

INFLUÊNCIA DA ENERGIA TÉRMICA NOS PARÂMETROS ELÉTRICOS DE SUPERCAPACITORES DE DUPLA CAMADA ELÉTRICA COM ELETRODOS DE CARBONO ATIVADO**INFLUENCE OF THERMAL ENERGY ON THE ELECTRICAL PARAMETERS OF ELECTRIC DOUBLE LAYER SUPERCAPACITORS WITH ACTIVATED CARBON ELECTRODES****Antonio Paulo Rodrigues Fernandez^{1, i}****Rubens Nunes de Faria Junior^{2, ii}**

Data de submissão: 17/01/2023. Data de aprovação: 11/05/2023.

RESUMO

Este artigo objetiva reportar os efeitos da influência da energia térmica sobre os três principais parâmetros elétricos de supercapacitores de dupla camada elétrica, o mesmo que supercapacitores eletroquímicos, sendo tais parâmetros elétricos a capacitância fixa ($C_{(DC)}$), a resistência em série equivalente ($ESR_{(Inst)}$) e a resistência em paralelo equivalente ($EPR_{(Dep)}$), tendo como base de estudo cinco supercapacitores de dupla camada elétrica comerciais e idênticos (mesmo fabricante e modelo), cada qual com capacitância nominal de 1 F/5,5 V, produzidos com eletrodos de carbono ativado e eletrólito orgânico, expostos às temperaturas de 25 °C (ambiente), 50 °C, 75 °C, 100 °C e 125 °C por 672 horas.

Palavras-chave: Supercapacitor de dupla camada elétrica; Resistência em série equivalente; Resistência em paralelo equivalente; Capacitância.

ABSTRACT

This article aims to report the effects of the influence of thermal energy on the three main electrical parameters of electrical double layer supercapacitors, the same as electrochemical supercapacitors, such electrical parameters being the fixed capacitance ($C_{(DC)}$), the equivalent series resistance ($ESR_{(Inst)}$) and the equivalent parallel resistance ($EPR_{(Dep)}$), based on five identical commercial electric double layer supercapacitors (same manufacturer and model), each with a nominal capacitance of 1 F/5,5 V, produced with activated carbon electrodes and organic electrolyte, exposed to temperatures of 25 oC (ambient), 50 oC, 75 oC, 100 oC and 125 oC for 672 hours.

Keywords: Electric double layer supercapacitor; Equivalent series resistance; Equivalent parallel resistance; Capacitance.

¹ Orientador de Prática Profissional na Escola SENAI Theobaldo De Nigris. E-mail: afernandez@sp.senai.br

² Orientador credenciado para mestrado e doutorado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/USP. E-mail: rfaria@ipen.br

1 INTRODUÇÃO

Supercapacitores e baterias são empregados no armazenamento de energia elétrica, utilizando para tal vários materiais especiais a fim de atender às especificações elétricas de uma gama de aplicações (CHMIOLA, 2009).

Segundo Carvalho (2014) e Diab et al (2009), as baterias armazenam energia elétrica por meio de reações químicas e os supercapacitores de dupla camada elétrica por meio de cargas elétricas confinadas em um campo elétrico.

Considerando-se que é necessário o uso de baterias e supercapacitores em comunhão de eficiência em veículos elétricos alimentados por baterias, os supercapacitores, também chamados de ultracapacitores, passaram a ser item de interesse econômico e acadêmico. (KÖTZ; CARLEN, 1999)

Reduzir o volume e o peso dos mecanismos que proveem energia e potência é de suma importância em diversas aplicações, das quais se destaca a veicular e a aeronáutica (JUNIOR; CASINI; FERNADEZ, 2021).

Vários modelos têm sido propostos na literatura para explicar a capacitância dependente do potencial e outros fenômenos relacionados a supercapacitores (MUKHOPADHYAY et al., 2020).

No modelamento matemático de supercapacitores são empregados diferentes circuitos elétricos tratados por modelos, sendo que o modelo RC série é o mais simples e o mais limitado em termos de possibilitar investigar os parâmetros de supercapacitores, pois considera apenas a resistência em série equivalente (ESR) (JIYA; GURUSINGHE; GOUWS, 2018).

O modelo de dois ramos considera a capacitância diferencial, a ESR e a resistência em paralelo equivalente (EPR) (JIYA; GURUSINGHE; GOUWS, 2018).

O modelo de Zubieta et al é o mais complexo, pois possui três ramos com capacitores em paralelo, o que significa trabalhar com equações diferenciais ordinárias (EDO) de terceira ordem que não têm solução analítica no domínio do tempo.

Difusões de longo, médio e curto prazo no processo de carregamento de supercapacitores de dupla camada elétrica também foram consideradas no modelo de Zubieta et al.

Além dos modelos anteriormente citados, também há o modelo de multiramos que considera um supercapacitor eletroquímico como uma linha de transmissão (BERRUETA et al., 2019) (FATHALLAH; OTHMAN; BESBES, 2018) (HINOV; VACHEVA; ZLATEV, 2018) (LOGERAIS et al., 2015).

Pela sua relevância, uma extensa pesquisa tem se concentrado no estudo de modelos distintos para supercapacitores eletroquímicos, conforme apresentado por meio de revisões recentes sobre o assunto e investigações completas de supercapacitores de alto desempenho (ZHANG et al, 2015).

Este artigo aborda o modelo de três ramos, e fornece as equações analíticas que governam o circuito elétrico teórico equivalente a um supercapacitor eletroquímico simétrico.

Dados experimentais de carga e descarga controlada por um resistor variável também foram inseridos a fim de comparar a eficácia de simulação das equações.

De forma geral, um mecanismo eletromagnético que não esteja ligado a uma rede fixa de fornecimento de energia elétrica, irá precisar de uma bateria, só que nem todos os

mecanismos irão precisar de supercapacitores, como é o caso de aparelhos celulares, escovas de dentes elétricas, barbeadores elétricos, entre muitos outros dispositivos elétricos.

Sendo que no caso do carro elétrico, diferentemente de uma escova de dentes elétrica, vez ou outra será necessária que o mesmo realize uma ultrapassagem, sendo que neste caso, na maioria das vezes, a bateria não consegue reagir a tempo a fim de disponibilizar tamanha energia em tão pouco tempo. Ou seja: a bateria é deficitária em “fornecer potência”.

Dependendo do peso do carro elétrico envolvido na ultrapassagem, da inclinação da pista, da distância a ser percorrida e da aceleração necessária, o consumo de energia em um dado intervalo de tempo, ou a potência absorvida pelo motor do carro elétrico, pode ser algo do tipo “alguns milhares de joules por segundo”.

Ocorre que a maioria das baterias não consegue suprir tamanha demanda de energia em tão pouco tempo, pois depende de reações químicas consideradas lentas em termos de disponibilização de energia elétrica, como é o caso da óxido-redução.

Já um supercapacitor eletroquímico disponibiliza muito rapidamente energia para uma máquina elétrica sem que seja necessária a ocorrência de reações químicas, pois um supercapacitor tem energia armazenada na forma de um campo eletrostático que pode ser convertido quase que instantaneamente em trabalho.

Ocorre que um supercapacitor eletroquímico, infelizmente, não consegue armazenar o mesmo tanto de energia por unidade de massa como ocorre em uma bateria eletroquímica. Desta forma, a junção entre uma bateria eletroquímica e um supercapacitor resulta em um casamento perfeito, no qual um componente elétrico supre a deficiência do outro, pois a bateria armazena mais energia por unidade de massa que o supercapacitor, contudo na hora de disponibilizar “potência” a mesma é deficitária, ao contrário do supercapacitor, que é um ótimo fornecedor de potência, porém peca no armazenamento de energia por unidade de massa.

É possível que daqui a alguns poucos anos as baterias sejam substituídas por supercapacitores eletroquímicos, se não totalmente, em grande parte, isto, pois, supercapacitores suportam um número muito maior de ciclos de carga e descarga do que as baterias de forma geral, além de serem mais leves e recarregarem muito mais rapidamente que estas últimas.

Em média um supercapacitor armazena cem vezes mais rapidamente um mesmo montante de energia elétrica que uma bateria eletroquímica.

Se um celular fosse alimentado por um supercapacitor, seria necessário esperar em média 3 minutos para recarregá-lo. Pena que neste caso, em acordo com a tecnologia atual, a bateria ocuparia dez vezes o volume de um celular.

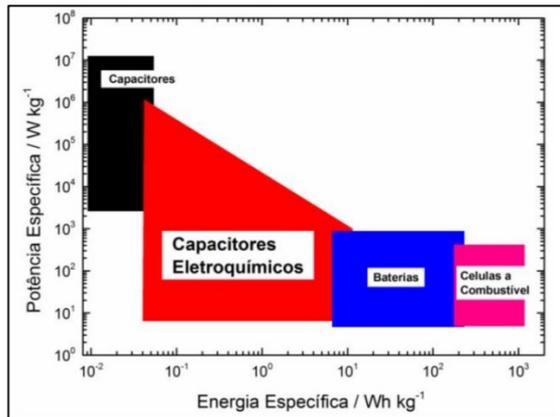
O único motivo pelo qual os supercapacitores ainda não tomaram o lugar das baterias é que a energia específica - que é a relação entre a energia armazenada e a massa que contém tal energia - dos supercapacitores é, em média, cinquenta vezes menor que a das baterias, principalmente as de lítio, que são excelentes armazenadoras de energia elétrica.

Grosseiramente, a massa de um supercapacitor eletroquímico para suprir um carro elétrico popular com massa de 800 kg, com energia suficiente para que o mesmo percorra uma distância de 150 km a uma velocidade de 100 km/h, seria de aproximadamente 10.000 kg, enquanto uma bateria de lítio recarregável possui em média massa de aproximadamente 450 kg. E a desvantagem de utilizar o supercapacitor aumentaria se fosse realizada uma comparativa em termos de volume, pois em média, um supercapacitor, para um mesmo montante de energia, ocupa 200 vezes mais volume do que uma bateria de

lítio. Contudo a energia específica dos supercapacitores vem aumentando ano a ano, principalmente quando o assunto é eletrólitos a base de sais eutéticos e eletrodos de óxido de grafeno.

O gráfico de Ragone apresentado a seguir por meio da Figura 1, fornece uma visão da posição dos supercapacitores eletroquímicos no mundo da energia vezes potência.

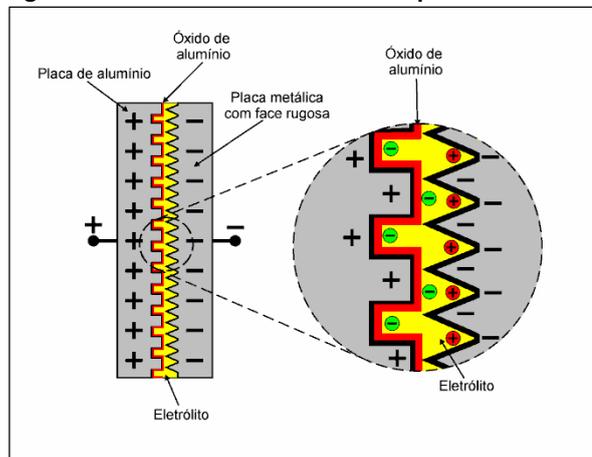
Figura 1 – Gráfico de Ragone relacionando energia específica e potência específica para dispositivos armazenadores de energia elétrica.



Fonte: Carvalho (2014).

O antecessor do supercapacitor eletroquímico é o capacitor eletrolítico, sendo a estrutura interna do mesmo apresentada por meio da Figura 2.

Figura 2 – estrutura interna de um capacitor eletrolítico.



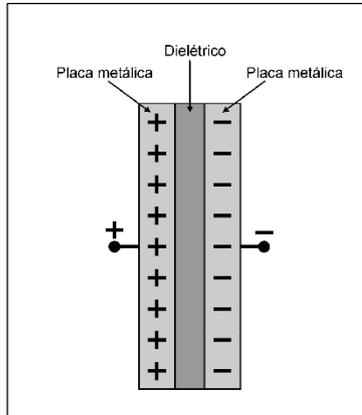
Fonte: Faria Junior; Casini; Fernandez (2021).

O princípio de funcionamento de um supercapacitor eletroquímico é praticamente igual ao de um capacitor eletrolítico no que diz respeito ao aumento da capacidade de armazenamento de energia elétrica por massa, o qual consiste na junção entre o aumento da área de ocupação dos elementos portadores de cargas elétricas, essencialmente elétrons, íons solvatados e cátions metálicos, e a redução da distância entre tais elementos.

Para melhor explicar por quais motivos a energia específica de um supercapacitor eletroquímico é muito maior que a de um capacitor convencional, toma-se como exemplo um

capacitor eletrostático de placas planas e paralelas, tal como exemplificado por meio da Figura 3.

Figura 3 – Esquema de um capacitor eletrostático.



Fonte: Faria Junior; Casini; Fernandez (2021).

No caso de um capacitor eletrostático, quanto maior a área de suas placas mais carga elétrica o mesmo é capaz de armazenar, assim como quanto menor a distância entre suas placas, menos energia (menos trabalho) é necessária para armazenar um mesmo tanto de carga elétrica.

Sendo assim, quanto mais uma placa estiver próxima da outra melhor será verificado que a força de atração coulombiana entre as cargas elétricas de polaridades opostas que se aglomeram em cada uma das placas do capacitor vai aumentado à medida que mais e mais cargas vão sendo armazenadas nas mesmas, o que compensa (pena que não totalmente) a força de repulsão entre as cargas elétricas de mesma polaridade que já estão armazenadas e as que estão sendo armazenadas.

De acordo com o exposto, é possível concluir que se as placas de um capacitor estivessem quase se tocando, e, por exemplo, cada qual, possuísse a área de uma quadra de futebol, seria possível armazenar muita energia nas mesmas (ou muita carga elétrica nas mesmas). Contudo, ocorreriam dois problemas, o primeiro é que se as placas do capacitor são enormes, cada qual do tamanho de uma quadra de futebol, não seria possível deslocar o dantesco “supercapacitor eletrostático” de um lado para outro, e o segundo problema seria a autodescarga devido às placas estarem muito próximas, o que é perigoso para um componente elétrico que pode armazenar centenas de coulombs de carga elétrica.

Em um supercapacitor eletroquímico para resolver o problema da autodescarga utilizam-se íons solvatados, o que dá origem à principal característica de um supercapacitor, que é a dupla camada elétrica, e o problema dimensional das placas é resolvido pelo emprego de eletrodos feitos com material altamente poroso e condutor de eletricidade, como é o caso do carbono ativado, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e grafeno, o qual faz com que a enorme área das duas quadras de futebol caiba em um volume menor que 1 cm³.

Observação: O supercapacitor eletroquímico é tipicamente tratado por “supercapacitor de dupla camada elétrica” ou então pela sigla EDLC, oriunda do termo em inglês *Electric Double Layer Capacitor*.

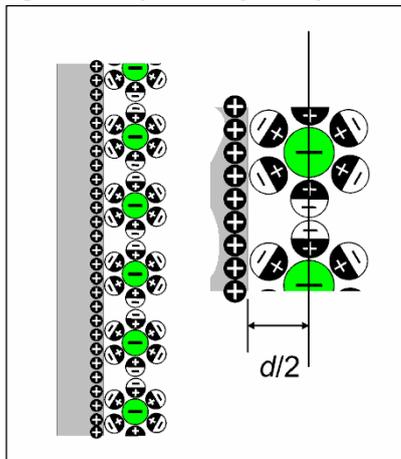
A teoria que explica o comportamento elétrico e químico da dupla camada elétrica de um EDLC e, portanto, os processos eletroquímicos que ocorrem na interface entre o eletrólito e o eletrodo carregado com partículas eletrizadas de tal dispositivo elétrico foi proposta pelo

cientista Hermann von Helmholtz e aperfeiçoada posteriormente pelos eletroquímicos Gouy, Chapman, Grahame e Stern.

Das teorias de Hermann von Helmholtz, Gouy, Chapman, Grahame e Stern surgiram alguns modelos que descrevem como a dupla camada elétrica se forma e se comporta mediante a presença de um campo eletrostático formado na superfície dos eletrodos, sendo tais modelos os de Helmholtz, Gouy-Chapman e Stern.

Em acordo com Fernandez (2016), no modelo de Helmholtz considera-se que o supercapacitor de dupla camada elétrica, na região de interface de cada um de seus eletrodos, possui uma camada “contínua e bem definida de íons solvatados”, tal como exemplificado por meio da Figura 4.

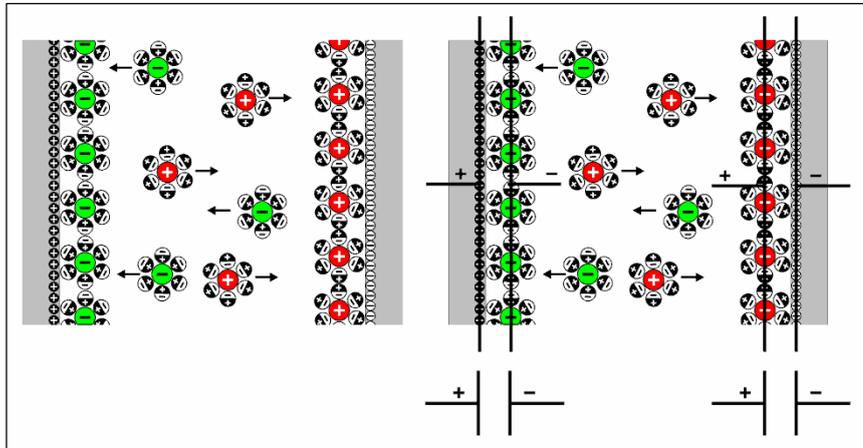
Figura 4 - Representação esquemática da camada de íons solvatados do modelo de Helmholtz.



Fonte: Faria Junior; Casini; Fernandez (2021).

A distância nanométrica entre os íons negativos do eletrólito e a superfície de um dos eletrodos do EDLC formada por íons metálicos positivos, assim como a distância nanométrica entre os íons positivos do eletrólito e os elétrons que se acumulam na superfície do outro eletrodo de um EDLC é oriunda da soma entre o diâmetro dos átomos que compõem as moléculas do solvente que se acumula em torno dos íons solvatados do eletrólito e o diâmetro da esfera iônica, que por sua vez é igual a distância média existente entre o centro do maior íon presente na solução eletrolítica e a extremidade de sua eletrosfera. Desta forma, considerando-se que o solvente é um dielétrico (material que não conduz eletricidade para os potenciais utilizados), é formada uma camada de solvente e íons positivos do lado da placa eletrizada com elétrons, assim como é formada uma camada de solvente e íons negativos do lado da placa eletrizada com íons metálicos positivos, conforme exemplificado por meio da Figura 5, o que produz a dupla camada elétrica.

Figura 5 - Representação esquemática da dupla camada elétrica em acordo com o modelo de Helmholtz.



Adaptado de Faria Junior; Casini; Fernandez (2021).

A linha imaginária que passa pelo centro dos íons envoltos pelo solvente indica o limite do que é chamado de plano externo de Helmholtz (PEH). Desta forma, o comprimento $d/2$ é a distância entre o PEH e a superfície do eletrodo, sendo o mesmo a espessura da dupla camada elétrica.

Como visto, a distância entre a camada de elétrons que ocupa a superfície do eletrodo negativo e a camada dos íons positivos solvatados, assim como a distância entre a camada de cátions que ocupa a superfície do eletrodo positivo e a camada dos íons negativos solvatados é de alguns átomos, o que faz com que um EDLC tenha altíssima capacitância.

O próximo modelo a ser comentado é o de Gouy-Chapman, o qual foi apresentado para o mundo da eletroquímica em 1910, quando Gouy e Chapman publicaram independentemente a teoria na qual a concentração iônica do eletrólito, potencial elétrico, temperatura, além de outras variáveis, foram consideradas no modelo de Gouy-Chapman, tendo como base o modelo de Helmholtz (FERNANDEZ, 2016).

O modelo de Gouy-Chapman considera que a intensidade do campo eletrostático formado entre os íons positivos do eletrólito e os elétrons que se acumulam na superfície de um dos eletrodos, assim como a intensidade do campo eletrostático formado entre os íons negativos do eletrólito e os íons metálicos positivos do outro eletrodo de um EDLC decai de forma exponencial à medida que o ponto de referência se afasta da superfície dos eletrodos em direção ao seio do eletrólito.

O modelo de Gouy-Chapman trata-se da união entre a equação de Poisson para uma dimensão, a equação de distribuição de íons de Boltzmann em relação à uma superfície sólida eletrizada e a equação empregada na obtenção da densidade volumétrica de carga elétrica em acordo com a carga elétrica do elétron, do número de íons e da carga eletrônica de cada íon contido em um eletrólito (ou outro meio iônico qualquer).

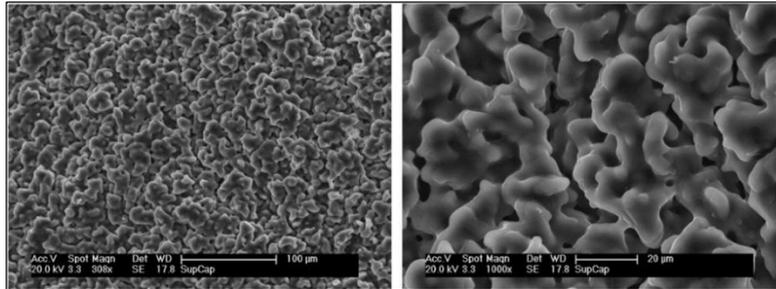
O último modelo, que ó do de Stern, desenvolvido em 1924, trata-se da união entre os modelos de Helmholtz e Gouy-Chapman, pois considera que na interface entre o eletrodo e o eletrólito existe uma camada bem definida de íons solvatados, e que além desta região, em direção ao seio do eletrólito, apresenta difusão iônica (FERNANDEZ, 2016).

Em suma, um EDLC possui maior energia específica do que um capacitor convencional, pois a distância entre cada uma de suas “placas fictícias” feitas de íons solvatados e a parede de cada um dos eletrodos é igual a soma do diâmetro de poucos átomos, assim como a área

da superfície de cada um dos eletrodos de um EDLC é enorme, pois o material com o qual o mesmo é produzido é altamente poroso, como é o caso do carbono ativado, ou então o material com o qual são produzidos os eletrodos é formado por múltiplas camadas de um material extremamente fino, como é o caso do grafeno, o qual pode ter uma área específica de aproximadamente $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (FERNANDEZ, 2016).

Por meio da Figura 6 apresenta-se a micrografia de um dos eletrodos produzidos com carbono ativado empregados na produção de um EDLC.

Figura 6 – Micrografia de uma placa de carbono ativado obtida por meio de microscopia eletrônica de varredura - IPEN/CNEN.

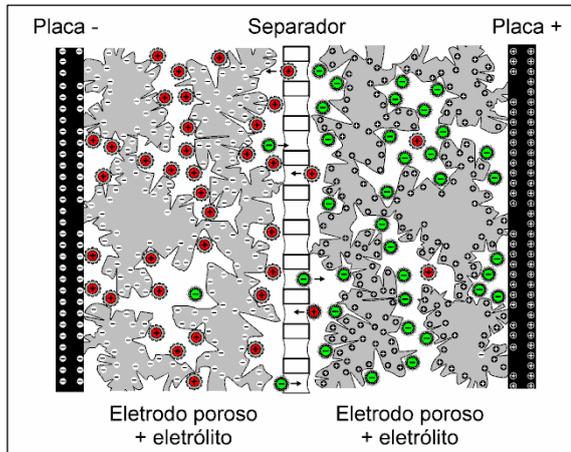


Fonte: Fernandez (2016).

Para evitar o contato entre os eletrodos de um EDLC é necessário que seja empregada uma camada separadora, normalmente produzida com papel inerte ou com material dielétrico, o qual possibilite a passagem dos íons solvatados.

Por meio da Figura 7 são apresentados os principais componentes de um EDLC, sendo estes as duas placas metálicas indicadas com a cor preta (que não foram citadas anteriormente a fim de evitar confusões), as quais possuem a função de conectar eletricamente os eletrodos aos terminais de um supercapacitor de dupla camada elétrica, os dois eletrodos feitos com material condutor altamente poroso (indicados com a cor cinza), que estão imersos em uma solução eletrolítica, e um separador utilizado para evitar o curto-circuito entre os eletrodos.

Figura 7 - Representação esquemática de um EDLC.



Fonte: Faria Junior; Casini; Fernandez (2021).

Por meio da Figura 7 também são exemplificadas as diferentes polarizações elétricas no material ativo e do eletrólito para um EDLC que está em processo de carga (ou carregado),

de tal forma que o eletrodo “instantaneamente” positivo, por ter falta de elétrons, atrai ânions do eletrólito (os ânions são representados na Figura 7 por um sinal negativo dentro de um círculo verde), e no eletrodo “instantaneamente” negativo, por ter excesso de elétrons, acaba por atrair cátions do eletrólito (os cátions são representados por um sinal positivo interno a um círculo vermelho na Figura 7).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse artigo apenas o modelo de Helmholtz foi considerado a fim de avaliar os parâmetros elétricos dos supercapacitores devido ao fato de o mesmo ser o mais simples dentre os três modelos de armazenamento de energia anteriormente apresentados.

Os valores apresentados neste artigo foram obtidos em acordo com as seguintes condições de avaliação:

Potencial de carga de 5,5 V;

Tempo mínimo de carga de 30 minutos após o EDLC atingir 5,5 V no processo de carga;

Corrente de carga ou descarga controlada de 0,2 mA/F.

Os valores apresentados neste artigo foram coletados utilizando-se os seguintes equipamentos:

- a) Sistema de teste digital programável de baterias, capacitores, células combustíveis, células fotovoltaicas e reações eletroquímicas controlado por computador com interface via software MitsPro Versão 4 para caracterização de dispositivos elétricos Arbin BT-4 com as seguintes características:
 - Resistência interna de 10 G Ω ;
 - Corrente de saída (resposta) de ± 2 A/100 mA/1 mA;
 - Potencial de saída de 2 até 10 V;
 - Termistor de entrada de - 80 até 150 °C;
 - Potência de saída de 40 W;
 - Estabilizador para controle de variação do potencial externo de até ± 10 V;
 - Tempo de resposta 100 μ s;
 - Acuracidade de 0,1% FSR;
 - Resolução de 0,006% FSR.
- b) Multímetro ICEL modelo MD 6680 na função voltímetro com resistência interna de $10,02 \pm 0,14$ M Ω ;
- c) Multímetro ICEL modelo MD 6680 na função amperímetro com resistência interna de $540,15 \pm 0,77$ Ω , com saída RS 232 para interface com computador e coleta de dados;
- d) Fonte de tensão DC com controle de corrente máxima marca ICEL, modelo OS 1500 com resistência interna de $2,63 \pm 0,03$ k Ω para potencial de 5,5 V;
- e) Osciloscópio marca BK Precision, modelo 2530B de 25 Mhz com atenuação de sonda de 10X, resistência interna $10,02 \pm 0,02$ M Ω e com saída USB 2.0 para interface com computador e coleta de dados.

Capacitância obtida pelo método da corrente contínua - $C_{(DC)}$.

Para determinar o valor da capacitância pelo método da corrente contínua, deve-se aplicar ao supercapacitor um valor de potencial nominal de carregamento por meio de uma fonte de tensão com ajuste de valor de corrente.

A partir do momento que o potencial do supercapacitor for igual ao da fonte, deve-se manter um tempo de carregamento de no mínimo 30 minutos para que os íons solvatados adentrem aos poros do material dos eletrodos.

O aumento do potencial além do recomendado pelo fabricante do EDLC poderia fazer com que os íons penetrassem mais nos poros, reduzindo assim o tempo de carga, contudo não se pode ultrapassar o valor de potencial nominal, neste caso de 5,5 V, pois o separador elétrico pode ser rompido, assim como ser atingido o valor de eletrólise do solvente, acarretando a inutilização do EDLC.

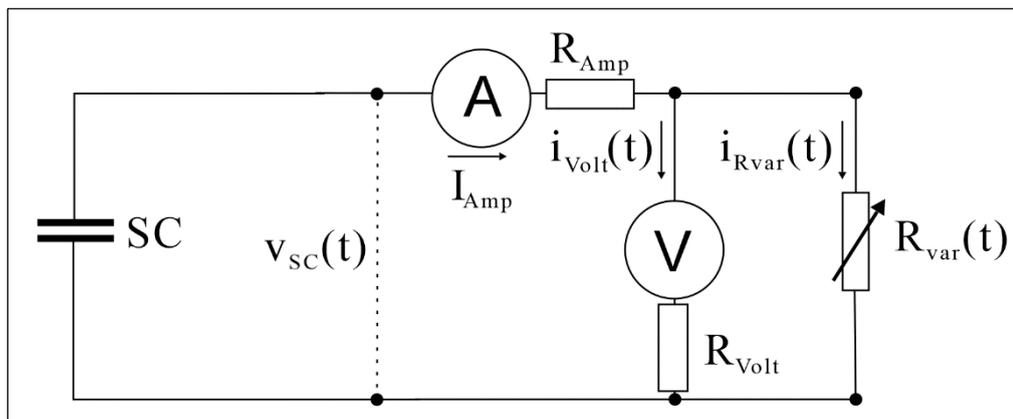
Após o capacitor ser carregado, o próximo passo é descarregá-lo com um valor de intensidade de corrente contínua ao longo do tempo, o que pode ser feito com um resistor variável. Desta forma, quem estiver controlando o processo de descarga do supercapacitor, realizará a cada instante ajustes nos valores da resistência variável a fim de manter a intensidade da corrente elétrica constante no tempo, sendo que esta última pode ser verificada e controlada pelo uso de um amperímetro em série com o supercapacitor e a resistência variável.

Recomenda-se que o início do tempo de contagem do processo de descarga (t_i) se dê a 80% do valor de potencial de carga, e o término do tempo de contagem do processo de descarga (t_f) ocorra a 40% do valor do potencial de carga.

A equação (1) deve ser utilizada a fim de calcular o valor da capacitância pelo método da corrente contínua, sendo a mesma obtida por meio da análise das correntes e potenciais presentes no circuito apresentado por meio do diagrama elétrico, conforme disposto por meio da Figura 8.

$$C_{(DC)} = I_{amp} \frac{t_f - t_i}{v_{volt}(t_f) - v_{volt}(t_i)} \quad (1)$$

Figura 8 – Diagrama do circuito elétrico utilizado para determinar a capacitância de um EDLC pelo método da corrente contínua.



Elaborada pelo autor.

Na equação (1), tem-se que:

- $C_{(DC)}$ é a capacitância de um EDLC obtida pelo método da corrente contínua;
- I_{amp} é a intensidade da corrente contínua de descarga existente nos terminais de um EDLC;
- t_f é o tempo final do processo de descarga de um EDLC;
- t_i é o tempo inicial do processo de descarga de um EDLC;
- $v_{volt}(t_f)$ é o potencial existente entre os terminais de um EDLC ao final do processo de descarga; e
- $v_{volt}(t_i)$ é o potencial existente entre os terminais de um EDLC ao início do processo de descarga.

Os valores de corrente de descarga são determinados em acordo com a aplicação do EDLC, sendo que a IEC (*International Electrotechnical Commission*) define quatro classes a saber:

- Classe 1 – Backup de memória para computadores: 1 mA/F;
- Classe 2 – Armazenamento de energia: 0,4 mA/F;
- Classe 3 – Sistemas de potência: 4 mA/F; e
- Classe 4 – Sistemas de potência instantânea: 40 mA/F.

Resistência em série equivalente obtida pelo método da interrupção da corrente elétrica - $ESR_{(Inst)}$.

O ato de carregar e descarregar um EDLC está ligado ao movimento de portadores de cargas elétricas (íons) do seio do eletrólito em direção a estrutura porosa dos eletrodos. Nos processos de carga e descarga de um EDLC ocorre a redução da intensidade da corrente elétrica em relação ao valor teoricamente esperado devido aos efeitos de difusão, dos quais se destaca a dificuldade de mobilidade dos íons em penetrar ou sair da estrutura porosa dos eletrodos.

Tal redução de intensidade de corrente elétrica pode ser pensada como se fosse uma resistência em série com o capacitor ideal que se encontra no interior do circuito elétrico utilizado a fim simular um supercapacitor. Portanto, a $ESR_{(Inst)}$ pode ser pensada como uma resistência puramente ôhmica a título de cálculo e previsão do comportamento do valor da corrente de carga e descarga. (FARIA JUNIOR et al, 2021)

O valor da resistência em série equivalente, ESR , pode ser calculado a partir do valor instantâneo da queda de potencial produzido pela interrupção abrupta da corrente elétrica de descarga por meio de uma chave comutadora ou de um gatilho eletrônico, o que faz com que uma corrente de, por exemplo, décimos de microampère, passe a ser de algumas centenas de microampère durante alguns milésimos de segundo.

A corrente elétrica de descarga, que é de intensidade constante no tempo, trata-se de uma corrente elétrica de valor extremamente baixo, a qual circula devido a presença dos equipamentos de medição empregados no circuito de análise, os quais ficam ligados continuamente no tempo e diretamente ao supercapacitor, como por exemplo, um osciloscópio e/ou um voltímetro.

Tais equipamentos de medição possuem, tipicamente, valores de resistência interna na casa dos megaohms, o que propicia a circulação de uma corrente elétrica extremamente baixa no interior dos mesmos, a qual deve ser computada a título de aumento de precisão dos resultados quando da obtenção do valor da $ESR_{(Inst)}$.

No método de avaliação dos parâmetros elétricos de um EDLC que utiliza um resistor variável a fim de manter a corrente elétrica de descarga com intensidade constante ao longo do tempo, é necessário que o resistor seja ajustado para permitir a passagem de uma corrente em acordo com o desejado. O valor de corrente de descarga deve ser ajustado em acordo com as recomendações da IEC, como já mencionado.

Nas etapas experimentais de obtenção dos valores apresentados por meio deste artigo, utilizou-se uma corrente elétrica de descarga de 1 mA. O valor foi escolhido não pela aplicação dos EDLCs avaliados, mesmo porque não se sabe qual será a mesma, mas sim pelo fato de tentar evitar a inserção de qualquer variável, além da energia térmica, que pudesse vir a acarretar mudanças nos parâmetros elétricos avaliados.

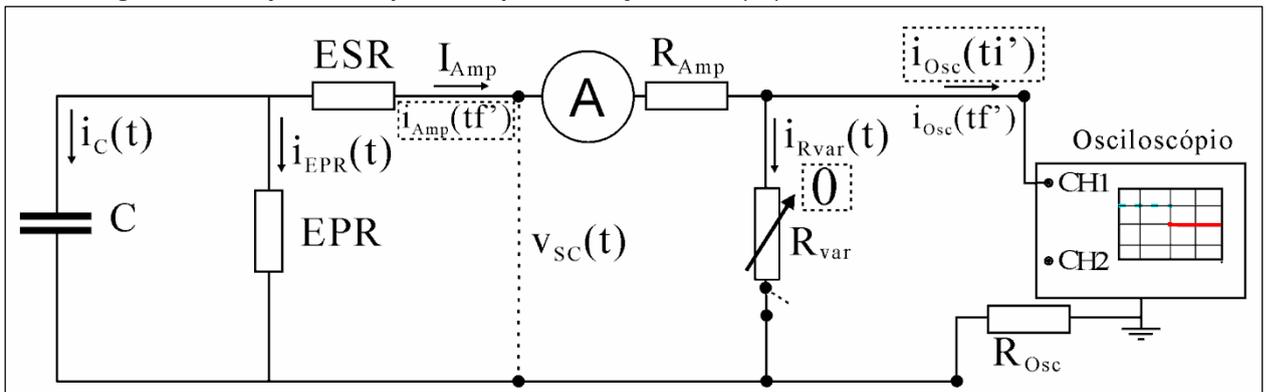
Outra ferramenta importante para obter o valor da $ESR_{(Inst)}$ é o osciloscópio, o qual deve ter as divisões de tempo e de potencial ajustados adequadamente.

Utilizando-se o método da descarga controlada com resistor variável, faz-se uma ligação em série entre este, o amperímetro e o EDLC previamente carregado, sendo necessário manter inicialmente um dos terminais do capacitor em aberto, sendo que em seguida procede-se com a ligação do osciloscópio em paralelo, o qual tem resistência interna da ordem de dezenas de $M\Omega$, o que significa que a corrente de descarga do EDLC através do osciloscópio deverá ser da ordem de décimos de microampères.

Para efetuar o fechamento do circuito que possibilita o processo de descarga do EDLC por meio de uma corrente elétrica controlada, pode-se utilizar um gatilho eletrônico (*trigger*) ou uma chave comutadora tipo botão pulsador.

Por meio da Figura 9 demonstra-se o arranjo dos componentes do circuito elétrico utilizado para avaliar o valor da $ESR_{(Inst)}$ dos EDLCs avaliados por meio do método que faz uso de uma corrente elétrica de intensidade constante no tempo (corrente elétrica de intensidade controlada).

Figura 9 - Arranjo dos componentes para avaliação da $ESR_{(Inst)}$ de um EDLC.

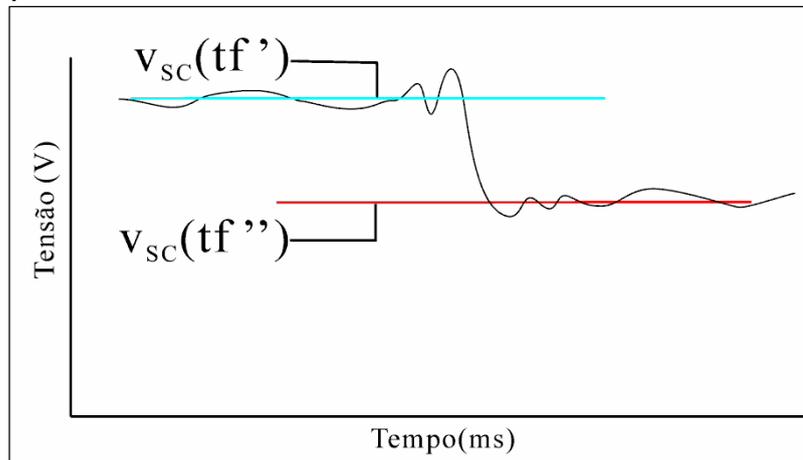


Elaborada pelo autor.

Estando o circuito elétrico montado em acordo com o exemplificado por meio da Figura 9, o EDLC carregado, o resistor variável e o osciloscópio ajustados, procede-se com o fechamento da chave comutadora, a qual está logo abaixo do resistor variável (R_{var}).

O resultado do fechamento da chave comutadora será a interrupção instantânea da corrente elétrica presente no osciloscópio e a consequente queda abrupta do valor do potencial apresentado pelo mesmo, tudo isto devido ao início do processo de descarga do EDLC, conforme exemplificado por meio da Figura 10, por meio da qual simula-se a variação do potencial existente entre os terminais do EDLC visto na tela do osciloscópio.

Figura 10 - Variação do potencial existente entre os terminais de um EDLC visto na tela do osciloscópio.



Elaborada pelo autor.

Utilizando-se a expressão de V_{Fall} , calcula-se o valor da $ESR_{(Inst)}$, como apresentado a seguir.

$$V_{Fall} = v_{SC}(tf') - v_{SC}(tf''), \quad (2)$$

$$ESR_{(Inst)} = \frac{V_{Fall} + R_{Amp}(i_{Amp}(tf') - I_{Amp})}{i_{Amp}(tf') - I_{Amp}}. \quad (3)$$

Referente as equações (2) e (3), tem-se que:

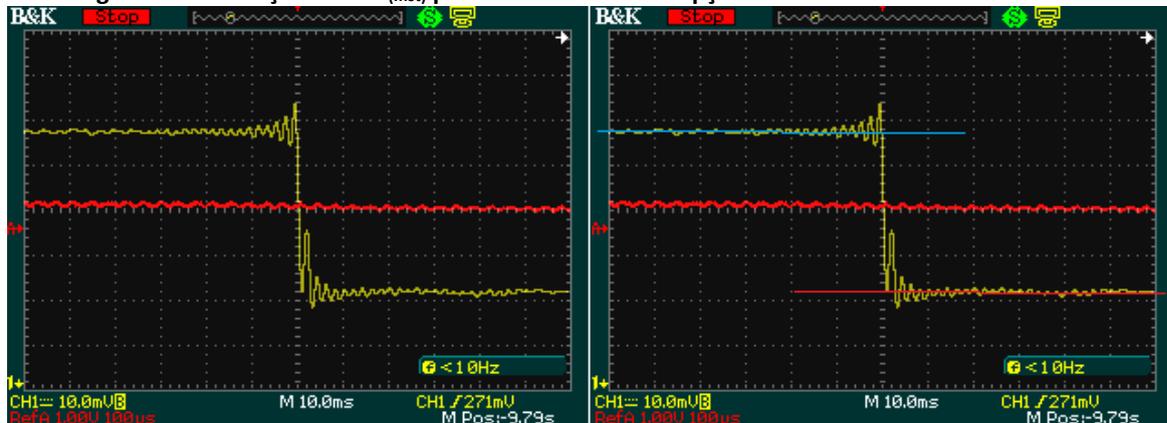
- $ESR_{(Inst)}$ é a resistência em série equivalente de um EDLC obtida pelo método da interrupção da corrente elétrica;
- $i_{Amp}(tf')$ é a intensidade da corrente de descarga de um EDLC através do osciloscópio antes da chave do interruptor da descarga controlada ser acionada (antes do início do processo de descarga controlada do EDLC);
- I_{Amp} é a intensidade da corrente elétrica através do amperímetro após o início do processo de descarga controlada do EDLC;
- $v_C(tf')$ é o potencial elétrico existente entre os terminais do EDLC antes da chave do interruptor da descarga controlada ser acionada (antes do início do processo de descarga controlada do EDLC);
- $v_C(tf'')$ é o potencial elétrico existente entre os terminais do EDLC instantaneamente após a chave do interruptor da descarga controlada ser acionada; e
- V_{Fall} é o potencial existente entre os terminais de um EDLC instantaneamente após o início do processo de descarga controlada.

A título de complemento, apresenta-se por meio da Figura 11 uma curva típica da variação instantânea do valor da diferença de potencial existente entre os terminais de um EDLC obtida por meio do método da interrupção da corrente elétrica, sendo tal variação vista na tela de um osciloscópio.

A curva exemplificada por meio da Figura 11 foi obtida a partir da leitura da queda instantânea do potencial existente entre os terminais de um dos EDLCs comerciais avaliados com o uso de um osciloscópio com atenuação de sonda de 10X, ajustado com divisão de tempo em 10 ms e divisão de potencial em 10 mV, sendo a resistência do amperímetro de 540 Ω para escala de microampère, a intensidade da corrente elétrica de descarga livre, $i_{Amp}(t)$,

de 0,3 μA e a corrente de descarga controlada, I_{Amp} , de 686 μA (vide diagrama elétrico apresentado por meio da Figura 10).

Figura 11 - Avaliação de $\text{ESR}_{(\text{Inst})}$ pelo método da interrupção da corrente elétrica.



Elaborada pelo autor.

Com base nos dados apresentados no parágrafo anterior e fazendo-se uso da equação (3), foi obtido o valor aproximado da $\text{ESR}_{(\text{Inst})}$ de 29,6 Ω , pois, em acordo com a Figura 11, a queda instantânea de potencial foi de 350 mV (vide divisão em volt), ou seja:

$$\text{ESR}_{(\text{Ins})} = \frac{350\text{mV} + 540\Omega (0,3\mu - 686\mu\text{s})}{0,3\mu - 686\mu\text{s}} \cong 29,57\Omega .$$

Resistência em paralelo equivalente obtida pelo método do valor dependente - $\text{EPR}_{(\text{Dep})}$.

O armazenamento de energia elétrica na dupla camada elétrica de um EDLC faz com que os íons solvatados sejam separados da superfície dos poros por uma distância na ordem de moléculas, sendo que acima desta ínfima distância podem ocorrer irregularidades, fazendo com que tais portadores, tendo os mesmos polaridades opostas, se atraiam mutuamente, gerando uma gradual descarga do supercapacitor, causando desta forma a autodescarga do EDLC (FERNANDEZ, 2016).

A autodescarga é oriunda da corrente elétrica de fuga variável, $i_{\text{EPR}}(t)$, que depende da capacitância, potencial de carga, temperatura, estabilidade química dos eletrodos, estabilidade química do eletrólito e de possíveis reações entre eletrodos e eletrólito (FARIA JUNIOR; CASINI; FERNADEZ, 2021).

À temperatura ambiente $i_{\text{EPR}}(t)$ é tão baixa que sua variação pode ser verificada a cada semana. (BAN et al., 2013)

É costume avaliar a $i_{\text{EPR}}(t)$ indiretamente por meio do valor do potencial do EDLC a cada intervalo de tempo, sendo que o objetivo de avaliar a $i_{\text{EPR}}(t)$ é determinar o valor da resistência em paralelo equivalente dependente (*Dependent Equivalent Parallel Resistance* – $\text{EPR}_{(\text{Dep})}$).

Quanto maior o valor da $\text{EPR}_{(\text{Dep})}$, mais tempo o supercapacitor irá demorar para sofrer autodescarga.

O processo de avaliação da $\text{EPR}_{(\text{Dep})}$ de um EDLC por meio de sua autodescarga consiste em carregar o referido componente elétrico com certa carga elétrica, a qual é possível de ser verificada por meio do potencial e da intensidade da corrente elétrica ao final do processo de carga do EDLC, e, posteriormente, realizando-se a avaliação da variação do potencial ao longo de um intervalo de tempo no qual o EDLC é mantido isolado de qualquer meio de descarga.

O processo de obtenção do valor da $EPR_{(Dep)}$ pode ser feito de tal forma que a mesmo retire o mínimo possível de carga do capacitor, o que pode ser realizado com um voltímetro de alto valor de resistência interna juntamente com o uso de resistores em série em uma das pontas de provas que são utilizadas para coletar o valor do potencial do EDLC.

A carga transportada de um eletrodo para outro por meio do voltímetro no ato da medição do potencial existente entre os terminais do EDLC é determinada pelo tempo que cada medição demora a ser realizada e da intensidade da corrente elétrica que permeia o equipamento. Desta forma, quanto menor o intervalo de tempo de medição e maior o valor da resistência interna do voltímetro, menos se interfere na obtenção do valor do potencial (FERNANDEZ, 2016).

O valor da $EPR_{(Dep)}$ muda com a temperatura, portanto é de se esperar oscilações na coleta de dados para este parâmetro caso o ambiente não seja controlado. Tem-se também que devido a alta resistência interna do voltímetro, assim como a do osciloscópio, quando este é alimentado pela rede pública de energia elétrica, qualquer pequena oscilação do potencial ofertado por esta última acaba por inserir variações na leitura do valor da $EPR_{(Dep)}$.

O diagrama elétrico que representa um capacitor real para o caso no qual não se considera a capacitância dependente do potencial elétrico é formado pelo uso de um capacitor ideal em paralelo com a $EPR_{(Dep)}$, estando ambos em série com a resistência equivalente em série, por meio da qual flui a $i_{EPR}(t)$.

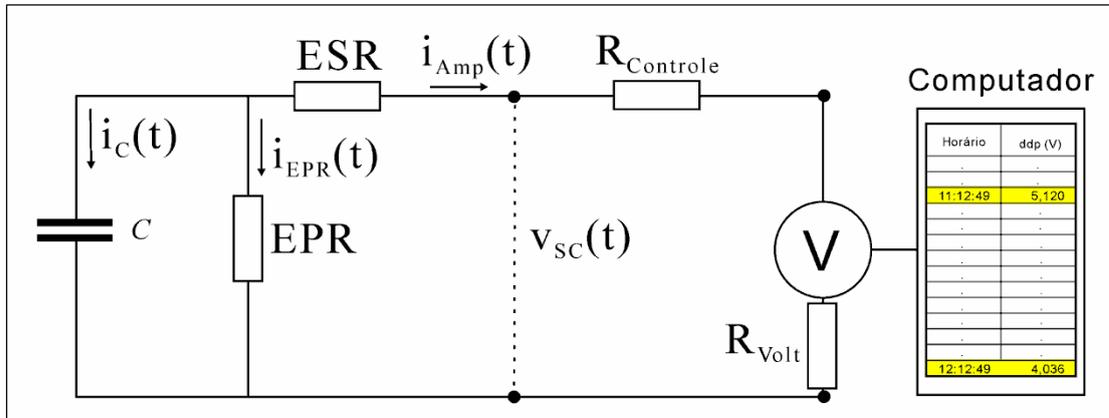
Um dos métodos empregados a fim de avaliar o valor da $EPR_{(Dep)}$ de um EDLC, ocorre por meio da autodescarga, de tal forma que se aplica um potencial de carga por um tempo mínimo de 30 minutos, deixado posteriormente o mesmo descarregando naturalmente. Neste caso o potencial de carga deve ser igual ou ligeiramente menor que o máximo potencial recomendado pelo fabricante do EDLC, sendo que posteriormente, em média a cada hora, realiza-se a avaliação do potencial do capacitor por meio de um voltímetro que deve ter valor de resistência interna elevada, se possível, acima de $10\text{ M}\Omega$, sendo recomendado o uso de pontas de prova com atenuação de 10X, o que pode ser conseguido fazendo-se uso de resistores de alto valor ôhmico em série com uma das pontas de prova do voltímetro.

É importante ter em mente que a inserção de resistência em série com uma das pontas do voltímetro acarreta na redução do valor real do potencial, o qual deve ser corrigido posteriormente.

Deve-se ter cuidado na escolha das resistências, pois as mesmas devem ter absoluto comportamento ôhmico, sendo que todo esse cuidado visa evitar a inserção de erros de medida na obtenção do valor do $EPR_{(Dep)}$ devido ao sistema de medição.

Por meio Figura 12 apresenta-se o diagrama elétrico utilizado para avaliar a $EPR_{(Dep)}$ de um EDLC.

Figura 12 - Diagrama elétrico utilizado para avaliar a $EPR_{(Dep)}$ de um EDLC.



A equação utilizada para calcular o valor da $EPR_{(Dep)}$ de um EDLC é apresentada a seguir.

$$EPR_{(Dep)} = \frac{R_{volt} + ESR_{(Inst)}}{\left(R_{volt} + ESR_{(Inst)}\right) \frac{C_{(DC)}}{tf} \ln\left(\frac{v_{volt}(0)}{v_{volt}(tf)}\right) - 1} \quad (4)$$

Referente a equação (3), tem-se que:

- $EPR_{(Dep)}$ é a resistência em paralelo equivalente de um EDLC obtido pelo método dependente;
- $C_{(DC)}$ é a capacitância de um EDLC obtido pelo método da descarga em corrente contínua;
- $ESR_{(Inst)}$ é a resistência em série equivalente de um EDLC obtida pelo método da interrupção da corrente elétrica;
- R_{volt} é a resistência interna do voltímetro;
- tf é o tempo de referência para avaliação do potencial apresentado pelo voltímetro após o início do processo de autodescarga;
- $v_{volt}(0)$ é o valor do potencial apresentado pelo voltímetro ao início do processo de autodescarga; e
- $v_{volt}(tf)$ é o valor do potencial apresentado pelo voltímetro a cada instante após o início do processo de autodescarga.

3 RESULTADOS

Os dados apresentados neste artigo foram obtidos por meio da análise de cinco EDLCs comerciais idênticos com capacitância nominal de 1 F e potencial de carga de 5,5 V, avaliados em diferentes temperaturas e tempos de exposição.

Tais EDLCs foram identificados por meio das siglas S1, exposto à temperatura de 50 °C, S2 exposto à temperatura de 75 °C, S3 exposto à temperatura de 100 °C, S4 e S5 expostos à temperatura de 125 °C.

Os valores do erro de medição dos parâmetros elétricos foram obtidos à temperatura de 25 °C, sendo os mesmos gerados por meio de dez medições consecutivas de um mesmo EDLC.

Os valores de tolerância dos parâmetros elétricos foram obtidos à temperatura de 25 °C por meio da avaliação de dez EDLCs.

O valor de cada parâmetro elétrico para cada eletrodo foi estimado considerando-se que cada um dos EDLCs avaliados contém quatro eletrodos idênticos em massa, fato este comprovado pela desmontagem e pesagem dos eletrodos de outros cinco EDLCs idênticos aos avaliados.

Os valores da capacitância específica, dada em Fg^{-1} , de cada um dos eletrodos, foram calculados estimando-se que cada um dos quatro eletrodos que compõem cada um dos EDLCs avaliados possui massa de aproximadamente 90 mg; descontada percentagem de 5% da massa do ligante.

A equação (5) foi utilizada no cálculo da incerteza padrão, sendo tal valor utilizado a fim de gerar o valor do erro de medição.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (5)$$

Por meio da Tabela 1 apresentam-se os valores da capacitância obtidos por meio do método da corrente contínua - $C_{(DC)}$ - dos EDLCs S1, S2, S3 e S4 para uma corrente elétrica de intensidade constante de 1 mA em diferentes temperaturas e diferentes tempos de exposição.

Tabela 1 – Valores da capacitância dos EDLCs S1, S2, S3 e S4 obtidos por meio do método da corrente contínua - $C_{(DC)}$ - gerados com uma corrente elétrica de intensidade constante de 1 mA para diferentes tempos e temperaturas.

Tempo (h)	S1: T = 50 °C $C_{(DC)}$ [F]	S2: T = 75 °C $C_{(DC)}$ [F]	S3: T = 100 °C $C_{(DC)}$ [F]	S4: T = 125 °C $C_{(DC)}$ [F]
0	1,18 ± 0,14	1,21 ± 0,15	1,16 ± 0,14	1,14 ± 0,14
168	1,18 ± 0,14	1,12 ± 0,14	1,13 ± 0,14	1,10 ± 0,13
336	1,18 ± 0,14	1,08 ± 0,13	1,09 ± 0,13	1,14 ± 0,14
504	1,17 ± 0,14	1,12 ± 0,14	1,10 ± 0,13	1,17 ± 0,14
672	1,18 ± 0,14	1,11 ± 0,14	1,14 ± 0,14	----

Elaborada pelo autor.

Por meio da Tabela 2 apresentam-se os valores da capacitância específica dos EDLCs S1, S2, S3 e S4 considerando-se os valores de capacitância apresentados por meio da Tabela 1, assim como que a massa do eletrodo é de aproximadamente 90 mg; descontando-se a massa de 5% do ligante.

Tabela 2 – Valores da capacitância específica dos EDLCs S1, S2, S3 e S4 para diferentes tempos e temperaturas.

Tempo (h)	S1: T = 50 °C $C_{(DC)}$ [Fg^{-1}]	S2: T = 75 °C $C_{(DC)}$ [Fg^{-1}]	S3: T = 100 °C $C_{(DC)}$ [Fg^{-1}]	S4: T = 125 °C $C_{(DC)}$ [Fg^{-1}]
0	55,20 ± 6,55	56,61 ± 7,02	54,27 ± 6,55	53,33 ± 6,55
168	55,20 ± 6,55	52,40 ± 6,55	52,87 ± 6,55	51,46 ± 6,08
336	55,20 ± 6,55	50,53 ± 6,08	50,99 ± 6,08	53,33 ± 6,55
504	54,74 ± 6,55	52,40 ± 6,55	51,46 ± 6,08	54,74 ± 6,55
672	55,20 ± 6,55	51,93 ± 6,55	53,33 ± 6,55	----

Elaborada pelo autor.

Os valores da resistência em série equivalente obtidos pelo método da interrupção de corrente $ESR_{(Inst)}$ para os EDLCs S1, S2, S3 e S4 são apresentados por meio da tabela 3.

Tabela 3 – Valores da Resistência em Série Equivalente dos EDLCs S1, S2, S3 e S4 obtidos por meio do método da interrupção de corrente - $ESR_{(Inst)}$ - para diferentes temperaturas e diferentes tempos de exposição.

Tempo (h)	S1: T = 50 °C $ESR_{(Inst)}$ [Ω]	S2: T = 75 °C $ESR_{(Inst)}$ [Ω]	S3: T = 100 °C $ESR_{(Inst)}$ [Ω]	S4: T = 125 °C $ESR_{(Inst)}$ [Ω]
0	24,14 ± 4,38	24,01 ± 4,36	28,67 ± 5,20	23,87 ± 4,33
168	24,05 ± 4,36	27,37 ± 4,96	30,57 ± 5,54	24,88 ± 4,51
336	23,04 ± 4,18	25,05 ± 4,54	25,59 ± 4,64	20,67 ± 3,75
504	28,57 ± 5,18	24,03 ± 4,36	21,26 ± 3,86	23,08 ± 4,19
672	30,68 ± 5,56	27,77 ± 5,04	27,66 ± 5,02	----

Elaborada pelo autor.

Os valores da Resistência em Paralelo Equivalente - $EPR_{(Dep)}$ - obtidos pelo método do valor dependente para diferentes temperaturas e diferentes intervalos de tempo de exposição para cada um dos supercapacitores S1, S2, S3 e S4 são apresentados por meio da tabela 4.

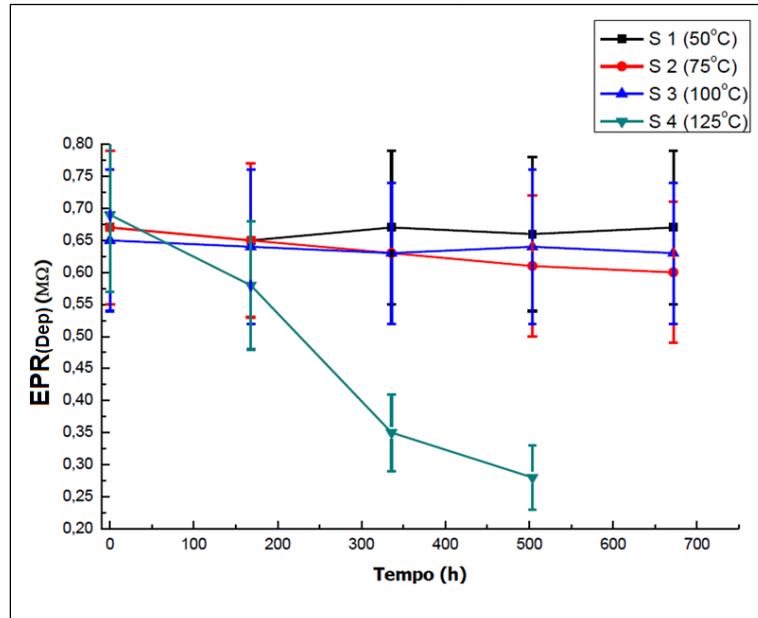
Tabela 4 – Valores da Resistência em Paralelo Equivalente dos EDLCs S1, S2, S3 e S4 obtidos por meio do método do valor dependente - $EPR_{(Dep)}$ - para diferentes temperaturas e diferentes tempos de exposição.

Tempo (h)	S1: T = 50 °C $EPR_{(Dep)}$ [$M\Omega$]	S2: T = 75 °C $EPR_{(Dep)}$ [$M\Omega$]	S3: T = 100 °C $EPR_{(Dep)}$ [$M\Omega$]	S4: T = 125 °C $EPR_{(Dep)}$ [$M\Omega$]
0	0,67 ± 0,12	0,67 ± 0,12	0,65 ± 0,11	0,69 ± 0,12
168	0,65 ± 0,12	0,65 ± 0,12	0,64 ± 0,12	0,58 ± 0,10
336	0,67 ± 0,12	0,63 ± 0,11	0,63 ± 0,11	0,35 ± 0,06
504	0,66 ± 0,12	0,61 ± 0,11	0,64 ± 0,12	0,28 ± 0,05
672	0,67 ± 0,12	0,60 ± 0,11	0,63 ± 0,11	----

Elaborada pelo autor.

Por meio da Figura 13, gerada a partir dos dados da Tabela 4, evidenciam-se os efeitos da temperatura nos EDLCs S1, S2, S3 e S4.

Figura 13 - Variação do valor da $EPR_{(Dep)}$ dos EDLCs S1, S2, S3 e S4 expostos à diferentes temperaturas em acordo com o tempo de exposição.

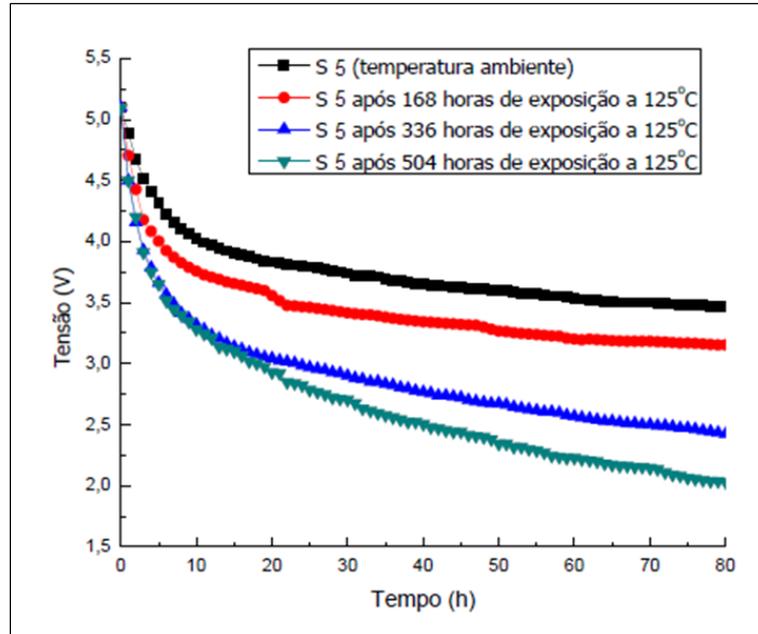


Elaborada pelo autor.

Nota-se que a exposição à temperatura de 125 °C influenciou significativamente o valor da $EPR_{(Dep)}$, sendo que o supercapacitor S4, submetido a tal temperatura, parou de apresentar propriedades elétricas após 500 horas de exposição devido a evaporação do eletrólito.

Por meio da Figura 14 apresentam-se as curvas de autodescarga do capacitor S5, o qual foi exposto à temperatura de 125 °C em diferentes períodos.

Figura 14 - Variação do potencial (tensão) ao longo de um período de 80 horas de autodescarga do EDLC S5 anteriormente exposto à temperatura de 125 °C em diferentes intervalos de tempo.



Elaborada pelo autor.

Considerando-se as taxas de autodescarga são dependentes das taxas de transporte iônico, espera-se que a autodescarga se torne mais rápida à medida que a temperatura do EDLC seja elevada (FERNANDEZ, 2016).

4 CONCLUSÕES

Por meio da avaliação da capacitância (C) do EDLC comercial de 1 F/5,5 V obtida pelo método da corrente contínua, concluiu-se que tal parâmetro elétrico é pouco alterado pela temperatura, demonstrando que o EDLC comercial avaliado pode ser aplicado junto a fontes de energia térmica, isto é, respeitando-se a temperatura máxima de 125 °C (maior temperatura utilizada neste estudo).

Concluiu-se que o EDLC comercial de 1 F/5,5 V avaliado possui Resistência em Série Equivalente (ESR) estável à variações de temperatura, o que pode ser observado pelos valores dispostos por meio da tabela 3.

Com base nos valores da Resistência em Paralelo Equivalente (EPR) do EDLC comercial de 1 F/5,5 V obtidos pelo método da $EPR_{(Dep)}$, concluiu-se que tal parâmetro elétrico diminuiu com o aumento da temperatura, o que pode ser verificado por meio da Figura 14, a qual reporta os gráficos da autodescarga de um dos EDLCs avaliados.

A redução dos valores da EPR é esperada pela agitação térmica entre os íons solvatados que formam a dupla camada elétrica e os íons presentes no eletrólito, além, é claro, da agitação dos elétrons na região de interface, o que reduz a força coulombiana de atração entre estes e os íons solvatados.

Por meio deste estudo verificou-se que com poucos recursos do ponto de vista financeiro é possível realizar a avaliação de três parâmetros elétricos de um EDLC.

REFERÊNCIAS

- BAN, Shuai et al. Charging and discharging electrochemical supercapacitors in the presence of both parallel leakage process and electrochemical decomposition of solvent. **Electrochimica Acta**, v.90, p. 542 - 549, 15 February, 2013. Disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612020154?via%3Dihub>. Acesso em: 20 out.2022.
- BERRUETA, Alberto; URSÚA, Alfredo; MARTIN, Idoia San; EFTEKHARI, Ali; SANCHIS, Pablo. Supercapacitors: electrical characteristics, modeling, applications, and future trends. **IEEE Access**, v. 7, p. 50869 – 50896, 22 April, 2019. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8694780>. Acesso em: 25 out.2022.
- CARVALHO, Lucas Lodovico de. **Construção e caracterização eletroquímica de eletrodos baseados em grafeno**. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2014. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-30092014-132359/pt-br.php>. Acesso em: 18 nov.2022.
- CHMIOLA, John. **Pore-size ion-size correlations for carbon supercapacitors**. Thesis (Doctor of Philosophy) - Faculty of Drexel University, Philadelphia, USA, 2009. p. 266. Disponível em <https://core.ac.uk/download/pdf/190333841.pdf>. Acesso em: 23 out.2022.
- DIAB, Yasser; VENET, Pascal; GUALOUS, Hamid; ROJAT, Gérard. Self-discharge characterization and modeling of electrochemical capacitor used for power electronics applications. **IEEE Transactions on Power Electronics**, v. 24, n. 2, p. 510 – 517, February 2009. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/4717278>. Acesso em: 7 nov.2022.
- FARIA JUNIOR, Rubens Nunes de Farias.; CASINI, Júlio César Serafim.; FERNADEZ, Antonio Paulo Rodrigues. Supercapacitor: Conceitos básicos, materiais e métodos. 1. ed. São Paulo, São Paulo, Brasil. **Publicação independente pela Amazon.com** Disponível em: <https://www.amazon.com/Supercapacitor-Conceitos-b%C3%A1sicos-materiais-Portuguese/dp/6500243986>). Acesso em 11.nov.2021.
- FATHALLAH, Mohamed Ali Ben; OTHMAN, Afef Ben; BESBES, Mongi. Modeling a photovoltaic energy storage system based on super capacitor, simulation and evaluation of experimental performance. **Applied Physics A** **124**, n. 120, 2018. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1549-x>. Disponível em <https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-018-1549-x>. Acesso em: 14 dez.2022.

FERNANDEZ, Antonio Paulo Rodrigues. **Estudo das características elétricas e microestruturais de supercapacitores para armazenamento de energia**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-05092016-085643/pt-br.php>. Acesso em: 11 nov.2021.

HINOV, Nikolay; VACHEVA, Gergana; ZLATEV, Zlatev. Modeling a charging process of a supercapacitor in MATLAB/Simulink for electric vehicles. *In: AIP CONFERENCE PROCEEDINGS 2048, 060023*, 2018. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/acp/article/2048/1/060023/801548/Modelling-a-charging-process-of-a-supercapacitor>. Acesso em: 22 nov. 2022.

KÖTZ, M.; CARLEN, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta 45 (2000)**, p. 483 – 2498, 20 December 1999. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00354-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00354-6). Disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468600003546>. Acesso em 26.out.2022.

LOGERAIS, P.O. et al. Modeling of a supercapacitor with a multibranch circuit. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 13725-13736, 9 July 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.037>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915015190>. Acesso em 26.out.2022.

MUKHOPADHYAY, Shayok; DHAOUADI, Rached; TAKROURI, Mohannad; DOGGA, Raveendhra. Supercapacitor characterization using universal adaptive stabilization and optimization. **IEEE Open Journal of the Industrial Electronics Society**, v. 1, p. 166–183, 09 July 2020. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/9137638>. Acesso em: 1 nov.2022.

ZHANG, Lei; WANG, Zhenpo; HU, Xiaosong; SUN, Fengchun; DORRELL, G. Dorrell. A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, Parte 2, p. 1868-1878, January, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117309292?via%3Dihub>. Acesso em: 5 nov.2022.

SOBRE OS AUTORES

ⁱ Antonio Paulo Rodrigues Fernandez



Pós-doutorando pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/USP – Centro de Tecnologia de Ciência de Materiais. Doutor em ciências pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/USP. Mestre em ciências pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/USP. Graduado em Engenharia Elétrica com ênfase em telecomunicações pela Universidade Cidade de São Paulo. <https://orcid.org/0000-0003-2692-6074>
<http://lattes.cnpq.br/9305154586882651>

ⁱⁱ Rubens Nunes De Faria Junior



Doutor em Materiais Magnéticos (PhD) pela University of Birmingham, Inglaterra. Mestre em Materiais (Master of Philosophy Eng.Qualifying) pela University of Birmingham. Mestre em Tecnologia Nuclear pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Graduado em Engenharia Elétrica pela Universidade de Mogi das Cruzes. Responsável pelo laboratório de supercapacitores, baterias e células fotovoltaicas a base de grafeno do Centro de Tecnologia de Ciência dos Materiais do IPEN/USP. <https://orcid.org/0000-0003-0975-0863>. <http://lattes.cnpq.br/8776524631256060>