

Estudo da redução térmica do óxido de grafeno em vácuo ou hidrogênio pelo processo HDDR para produção de supercapacitores

Programa 7 – Materiais e Nanotecnologia

Atividade: 750 – Nanomateriais

Dr. Rubens Nunes de Faria Junior

IDENTIFICAÇÃO DA PROPOSTA:

Neste projeto propõe-se investigar o processo de redução térmica do óxido de grafeno em atmosfera controlada (vácuo ou hidrogênio) como rota viável de baixo custo econômico para obtenção do grafeno reduzido para aplicação em supercapacitores. O objetivo principal será estudar a influência da temperatura de processamento em atmosfera redutora ou inerte no grau de redução do óxido de grafeno. Pretende-se, também, empregar o material obtido como material precursor para eletrodos de supercapacitores eletroquímicos. O primeiro tópico consistirá na exposição do óxido de grafeno em varias temperaturas (200-1000 °C) com pressão reduzida (10^{-2} - 10^{-6} mbar) ou na aplicação do processo HDDR (hidrogenação, desproporção, desorção e recombinação). O segundo será realizado por meio de experimentos de caracterização dos supercapacitores em corrente contínua, que consiste na determinação da capacitância específica do material (Fg^{-1}) e da resistência equivalente em série (ESR) em um analisador eletrônico computadorizado de supercapacitores (AECS). Serão utilizadas técnicas adicionais para caracterização dos materiais precursores e processados, tais como: microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDX), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Palavras-chave: Grafeno. Redução do óxido de grafeno. Supercapacitores.

1. QUALIFICAÇÃO DO PROBLEMA

O termo “grafeno” (G) foi recomendado pela comissão IUPAC para substituir o termo mais antigo "camadas de grafite". Andre Geim e Konstantin Novoselov receberam o Prêmio Nobel de Física pela sua pesquisa inovadora sobre o grafeno, um material bidimensional encontrado em um lápis^[1].

O grafeno, um dos alótropos do carbono (nanotubo de carbono, diamante) elementar, é uma monocamada plana de átomos de carbono dispostos em estrutura bidimensional em favor de mel, que é estável a temperatura ambiente^[2,3].

Novos estudos envolvendo o grafeno vêm crescendo nos últimos anos. A superioridade do grafeno aos materiais tradicionais foi relatada nas principais aplicações de engenharia (mecânica, térmica e elétrica)^[4-7].

Seguindo essa tendência, o óxido de grafite, relatado pela primeira vez há 150 anos^[8], ressurgiu como interesse nesta investigação como precursor para produção rentável e em larga escala de materiais à base de grafeno.

O óxido de grafite possui camada estrutural similar ao grafite, porém o plano de átomos de carbono no óxido de grafite contém grupos de oxigênio, que expandem a distância entre as camadas de carbono. Essas camadas oxidadas podem facilmente esfoliadas por ultrassom em água, resultando uma ou algumas camadas de átomos de carbono, como no grafeno, porém, neste caso, o material recebe o nome de óxido de grafeno (GO).

A propriedade mais atraente do GO é que este material pode ser parcialmente reduzido em grafeno, pela remoção dos grupos de oxigênio e a recuperação da estrutura. O material reduzido do GO recebe o nome de óxido de grafeno reduzido (rGO) e é considerado um dos derivados do grafeno. Alguns outros nomes também podem ser dados ao rGO, como: grafeno funcionalizado, grafeno quimicamente modificado, grafeno quimicamente convertido e grafeno reduzido^[9].

A meta internacional para os estudos de redução do óxido de grafeno é produzir um material idêntico ao grafeno obtido a partir da exfoliação mecânica direta de camadas individuais de grafite, tanto na estrutura quanto nas propriedades. Embora tenham sido feitos inúmeros esforços, o objetivo final está longe. Os grupos funcionais residuais e os defeitos alteram drasticamente a estrutura dos planos de carbono, por conseguinte, ainda não é apropriado referir-se rGO ao grafeno, uma vez que as propriedades são diferentes.

Este projeto pretende estudar uma nova rota para estudo da redução do óxido de grafeno, utilizando o processo de hidrogenação, desproporção, desorção e recombinação

(HDDR). Posteriormente, pretende-se aplicar o material obtido deste processo em eletrodos de supercapacitores. O enunciado de cada problema é descrito a seguir.

1.1 Redução do óxido de grafeno

No momento atual, além da redução do GO, o grafeno também pode ser produzido pelas técnicas: exfoliação micromecânica altamente ordenada do grafite^[1], crescimento epitaxial^[10-12] e deposição química a vapor (CVD)^[13-14]. Esses três métodos podem produzir grafeno com excelente estrutura e propriedades. Porém, para a produção do grafeno de baixo custo e em grande escala, as técnicas citadas tornam-se ineficientes.

Como resultado, a utilização de matéria-prima de baixo custo (óxido de grafite) para produção do GO e posterior redução para rGO possui atenção na pesquisa e desenvolvimento do grafeno, especialmente no que diz respeito a aplicações em grande escala.

Portanto, a redução de GO é definitivamente um tema-chave, e os processos de redução resultam diferentes propriedades que, por sua vez, afetam os dispositivos que utilizam rGO, no caso deste projeto os supercapacitores. Embora o objetivo final da redução do GO seja alcançar o grafeno perfeito, os contínuos esforços das pesquisas têm chegado próximo. Podem-se citar diferentes métodos: de síntese^[15-21], físicos^[22-24] e químicos^[25-29].

A redução do óxido de grafeno pode ocasionar mudanças na microestrutura e propriedades, algumas mudanças podem ser diretamente observadas ou medidas para julgar o efeito do processo de redução do GO.

A observação óptica é a primeira maneira direta de observar as alterações do GO antes e após a redução. Uma vez que a redução pode melhorar drasticamente a condutividade elétrica do GO, o aumento da concentração dos portadores de carga e a mobilidade irão melhorar a reflexão de luz incidente. A mudança de cor do amarelo-marrom para preto em solução é uma característica visível da redução do GO^[30].

A condutividade elétrica é o segundo método para avaliar o critério de redução do GO. Uma vez que o objetivo da redução é principalmente restaurar a alta condutividade de grafeno. Para este projeto, a mudança na condutividade poderá ser notada diretamente nos supercapacitores.

1.2 Processo HDDR

O processo de hidrogenação, desproporção, desorção e recombinação (HDDR) foi inicialmente utilizado para produção de ímãs permanentes a base de Nd-Fe-B, em 1989, Takeshita e Nakayama^[31].

Basicamente, este novo processo desenvolvido consistia no aquecimento da liga metálica de Nd-Fe-B ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) na presença de gás hidrogênio (~2 bar) até temperaturas que podem atingir cerca 900 °C, seguido de vácuo e resfriamento rápido. O processo HDDR é descrito em quatro etapas.

Na primeira etapa ocorre a hidrogenação da liga metálica $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, em baixas temperaturas (< 650 °C), a aproximadamente 2 bar de hidrogênio, formando o hidreto intermetálico $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$. Na segunda etapa (desproporção) este hidreto intermetálico se decompõe em NdH_2 , ferro e F_2B a aproximadamente 650 °C. Na faixa de temperatura de 650-1000 °C, produtos decompostos (NdH_2 , ferro e F_2B) são estáveis, porém a cerca de 1000 °C o NdH_2 começa liberar hidrogênio (etapa três/desorção). Finalmente, nesta mesma temperatura, neodímio, ferro e F_2B se recombina para a forma original $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, etapa quatro (recombinação)^[32-35].

A grande vantagem da utilização do processo HDDR para a produção de ímãs foi devido ao baixo custo de produção, comparativamente aos ímãs obtidos por sinterização, bem como a possibilidade de apresentar diferentes mecanismos de crescimento de grão, levando a um maior controle de seu tamanho após o estágio de recombinação. Faria e colaboradores^[36-41], estudaram a influência de vários aditivos nas propriedades destes materiais e no processo HDDR.

De um modo geral, os resultados do processo HDDR na produção de ímãs mostrou que a técnica HDDR é um método único com muitas aplicações potenciais não só em materiais magnéticos, mas também em outros campos.

A redução do óxido de grafeno em pressões ultrabaixas ou em atmosfera de argônio, hidrogênio ou nitrogênio foi reportada na literatura^[42-45]. Isto mostra que estudos sobre a redução térmica do óxido de grafeno estão em constante evidência na comunidade científica internacional.

Yang e colaboradores^[42], estudaram o efeito da redução térmica do óxido de grafeno em três atmosferas (argônio, argônio/hidrogênio e ultra-alto vácuo) e temperaturas diferentes (500, 800 e 1000 °C). Como resultado, reportaram que a melhor redução ocorreu com altas

temperaturas. Porém, não relataram quais foram as condições de pressão utilizadas para o caso da redução em atmosfera gasosa.

Wang e colaboradores^[44] alcançaram a redução de um filme de óxido de grafeno via tratamento térmico (até 1100 °C) com proteção da atmosfera sob fluxo de gás (Ar/H₂). A mudança de cor do castanho claro ao cinzento claro da película GO em quartzo indicou a formação de grafeno reduzido (rGO).

Tratando do mesmo tema, Gao e colaboradores^[45], também reportaram o efeito da redução térmica via fluxo de gás e alta temperatura (1100 °C). Porém, nesse caso, além de os autores detalharem o experimento, realizaram experimentos com outras rotas de redução. No caso da redução via alta temperatura, utilizaram fluxo de 1,3 litro/min de Argônio com 15% em volume de H₂.

Entre todas as estratégias desenvolvidas, a redução do GO pode ser uma das rotas mais promissoras para se obtenção do grafeno em grandes quantidades, no entanto, o mecanismo de redução ainda continua em estudo pela comunidade científica^[46-47].

Dentre os artigos relacionados, todos mostram o efeito da redução do GO com fluxo de gases. Nenhum apresentou resultados em alta temperatura e pressão de hidrogênio, uma vez que este processo exige um aparato experimental apropriado para emprego de hidrogênio em alta temperatura e pressão.

O método HDDR como de estudo para a redução do GO não foi reportado na literatura, deixando espaço para novas pesquisas em hidrogenação a alta temperatura. Este é um desafio acadêmico (e com impacto tecnológico) que será abordado neste projeto.

1.3 Supercapacitores

O desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia alternativa é, sem dúvida, um dos maiores desafios enfrentados pela sociedade moderna, devido às emergentes preocupações ecológicas, tais como poluição, redução do uso de combustíveis fósseis e resíduos, dentre outras.

Os crescentes problemas ambientais e a necessidade de dispositivos de armazenamento de energia eficiente alavancaram a investigação nessa área de estudo, focada principalmente em capacitores elétricos de dupla camada conhecidos atualmente como supercapacitores (ou ultracapacitores / capacitores eletroquímicos). Porém, a melhoria no desempenho desses dispositivos está associada às propriedades dos materiais constituintes.

Muitos resultados têm se dirigido para a combinação de óxidos metálicos (Fe_3O_4 , NiO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Co_3O_4 , etc.) com materiais à base de carbono (carbono ativado, nanotubo de carbono, óxido de grafeno e grafeno) com o objetivo de obter-se altos valores de capacitância sem que ocorra perda da vida de ciclo associada à sua utilização^[48-51].

Os tipos de materiais que formam os eletrodos dos supercapacitores têm uma grande influência no desempenho, custo e estabilidade global do dispositivo. Os materiais considerados ideais para aplicação em supercapacitores devem possuir as seguintes características: elevada área superficial específica; alta estabilidade térmica e química; alta condutividade; alta porosidade e custo baixo.

Nesse contexto, os materiais à base de carbono emergem como a escolha para a fabricação de eletrodos de supercapacitores. Esses possuem todas as características enumeradas e tornam-se úteis como suporte para os óxidos metálicos^[52].

Nos supercapacitores, a energia é armazenada por polarização seguida pela migração de cargas iônicas na superfície dos eletrodos. Devido à elevada área superficial, a estrutura porosa e boa condutividade, eletrodos à base de carbono são promissores para aplicação em supercapacitores. O desenvolvimento de novos materiais para uso em dispositivos armazenadores de energia como baterias e supercapacitores é um tema em constante estudo internacional e que será abordado neste projeto.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho será o estudo comparativo da redução do óxido de grafeno utilizando hidrogênio à alta temperatura pelo processo HDDR com métodos convencionais de atmosfera controlada (vácuo ou gás inerte). Pretende-se, também, avaliar a influência da temperatura de processamento na capacidade do hidrogênio em reduzir esses materiais com eficiência. A partir disto, preparar e caracterizar supercapacitores elétricos e comparar o pó hidrogenado produzido utilizando várias temperaturas com o óxido precursor.

A capacidade de armazenamento por unidade de massa (capacitância específica, F/g) e resistências internas em série (ESR) e paralelo (EPR) dos supercapacitores serão as propriedades elétricas investigadas em um analisador eletrônico computadorizado. Serão utilizadas as técnicas convencionais de caracterização de materiais: microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), difração de raios X e FTIR. Essas técnicas serão utilizadas para caracterizar o óxido precursor bem como os eletrodos dos supercapacitores elétricos.

3. JUSTIFICATIVA E INOVAÇÃO

A redução do GO é a rota mais promissora para obtenção do grafeno em larga escala. Embora o método de redução total do GO para grafeno ainda esteja em aberto, a redução parcial do GO (para rGO) pode ser obtido por diversos métodos. A justificativa desse projeto é implementar um método consolidado, o HDDR, no estudo da redução térmica do GO, viabilizando uma nova rota inovadora de estudos para produção de rGO. O processo HDDR foi empregado para redução do GO, pela primeira vez, pelo Dr. Julio Cesar Serafim Casini em um trabalho de pós-doutorado, que resultou no depósito de uma patente e a publicação de artigo internacional. Este trabalho pioneiro com HDDR abriu um nicho para pesquisas inovadoras nesta área atual e de âmbito internacional em nanomateriais à base de grafeno.

A disponibilidade de um laboratório de hidrogenação de materiais a temperaturas elevadas é um fator importante para o sucesso neste projeto e, também, experiência na área demonstrada com muitas publicações internacionais pelo proponente desta pesquisa, principalmente com o processo HDDR ^[36-41;53-56]. Somando-se a isso, dispositivos armazenadores de energia elétrica são utilizados atualmente em equipamentos eletrônicos portáteis, telefones celulares e automóveis.

A utilização de materiais que armazenam eletricidade com a alta densidade de energia ou potência, com grande número de recargas e compatibilidade com o meio ambiente é altamente visada na atualidade, aliada ao fato de esses materiais serem atualmente de grande importância, justifica plenamente a elaboração deste projeto. O progresso de cada etapa do projeto será indicado mediante a publicação de trabalhos acadêmicos internacionais na respectiva área de atuação.

4. METODOLOGIA

Os desafios envolvidos nos assuntos relatados nas seções anteriores, bem como as metodologias propostas para superá-los, serão abordados segundo a metodologia descrita a seguir. Este projeto será dividido em três etapas. A primeira etapa consiste na caracterização da matéria-prima utilizando microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-EDX), difração de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

O óxido de grafeno será sintetizado utilizando o método Hummers (1958) modificado. O processo consistirá em misturar 3 g de pó de grafite, 3 g de nitrato de sódio (NaNO_3) e 140 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) em banho de gelo. Em seguida serão adicionados gradualmente 18 g de permanganato de potássio (KMnO_4) e a temperatura será mantida em torno de 35°C por uma hora. Após este tempo, 200 mL de água deionizada serão adicionados e a solução mantida sob agitação a 90°C .

Ao final da reação, serão adicionados 100 mL de água deionizada, seguido por 18 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30%. O produto será lavado com água deionizada, NaOH (1M) e HCl (1M) até o pH 7. O óxido de grafeno será separado da solução em uma centrífuga a 12.000 rpm por 10 minutos. As amostras de óxido de grafeno serão dispersas em etanol e esfoliadas usando um ultra sonicador (Sanders ultrasonic, modelo Soniclean 2PS, 40 kHz) por uma hora e, subsequentemente, secas.

A segunda etapa consiste no estudo do processo HDDR na redução do óxido de grafeno. Para a hidrogenação em alta temperatura do óxido de grafeno será adotado o procedimento descrito a seguir. O material será condicionado manualmente e colocada em uma retorta de aço inoxidável para hidrogenação a alta temperatura.

Após a redução da pressão até 10^{-2} mbar (vácuo mecânico), é introduzido hidrogênio no sistema e este aquecido automaticamente até a temperatura de processo ($200\text{-}1000^\circ\text{C}$). Neste sistema é monitorada a absorção de hidrogênio pelo material a baixa e alta temperatura. Nesta etapa serão avaliados os melhores tempos de processamento e, também, as temperaturas de desproporção e recombinação dos materiais. Amostras do material resultante do processo HDDR serão, então, observadas em um microscópio eletrônico de varredura.

A última etapa será concretizada pela avaliação do material obtido por HDDR na capacitância, resistência equivalente em série (ESR) e na resistência equivalente em paralelo (EPR). A capacitância específica (Fg^{-1}) está relacionada com a quantidade de carga elétrica efetivamente armazenada no supercapacitor por unidade de massa.

Determina-se a capacitância utilizando o método de descarga de corrente constante, com base na curva de descarga^[56-57]. Os supercapacitores são carregados no seu potencial de corrente-contínua nominal (VR) durante 30 minutos e, em seguida, descarregada com uma corrente constante (1 mA/F). Neste método, a capacidade é calculada utilizando a eq. 4.1.

$$C = \frac{I(t_2 - t_1)}{(V_1 - V_2)} (F) \quad (\text{eq. 4.1})$$

O período de tempo $t_2 - t_1$ é medido, durante o qual o potencial entre os supercapacitores diminui de 80 a 40% do potencial de carga ($V_1 = 0,8VR$ e $V_2 = 0,4VR$) e I é a corrente constante de descarga^[56-57].

A resistência interna de um supercapacitor pode ser representada pela resistência em série equivalente (ESR) e pela resistência em paralelo equivalente (EPR). A ESR é conhecida como a resistência interna do supercapacitor, descreve a soma da resistividade dos componentes, tais como: eletrodos, eletrólito e qualquer circuito externo envolvido como íons absorvidos nos poros dos eletrodos.

A melhoria na eficiência do supercapacitor está associada à diminuição da resistência em série equivalente. O método de medição mais comum é chamado de “interrupção da corrente”, no qual se mede a variação da tensão no momento da interrupção. A ESR é calculada, então, pela eq. 4.2^[56-59].

$$ESR = \frac{V_f - V_i}{I} (\Omega) \quad (eq. 4.2)$$

onde $V_f - V_i$ representa a variação da tensão durante a interrupção da corrente e I representa a corrente de descarga constante.

O desempenho de um supercapacitor decai ao longo do tempo quando este está em circuito aberto (isto ocorre pela corrente de fuga/autodescarga). Esta corrente de fuga é modelada como um resistor associado em paralelo com o supercapacitor. Esta associação é denominada de resistência em paralelo equivalente (EPR) e é calculada pela eq. 4.3^[56, 58].

$$EPR = \frac{-t}{C \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)} (\Omega) \quad (eq. 4.3)$$

onde V_0 é a tensão inicial do supercapacitor após ter sido carregado e V é tensão final após o período de tempo (t) de autodescarga.

A corrente para estudos de carga/descarga e determinação da capacidade específica (Fg^{-1}) será estabelecida pela quantidade de material ativo presente em cada amostra em função da densidade de corrente padrão utilizada em trabalhos da mesma natureza: $0,1 Ag^{-1}$ (ou $1,0 Ag^{-1}$ para estudos com alta densidade de corrente).

5. CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS

Os resultados científicos desta proposta serão divulgados em publicações internacionais relevantes como demonstrado anteriormente com muitas publicações na área de atuação do proponente desta investigação (ver referências 36-41; 53-56; 60-63). Teses e dissertações também serão maneiras de demonstrar a divulgação dos resultados da presente investigação, assim como apresentação de trabalhos em conferências internacionais. Caso seja factível, a solicitação de patente também será uma maneira adicional de demonstração de contribuição científica.

6. ORÇAMENTO

Material Permanente Nacional	R\$
1) Analisador digital de supercapacitores e acessórios.	69.800,00
Material de Consumo Nacional	R\$
1) Materiais para preparação de matéria prima	5.200,00
2) Materiais gerais de uso no laboratório	3.000,00
3) Hidrogênio, argônio e nitrogênio	2.000,00
Total solicitado neste projeto	R\$80.000,00

7. CRONOGRAMA

Esta proposta possui uma vigência planejada de 36 meses e está subdividida em três etapas de trabalho. A Tabela 1 descreve cada bloco além de listar as metas e os eventos marcantes que auxiliarão no controle do projeto. Por fim, pretende-se a incorporação de estudantes de iniciação científica no início da segunda etapa do projeto (não solicitados nesta proposta).

Tabela 1. Cronograma de execução da presente proposta (cada divisão equivale a seis meses)

Período de tempo	1	2	3	4	5	6
1º etapa – Fase inicial						
Preparação do óxido de grafeno*	X	X				
Caracterização química e estrutural da matéria prima	X	X				
Metas: <i>i-) Produção da matéria-prima (Hummers); ii-) Caracterizar a matéria-prima (MEV-EDX, FTIR, DRX)</i>						
2º etapa – Fase intermediária						
Experimentos de redução variando as condições do processo			X	X		
Caracterização estrutural dos materiais reduzidos			X	X		
Metas: <i>i-) Obter as melhores condições de temperatura e pressão de H₂ (ou vácuo) para redução do óxido de grafeno; ii-) Determinar maior grau de redução do óxido de grafeno.</i>						
3º etapa – Fase final						
Montagem e caracterização dos supercapacitores**				X	X	
Preparação artigos científicos					X	X
Preparação do relatório final						X
Metas: <i>i-) Preparar supercapacitores medidas de ESR e EPR; ii-) Submeter/publicar de artigo científico; iii-) Elaborar relatório técnico final.</i>						

* O óxido de grafeno será preparado pela Dra. Solange Kazumi Sakata, como descrito previamente^[62].

**Estudo incluindo a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em conformidade com nossos trabalhos publicados nesta área^[60,61].

8. PARTICIPANTES

Dr. Rubens Nunes de Faria Jr., Pesquisador titular do IPEN/CNEN/USP. Coordenador.

Dra. Lia Maria Carlotti Zarpelon, IPEN/CNEN, Pesquisadora.

Dra. Luzinete Pereira Barbosa, IPEN/CNEN, Pesquisadora

Dr. Eguiberto Galego, IPEN/CNEN, Técnico.

Dra. Marilene Morelli Serna, IPEN/CNEN, Técnico.

MSc. Gabriel Souza Galdino, doutorando.

Pedro Vitor Duarte da Cruz, mestrando.

Luiza de Brito Fantin, iniciação científica.

9. INFRAESTRUTURA e COLABORAÇÕES

A infraestrutura para a realização deste projeto está localizada no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) e nos Laboratórios de Materiais Elétricos, contado com os seguintes equipamentos:

- 1) Fornos de tratamento térmico sob vácuo ou hidrogênio;
- 2) Prensas para compactação uniaxial ou isostática (montagem dos eletrodos);
- 3) Sistema de polimento de amostras para metalografia para preparação de amostras;
- 4) Analisador eletrônico computadorizado de dispositivos elétricos Arbin BT4;
- 5) Microscópio eletrônico de varredura e FEG;
- 6) Difrátômetro e Fluorescência de raios-X;
- 7) Microscópio eletrônico de transmissão (MET);

Atualmente, o Grupo de Materiais Elétricos (Supercapacitores, Baterias e Células Fotovoltaicas) do Centro de Ciências e Tecnologias de Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, com coordenação do proponente deste projeto, dispõe de quatro laboratórios e conta com quatro doutores contratados, um pesquisador de pós-doutorado, dois doutorandos, dois mestrando e dois alunos de iniciação científica (https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=2416). Cumpre mencionar que a aquisição do Analisador digital computadorizado de supercapacitores desta proposta se deve pela sobrecarga imposta ao analisador existente (Arbin BT-4) com as teses de doutorado em andamento. Embora este equipamento possa ser utilizado para supercapacitores é mais apropriado para analisar baterias elétricas, finalidade que foi adquirido com um projeto FASPESP finalizado em 2008 (Nº:2004/12453-0). O analisador a ser adquirido com este projeto CNPq também deverá dispor de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), que não é incorporada ao presente analisador disponível no laboratório de supercapacitores.

O grupo mantém um acordo de cooperação com a Dra. Solange Kazumi Sakata que é responsável pela produção do óxido de grafeno no IPEN no Centro de Tecnologia das Radiações. A colaboração internacional com a Universidade de Wollongong na Austrália, com publicações de interesse comum pelo pesquisador de pós-doutorado Dr. Júlio César Serafim Casini (ver ref. 53 e 63), que realizou estágio no Grupo de Baterias e Supercapacitores desta Universidade, será mantida e consolidada com o presente projeto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Geim AK, Novoselov KS. The rise of grapheme. *Nature Materials*. 2007;6:183-191.
2. Geim AK. Graphene: status and prospects. *Science*. 2009;19:1530-1534.
3. Novoselov KS, Jiang Z, Zhang Y, Morozov SV, Stormer HL, Zeitler U. et al. Room-temperature quantum hall effect in graphene. *Science*. 2007;315:1379.
4. Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*. 2008;321:1379.
5. Baladin A, Gosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*. 2008;8:902-907.
6. Orlita M, Faugeras C, Plochocka P, Neugebauer P, Martinez G, Maude DK. et al. Approaching the dirac point in high-mobility multilayer epitaxial graphene. *Phys. Rev. Lett*. 2008;101:267601.
7. Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev*. 2010;39:228-240.
8. Dreyer DR, Ruoff SR, Bielawski CW. From conception to realization: an historical account of graphene and some perspectives for its future. *Angewandte Chemie*. 2010;49:9336-9344.
9. Eda G, Chhowalla M. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. *Adv. Mater*. 2010;22:2392-2415.
10. Berger C, Song Z, Li X, Wu X, Brown N, Naud C. et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Adv. Mater*. 2006;312:1191-1196.
11. Wintterlin J, Bocquet ML. Graphene on metal surface. *Surf. Sci*. 2009;603:1841-1852.
12. Land TA, Michely T, Behm RJ, Hemminger JC, Comsa G. STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition. *Surf. Sci*. 1992;264:261-270.
13. Eizenberg M, Blakely JM. Carbon monolayer phase condensation on Ni(111). *Surf. Sci*. 1979;82:228-236.
14. Kim KS, Zhao Y, Jang H, Lee SY, Kim JM, Kim KS. et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*. 2009;457:706-710.
15. Sakamoto J, Heijst J, Lukin O, Schluter AD. Two-dimensional polymers: just a dream of synthetic chemists? *Angew Chem Int Ed*. 2009;48:1030-1069.
16. Regis YNG, Spyrou K, Rudolf P. A roadmap to high quality chemically prepared graphene. *J Phys D*. 2010;43:374015.
17. Compton OC, Nguyen ST. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *Small*. 2010;6:711-723.
18. Park S, Ruoff RS. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nanotechnol*. 2009;4:217-224.
19. Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Adv Mater*. 2010;22:3906-3924.
20. Huang X, Yin Z, Wu S, Qi X, He Q, Zhang Q. Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications. *Small*. 2011;7:1876-1902.
21. Guo S, Dong S. Graphene nanosheet: synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications. *Chem Soc Rev*. 2011;40:2644-2672.
22. Neto AHC, Guinea F, Peres NMR, Novoselov KS, Geim AK. The electronic properties of graphene. *Rev Mod Phys*. 2009;81:109-162.
23. Geim AK, MacDonald AH. Graphene: exploring carbon flatland. *Phys Today*. 2007;60:35-41.
24. Katsnelson MI, Novoselov KS. Graphene: new bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics. *Solid State Commun*. 2007;143:3-13.
25. Rao CNR, Sood AK, Subrahmanyam KS, Govindaraj A. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial. *Angew Chem Int Ed*. 2009;48:752-7777.

26. Loh KP, Bao Q, Ang PK, Yang J. The chemistry of graphene. *J Mater Chem.* 2010; 2277-2289.
27. Boukhvalov DW, Katsnelson MI. Chemical functionalization of graphene. *J Phys: Condens Matter.* 2009;21:344205.
28. Allen MJ, Tung VC, Kaner RB. Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chem Rev.* 2009;132-145, 2009.
29. Huang X, Qi X, Boey F, Zhang H. Graphene-based composites. *Chem Soc Rev.* 2012;41:666-686.
30. Zhou Y, Bao Q, Tang LAL, Zhong Y, Loh KP. Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties. *Chem Mater.* 2009;21:2950-2956.
31. Takeshita T, Nakayama R. Magnetic properties and microstructure of the NdFeB magnet powder produced by hydrogen treatment. 10th Intern. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Appl. Kyoto, Japan, 16-19 May, p. 551-557, 1989.
32. Nakayama R, Takeshita T. Magnetic properties and microstructures of the Nd-Fe-B system during the hydrogenation-decomposition-desorption-recombination process. *J. Appl. Phys.* 1993;74:2719-2724.
33. Nakayama R, Takeshita T. Nd-Fe-B anisotropic magnet powders produced by the HDDR process. *J. Alloys and Compounds.* 1993;193:259-261.
34. Nakayama R, Takeshita T, Itakura M, Kuwano N, Oki K. Magnetic properties and microstructures of the Nd-Fe-B magnet powder produced by hydrogen treatment. *J. Appl. Phys.* 1991;70:3770-3774.
35. Nakayama R, Takeshita T, Itakura M, Kuwano N, Oki K. Microstructures and crystallographic orientation of crystalline grains in anisotropic Nd-Fe-Co-B-(Ga or Zr) magnet powders produced by the hydrogenation-decomposition-desorption-recombination process. *J. Appl. Phys.* 1994;76:412-417.
36. Faria RN, Williams AJ, Harris IR. Permeameter measurements of anisotropic PrFeCoBZr hydrogenation disproportionation desorption and recombination (HDDR) magnets. *J. Mag. Mag. Mat.* 1999;202:349-353.
37. Faria RN, Davies BE, Brown DN. Microstructural and magnetic studies of cast and annealed Nd and PrFeCoBZr alloys and HDDR materials. *J. Alloys and Compounds.* 2000;296:223-228.
38. Ferreira EA, Silva SC, Perigo ÉA, Faria RN, Takiishi H. Microstructure and magnetic properties of PrFeCoBNb sintered magnets produced from HD and HDDR powders. *Materials Science Forum.* 2008;591-593.
39. Barbosa LP, Takiishi H, Faria RN. The effect of cobalt content on the microstructure of Pr-Fe-Co-B-Nb alloys and magnetic properties of HDDR magnets. *J. Mag. Mag. Mat.* 2004;268:132-139.
40. Barbosa LP, Takiishi H, Faria RN. The effect of praseodymium content on the microstructure and magnetic properties of PrFeCoBNb HDDR magnets. *J. Mag. Mag. Mat.* 2004;270:291-297.
41. Galego E, Serna MM, Faria RN. Evaluation of mean crystallite size on magnetic powder by scanning electron microscopy and synchrotron diffractometry. *Materials Sciences and Applications. Materials Science and Applications.* 2014;5:504-511.
42. Yang D, Velamakanni A, Bozoklu G, Park S, Stoller M, Piner RD. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and micro-Raman spectroscopy. *Carbon.* 2009;47:145-152.
43. Becerril HA, Mao J, Liu Z, Stoltenberg RM, Bao Z, Chen Y. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano.* 2008;2:463-470.

44. Wang X, Zhi L, Mullen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Lett.* 2008;8:323-327.
45. Gao W, Alemany LB, Ci L, Ajayan PM. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat Chem.* 2009;1:403-408.
46. Pei S, Cheng HM. The reduction of graphene oxide. *Carbon.* 2012;50:3210-3228.
47. Huh SH. Thermal reduction of graphene oxide, physics and applications of graphene – experiments (2011). ISBN: 978-953-307-217-3, InTech, DOI: 10.5772/14156. Available from: <http://www.intechopen.com/books/physics-and-applications-of-graphene-experiments/thermal-reduction-of-graphene-oxide>
48. Fang Y, Luo B, Jia Y, Li X, Wang B, Song Q et al. Renewing functionalized graphene as electrodes for high-performance supercapacitors. *Advan. Materials.* 2012;24:6348-6355.
49. Miller JR, Simon P. Electrochemical capacitors for energy management. *Science.* 2008;321:651-652.
50. Gogotsi Y, Simon P. True performance metrics in electrochemical energy storage. *Science.* 2011;334:917-918.
51. Chen S, Zhu J, Wu X, Han Q, Wang X. Graphene oxide – MnO₂ nanocomposites for supercapacitors. *ACS Nano.* 2010;4:2822-2830.
52. Zhi M, Xiang C, Li J, Li M, Wu N. Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review. *Nanoscale.* 2013;5:72-88.
53. Casini JCS, Guo ZP, Liu HK, Ferreira EA, Faria RN, Takiishi H. Effect of Sn substitution for Co on microstructure and electrochemical performance of AB5 type La_{0.7}Mg_{0.3}Al_{0.3}Mn_{0.4}Co_{0.5-x}Sn_xNi_{3.8} (x=0-0.5) alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* 2015;25:520-526.
54. Casini JCS, Zarpelon LMC, Faria RN, Takiishi H. Hydrogenation and discharge capacity of a La_{0.7}Mg_{0.3}Al_{0.3}Mn_{0.4}Co_{0.5}Ni_{3.8} alloy for nickel-metal hydride batteries. *Materials Science Forum.* 2010;660-661:128-132.
55. Galego E, Takiishi H, Faria RN. Magnetic properties of Pr-Fe-CoB bonded HDDR magnets with alloying additions. *Materials Research.* 2007;10:273-277.
56. Visentini VRS, Zarpelon LMC, Faria RN. Self-discharge and microstructure of supercapacitors tested at room temperature and at 333 K. *Materials Science Forum.* 2014;802:427.
57. Conte M. Supercapacitors Technical requirements for new applications. *Fuel Cells.* 2010;10:806-818.
58. Alagic S. Control strategy and lifetime optimization of electrochemical double-layer capacitors, ISSN0280-5316, Sweden, 2014, p. 46.
59. Beguin F, Frackowiak E. Supercapacitors; materials, systems and applications, Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-32883-3, Poland, 2013.
60. Banczek EP, Zarpelon LMC, Faria RN, Costa I. Corrosion resistance and microstructure characterization of rare-earth-transition metal-aluminium-magnesium alloys. *Journal of Alloys and Compounds,* 2009;479:342-347.
61. Oliveira MCL, Takiishi H, Faria RN, Costa I. The influence of ingot annealing on the corrosion resistance of a PrFeCoBNbP alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* 2008;320:e43-e45.
62. Casini JCS, Fernandez APR, Oliveira RRO, Sakata SK, Faria RN. Supercapacitor application of powder prepared using the hydrogenation disproportionation desorption and recombination (HDDR) process in graphene oxide. Accepted to be published at *Material Science Forum* in 2016.
63. Casini JCS, Guo ZP, Liu HK, Ferreira EA, Faria RN, Takiishi H. Effect of Cu substitution for Sn on the electrochemical performance of AB5 type La_{0.7}Mg_{0.3}Al_{0.3}Mn_{0.4}Co_{0.5-x}Sn_xNi_{3.8} (x=0-0.5) alloys for Ni-MH Batteries. *Batteries,* 2015, 1, 3-10.