FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

**Estudo das Propriedades Elétricas e Microestruturas de Supercapacitores para Armazenamento de Energia**

**tayara correia gonsalves**

**SÃO PAULO**

**2016**

Tayara correia gonsalves

**Estudo das Propriedades Elétricas e Microestruturas de Supercapacitores para Armazenamento de Energia**

Trabalho de Graduação apresentado ao Departamento de Ensino Geral da Faculdade de Tecnologia de São Paulo como pré-requisito para a conclusão do curso e obtenção do título de Tecnólogo em Materiais

**Orientador**

**Dr. Rubens Nunes de Faria Junior**

**Coorientadora**

**Profª Dr. Lilian Satomi Hanamoto**

**SÃO PAULO**

**2016**

**DEDICATÓRIA**

Por tudo que sou e por onde cheguei, aos meus pais meu mais profundo agradecimento. Pela paciência que tiveram comigo nesta jornada, por todo apoio e pelo amor INFINITO que me dedicam, esta conquista é de vocês.

**AGRADECIMENTOS**

Agradecimentos são prestados à FAPESP e ao CNPq pelo apoio aos Laboratórios do Grupo de Supercapacitores, Baterias e Células Fotovoltaicas do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN-CNEN/SP.

Ao Dr. Julio César Serafim Casini pela colaboração em Voltametria Cíclica e Microscopia Eletrônica de Varredura.

À Profª Drª Lilian Satomi Hanamoto pela coorientação neste trabalho, pelas “sugestões amigas” que me tem dado ao longo deste curso e pelas longas e boas conversas.

Agradeço principalmente ao Dr. Rubens Nunes de Faria Junior pela orientação neste trabalho, pela paciência em sanar minhas dúvidas, pela gentileza e atenção que teve comigo.

Por todo apoio que dedicou a mim nesta etapa, pela paciência em sempre me ouvir com atenção, agradeço ao companheiro de jornada que encontrei.

Maiormente à minha família por me apoiar em todas as minhas escolhas, por torcerem sempre pela minha vitória, pela paciência e amor. Sem vocês nada disso seria possível.

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 *-* Capacitor com acúmulo de cargas nas placas condutoras paralelas ligado a uma fonte de tensão externa (U) .........................................................13

Figura 2 – a) Moléculas orientadas aleatoriamente na ausência de um campo externo b) Dipolos elétricos alinhados parcialmente na presença de um campo elétrico...............................................................................................................14

Figura 3 - Princípio de um supercapacitor de dupla camada............................15

Figura 4 - Representação do funcionamento de um supercapacitor mostrando o dispositivo no estado carregado e descarregado...............................................17

Figura 5 – Ciclo padrão para se determinar a capacitância real.......................21

Figura 6 – Representação equivalente para um capacitor não ideal.................22

Figura 7 – Representação gráfica para obtenção do valor da ESR..................23

Figura 8 - Curvas de autodescarga dos supercapacitores a temperatura ambiente............................................................................................................25

Figura 9 - Curvas de auto descarga dos supercapacitores a temperatura de aproximadamente 273 K....................................................................................26

Figura 10 - Gráfico de carga e descarga dos supercapacitores com uma corrente de 5 mA.............................................................................................................27  
Figura 11 - Curva de voltametria cíclica do supercapacitor de 1F / 5,5V a diferentes velocidades de varredura..................................................................31  
Figura 12 - Curva de voltametria cíclica do supercapacitor de 10F / 2,7V a diferentes velocidades de varredura..................................................................32  
Figura 13 – Micrografia com diferentes ampliações, obtidas por MEV para a amostra 10 F / 2,7 V: a) 1000x b) 3000x............................................................33

Figura 14 – Micrografia com diferentes ampliações, obtidas por MEV para a amostra 1 F / 5,5 V: a) 1000x b) 3000x.............................................................34

Figura 15 - Fórmula estrutural do eletrólito tetrafluoroborato de tetraetilamônio...................................................................................................34  
Figura 16 - Micrografia obtida em MEV e espectro EDS do supercapacitor de 10 F-2,7 V..........................................................................................................41  
Figura 17 - Micrografia obtida em MEV e espectro EDS do supercapacitor de 1 F/ 5,5 .................................................................................................................41  
Figura 18 – Gráfico de voltametria cíclica do supercapacitor de 10 F / 2,7 V a velocidade de varredura de 10 mV/s.................................................................42

Figura 19 – Gráfico de voltametria cíclica do supercapacitor de 10 F / 2,7 V a velocidade de varredura de 20 mV/s.................................................................42

Figura 20 – Gráfico de voltametria cíclica do supercapacitor de 10 F / 2,7 V a velocidade de varredura de 50 mV/s.................................................................43

Figura 21 – Gráfico de voltametria cíclica do supercapacitor de 1 F / 5,5 V a velocidade de varredura de 10 mV/s.................................................................43

Figura 22 – Gráfico de voltametria cíclica do supercapacitor de 1 F / 5,5 V a velocidade de varredura de 20 mV/s.................................................................44

Figura 23 – Gráfico de voltametria cíclica do supercapacitor de 1 F / 5,5 V a velocidade de varredura de 50 mV/s.................................................................44

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Propriedades de alguns materiais dielétricos..................................12

Tabela 2 – Dados para o cálculo da capacitância.............................................28

Tabela 3 – Dados para o cálculo do ESR e seu valor determinado para o supercapacitor de 1F / 5,5V..............................................................................28

Tabela 4 – Dados para o cálculo do ESR e seu valor determinado para o supercapacitor de 10F / 2,7V............................................................................29

Tabela 5 - Dados para o cálculo da EPR a temperatura ambiente...................29

Tabela 6 - Dados para o cálculo da EPR a temperatura de 0°C.......................30

Tabela 7 – Valores de EPR para os supercapacitores à duas temperaturas....30

Tabela 8 – Valores da capacitância (obtidos através da área da curva de voltametria cíclica dos supercapacitores...........................................................32

**LISTA DE ABREVIATURAS**

*A* - Área

*-C –* Capacitância

d - Distância entre as placas

*EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)-* Espectroscopia de energia dispersiva

*EPR (Equivalent Parallel Resistance) –* Resistencia equivalente em paralelo

*ESR (Equivalent Series Resistance) -* Resistencia equivalente em série

*exp –* Expoente

*i –* Corrente

*i(V)* - Área da curva

*MEV –* Microscopia eletrônica de varredura

*Rp –* Resistência em paralelo

*Ti –* Tempo inicial

*Tf –* Tempo final

*V-* Tensão

*v* - Velocidade de varredura

*VC-* Voltametria Cíclica

*Vf –* Tensão Final

*Vi –* Tensão inicial

*Vmin-* Tensão mínima

*t –* Tempo

*TEATFB (tetraethylammonium tetrafluoroborate) -* Tetrafluoroborato de tetraetilamônio

*Δt-* Variação do tempo

*ΔV-* Variação da Tensão

[*Ɛ0*](http://pt.wikipedia.org/wiki/Constante_f%C3%ADsica) - Permissividade eletrostática do vácuo;

*Ɛr -* [Constante dielétrica](http://pt.wikipedia.org/wiki/Constante_diel%C3%A9trica) ou permissividade relativa do isolante utilizado.

**RESUMO**

Neste trabalho foi feito um estudo das propriedades elétricas e das microestruturas de supercapacitores para armazenamento de energia elétrica. Os supercapacitores com capacitância nominal de 1 F/ 5,5 V e 10 F/ 2,7V foram carregados até uma tensão máxima e mantidos nessa tensão por aproximadamente 30 minutos, em seguida foram desconectados da bateria e deixados para descarregar em temperatura ambiente e posteriormente em temperatura de aproximadamente 273 K por 24 dias. Outro teste realizado foi o de voltametria cíclica (VC) com diferentes velocidades de varredura (10, 20 e 50 mV/s). Pode-se notar que o decaimento das curvas de descarga ficou menos acentuado para os dois supercapacitores à temperatura de 273K. Entretanto o capacitor de 1 F teve decaimento menos acentuado para as duas temperaturas se comparada ao capacitor de 10 F, observamos que os valores de capacitância nominal e real (calculada pelos dois métodos) são levemente divergentes, notamos que o supercapacitor de 10 F apresenta menor valor de ESR em comparação com o de 1 F e este possui valores de EPR maior em comparação com o mesmo supercapacitor independentemente da temperatura. Nos testes de voltametria cíclica, o supercapacitor de 10 F mostrou um comportamento muito próximo ao do supercapacitor ideal (sem resistências internas) se comparado ao capacitor de 1 F. O estudo microestrutural e de composição foi realizado utilizando o microscópio eletrônico de varredura Hitachi Table Top TM3000 com EDS acoplado. Mostrando uma morfologia semelhante para os dois supercapacitores e através da análise de composição sugere-se que foi utilizado tetrafluoroborato de tetraetilamônio (*TEATFB* ) como eletrólito.

**Palavras chave: Materiais elétricos, baterias e supercapacitores.**

**SUMÁRIO**

1 Introdução.......................................................................................................10

1.1 Supercapacitores..................................................................11

1.2 Princípio de funcionamento..................................................13

1.3 Capacitores eletroquímicos..................................................16

1.4 Vantagens e limitações dos supercapacitores....................17

1.5 Aplicações............................................................................18

2 Objetivos.........................................................................................................18

3 Infraestrutura...................................................................................................19

4 Materiais e Instrumentação.............................................................................19

5 Métodos..........................................................................................................20

5.1 Autodescarga.........................................................................20

5.2 Capacitância..........................................................................20

5.3 ESR Resistência equivalente em série.................................22

5.4 EPR Resistência equivalente em paralelo............................23

5.5 Voltametria.............................................................................24

5.6 MEV Microscopia eletrônica de varredura e EDS..................24

6 Resultados e Discussões................................................................................25

6.1 Autodescarga.........................................................................25

6.2 Capacitância..........................................................................27

6.3 ESR Resistência equivalente em série.................................28

6.4 EPR Resistência equivalente em paralelo............................29

6.5 Voltametria cíclica..................................................................30

6.6 MEV e EDS............................................................................33

7 Conclusões.....................................................................................................45

8 Referências Bibliográficas...............................................................................36

9 Anexos............................................................................................................40

1. **Introdução**

A Lei nº 9.991 brasileira, de 24 de julho de 2000, dispõe que empresas do ramo energético devem aplicar, anualmente, um percentual mínimo de sua receita operacional líquida (ROL) em projetos de pesquisa e desenvolvimento tecnológico do setor de energia elétrica (P&D), segundo regulamentos estabelecidos pela ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica) [1]. Este incentivo impulsionou pesquisas em estudos e descobertas de materiais mais eficientes e dispositivos que solucionem, se não todo, grande parte dos problemas relacionados à energia [2]. Os capacitores, supercapacitores, as baterias e células combustíveis têm desempenhado um papel de destaque nos grupos de pesquisas em diversos países [3].

Em geral, armazenadores e conversores de energia são compostos por eletrodos dispostos paralelamente embebidos em uma solução eletrolítica, que gera corrente elétrica quando suas extremidades são conectadas a um dispositivo eletrônico.

As pilhas e baterias são conversores de energia química em energia elétrica, que é transmitida através de eletrodos imersos em meios líquidos, géis ou até mesmo sólidos. Os capacitores e supercapacitores são armazenadores de energia em que não há uma reação química, mas somente o armazenamento e transferência de carga que, consequentemente, geram corrente elétrica [5,10].

Os capacitores são dispositivos de carga e recarga, semelhante as baterias. Entretanto o armazenamento de energia nos capacitores se dá por meio de cargas eletrostáticas e nas baterias o armazenamento ocorre quimicamente [3,10]. A mudança global de energia dos processos de carga e descarga frequentemente acarreta irreversibilidade progressiva na conversão dos reagentes químicos nos eletrodos. Por isso, o ciclo de vida de uma bateria recarregável é usualmente restrito [6,13].

Os capacitores apresentam alta densidade de potência e baixa densidade de energia, ao contrário das baterias e células combustíveis, que são dispositivos tipicamente de baixa potência e alta densidade de energia [10]. O acoplamento de capacitores a baterias pode intensificar o desempenho de baterias em termos de densidade de potência ou o desempenho de capacitores em termos de densidade de energia, combinando baixa resistência equivalente em série (ESR) e alta resistência equivalente em paralelo (EPR) com baixo tempo de recarga [3].

Quando os capacitores se encontram em sua carga máxima eles não armazenam mais energia. Isso não ocorre com as baterias que exigem um circuito que detecte este ponto. Portanto os capacitores estão livres de danos causados por sobrecargas [13].

Uma bateria de íons de lítio carregada e deixada em desuso perde aproximadamente 10% de sua energia armazenada após um período de 30 a 40 dias. Já um supercapacitor se auto descarrega de forma mais acentuada, no mesmo período de tempo e nas mesmas condições. Ele perde cerca de 50% de sua energia [8,13,16].

Um supercapacitor possui uma grande capacidade de armazenamento de energia quando comparado a [capacitores](http://pt.wikipedia.org/wiki/Capacitor) comuns. Enquanto capacitores comuns possuem uma capacitância da ordem de mili, micro ou nano Farads, os supercapacitores são avaliados nas unidades de 1 Farad ou mais [4]. Os supercapacitores possuem velocidades de liberação de energia superiores às pilhas e baterias [5,10].

* 1. **Supercapacitores**

Um supercapacitor é um dispositivo eletroquímico que possui uma grande capacidade de armazenamento de energia quando comparado a capacitores comuns [6,10]. A seguir é apresentado um breve resumo do surgimento e desenvolvimento dos supercapacitores [6,15].

Em [outubro](https://pt.wikipedia.org/wiki/Outubro) de [1745](https://pt.wikipedia.org/wiki/1745), [Ewald Georg von Kleist](https://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Ewald_Georg_von_Kleist&action=edit&redlink=1), descobriu que uma [carga](https://pt.wikipedia.org/wiki/Carga) poderia ser armazenada, conectando um [gerador de alta tensão eletrostática](https://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Gerador_de_alta_tens%C3%A3o_eletrost%C3%A1tica&action=edit&redlink=1) por um fio a uma [jarra](https://pt.wikipedia.org/wiki/Jarra) de [vidro](https://pt.wikipedia.org/wiki/Vidro) com [água](https://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81gua), que estava em sua [mão](https://pt.wikipedia.org/wiki/M%C3%A3o). Von Kleist descobriu que após a remoção do gerador ao se tocar o fio, o resultado era um doloroso [choque](https://pt.wikipedia.org/wiki/Choque).

Em 1746, o físico holandês Pieter van Musschenbroek apresentou o primeiro modelo de capacitor, conhecido como “Jarra de Leiden”. Era constituído por uma garrafa de vidro tampada com uma rolha e preenchida por água. Também continha um condutor que conectava a mão do experimentador a água. Suas experiências levaram a conclusão que a mão do experimentador era equivalente a ligar o terminal à terra e que a garrafa era equivalente ao material isolante [4,11].

John Bevis substituiu a água por materiais como chumbo, lâminas de ouro e por fim lâminas de cobre, de forma a diminuir o processo de oxidação e melhorar a condutividade. Assim, com o uso de placas planas de estanho como material isolante deu-se início a uma nova forma de construção de capacitores. Em 1750, Franz Ulrich Theodor concluiu suas experiências utilizando o ar como dielétrico [4,11].

Michael Faraday, cientista inglês foi o primeiro a estudar o que ocorre com a carga armazenada ao se preencher o espaço entre as placas de um capacitor com um material isolante (dielétrico), em 1837. Utilizando um equipamento simples, Faraday constatou que a capacitância era multiplicada por um fator numérico “k”, que chamou de constante dielétrica do material isolante [18]. A Tabela 1, mostra alguns materiais dielétricos e as respectivas constantes dielétricas.

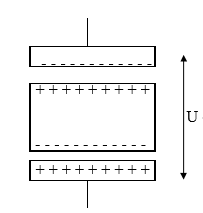
*Tabela 1 – Propriedades de alguns materiais dielétricos.*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Material | Constante dielétrica “k” | Rigidez dielétrica (kV/mm) |
| Ar (1 atm) | 1,00054 | 3 |
| Poliestireno | 2,6 | 24 |
| Papel | 3,5 | 16 |
| Titanato de estrôncio | 310 | 8 |

Outro efeito da introdução do um dielétrico é limitar a diferença de potencial que pode ser aplicada entre as placas a valor de potencial máximo, conhecido como potencial de ruptura. Quando esse valor é excedido, o material dielétrico sofre um processo conhecido como ruptura e passa a permitir a passagem de cargas de uma placa para a outra. Pode ser atribuído a todo material uma rigidez dielétrica, que corresponde ao máximo valor de campo elétrico que o material pode suportar sem que ocorra o processo de ruptura, alguns valores de rigidez dielétrica aparecem na tabela 1 [18,25].

**1.2 Princípio de funcionamento**

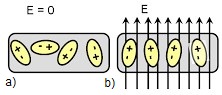
O princípio de funcionamento de um supercapacitor pode ser demonstrado através do seguinte circuito representado na Figura 1.



*Figura 1 –* Capacitor com acúmulo de cargas nas placas condutoras paralelas ligado a uma fonte de tensão externa (U).

Basicamente, o capacitor consiste em **duas placas metálicas condutoras separadas por um isolante dielétrico**. Quando a resistência dielétrica de um determinado material é rompida os [átomos](https://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81tomo) que compõem o material se [ionizam](https://pt.wikipedia.org/wiki/Ioniza%C3%A7%C3%A3o) e o material [dielétrico](https://pt.wikipedia.org/wiki/Diel%C3%A9trico) deixa de funcionar como um [isolante](https://pt.wikipedia.org/wiki/Isolante). Em alguns casos o material dielétrico dá o nome do capacitor (capacitores cerâmicos, de mica, de poliéster, etc) [10,12,14].

Existem dois tipos de dielétricos, os dielétricos polares e os dielétricos apolares. As moléculas de alguns dielétricos, como a água, possuem um momento dipolar elétrico permanente, chamados de dielétricos polares. Nesses materiais os dipolos elétricos tendem a se alinharem com um campo elétrico externo como mostra a figura 2. Devido a agitação térmica o alinhamento não é perfeito, mais tende a aumentar quando o campo elétrico aumenta [8,25].



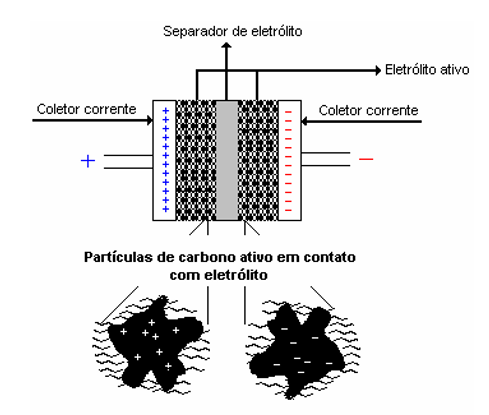
*Figura 2 – a) Moléculas orientadas aleatoriamente na ausência de um campo externo b) Dipolos elétricos alinhados parcialmente na presença de um campo elétrico*

Os dielétricos apolares não possuem momento dipolar elétrico permanente, as moléculas adquirem um momento dipolar por indução quando são submetidos a um campo elétrico externo. Isso acontece porque o campo externo tende a “alongar” as moléculas, deslocando ligeiramente o centro das cargas negativas em relação ao centro das cargas positivas [8,25].

Tanto o campo produzido pelas cargas superficiais dos dipolos induzidos nas moléculas apolares como o campo elétrico produzido nas moléculas polares apontam no sentido oposto ao do campo aplicado. Assim, tanto os dielétricos polares como os apolares enfraquecem o campo elétrico na região onde se encontram, que pode ser o espaço entre as placas de um capacitor [8,25].

Analisando em corrente contínua quando um capacitor ligado a uma bateria tende a acumular cargas pelo efeito do **campo elétrico** [6,14]. A placa ligada ao polo positivo acumula cargas positivas, assim como a placa ligada ao polo negativo acumula cargas negativas [6,12,14]. Essas cargas não chegam a se combinar graças ao material isolante (dielétrico) que separa as placas garantindo que o capacitor, em condições normais de funcionamento não entre em curto-circuito e acumule cargas [14].

Todo capacitor tem um parâmetro denominado capacitância cuja unidade é o **Farad (F),** que determina quanta carga ele é capaz de armazenar [8,14]. No caso dos capacitores de dupla camada, por exemplo, aqueles baseados em carbono ativo, a capacitância tem origem na separação dos elétrons e das cargas iônicas na interface entre o eletrodo (com alta área específica) e o eletrólito, conforme ilustrado na Figura 4 [3].



*Figura 3 - Princípio de um supercapacitor de dupla camada*

A definição “dupla-camada” implica que cada eletrodo possui duas camadas de íons, sendo que a camada mais próxima do eletrodo atua como dielétrico e a mais distante contem as cargas. Isso ocorre nos dois eletrodos e a capacitância total é dada pela associação em série [10]. O material do eletrodo de um supercapacitor é o que determina a da capacitância, ESR e as características de autodescarga [10].

O carbono, e seus numerosos derivados químicos, é o material mais utilizado para formar o eletrodo em supercapacitores. Algumas razões para seu uso são: baixo custo (quando comparado aos demais materiais); grande área superficial específica; alta disponibilidade no mercado; e o fato de já existirem tecnologias bem conhecidas para sua fabricação [17]. Eles permitem que o supercapacitor se aproxime o máximo possível do comportamento ideal de um supercapacitor de dupla camada, isto é, capacitância constante, independente da tensão aplicada. Particularmente, o carbono ativado é uma forma bastante estável de composto, possibilitando uma vida útil prolongada para o componente [17].

A capacitância de um capacitor de placas paralelas, constituído de dois eletrodos planos idênticos de área A separados à distância constante d, é aproximadamente igual a [14]:

C = Ɛ0 Ɛr

onde:

*C*: Capacitância (F)

[*Ɛ0*](http://pt.wikipedia.org/wiki/Constante_f%C3%ADsica): Permissividade eletrostática de permissividade do vácuo 8,854x10-12 (F/m)

*Ɛr:* [Constante dielétrica](http://pt.wikipedia.org/wiki/Constante_diel%C3%A9trica) ou permissividade relativa do isolante utilizado

A: Área (m2)

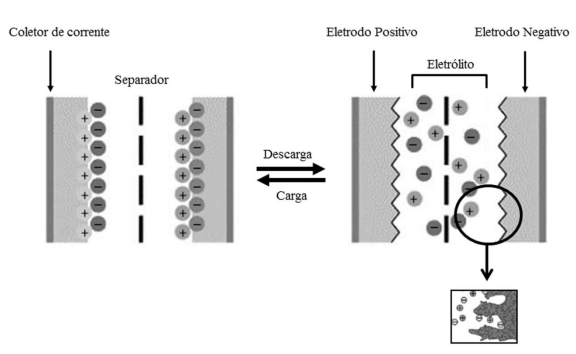
d: Distância constante entre as placas (m)

Propriedades importantes dos capacitores, além de sua capacitância, são a máxima tensão de trabalho e a quantidade de energia perdida no dielétrico [10,14]. Para análise de desempenho de um capacitor, existe um elemento fundamental, representado pela sigla ESR (Equivalent Series Resistance), ou seja resistência equivalente em série [10]. Uma ESR típica para a maioria dos capacitores está entre 0,0001 ohm e 0,01 ohm. Como os capacitores têm ESRs muito baixas, eles têm a capacidade de entregar correntes elevadas em curto- circuitos [3].

O eletrólito em um supercapacitor tem como principal função fornecer os íons, que são responsáveis, por transportar as cargas elétricas entre os eletrodos e o tipo de eletrólito define a tensão nominal do componente. Existem três tipos disponíveis de eletrólitos: de sais fundidos, de sais em solvente orgânicos e de sais em solventes aquosos [8].

* 1. **Capacitores eletroquímicos**

Esse tipo de capacitor é conhecido como capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica (EDLC - Electric double-layer capacitors), também chamado de supercapacitor em função da alta densidade de carga armazenada e do elevado ciclo de vida. Nos supercapacitores, a carga elétrica é acumulada em uma dupla camada elétrica principalmente por forças eletrostáticas sem transformação química nos materiais do eletrodo [22]. O armazenamento da energia elétrica é baseado na separação de espécies carregadas na dupla camada elétrica formada ao longo da interface eletrodo/eletrólito [23]. O capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica contém um eletrodo positivo, com deficiência de elétrons, e outro negativo, com excesso de elétrons, ambos em contato com um eletrólito. Um separador permeável a íons é posicionado entre os eletrodos. Durante o carregamento, o eletrodo negativo atrai cátions, enquanto os ânions são acumulados no outro eletrodo carregado positivamente [23].  
 A Figura 4 ilustra o princípio de funcionamento de um supercapacitor mostrando o armazenamento de cargas na dupla camada elétrica.



*Figura 4 - Representação do funcionamento de um supercapacitor mostrando o dispositivo no estado carregado e descarregado*

**1.4 Vantagens e limitações dos Supercapacitores**

Vantagens de acordo com a literatura [3,15,16]:

* Pouca degradação após centenas de milhares de ciclos;
* Baixa impedância;
* Recarrega rapidamente (em poucos segundos);
* Menor peso;
* Baixa toxicidade de materiais usados;
* Eficiência de ciclo alta (95% ou mais);
* Possui métodos simples para a recarga – não há a necessidade de circuito que detecte a carga máxima nem há perigo de extrapolar a quantidade de energia máxima que o capacitor suporta.

Limitações de acordo com a literatura [3,15,16]:

* A quantidade de energia armazenada por unidade de peso é consideravelmente mais baixa que a de uma bateria eletroquímica;
* A tensão varia com a energia armazenada. Para armazenar efetivamente e recuperar energia é necessário controle eletrônico sofisticado;
* Um supercapacitor possui uma tensão baixa (2,5 ou 2,7 [V]) – há a necessidade de conexão em série para trabalhar com tensões elevadas;
* Descarrega-se mais facilmente e de forma mais rápida que uma bateria comum.
  1. **Aplicações**

Os supercapacitores possuem larga aplicação na indústria, em processos onde são exigidos pulsos elétricos rápidos e muito intensos. Quando combinados com sistemas que utilizam baterias, são responsáveis por suprir as variações rápidas deixando a cargo das baterias o suprimento de variações longas [11,15].

Inicialmente, os supercapacitores eram utilizados para auxiliar a partida dos motores utilizados em tanques e submarinos. Hoje, algumas aplicações típicas são: cargas rápidas (flashes fotográficos) e veículos de transporte público, como trens e metrôs (aceleração e frenagem regenerativa), etc [11,15,16]. Também são utilizados em automóveis híbridos, pela eficiência no uso da energia estes dispositivos são um elemento promissor para o desenvolvimento de meios de transporte que combinem a energia solar com a proveniente de combustíveis fósseis. Seu aproveitamento deve-se fundamentalmente ao fato de permitirem uma melhor descarga de energia durante a aceleração do veículo [4,16].

1. **Objetivos**

O principal objetivo deste trabalho de pesquisa foi estudar o comportamento elétrico de materiais comerciais utilizados na fabricação de dispositivos armazenadores de energia elétrica. O principal parâmetro elétrico a ser estudado é a variação do potencial em função do tempo de autodescarga dos supercapacitores operando em temperatura ambiente e na temperatura de aproximadamente 0°C. O trabalho também teve como objetivo a determinação da resistência equivalente em paralelo (EPR) e a determinação da resistência equivalente em série (ESR) do supercapacitor nestas duas temperaturas. A capacitância real será comparada a capacitância nominal dos supercapacitores.

Os testes elétricos comparativos foram realizados utilizando equipamento de testes de carga e descarga desenvolvido para tal finalidade. A partir disto, serão investigados tanto a microestrutura como a composição química dos materiais utilizados na confecção dos dispositivos armazenadores de carga elétrica. A caracterização dos materiais foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com análise de composição EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).

1. **Infraestrutura**

A infraestrutura para realização do trabalho se encontra disponível no Laboratório de Baterias e Supercapacitores do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN-CNEN/SP. As etapas para o presente estudo dos materiais elétricos consistiram em:

1. Ensaios elétricos dos supercapacitores
2. Teste no equipamento de carga e descarga elétrica
3. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura
4. Análise química da composição utilizando dispersão de energia (EDS)
5. **Materiais e Instrumentação**

Um multímetro digital foi utilizado para medir a tensão dos supercapacitores (±0,5). Para o tratamento dos dados e confecção dos gráficos foi utilizado o programa Excel e Origin. A carga e descarga dos supercapacitores com corrente constante foram efetuadas com uma fonte digital com controle independente de corrente e tensão (±0,5%). A seguir a relação de materiais e instrumentos; - Analisador Arbin BT4 + MITS Pro Software Versão 4, microscópio eletrônico de varredura Hitachi Table Top TM3000, supercapacitor 2,7 V/10 F e Supercapacitor 5,5 V/1 F.

1. **Métodos**
   1. **Autodescarga**

Auto descarga, indica a perda de energia armazenada que o supercapacitor sofre mesmo quando não está sendo utilizado [10,15]. Este processo tem inúmeras variáveis que podem interferir nos resultados, sendo a morfologia do eletrodo a principal responsável. A autodescarga é um efeito indesejável para os dispositivos armazenadores de energia, visto que ocorre sem a interação humana, o dispositivo perde sua carga elétrica simplesmente estando desconectado de qualquer outro componente [10,15].

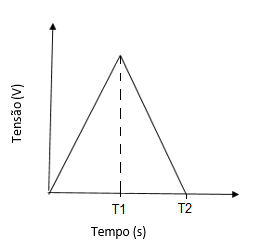
Utilizando duas baterias recarregáveis de níquel metal hidreto os dois supercapacitores foram carregados e mantidos na tensão máxima proporcionada (2,6 V) pelas baterias por trinta minutos. Após manter este potencial de carga, eles foram deixados para auto descarregar em temperatura ambiente.

O objetivo desse experimento foi o de comparar estes resultados com a autodescarga em temperatura mais baixa, de aproximadamente 0°C. Por cerca de 24 dias é medido o potencial com um multímetro digital, em intervalos convenientes (inicialmente até 6 vezes por horas e no final do teste cerca de três vezes por dia).

* 1. **Capacitância**

A capacitância é uma medida da quantidade de carga que pode ser acumulada nas placas de um supercapacitor para produzir uma certa diferença de potencial. Quanto maior a capacitância, maior a carga necessária [18].

Os dois capacitores são identificados por sua capacitância nominal (1 F e 10 F), mas podemos determinar sua capacitância real através de testes experimentais e comparar os resultados. Para isso devemos realizar o ciclo pré-determinado como mostrado na Figura 5.



*Figura 5 – Ciclo padrão para se determinar a capacitância real.*

Podemos calcular a capacitância pela seguinte Equação:

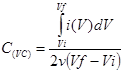
C = (F) *(1)*

onde:

- Tf e Ti: são os tempos relativos à Vi e Vf respectivamente

- i: corrente de descarga (Pré-determinada, 5mA)

Também podemos obter o valor das capacitâncias reais através do cálculo da capacitância pela área da curva de voltametria cíclica dos supercapacitores a diferentes velocidades de varredura (10, 20 e 50 mV/s) da seguinte forma.



*(2)*

Onde:

- *Vf* : Tensão final (V)

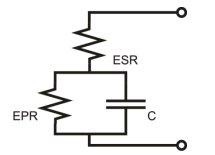
- *Vi* : Tensão inicial (V)

- *v:* Velocidade de varredura (mV/s)

- *i(V): Á*rea da curva

* 1. **ESR Resistência equivalente em série**

Um supercapacitor ideal é aquele que carregado uma única vez, mantem sua carga por tempo infitino, sem que ocorra variações significativas em seu potencial. Para explicar o que acorre na prática usaremos a representação mostrada na Figura 6.



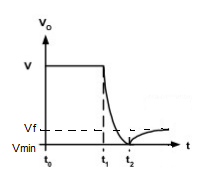
*Figura 6 – Representação equivalente para um capacitor não ideal.*

Um supercapacitor não ideal, ou seja, real é comumente associado a esses dois elementos (EPR, ESR). Esta representação pode ser encontrada de forma mais complexa e com a presença de outros fatores que não serão considerados neste trabalho.

A ESR é composta basicamente pelas resistências apresentadas pelo material dielétrico, pela resistência do material constituinte das placas, da solução eletrolítica presente e dos terminais sob uma determinada freqüência.

A ESR representa uma resistência equivalente em série com o supercapacitor, daí seu nome. Apesar de ser de pequeno valor, esta resistência pode causar acúmulo de calor por todo o corpo do dispositivo, podendo prejudicar seu desempenho e interferindo na capacitância e no processo de autodescarga [10].

Usa-se um ciclo pré-determinado para se medir a ESR dos supercapacitores, como o apresentado na Figura 7.



*Figura 7 – Representação gráfica para obtenção do valor da ESR*

A partir do valores obtidos neste gráfico ( figura 7) podemos determinar o valor da ESR pela seguinte equação:

ESR = *(3)*

onde:

- Vf : Tensão final do ciclo

- Vmin: Tensão mínima apresentada no ciclo

- i: Corrente de descarga

* 1. **EPR Resistência equivalente em paralelo**

Assim como a ESR, a EPR atua como uma forma de justificar o comportamento não ideal do supercapacitor. Oferecendo uma resistência a passagem de cargas de uma placa para a outra no supercapacitor com o decorrer do tempo. Como resultado, o potencial do supercapacitor diminui.

As perdas que são modeladas pela EPR costumam ser informadas pelo nome IR (*insulation resistance*). Normalmente está resistência é dependente da tensão de alimentação e pode ser informada tanto como um valor de resistência (Ω) quanto como uma constante de tempo (produto Rp⋅C) [19]. A expressão para a variação da tensão do capacitor em função da EPR é dada por:

EPR = *(4)*

onde:

- Vi : Tensão inicial (V)

- t: Tempo (s)

- C: Capacitância (F)

* 1. **Voltametria**

As técnicas eletroanalíticas se baseiam em processos eletrolíticos em que uma determinada reação química é forçada a ocorrer devido à aplicação de uma diferença de potencial elétrico a um eletrodo.

A voltametria é um exemplo de técnica eletroanalítica onde se obtém informações sobre a espécie química de interesse. Podem ser qualitativas (valor do potencial de pico, número de pulsos, posição relativa entre pulsos de oxidação e de redução, etc) de forma a avaliar a estabilidade química ou quantitativas (a corrente de pico, a largura de pulso, etc). Esses dados são obtidos a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise da espécie química [5,9].

A transferência de carga pode ser explicada através de duas contribuições: a pseudo-capacitância devido à reação faradaica da superfície redox (mais rápida e efetiva) dos óxidos ativos ou pela atividade capacitiva, devido à formação da dupla camada entre a interface do eletrodo com o eletrólito, que é proporcional à área superficial efetiva atingida [05].

* 1. **MEV Microscopia eletrônica de varredura e EDS**

A técnica possibilita investigar a superfície de amostras com magnificações da ordem de centenas de milhares de vezes. Além disso, a técnica permite a realização de microanálises por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), que possibilita a identificação e mapeamento dos elementos químicos presentes no material [20].

Um feixe de elétrons varre a superfície da amostra e sua interação com o material analisado gera diversos tipos de sinais que são utilizados para a formação de imagens ou análise da composição da amostra [20].

1. **Resultados e Discussões** 
   1. **Autodescarga**

Inicialmente foi verificada a tensão das baterias de níquel metal hidreto utilizadas para carregar os supercapacitores. Em seguida, os supercapacitores foram colocados para carregar. Ao atingirem o valor de potencial das baterias foi cronometrado um tempo de trinta minutos para garantir a estabilidade na leitura do potencial inicial dos supercapacitores. Os supercapacitores foram desconectado e iniciou-se as medidas do potencial em função do tempo.

Devido ao tipo de curva apresentada na autodescarga de supercapacitores, nos primeiros dias as medidas foram realizadas com grande frequência, chegando a seis vezes por hora. Com o decorrer do experimento as medidas foram feitas com menor frequência. Já no final do experimento foram realizadas duas vezes ao dia. Os dados obtidos foram computados e estão apresentados na Figura 8.



*Figura 8 - Curvas de autodescarga dos supercapacitores a temperatura ambiente.*

É importante ressaltar que as medidas para o capacitor de 1 F/ 5,5 V não começaram neste valor nominal, pois o potencial máximo das baterias utilizadas para carga foi de 2,6 V.

De acordo com a Figura 8 podemos notar que o capacitor de 1 F/ 5,5 V teve uma autodescarga menos acentuada que o capacitor de 10 F/ 2,7 V. Isto sugere que a EPR do supercapacitor com menor capacitância (1 F) terá um valor maior que o supercapacitor com maior capacitância (10 F).

O mesmo procedimento experimental foi feito com os supercapacitores após estas medidas, porém, depois da carga foram levados a um frízer comum com temperatura de aproximadamente 273K. Da mesma forma foram feitas as medidas, e após cada medida o capacitor era recolocado no congelador, onde permanecia até a próxima medida. Os dados obtidos estão representados na Figura 9.

*Figura 9 - Curvas de auto descarga dos supercapacitores a temperatura de aproximadamente 273 K*

Pode-se observar que a queda no potencial em função do tempo a temperaturas mais baixas, foi reduzida. Para o capacitor de 1 F/ 5,5 V, a curva apresentada foi bem menos acentuada que a curva para o mesmo supercapacitor mostrada na Figura 8. Da mesma forma, para o supercapacitor de 10 F/ 2,7 V, o decaimento da curva também ficou menos acentuado.

Portanto, foi observado que a temperatura afeta a autodescarga dos supercapacitores. Desta forma, diminuindo a temperatura a taxa de autodescarga também tende a diminuir.

* 1. **Capacitância**

Com as curvas dos ensaios galvanostáticos (figura 10) obtidas no analisador ARBIN BT-4 utilizando o software MitsPro versão 4, podemos calcular a capacitância real dos supercapacitores pela Equação 1.



*Figura 10 - Gráfico de carga e descarga dos supercapacitores com uma corrente de 5 mA.*

Com o gráfico mostrado na Figura 10 foi possível determinar os valores da Tabela 2, necessários para o cálculo da capacitância. De acordo com os dados desta tabela podemos observar que os valores de capacitância nominal e calculados são levemente divergentes. Para o supercapacitor 1 F/ 5,5 V a capacitância medida ficou menor cerca de 0,049 F. E para o supercapacitor de 10 F – 2,7 V a capacitância calculada foi maior que a nominal, cerca de 0,624 F. Isto pode ser parcialmente atribuído ao erro de medida (±0,1 F).

*Tabela 2 – Dados para o cálculo da capacitância.*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Corrente 5 mA | | | |
| Capacitância nominal (F) (±0,1) | ΔV (V) | Δt (s) | Capacitância calculada (F) (±10%) |
| 1,000 | 5,0 | 951,457 | 0,95 |
| 10,000 | 2,5 | 5312,010 | 10,62 |

Como observado anteriormente também é possível obter de forma prática o valor da capacitância através do cálculo da capacitância pela área da curva de voltametria cíclica dos supercapacitores esses resultados serão apresentados futuramente.

* 1. **ESR**

Podemos calcular o valor da ESR para cada um dos supercapacitores utilizando o ciclo pré-determinado (descarga a 1mA/V) mostrado na Figura 7, obtendo a Tabela 3 e 4. Podemos observar que ao variarmos o potencial os valores de ESR também variam. Utiliza-se a média para comparações.

*Tabela 3 – Dados para o cálculo da ESR e seu valor determinado para o supercapacitor de 1 F* / *5,5 V*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | Teste 1 | Teste 2 | Teste 3 |
| Vf (V) | 1,019 | 3,015 | 4,018 |
| V min (V) | 0.999 | 3,000 | 4,000 |
| i (A) | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| ESR (Ω) | 20 | 15 | 18 |
| ESR médio = 17,67 Ω | | | |

*Tabela 4 – Dados para o cálculo do ESR e seu valor determinado para o supercapacitor de 10 F* / *2,7 V.*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | Teste 1 | Teste 2 | Teste 3 |
| Vf (V) | 1,010 | 2,005 | 3,008 |
| V min (V) | 1.000 | 2,000 | 3,000 |
| I (A) | 0,010 | 0,010 | 0,010 |
| ESR (Ω) | 1,0 | 0,5 | 0,8 |
| ESR médio = 0,77 Ω | | | |

Notamos que o supercapacitor com capacitância maior apresenta menor valor de ESR. Uma justificativa para a ESR do supercapacitor de 1 F / 5,5 V ser maior é que este é composto por duas células em série de 2 F x 2,7 V. Outra, seria a própria configuração de montagem de cada supercapacitor, um em pastilha (1 F / 5,5 V) e outro em espiral (10 F / 2,7 V). Os materiais dos eletrodos e eletrólitos também contribuem para tais diferenças em ESR.

* 1. **EPR**

Utilizando os gráficos das figuras 8 e 9 obtém-se os valores para substituição na equação 4 e calculou-se EPR para cada um dos supercapacitores. A Tabela 5 e 6 mostram os valores calculados para os dois supercapacitores. A Tabela 5 com valores referente às medidas a temperatura ambiente e a Tabela 6 valores referente às medidas a temperatura de aproximadamente 0°C. Nestas duas tabelas (tabela 5 e 6) estão explícitos os dados necessários para o cálculo da EPR.

*Tabela 5 - Dados para o cálculo da EPR a temperatura ambiente.*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Supercapacitores | 10F – 2,7V | 1F – 5,5V |
| t (s) | 2,183 x 106 | 2,193 x 106 |
| C nominal (F) | 10 | 1 |
| Vi (V) | 1,491 | 2,158 |
| V (V) | 2,624 | 2,632 |

*Tabela 6- Dados para o cálculo da EPR a temperatura de 0°C.*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Supercapacitor | 10 F – 2,7 V | 1 F – 5,5 V |
| t (s) | 2,172 x 106 | 2,442 x 106 |
| C nominal (F) | 10 | 1 |
| Vi (V) | 1,909 | 2,559 |
| V (V) | 2,622 | 2,612 |

Nota-se na Tabela 7 que o capacitor 1 F possui valores de EPR maiores que os do capacitor 10 F, independentemente da temperatura. Isso pode ser devido as diferenças de geometria e composição dos supercapacitores.

Com a variação de temperatura podemos observar o mesmo comportamento para os dois supercapacitores: o aumento do EPR com a diminuição da temperatura. Possivelmente a resistência do eletrólito aumenta com a diminuição da temperatura.

*Tabela 7 – Valores da EPR para os supercapacitores sob duas temperaturas.*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Valores de EPR (MΩ) | | |
| Supercapacitores | 10 F – 2,7 V | 1 F – 5,5 V |
| 25°C | 0,386 | 11,044 |
| 0°C | 0,684 | 119,124 |

* 1. **Voltametria Cíclica**

A Figura 11 apresenta as curvas de voltametria cíclica do supercapacitor de 1 F / 5,5 V em diferentes velocidades de varredura obtidas no analisador ARBIN BT-4 e software MitsPro-4. A Figura 12 apresenta as curvas de voltametria do supercapacitor de 10 F em diferentes velocidades de varredura. De uma maneira geral os supercapacitores ensaiados em velocidades de 10 mVs-1 apresentam uma curva próxima daquela de um supercapacitor ideal que é um retângulo perfeito. Para velocidades maiores as resistências internas (ESR e EPR) tornam-se evidentes com a distorção por arredondamento das bordas da curva.

Verificou-se também, que independentemente da velocidade de varredura, os voltamogramas do supercapacitor de 10 F mostraram um comportamento muito mais próximo ao do supercapacitor ideal. Isso é comprovado pelo comportamento de curva tendendo a uma forma retangular o que já era de se esperar com base na ESR já medida anteriormente 0,77 Ω para este capacitor. Levando-se a relacionar a comportamento mais quadrado da curva com a ESR menor. Por outro lado, o supercapacitor de 1 F, mesmo em velocidade baixa de varredura, ainda apresenta curvas bastante distinta daquelas de um supercapacitor ideal e um ESR bem maior.



*Figura 11 - Curva de voltametria cíclica do supercapacitor de 1 F / 5,5 V a diferentes velocidades de varredura*

*Figura 12- Curva de voltametria cíclica do supercapacitor de 10 F / 2,7 V a diferentes velocidades de varredura*

Como dito anteriormente, podemos obter a partir desses gráficos a capacitância experimental dos supercapacitores. Esses gráficos com as devidas áreas e os cálculos estão apresentados em anexo (figuras 18 – 23). Para facilitar a comparação dos resultados os valos obtidos por esses cálculos estão apresentados na tabela a seguir:

*Tabela 8 – Valores da capacitância (obtidos através da integração da área da curva de voltametria cíclica dos supercapacitores)*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | Capacitâncias (F) | |
| Velocidades de Varredura | Capacitor 1 F | Capacitor 10 F |
| 10 mV/s | 1,6 | 8,64 |
| 20 mV/s | 1,24 | 8,93 |
| 50 mV/s | 0,63 | 8,12 |

O supercapacitor de 1 F/ 5,5 V é composto por duas células em série com 4 eletrodos de 4 F em série com 0,09 gramas de material ativo em cada um. Portanto, a capacitância específica do material ativo é 44,44 F/g (4 / 0,09). Já o supercapacitor de 10 F/ 2,7 V é composto por uma célula com 2 eletrodos de 20 F em série com 0,3 gramas de material ativo em cada um. Portanto, a capacitância específica do material ativo é 66,66 F/g (20 / 0,3).

* 1. **MEV e EDS**

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a investigação da microestrutura dos materiais dos eletrodos presentes nos dois supercapacitores investigados. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura Hitachi Table Top TM3000. As imagens de micrografia eletrônica de varredura para os eletrodos dos supercapacitores, com diferentes resoluções, são apresentadas em anexo nas Figuras 13 e 14.

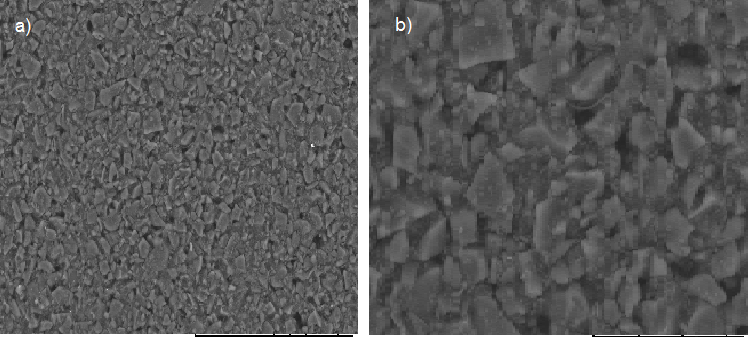
****

Figura 13 – Micrografia com diferentes ampliações, obtidas por MEV para a amostra 10 F / 2,7 V: a) 1000x b) 3000x

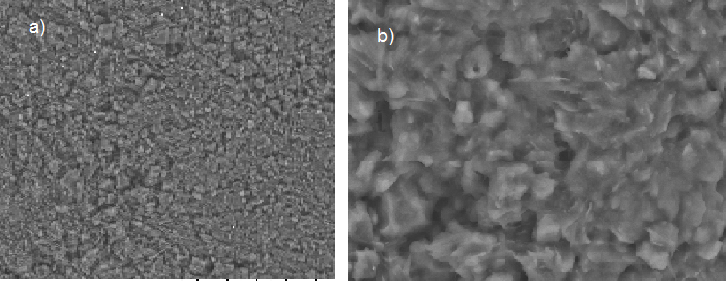
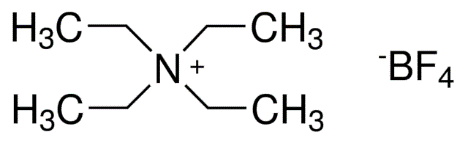


Figura 14 – Micrografia com diferentes ampliações, obtidas por MEV para a amostra 1 F / 5,5 V: a) 1000x b) 3000x

Os espectros das análises por espectroscopia de dispersão de energia são mostrados nas Figuras 16 e 17 (anexo). Os espectros revelam a presença de carbono como o elemento principal do eletrodo e flúor do eletrólito. Um eletrólito aquoso não permite um potencial de operação de 2,7 V (acima de 1,23 V ocorre a decomposição da água) e , por esta razão, o tetrafluoroborato de tetraetilamônio (TEATFB *tetraethylammonium tetrafluoroborate*) é o eletrólito mais utilizado em supercapacitores comerciais com a formula química linear (C2H5)4N( BF4) [24].



*Figura 13 – Fórmula estrutural do eletrólito* tetrafluoroborato de tetraetilamônio

O alto valor de EPR (Tabela 7) em baixa temperatura não pode ser atribuído ao congelamento do eletrólito, de acordo com trabalho realizado E. J. Brandon et all [21] este eletrólito congelaria em temperaturas inferiores a -40°C, o que não se aplica neste caso. Portanto, o alto valor do EPR poderia ser atribuído aos outros materiais empregados nos supercapacitores que podem variar de acordo com o fabricante, como a membrana de separação entre os eletrodos.

1. **Conclusões**

O supercapacitor com menor capacitância (1 F – 5,5 V) apresentou um valor de resistência interna paralela EPR maior que o supercapacitor com maior capacitância (10 F – 2,7 V).

Observou-se que a temperatura afeta a autodescarga dos supercapacitores, diminuindo a temperatura a taxa de autodescarga também tende a diminuir.

Foi constatado que o supercapacitor com capacitância maior apresenta menor valor de ESR. A justificativa para o ESR do supercapacitor de 1 F – 5,5 V ser maior foi que este é composto por duas células em série de 2 F por 2,7 V. A própria configuração de montagem de cada supercapacitor, um em pastilha do supercapacitor de 1 F – 5,5 V e de espiral do supercapacitor de 10 F – 2,7 V também poderia ser atribuída a esta observação. Os materiais dos eletrodos e eletrólitos também justificam tais diferenças em ESR.

O aumento do EPR com a diminuição da temperatura foi atribuído a um possível aumento da resistência do eletrólito com a diminuição da temperatura.

Em geral os supercapacitores ensaiados por voltametria cíclica em velocidades baixas apresentaram uma curva próxima daquela de um supercapacitor ideal que teria a forma de um retângulo perfeito. Para velocidades maiores as resistências internas tornam-se mais evidentes com o arredondamento das bordas das curvas.

O supercapacitor de 10 F – 2,7 V F apresentou curvas de voltametria cíclicas muito mais próximas às de um supercapacitor ideal do que as apresentadas pelo supercapacitor de 1 F – 5,5 V.

As análises por espectroscopia de dispersão de energia obtidas na microscopia eletrônica de varredura revelaram a presença predominante de carbono e flúor como os principais elementos da composição dos supercapacitores de 1 F / 5,5 V e de 10 F / 2,7 V.

1. **Referências Bibliográficas**

[1] ANEEL.GOV.BR Site sob responsabilidade da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), disponibiliza informações sobre Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico do Setor de Energia Elétrica (P&D). Disponível em <http://www.aneel.gov.br/pt/web/guest/ped-eficiencia-energetica>

Data de acesso: 20/06/2016

[2] MMA.GOV.BR Site sob responsabilidade do Ministério do Meio Ambiente (MMA), disponibiliza informações sobre Legislações e Estatísticas voltados ao meio ambiente. Disponível em <http://www.mma.gov.br/component/k2/item/10577-p-r-o-j-e-t-o-3e>

Data de acesso: 20/06/2016

[3] E. Benedetti, S. Neves. **Desenvolvimento de compósitos poliméricos visando aplicação em supercapacitores**, Dissertação de Mestrado, Universidades de São Francisco, Itatiba, 2006

[4] J. Arnold. **Uprating of Electrolytic Capacitors**, Paper Dfr Solutions, Maryland, 2008

[5] M. C. D. de Oliveira, N. G. Ferreira, D. A. L. Almeida e Dr. C. Y Shigue. **Síntese e caracterização de compósitos de Polianilina e fibra de carbono visando a aplicação em dispositivos de armazenamento e conversão de energia**. Trabalho de graduação, Universidade de São Paulo, Lorena 2009

[6] R. L. Lavall, G. G. Silva. **Estrutura e propriedades de materiais eletrólitos e compósitos poliméricos e sua aplicação em capacitores eletroquímicos de dupla camada.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008

[7] J. C. S. Casini, H. Takiishi. **Hidrogenação de ligas à base de terras raras para a fabricação de eletrodos negativos de bateria de níquel-hidreto metálico**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2011

[8] E. C. Souza, E. A. Ticianelli. **Propriedades estruturais e eletroquímicas de ligas de hidreto metálico processada por moagem de alta energia**. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2006

[9] W. F. Pacheco, R. Q. Aucelio. **Desenvolvimento e comparação de métodos voltamétricos para a determinação de ciclofenil e primaquina em medicamentos e em urina**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da PUC, Rio de Janeiro, 2004

[10] E. H. C. Rego, Y. Ferruzzi. **Fornecimento de energia para bateria através de supercapacitores a partir de diferentes níveis de carga**. Trabalho de graduação, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Paraná, 2011

[11] R. R. Oliveira, J. M. C. Filho. **Uma contribuição à análise de soluções para mitigação de afundamentos momentâneos de tensão.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais, 2013

[12] W. Serralheiro. **Eletrônica Analógica**: **Apostila de Eletricidade**, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina - IFSC, Santa Catarina, sem especificação de ano.

[13] BateryUniversity.com. Site sob responsabilidade da “Cadex Eletronics”. Disponibiliza informações e conhecimento prático sobre baterias e afins. Disponível em <<http://batteryuniversity.com/learn/article/setting_performance_standards>>. Data de acesso 29/03/2016

[14] SABERELETRICA.COM.BR Site sob responsabilidade de Luiz Jacques. Disponibiliza informações voltado ao mercado da elétrica e eletrônica em geral. Disponível em <http://www.sabereletrica.com.br/entenda-o-funcionamento-dos-capacitores> Data de acesso 30/03/2016

[15] F. C. Campos, F. A. Bochado, V. N. Costa, B. G. Santos. **Armazenadores de energia-Trabalho de Condicionamento de energia.** Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais, 2014

[16] J. M. Dantas, C. M. T. Cruz. **Sistema fotovoltaico para comunidades isoladas utilizando ultracapacitores para armazenamento de energia.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2012

[17] E. C. Gouvêa, M. A. Marcelino. **Incorporação de um sistema nobreak com ultracapacitor em um microcomputador**. Trabalho de graduação, Universidade Estadual Paulista- UNESP, Guaratinguetá, 2011

[18] Halliday & Resnick. **Fundamentos de física**. Volume 3, 9ª Edição (Pág 105-106, 118-119)

[19] A. V. Pino. **Ruído elétrico e componentes reais**. Apostila de Instrumentação e Técnicas de Medidas (ITM), Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2013

[20] CETENE.GOV.BR Site sob responsabilidade do Centro de Tecnologias e Estratégicas do Nordeste (CETENE), disponibiliza informações sobre Ciência Tecnologia e Inovação. Disponível em <<https://www.cetene.gov.br/pdf/mev.pdf>> Data de acesso: 13/04/2016

[21] E. J. Brandon, W. C. Oeste. **Low-Temperature Supercapacitors**, Paper NASA’s Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, California, 2008

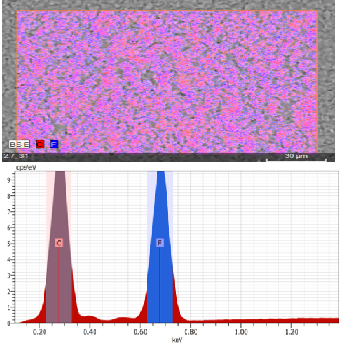
[22] J. R. Miller, P. Simon. **Fundamentals of electrochemical capacitor design and operation.** Jounarl The Electrochemical Society interface, 2008

[23] J. P. C. Trigueiro. **Desenvolvimento de supercapacitores de alto desempenho baseados em eletrodos nanoestruturados e eletrólitos de líquidos iônicos.** Tese de Doutorado, Minas Gerais 2014

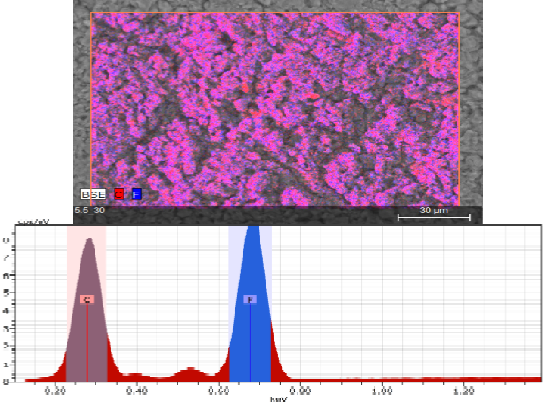
[24] R. P. Deshpande. **Ultracapacitors: Future of Energy Storage.** McGraw-Hill Professional, 2014

[25] W. Schmidt. **Materiais elétricos: Isolantes e Magnéticos.** Blucher, 1979

1. **Anexos**



*Figura 16 - Micrografia obtida em MEV e espectro EDS do supercapacitor de 10 F / 2,7 V.*



*Figura 17 - Micrografia obtida em MEV e espectro EDS do supercapacitor de 1 F / 5,5 V.*



*Figura 18 – Gráfico de voltametria cíclica do supercapacitor de 10 F / 2,7 V a velocidade de varredura de 10 mV/s*



*Figura 19 – Gráfico de voltametria cíclica do supercapacitor de 10 F / 2,7 V a velocidade de varredura de 20 mV/s*



*Figura 20 – Gráfico de voltametria cíclica do supercapacitor de 10 F / 2,7 V a velocidade de varredura de 50 mV/s*



*Figura 21 – Gráfico de voltametria cíclica do supercapacitor de 1 F / 5,5 V a velocidade de varredura de 10 mV/s*



*Figura 22 – Gráfico de voltametria cíclica do supercapacitor de 1 F / 5,5 V a velocidade de varredura de 20 mV/s*



*Figura 23 – Gráfico de voltametria cíclica do supercapacitor de 1 F / 5,5 V a velocidade de varredura de 50 mV/s*

- Cálculos para o capacitor de 10 F por 2,7 V, com diferentes velocidades de varredura (10,20 e 50 mV/s respectivamente):







- Cálculos para o capacitor de 1 F por 5,5 V, com diferentes velocidades de varredura (10,20 e 50 mV/s respectivamente):





