

## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS BASEADOS EM ESTRUTURAS DE CARBONO COM METAIS PARA APLICAÇÃO EM CAPACITORES**

**Glauco M. M. M. Lustosa<sup>1</sup>, Isabela A. de Souza<sup>2</sup>, Talita Mazon<sup>1</sup>**

glauco.lustosa@cti.gov.br, isaalves12092003@gmail.com, talita.mazon@cti.gov.br

**<sup>1</sup>Divisão de Nano, Microssistemas e Materiais – DINAM  
CTI/MCTI Renato Archer – Campinas/SP**

**<sup>2</sup>FATEC  
Faculdade de Tecnologia de Campinas – Campinas/SP**

**Abstract.** Biochar was produced by pyrolysis of sugarcane with urea and niobium. After synthesis, morphological and structural analyses were performed by SEM, Raman and XRD, revealing the presence of pores and niobium oxide nanostructures on the carbon surface, with orthorhombic properties. A paste with 20 mg of biochar added with PVDF and carbon black was prepared and deposited on a porous nickel electrode. Cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge (CDG) were performed using a three-electrode electrochemical cell and a 3 mol/L KOH + PVA electrolytic solution. It was observed that the biochar synthesized with a greater amount of niobium precursor reagent and urea resulted in better results in capacitance.

**Resumo.** O biocarvão foi produzido através da pirólise da cana de açúcar com ureia e nióbio. Após a síntese, foram feitas as análises morfológicas e estruturais, por MEV, Raman e DRX, revelando a presença de poros, nanoestruturas de óxido de nióbio na superfície do carbono, com Fase ortorrômbica. Uma pasta com 20 mg do biocarvão adicionado de PVDF e negro de fumo foi preparada e depositada em eletrodo de níquel poroso. Voltametria cíclica (VC) e carga-descarga galvanostática (CDG) foram feitas usando célula eletroquímica de três eletrodos e solução eletrolítica de 3 mol/L KOH + PVA. Observou-se que o biocarvão sintetizado com uma maior quantidade de reagente precursor de nióbio e de ureia, resultou em melhores resultados na capacitância.

## 1. Introdução

O significativo crescimento populacional das últimas décadas, aliado ao rápido avanço e amplo tecnológico, tem gerado um aumento constante na demanda por energia em todo o mundo, uma tendência que se espera que persista pelos próximos anos [1]. Por essas razões o mercado mundial de capacitores recebeu maior visibilidade devido às suas propriedades únicas, como a alta capacidade de armazenamento, estabilidade química e condutividade, para suprir a necessidade global.

Capacitores são dispositivos que armazenam energia ao criar um campo elétrico quando submetido a uma aplicação de diferença de potencial. São formados por eletrodos metálicos dispostos em paralelo e separados por um material dielétrico (como vidro, borracha, plástico, entre outros). O mecanismo de armazenamento funciona por meio de fenômenos puramente eletrostáticos, resultando em uma alta capacidade de armazenamento de energia e durabilidade, pois não há reações químicas envolvidas durante o processo de carga e descarga. Os capacitores podem ser classificados de três formas de acordo com o mecanismo de armazenamento de energia: [2,3]

(i) pseudocapacitores – são dispositivos de armazenamento que combinam as características de capacitores e baterias. Ao contrário dos capacitores tradicionais que armazenam energia em uma dupla camada elétrica, os pseudocapacitores utilizam processos eletroquímicos para armazenar cargas. Os pseudocapacitores funcionam através de reações redox rápidas e reversíveis na superfície do eletrodo, envolvendo a transferência de íons e elétrons. Essa interação entre o eletrodo e o eletrólito permite armazenar uma quantidade significativa de carga, tornando os pseudocapacitores uma opção atraente para aplicações que exigem alta densidade de energia e potência.

(ii) supercapacitores híbridos – representam uma avançada tecnologia de armazenamento de energia que combina as melhores características dos capacitores de dupla camada elétrica (EDLCs) e dos pseudocapacitores. Oferecem uma solução promissora para diversas aplicações, especialmente aquelas que exigem alta densidade de energia, alta potência e longa vida útil. Ao combinar os benefícios dos EDLCs e dos pseudocapacitores, esses dispositivos abrem novas possibilidades para o desenvolvimento de sistemas de energia mais eficientes e sustentáveis.

(iii) EDLC (electrical double layer capacitors) – também conhecidos como supercapacitores, são dispositivos que operam com base em armazenar energia pela forma de armazenamento eletrostático. Os íons do eletrólito se acumulam nas interfaces dos eletrodos, formando uma capacitância muito alta. A energia é armazenada nesse campo elétrico criado pela separação das cargas.

Materiais carbonáceos, como grafite, grafeno e carbono amorfo, têm sido amplamente utilizados como eletrodos para capacitores devido às suas características elétricas atrativas. Entre estes, o biocarvão (derivado da pirólise da biomassa) tem se destacado por causa de seu notável comportamento eletroquímico, juntamente com sua alta porosidade e condutividade eletrônica [4]. Neste estudo, a biomassa escolhida foi o bagaço da cana de açúcar, tendo em vista que o Brasil é um dos principais produtores do mundo, e a região de Campinas é responsável por uma grande porcentagem dessa produção. Sendo assim ao utilizar a biomassa para o desenvolvimento de um insumo de dispositivos tecnológicos contribui-se para agregar valor a uma matéria prima que geralmente não contém um valor econômico ao ser descartado ou queimado para uso

em fornos industriais [5].

Entretanto, ainda há desafios a serem enfrentados, como por exemplo, a baixa densidade de energia e acessibilidade iônica limitada [4]. Por isso, a estrutura do eletrodo e o material depositado são fundamentais para o desempenho do capacitor, o que reflete na densidade de potência, tempo de carga e capacidade de ciclagem (Huang et al., 2019). Uma abordagem que poderia solucionar este problema seria a partir do preparo de compósitos adicionando óxidos metálicos à matriz de carbono [6–8].

Desse modo, o óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) foi selecionado como compósito de biocarvão, isso em virtude do fato que a maior parte do metal (nióbio) em circulação no mundo é proveniente de depósitos minerais localizados no Brasil, sendo produzido mais de 95% do metal consumido e tendo aproximadamente 98% da reserva mundial. Além do mais, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  possui propriedades desejáveis para um capacitor, apresentando alta resistência à corrosão e boa condutividade elétrica. [9]

## **2. Procedimento Experimental**

### **2.1. Materiais e Reagentes**

Foram utilizados os seguintes itens: béquer, proveta, vidro de relógio, espátula, bomba de vácuo, funil, elermeyer, papel de filtro, peneira, flaconete, pipeta, espendorfe, almofariz e pistilo. Foram utilizadas as seguintes matérias prima/reagentes: bagaço de cana-de-açúcar, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, água destilada, ureia, oxalato amoniacal de nióbio, negro de fumo, PVDF (Fluoreto de Polivinilideno), NMP (N-Metil-Pirrolidona), hidróxido de potássio e PVA (Poliacetato de Vinila).

### **2.2. Síntese do Biocarvão**

Na primeira parte ocorreu um pré-tratamento ácido do bagaço de cana de açúcar em uma solução contendo 100 mL de água destilada, 15 mL de ácido sulfúrico e 15 mL de ácido fosfórico, seguido por lavagem e filtração. Esta etapa é necessária para promover a quebra da lignina e remover os resíduos e sais minerais presente no bagaço. Para esse procedimento foi pesado 5 g de biomassa e colocada na solução ácida, mantida em agitação magnética por 1 h. Após esse período, a temperatura foi elevada a 80 °C e mantido por mais 2 horas. Por fim, foi feita a filtragem e a lavagem, para isso no béquer com a biomassa já tratada, foi utilizado água destilada e o papel filtro no funil de porcelana auxiliado pela bomba de vácuo, e depois iniciou se o processo de limpeza, até atingir pH neutro (~6-7) e ser armazenado na estufa 80 °C por 12 h.

A partir da determinação da quantidade de biomassa seca, a ureia e o oxalato amoniacal de nióbio foram pesados em proporção mássica (m/m) à da biomassa. A Tabela 1 sumariza a proporção mássica para a produção dos diferentes pós de biocarvão obtidos neste trabalho. Cada reagente foi dissolvido em 10 mL de água destilada, e por fim misturados. Essa mistura foi colocada em uma barquinha de alumina e levada a um forno tubular do tipo mufla para calcinação em atmosfera de nitrogênio a 750 °C durante 4 h e com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Após resfriamento, o recipiente foi retirado de dentro do forno e o biocarvão obtido foi macerado, peneirado em malha 200 mesh e acondicionado em flaconetes hermeticamente fechados.

**Tabela 1 – Razões das proporções mássicas usadas na mistura das sínteses do biocarvão e respectiva nomenclatura da amostra.**

Biomassa:Uréia	Biomassa:Oxalato Amoniacal de Nióbio	Nome da Amostra
0	0	S0-0
1	1	SNb1-1
1	2	SNb1-2
1	3	SNb1-3
2	1	SNb2-1
2	2	SNb2-2
2	3	SNb2-3

### 2.3. Preparo dos Eletrodos

Inicialmente foram preparados eletrodos de espuma de níquel de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  com fio de aço soldado para promover contato elétrico para a realização das caracterizações. O eletrodo montado foi pesado, a seco, para posterior determinação da massa ativa. Uma pasta com biocarvão com PVDF e negro de fumo foi produzida na proporção de 8:1:1. Inicialmente 0,0025 g do PVDF foi dissolvido em solvente NMP, enquanto 0,02 g do biocarvão foi misturado com 0,0025 g do negro de fumo em um agitador mecânico para promover uma melhor homogeneização dos pós. Em seguida os materiais foram misturados, novamente levados ao agitador e depositados via *drop casting* sobre o eletrodo poroso de níquel. Por fim, os eletrodos foram secos na estufa por 12 h e novamente pesados após resfriamento para determinação da massa ativa.

### 2.4. Caracterizações

#### 2.4.1. Caracterização Morfológica e Estrutural

(i) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – Esse equipamento contribuiu para a análise da morfologia e o fornecimento de imagens de alta resolução da superfície da amostra por meio de feixe de elétrons que são direcionados para o material, no qual alguns elétrons interagem com os átomos da superfície gerando dados que são usados para criação de uma imagem detalhada da amostra. Foi usado o Microscópio Eletrônico da Tescan (modelo Mira 3 XMU).

(ii) Espectroscopia Raman – Essa ferramenta permite a identificação da estrutura molecular da amostra a partir da dispersão de luz que ocorre entre a sua interação e do material no equipamento. Seu processo inicia-se quando a luz atinge a amostra, fazendo com que parte dela seja espalhada e desviada em diferentes comprimentos de onda e, através desse desvio, o equipamento consegue fornecer informações sobre as ligações químicas e a composição da substância. As medidas foram obtidas no espectrômetro Horiba Jobin Yvon (modelo T64000) na faixa espectral de  $100 \text{ a } 3500 \text{ cm}^{-1}$  (5 scans) e com laser 532 nm.

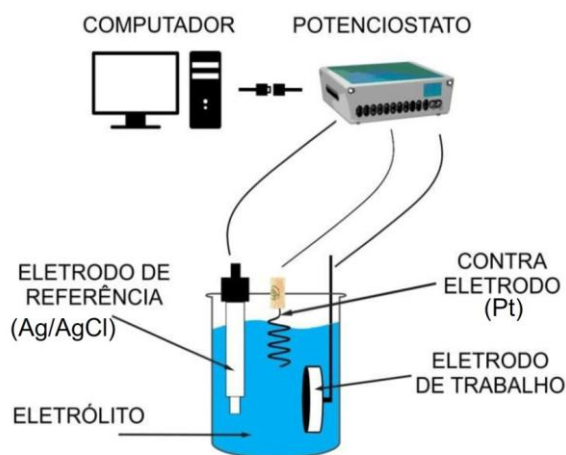
(iii) Difração de Raios-X (DRX) – Essa técnica foi usada para auxiliar na determinação da estrutura cristalina do material. Nela um feixe de raios-x é direcionado à amostra e

quando seus raios atingem a estrutura do material, os seus átomos são difratados em diferentes direções e em seguida o equipamento detecta as diferentes angulações formadas, determinando a posição e a distância entre seus átomos e o seu tipo de arranjo. A estrutura cristalina foi analisada pelo difratômetro Shimadzu XRB7000 na faixa de  $2\theta = 10^\circ$  a  $80^\circ$  com incremento de  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$  (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ) e os resultados comparados com os padrões JCPDS Card.

#### 2.4.2. Caracterização Elétrica

Para caracterização elétrica foi montado uma célula eletroquímica de três eletrodos, conforme a Figura 1, constituída pelo eletrodo de níquel poroso como o eletrodo de trabalho, fio de platina (Pt) como contra eletrodo e o Ag/AgCl como eletrodo de referência (RE). As caracterizações de voltametria cíclica (VC) e carga-descarga galvanostática (CDG) foram realizadas no Potenciostato AutoLab modelo PGSTAT302N, como mostrado na Figura 1.

Inicialmente, para o preparo da solução eletrolítica, 3 g de PVA foram dissolvidos em 50 mL de água destilada a  $80^\circ\text{C}$  e, após resfriamento, mais 50 mL de água destilada foi adicionada ao béquer. Separadamente, uma solução de KOH (50 mL, 3 mol/L) foi preparada e posteriormente adicionada à solução de PVA de forma lenta para evitar a formação de grumos (aglomerados de partículas sólidas).



**Figura 1 – Representação esquemática da realização da caracterização elétrica utilizando a célula eletroquímica de três eletrodos.**

(i) Voltametria Cíclica (VC) – Esta técnica tem como princípio a aplicação de um potencial elétrico ao eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência, enquanto observa-se e analisa a sua estabilidade química, a fim de identificar se o material sofre algum processo de redução e/ou oxidação. Neste caso, foi aplicada varredura entre -0,5 a 0,3 Volts nas velocidades de 10, 50, 100 e 200 mV/s.

(ii) Carga-Descarga Galvanostática (CDG) – Esta análise envolve carregar o sistema com uma corrente constante e ao atingir a tensão máxima, o capacitor é descarregado com a mesma corrente, porém com o sinal oposto. Os eletrodos foram submetidos a

uma corrente de  $1 \text{ A.g}^{-1}$  e, a partir das Equações 1 a 3, os valores de capacitância ( $C - \text{F/g}$ ), densidade de energia ( $E - \text{W.h/kg}$ ) e densidade de força ( $P - \text{W/kg}$ ) foram determinados. [10,11]

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (1)$$

$$E = \frac{0,5 \cdot C \cdot (\Delta V)^2}{3,6} \quad (2)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t / 3600} \quad (3)$$

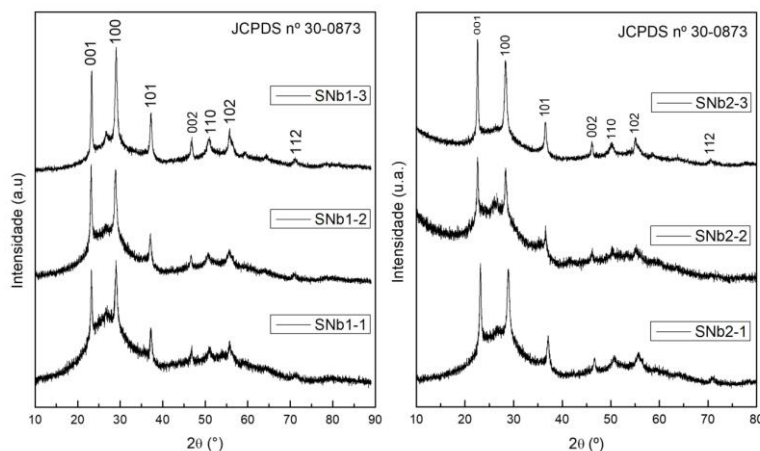
onde  $m$  (g) representa a massa de material ativa no eletrodo,  $\Delta V$  (Volts) é a janela de potencial da curva de descarga,  $I$  (A) é a corrente aplicada e  $\Delta t$  (s) é o tempo de descarga. O valor de 3,6 na equação 2 é usado como um fator de correção para tempo e massa (convertendo de segundos e gramas para horas e quilogramas, respectivamente).

### 3. Resultados e Discussão

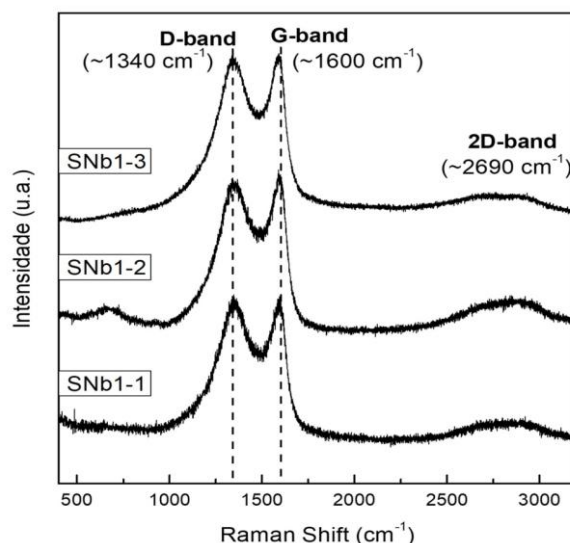
#### 3.1. Caracterização Morfológica e Estrutural

Após a obtenção dos pós, foram feitas as análises de Difração de Raios-X e em seguida as comparações com as respectivas fichas padrões cristalográficas JCPDS-ICDD. A partir da análise dos difratogramas foi possível observar a presença de um pico largo na região  $20-30^\circ$ , característico de carbono amorfo. Os demais picos observados foram atribuídos à fase ortorrômbica do óxido de nióbio (de acordo com a ficha catalográfica JCPDS card nº 30-0873), onde a intensidade e a sua boa definição indicam um alto grau de cristalinidade.

Para uma avaliação mais estrutural do biocarvão a Espectroscopia Raman identificou a presença das bandas D, G e 2D, características de materiais carbonáceos semelhante a uma estrutura de grafeno. A banda D, observada no comprimento de onda  $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ , corresponde à presença de defeitos na estrutura do material, formada por ligações  $\text{sp}^2$ . Já a banda G que está relacionada à presença de estruturas de carbono de hibridização  $\text{sp}^2$  e das duplas ligações ( $\text{C}=\text{C}$ ) que não contenham defeitos foi observada no comprimento de onda  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ . [12,13]

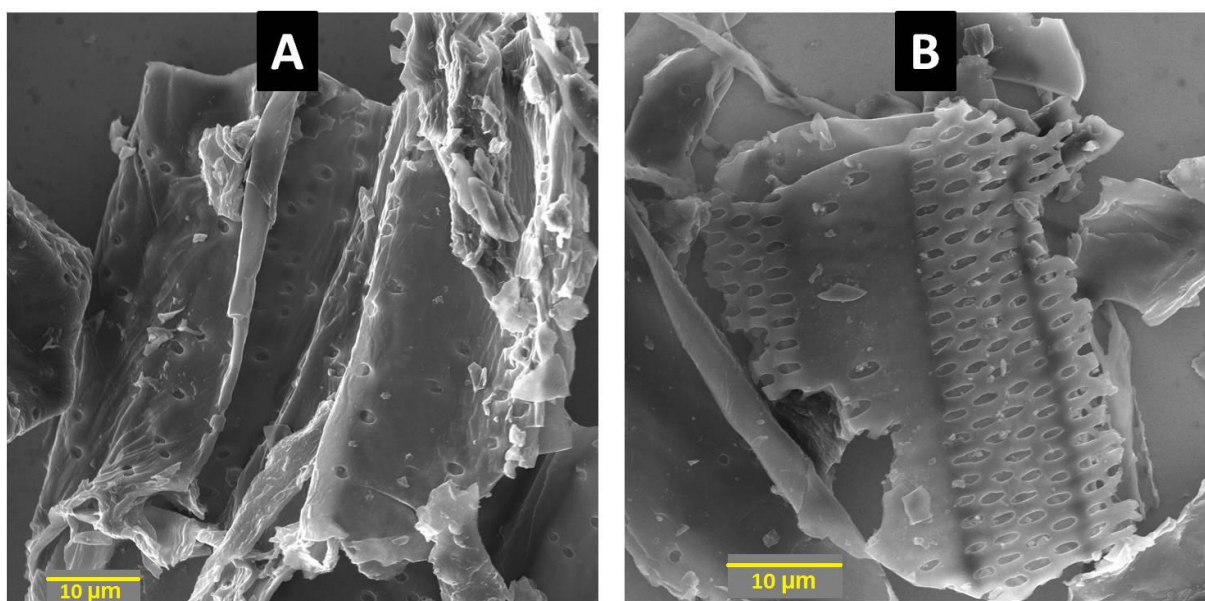


**Figura 2 – Difração de Raios-X e respectiva comparação entre seus planos cristalinos.**



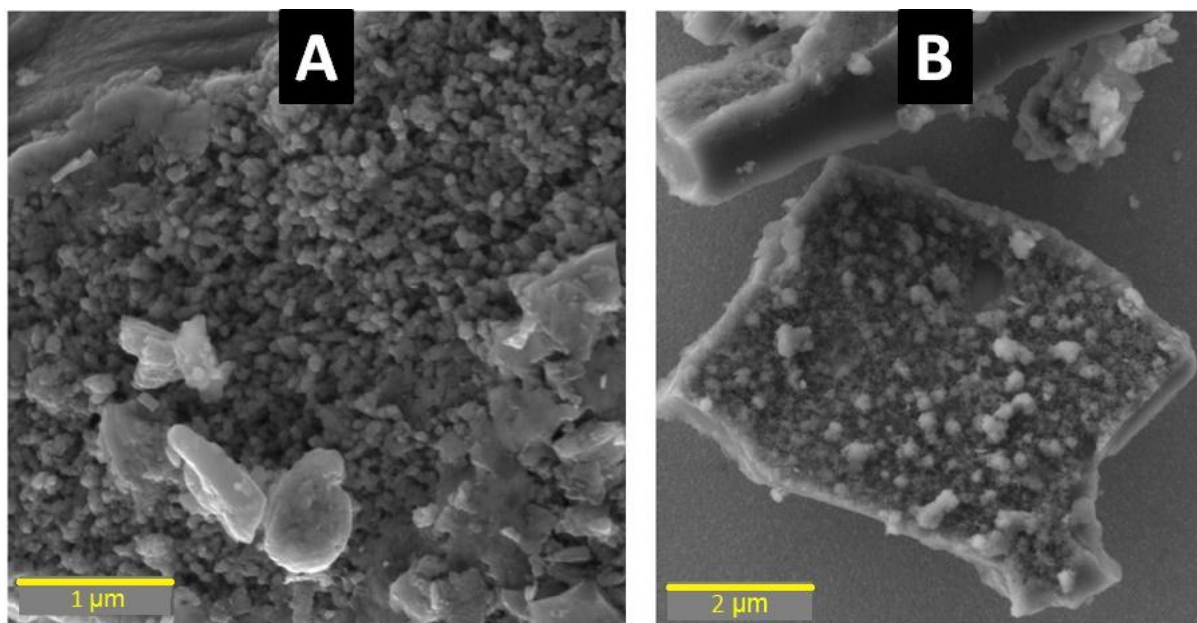
**Figura 3 – Espectroscopia Raman dos compostos nióbio@biocarvão.**

Através das micrografias eletrônicas dos biocarvões foi possível observar de forma clara suas composições estruturais, entre elas a da S0-0 mostrada na Figura 4, onde é visível que sua morfologia seja irregular e com presença de poros. Na amostra SNb1-1 (Figura 5) além da biocarvão, foi identificado que se formou uma camada em sua superfície de estruturas do oxido de nióbio, com formatos esféricos. Já na amostra SNb1-2 (Figura 6) as estruturas se formaram sobre a biocarvão de forma aglomerada, fazendo com que promovesse o crescimento das estruturas esféricas, devido ao uso de uma quantidade maior de reagente durante a síntese. Na amostra SNb1-3 (Figura 7), devido ao fato de ter sido adicionado a maior proporção do oxalato amoniacal de nióbio, as estruturas aglomeradas tem promovido o seu crescimento uniaxial e assim assumindo uma morfologia de agulhas, com uma maior aderência ao biocarvão.

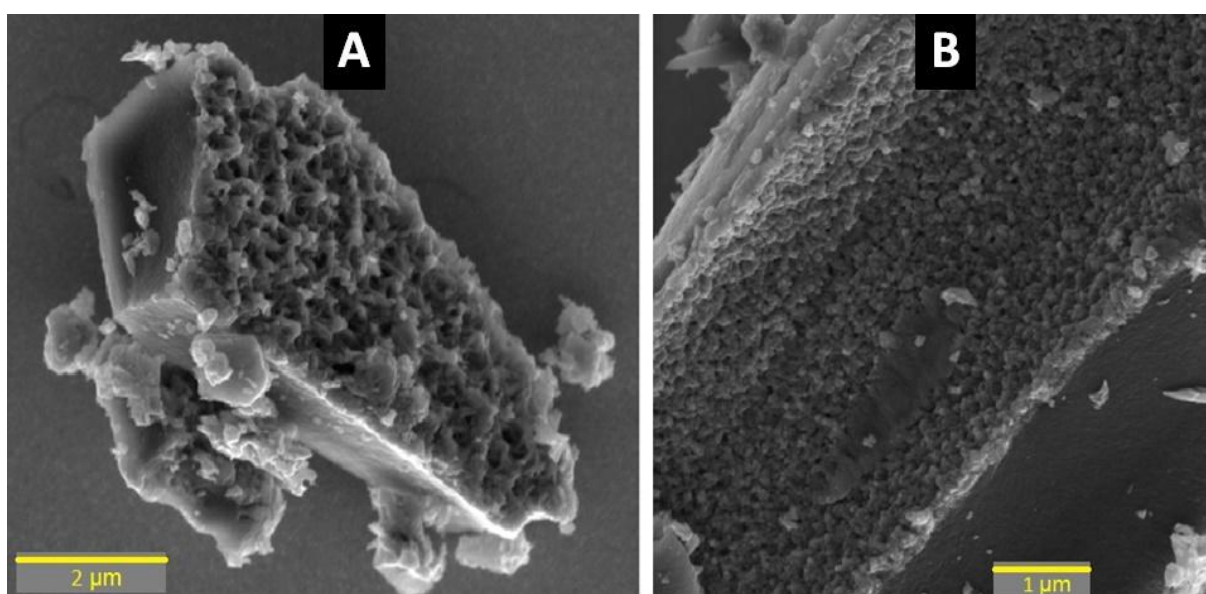


**Figura 4 – Micrografias de varredura do biocarvão puro (S0-0).**



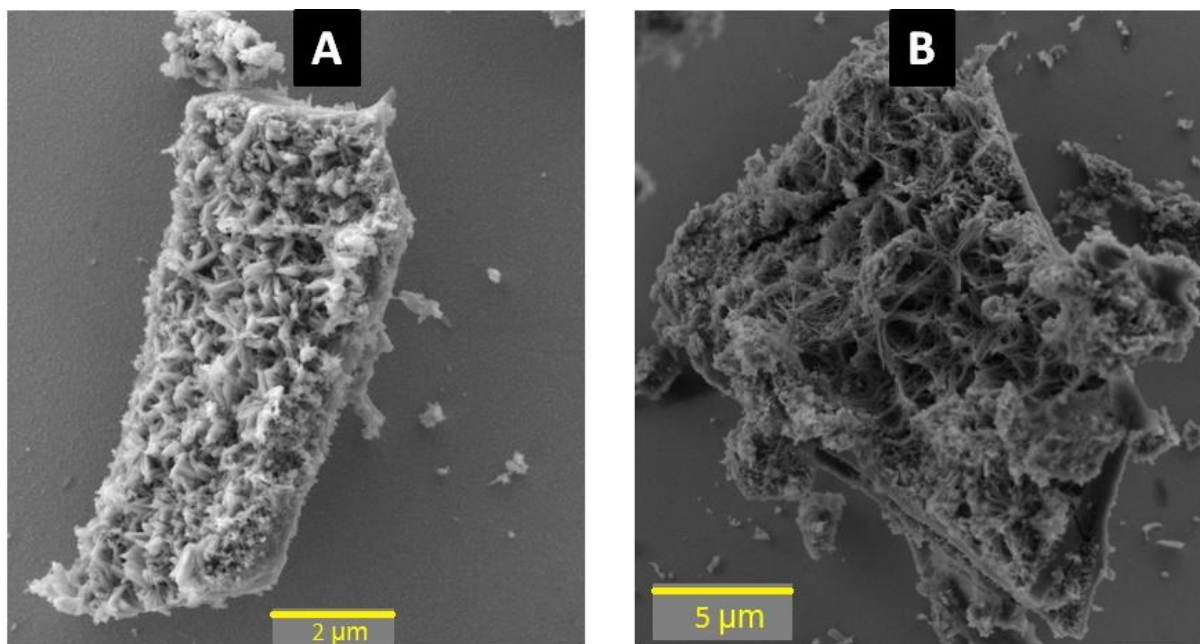


**Figura 5 - Micrografias de varredura do pó composto de biocarvão SNb1-1.**



**Figura 6 - Micrografias de varredura do pó composto de biocarvão SNb1-2.**





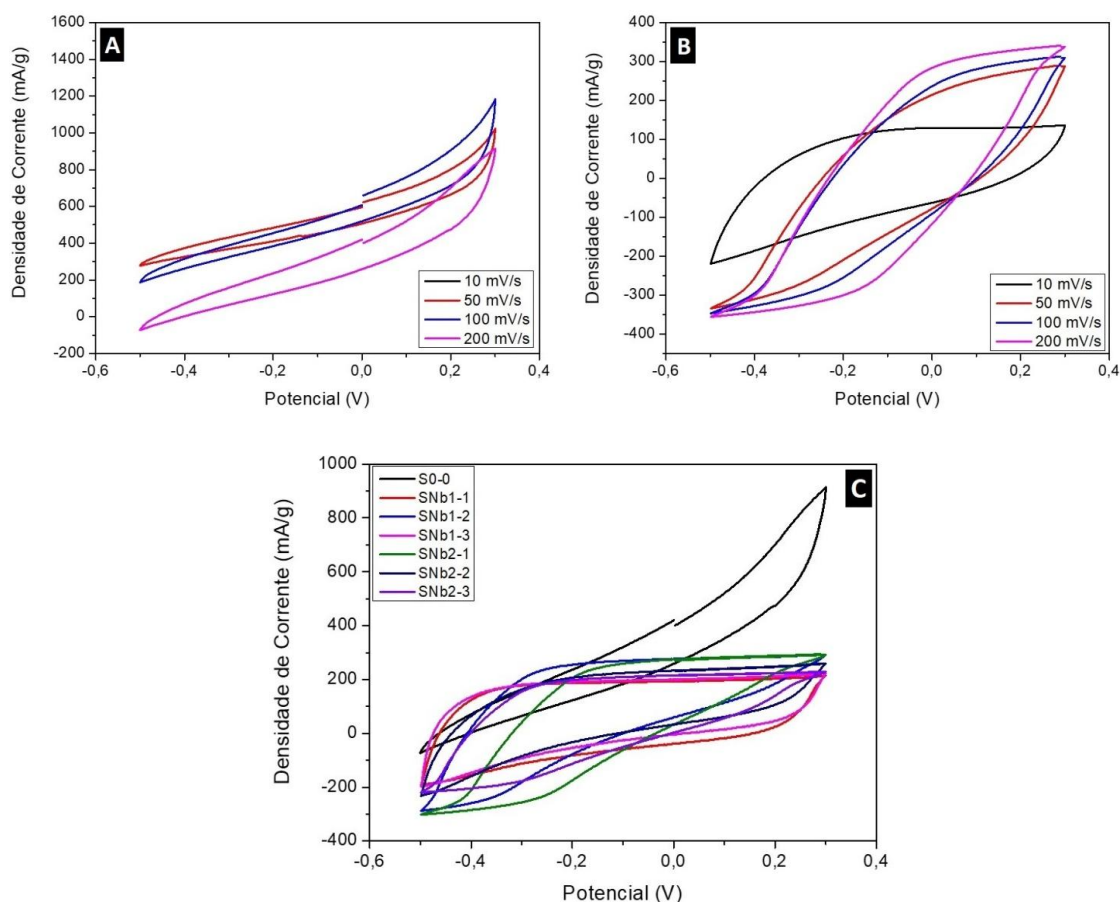
**Figura 7 - Micrografias de varredura do pó composto de biocarvão SNb1-3.**

### 3.2. Caracterização Elétrica

Após serem realizadas as caracterizações morfológicas e estruturais, foram feitas as caracterizações elétricas, entre elas a voltametria cíclica, para analisar a estabilidade química do eletrodo, e a carga-descarga galvanostática, para observar a capacidade de armazenamento de carga ao longo do processo. Através dos gráficos gerados, foram feitos os cálculos utilizando as fórmulas (1), (2) e (3) para a obtenção dos resultados.

Para as caracterizações de voltametria cíclica foi utilizada uma solução eletrolítica de 3M de KOH e determinado os parâmetros de varredura entre -0,5 a 0,3 Volts nas velocidades de 10, 50, 100 e 200 mV/s. A curva obtida para a amostra S0-0 (Figura 8A) não apresentou o formato quasi-retangular, característica típica de um capacitor sobre a sua capacidade de armazenar energia. Porém, conforme esperado, não foram identificados picos de redução e/ou oxidação, indicando que o mecanismo de armazenamento é puramente eletrostático, mesmo que nessa amostra seja baixa a quantidade de energia. Na Figura 8B são apresentados as curvas obtidas para o eletrodo SNb2-3, no qual é possível observar o formato quasi-retangular nas diferentes velocidades aplicadas. Para comparação entre todas as amostras, foram agrupadas as curvas obtidas as 200 mV/s (Figura 8C), no qual revelou-se que em nenhum dos eletrodos apresentaram os picos de oxidação e/ou de redução, mantendo-se estáveis e com suas características de quasi-retangular.

Para as caracterizações de carga-descarga (Figura 9) foi possível observar que as curvas apresentam estabilidade entre a janela de potencial, sendo atingido um valor de ~1,25 Volts durante a carga e -1,0 Volt durante a descarga. A partir das fórmulas presentes nas Equações 1-3 foi possível calcular as propriedades de interesse para o armazenamento de energia, obtendo assim resultados mais objetivos e conclusivos, como demonstrado na Tabela 2.



**Figura 8 – Gráficos de voltametria cíclica dos eletrodos preparados com (A) biocarvão puro e (B) com o composto SNb2-3. (C) Comparativo das curvas obtidas na taxa de varredura de 200 mV/s para todas as amostras.**

Ao finalizar os cálculos e comparar as amostras, foi possível concluir que a introdução do precursor de nióbio na etapa de síntese contribuiu para melhorar a capacidade dos eletrodos, visto que o eletrodo com biocarvão puro apresentou menores valores de capacitância ( $\sim 30$  F/g) em relação as amostras com os compostos (com valores acima de 95 F/g). Dentre os diferentes eletrodos de nióbio@biocarvão podemos dizer que a presença da ureia também contribuiu para uma melhor propriedade elétrica, onde os compostos preparados com a proporção mássica de 1:1 (biomassa:ureia) apresentaram valores de aproximadamente 95 F/g, enquanto que os compostos sintetizados com uma maior quantidade de ureia (proporção mássica de 1:2) apresentaram valores superiores a 140 F/g.

O eletrodo que revelou melhor desempenho foi a amostra SNb2-3 com capacitância de 167,19 F/g, densidade de energia 2,07 W.h/kg e densidade de força 149,24 W/kg, confirmando que a utilização de uma quantidade maior tanto de ureia como de nióbio há o aprimoramento da capacidade de armazenamento de energia.

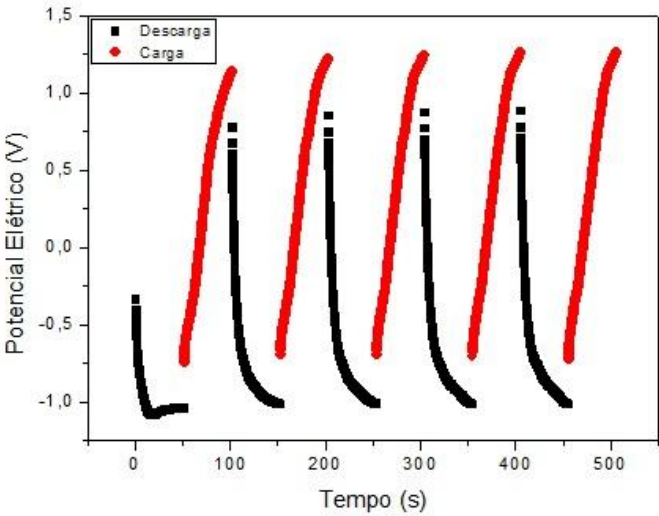


Figura 9 – Curvas de carga-descarga do eletrodo SNb2-3.

Tabela 2 – Resultados calculados para os eletrodos após a realização da análise de carga-descarga galvanostática.

Amostra	Capacitância (F/g)	Densidade de Energia (W.h/kg)	Densidade de Força (W/kg)
S0-0	30,74	4,21	168,32
SNb1-1	95,80	3,61	260,44
SNb1-2	95,18	3,63	262,15
SNb1-3	94,98	3,64	262,68
SNb2-1	142,31	2,43	175,32
SNb2-2	143,94	2,40	173,34
SNb2-3	167,19	2,07	149,24

4. Considerações Finais

A produção do biocarvão a partir da pirólise da cana-de-açúcar e dos reagentes se mostrou eficiente, no qual foi possível observar a presença de nanoestruturas na superfície do carbono, a partir da análise por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essas nanoestruturas foram identificadas como óxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) a partir da técnica de difração de raios-X (DRX). Após serem preparados os eletrodos em substrato de níquel poroso, foram feitas as caracterizações elétricas e, a partir dos testes de carga-descarga galvanostática, os resultados revelaram-se bons para os eletrodos com compósito de nióbio@biocarvão em relação a valores de capacitância, indicando o seu potencial uso para a preparação de dispositivos de armazenamento de energia, gerando assim uma nova oportunidade de integrar ao mercado uma tecnologia sustentável e eficiente.

## Referências Bibliográficas

- [1] A.G. Santos Júnior, ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS DE NIÓBIO OBTIDOS POR PROCESSO HIDROTHERMAL APLICADOS COMO ELETRODO DE CAPACITOR ELETROQUÍMICO, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2021.
- [2] M.C.G. Santos, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERCAPACITORES UTILIZANDO CARBONOS NANOESTRUTURADOS, ELETRÓLITOS AQUOSOS, ORGÂNICO E LÍQUIDOS IÔNICOS, Universidade Federal de Minas Gerais, 2020.
- [3] I.A. Dias, K.P. Silva, C. da S. Limons, M. Romani, D.R. de Oliveira, F.W. Filho, MATERIAIS ELÉTRICOS: COMPÊNDIO DE TRABALHOS VOLUME 5, 2012.
- [4] B. Bregadiolli, B. Vessalli, A. Nunes de Souza, W.A. Bizzo, T. Mazon, Comparação do desempenho de supercapacitores de compósitos baseados em óxidos@biomassa de cana-de-açúcar, in: 2021. <https://doi.org/10.17648/cbqee-2021-130624>.
- [5] A.N. Simões, T. Mazon, Síntese de carbonos a partir de biomassa brasileira, 2020.
- [6] G.A. de Souza, ELETRODOS PARA SUPERCAPACITORES À BASE DE TiO<sub>2</sub> E ÓXIDO DE GRAFENO: CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA GISELLY, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, 2022.
- [7] P. Zutim, Síntese, Caracterização e Testes Eletroquímicos de Dióxido de Manganês Nanométrico como Material de Eletrodo de Supercapacitores, (2018).
- [8] T.R. da Silva, Eletrodos à base de NiO para armazenamento de energia: síntese, microestrutura e caracterização eletroquímica, Universidade Federal da Paraíba, 2019.
- [9] R.M.F. de Sousa, L.E. Fernandes, W. Guerra, NIÓBIO, 35 (2013) 68–69.
- [10] R. Rajagopal, Y.S. Lee, K.S. Ryu, Synthesis and electrochemical analysis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>/H-rGO sandwich type layered architecture electrode for supercapacitor application, Chem. Eng. J. 325 (2017) 611–623. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.120>.
- [11] R.I.M. Vitto, M.T. Natividad, S.T. Palisoc, High-performance and low-cost coin-cell supercapacitors based on waste graphite from spent dry-cell batteries, J. Power Sources. 582 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233547>.
- [12] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, Phys. Rev. B. 61 (2000) 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>.
- [13] D.B. Schuepfer, F. Badaczewski, J.M. Guerra-Castro, D.M. Hofmann, C. Heiliger, B. Smarsly, P.J. Klar, Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy, Carbon N. Y. 161 (2020) 359–372. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.094>.