts and recent advances of crystallographic orientation determination of graphene by raman spectroscopy. *Crystals 2018*, v. 8, n. 10, p. 375, 2018.
- 110 GUPTA, S.; JOSHI, P.; NARAYAN, J. Electron mobility modulation in graphene oxide by controlling carbon melt lifetime. *Carbon*, v. 170, p. 327–337, 2020.
- 111 MOMENI, M. M.; GHAYEB, Y.; MENATI, M. Fabrication, characterization and photoelectrochemical properties of cuprous oxide-reduced graphene oxide photocatalysts for hydrogen generation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, n. 5, p. 4136–4146, 2018.
- 112 TUINSTRAN, F.; KOENIG, J. L. Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, v. 53, n. 3, p. 1126–1130, 1970.
- 113 BEAMS, R.; CANÇADO, L. G.; NOVOTNY, L. Raman characterization of defects and dopants in graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 27, p. 083002, 2015.
- 114 ZHANG, P.; WANG, F.; YANG, S.; WANG, G.; YU, M.; FENG, X. Flexible in-plane micro-supercapacitors: progresses and challenges in fabrication and applications. *Energy Storage Materials*, v. 28, p. 160–187, 2020.
- 115 CHEN, T.; DAI, L. Flexible supercapacitors based on carbon nanomaterials. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 28, p. 10756–10775, 2014.

- 116 KAVINKUMAR, T.; KAVITHA, P.; NARESH, N.; MANIVANNAN, S.; MUNESWARAN, M.; NEPPOLIAN, B. High performance flexible solid-state symmetric supercapacitors based on laser induced porous reduced graphene oxide-graphene oxide hybrid nanostructure devices. *Applied Surface Science*, v. 480, p. 671–679, 2019.
- 117 ZHUANGJUN, F.; JUN, Y.; LINJIE, Z.; QIANG, Z.; TONG, W.; JING, F.; MILIN, Z.; WEIZHONG, Q.; FEI, W. A three-dimensional carbon nanotube/graphene sandwich and its application as electrode in supercapacitors. *Advanced materials*, v. 22, n. 33, p. 3723–3728, 2010.
- 118 GASPAROTTO, L. H.; GOMES, J. F.; TREMILIOSI-FILHO, G. Influence of poly (vinyl alcohol)(pva) on the cyclic-voltammetry behavior of single-crystal pt surfaces in aqueous H_2SO_4 . *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 14, n. 10, p. 25, 2011.
- 119 KOVALENKO, V.; KOTOK, V.; ZIMA, O.; NAFEEV, R.; VERBITSKIY, V.; MELNYK, O. Definition of the role of polyvinyl alcohol during formation and in the structure of cathodic synthesized composite electrochromic nickel hydroxide layer: Template or surfactant. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, v. 2, n. 12, p. 116, 2022.
- 120 RAJAPUTRA, S. S.; PENNADA, N.; YERRAMILI, A.; KUMMARA, N. M. Graphene based sulfonated polyvinyl alcohol hydrogel nanocomposite for flexible supercapacitors. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, v. 11, n. 3, p. 197–207, 2021.
- 121 WU, Z.-K.; LIN, Z.; LI, L.; SONG, B.; MOON, K. sik; BAI, S.-L.; WONG, C.-P. Flexible micro-supercapacitor based on in-situ assembled graphene on metal template at room temperature. *Nano Energy*, v. 10, p. 222–228, 2014.
- 122 PEI, Z.; HU, H.; LIANG, G.; YE, C. Carbon-based flexible and all-solid-state micro-supercapacitors fabricated by inkjet printing with enhanced performance. *Nano-Micro Letters*, v. 9, n. 19, p. 1–11, 2017.
- 123 SHI, X.; WU, Z.-S.; QIN, J.; ZHENG, S.; WANG, S.; ZHOU, F.; SUN, C.; BAO, X. Graphene-based linear tandem micro-supercapacitors with metal-free current collectors and high-voltage output.
- 124 WU, Z.-S.; PARVEZ, K.; FENG, X.; MÜLLEN, K. Photolithographic fabrication of high-performance all-solid-state graphene-based planar micro-supercapacitors with different interdigital fingers. v. 2, n. 22, p. 8288–8293, 2014.
- 125 WENBO, L.; YONGHE, L.; MENG, S.; BOXING, A.; JING, L.; DAN, S.; LIHONG, L.; FENGYU, L.; YANLIN, S. Printing assembly and structural regulation of graphene towards three-dimensional flexible micro-supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 31, p. 16281–16288, 2017.
- 126 GOLDSCHMIDT, R. R.; PASSOS, E. *Data Mining: Um guia prático*. 2. ed. Rio de Janeiro: Campus, 2005. 476 p.