



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Programa Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica



JOSÉ MARCELO GONTIJO

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERCAPACITORES FLEXÍVEIS COM
ELETRODOS COMPOSTOS POR MULTICAMADAS DE GRAFENO E FILMES
FINOS DE ÓXIDO METÁLICO**

Uberaba-MG

2018



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Programa Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica



JOSÉ MARCELO GONTIJO

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERCAPACITORES FLEXÍVEIS COM
ELETRODOS COMPOSTOS POR MULTICAMADAS DE GRAFENO E FILMES
FINOS DE ÓXIDO METÁLICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica, área de concentração “Processos Tecnológicos”, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito para obtenção do título de mestre. Orientador: Prof. Dr. Rogério Valentim. Gelamo

Uberaba-MG

2018

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

G649f Gontijo, José Marcelo
Fabricação e caracterização de supercapacitores flexíveis com
eletrodos compostos por multicamadas de grafeno e filmes finos
de óxido metálico / José Marcelo Gontijo. -- 2018.
108 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica)
-- Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2018
Orientador: Dr. Prof. Rogério Valentim Gelamo

1. Capacitadores. 2. Eletrólitos. 3. Eletrodos. 4. Filmes finos. 5.
Multilayer graphene. I. Gelamo, Rogério Valentim. II. Universidade
Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 621.319.4

JOSÉ MARCELO GONTIJO

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERCAPACITORES
FLEXÍVEIS COM ELETRODOS COMPOSTOS POR MULTICAMADAS DE
GRAFENO E FILMES FINOS DE ÓXIDO METÁLICO

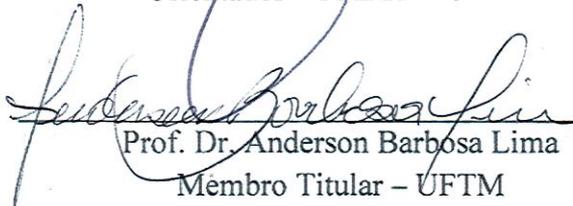
Trabalho de conclusão apresentado ao
Programa de Mestrado Profissional em
Inovação Tecnológica da Universidade Federal
do Triângulo Mineiro, como requisito para
obtenção do título de mestre.

Uberaba, 27 de abril de 2018

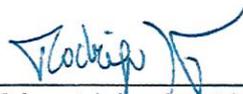
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Rogério Valentim Gelamo
Orientador – PMPIT – UFTM



Prof. Dr. Anderson Barbosa Lima
Membro Titular – UFTM



Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Munõz
Membro titular – UFU

Dedico a minha filha Maria Clara e a meu filho Thiago José, que foram a fonte de minha perseverança nesta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meu Pai Celestial, o Nosso Deus o todo misericordioso, pelas oportunidades que recebi nesta terra de provas e expiações, a meu mestre o Cristo Jesus pelo acesso ao conhecimento e a nossa mãe Santíssima Maria pelo balsamo que me ajudou a manter a perseverança em minha caminhada.

Agradeço aos meus pais pela oportunidade de frequentar a escola e a todo amparo moral e financeiro.

Agradeço aos meus familiares que me ajudaram direta e indiretamente em mais essa etapa da minha vida.

Agradeço ao meu orientador pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa e assim adquirir mais conhecimento e a meus colegas pesquisadores do Laboratório de Filmes Finos e Processos a Plasma que me ajudaram durante a realização deste trabalho.

RESUMO

O objetivo deste estudo é o desenvolvimento de eletrodos e supercapacitores flexíveis de estado sólido baseados em multicamadas de grafeno (Multilayer Graphene – MLG, inglês e óxidos metálicos, depositados por pulverização catódica. Foram realizados testes para o melhoramento na composição do eletrólito e dos eletrodos, aumentando assim o armazenamento de cargas elétricas. Os efeitos da pressão de compactação (20 e 200 kgf.cm⁻²) do MLG com massa de 80 mg, na construção dos eletrodos, bem como do óxido utilizado (VOx e NbOx) e espessura do óxido foram sistematicamente estudados. Foram analisados parâmetros tais como, capacitância específica, densidade de energia e de potência, estabilidade nos 1000 ciclos, estabilidade nos testes de flexibilidade, capacidade máxima da tensão de funcionamento (Janela de Potencial). Capacitores confeccionados nas menores pressões de compactação forneceram melhores resultados de capacitância. Com relação ao óxido, o NbOx se mostrou mais interessante que VOx. Já o efeito da camada de NbOx indicou que com menores tempos de deposição, maiores capacitâncias foram obtidas (20 e 40 minutos de deposição) em relação ao filme mais espesso (60 minutos), o que indica que a transferência de cargas deve ter sido afetada pela presença de maior camada de óxido. O estudo mostrou ainda que os dispositivos podem operar sob diferentes ângulos de flexão com muito boa estabilidade indicando assim seu caráter flexível, bem como características de capacitores eletroquímicos de dupla camada. Com o aumento da janela de potencial, verificou-se o aumento proporcional da capacitância, onde a partir do potencial aplicado de 2,45 V, ocorre a deterioração dos supercapacitores devido a ação da eletrolise. O processo e os dispositivos aqui propostos se mostram promissores para confecção em larga escala.

Palavras-chave: Capacitores; Electrochemical Double-Layer Supercapacitor; Multilayer Graphene, Eletrólito; Eletrodos; Capacitância; Plasma; Janela de Potencial; Filmes finos.

ABSTRACT

The goal of this study is the development of solid state and flexible electrodes and supercapacitors based on multilayer graphene and metallic oxides deposited by sputtering technique. Several tests were conducted in order to improve the electrolyte and electrode composition, increasing the electrical charge storage. The effect of compaction pressure (20 e 200 kgf.cm⁻²) used to obtain the MLG electrode using a constant mass of 80 mg, as well as the oxide used (VO_x and NbO_x) and oxide thickness were systematically evaluated. The most important studied parameters were specific capacitance, energy and potency density, stability over 1000 cycles, stability under flexibility and potential window. Capacitors constructed at minor compaction generated the better capacitance values. NbO_x films appeared to be better than VO_x. The effect of NbO_x layer indicated certain influence over the specific capacitance. Using oxides deposited at 20 and 40 minutes, an increase in capacitance was observed, while for 60 minutes of deposition, the capacitance presented a decrease, indicating the influence of this parameter over the charge transfer in the electrolyte-electrode interface. Other important studied characteristic was the device flexibility. For different bending angles, the device capacitance remained constant, indicating the electrochemical double layer capacitor behavior. The obtained potential window was 2.45V with an intense water electrolysis above this value. Therefore, the process and the devices herein proposed have shown promise to be constructed in large scale.

Keywords: Capacitors; Electrochemical Double-Layer Capacitor; Electrolyte; Electrodes; Capacitance; Plasma; Potential Window; Thin Film

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Gráfico de Ragone, que relaciona as categorias de dispositivos de acordo com sua energia específica (Wh.kg^{-1}) e potência específica (W.kg^{-1}).	18
Figura 2 - Circuito elétrico equivalente e características do EDLC: a) Modelo básico de circuito elétrico equivalente interno. b) Princípio de funcionamento de um supercapacitor. c) Supercapacitor com elementos planos sobrepostos e d) Os mesmos porém flexíveis, para dispositivos cilíndricos.	25
Figura 3 - Classificação dos supercapacitores, com as categorias e subcategorias de acordo com o mecanismo de armazenamento de cargas elétricas e o material ativo de cada eletrodo.....	29
Figura 4 - Alótropos do carbono: (a) Grafite, (b) Diamante, (c) Fulerenos, (d) Nanotubo de carbono de parede simples, (e) Nanotubo de carbono de parede múltipla, (f) Grafeno.	33
Figura 5 - Pulverizador Catódico: (a) Estrutura para deposição de filmes finos diversos. (b) Descrição do funcionamento, com distribuição das amostras.	37
Figura 6 - Descrição do AFM e uma imagem de resolução atômica: (a) Funcionamento do AFM. (b) Ilustração esquemática do funcionamento da ponteira. Imagens topográficas da camada atômica de Estanho - Sn e Chumbo – Pb, cultivadas em um substrato de Silício - Si.....	39
Figura 7 - Imagens do Microscópio de Força Atômica (AFM) de uma lamina com multicamadas de grafeno (MLG): (a) Imagem com escala de $10\mu\text{m}$. (b) Imagem com escala de $5\mu\text{m}$. (c) Imagem com escala de $1\mu\text{m}$	40
Figura 8 - Características típicas da voltametria cíclica em capacitores eletroquímicos.	42
Figura 9 - Voltamograma cíclico gerando uma curva I vs E, típica de um processo de oxido-redução (redox).	44
Figura 10 - Equipamentos: a) Balança Analítica. b) Prensa Hidráulica de 15T.	46
Figura 11 - Confecção do Supercapacitor (80 mg).....	47
Figura 12 - Experimentos CVs e CDGs dos supercapacitores: (a) Potenciostato AutoLab PGSTAT302N. (b) Supercapacitor no suporte com os terminais de conexão.	49
Figura 13 - Imagens dos eletrodos. (a) MLG200. (b) V30MLG200. (c) Nb30MLG200.	53

Figura 14 - Imagens do AFM na caracterização da superfície dos eletrodos (80 mg/200 kgf.cm ⁻²): (a) MLG200 - 2D. (b) MLG200 - 3D. (c) V30MLG200 - 2D. (d) V30MLG200 - 3D. (e) Nb30MLG200 - 2D. (f) Nb30MLG200 - 3D.....	54
Figura 15 - Gráficos da técnica CV dos supercapacitores. (a) Com eletrodos de MLG puro (MLG200). (b) Com eletrodos com filme fino de VOx (V30MLG200). (c) Com eletrodos com filme fino de NbOx (Nb30MLG200). Todos com 80 mg/ 200 kgf.cm ⁻²	56
Figura 16 - Progressão das capacitâncias da técnica CV dos supercapacitores, (μF.cm ⁻²) x (V.s ⁻¹). Todos com 80 mg prensados a 200 kgf.cm ⁻²	57
Figura 17 - Gráficos de resultados obtidos com a técnica CDG. (a) MLG puro (MLG200). (b) VOx (V30MLG200). (c) NbOx (Nb30MLG200). Todos com 80 mg/ 200 kgf.cm ⁻²	60
Figura 18 - Gráficos da progressão das capacitâncias através da técnica CDG dos supercapacitores, (μF.cm ⁻²) x (V.s ⁻¹). Todos com 80 mg/ 200 kgf.cm ⁻²	61
Figura 19 - Gráficos da retenção e estabilidade da capacitância nos testes CDGs de 1000 ciclos de carga e descarga da energia dos supercapacitores (a) MLG200. (b) V30MLG200. (c) Nb30MLG200.....	63
Figura 20 - Progressão da Retenção da Capacitância nos 1000 Ciclos, dos três supercapacitores.	64
Figura 21 - Imagem dos Eletrodos. (a) MLG20. (b) Nb20MLG20. (c) Nb40MLG20. (d) Nb60MLG20.	67
Figura 22 - Morfologia dos eletrodos [AFM]: (a) MLG20 - 2D, 10x10 μm. (b) Nb20MLG20 - 2D, 10x10 μm. (c) Nb40MLG20 - 2D, 10x10 μm. (d) Nb60MLG20 - 2D, 10x10 μm.	68
Figura 23 - Morfologia dos eletrodos [AFM]: (a) MLG20 - 2D, 1x1 μm. (b) Nb20MLG20 - 2D, 1x1 μm. (c) Nb40MLG20 - 2D, 1x1 μm. (d) Nb60MLG20 - 2D, 1x1μm.....	69
Figura 24 - Morfologia dos eletrodos [AFM]: (a) MLG20 - 3D, 10x10 μm. (b) Nb20MLG20 - 3D, 10x10 μm. (c) Nb40MLG20 - 3D, 10x10 μm. (d) Nb60MLG20 - 3D, 10x10 μm.	70
Figura 25 - Morfologia dos eletrodos [AFM]: (a) MLG20 - 3D, 1x1 μm. (b) Nb20MLG20 - 3D, 1x1 μm. (c) Nb40MLG20 - 3D, 1x1 μm. (d) Nb60MLG20 - 3D, 1x1μm.....	71
Figura 26 – Caracterização dos capacitores: (a) [31], Gráfico caracterizando os conceitos dos diversos tipos de comportamentos de capacitores. (b) Do Autor, Gráfico do supercapacitor Nb40MLG20, com a presença da pseudocapacitância.....	73

Figura 27 - Gráficos das CVs dos supercapacitores. (a) MLG20. (b) Nb20MLG20. (c) Nb40MLG20. (d) Nb60MLG20. Todos com 80 mg/ 20 kgf.cm ⁻²	74
Figura 28 - Gráficos das CVs dos supercapacitores. (a) MLG200. (b) Nb20MLG200. (c) Nb40MLG200. (d) Nb60MLG200. Todos com 80 mg/ 200 kgf.cm ⁻²	75
Figura 29 - Gráficos das CDGs dos supercapacitores. (a) MLG20. (b) Nb20MLG20. (c) Nb40MLG20. (d) Nb60MLG20. Todos com 80 mg/ 20 kgf.cm ⁻²	76
Figura 30 - Gráficos das CDGs dos supercapacitores. (a) MLG200. (b) Nb20MLG200. (c) Nb40MLG200. (d) Nb60MLG200. Todos com 80 mg/ 200 kgf.cm ⁻²	77
Figura 31 - Valores das capacitâncias específicas dos testes CVs dos supercapacitores em função das velocidades de varreduras (a) MLG20, Nb20MLG20, Nb40MLG20 e Nb60MLG20. (b) MLG200, Nb20MLG200, Nb40MLG200 e Nb60MLG200.	78
Figura 32 - Relação entre a densidade de energia e a densidade de potência dos supercapacitores. Todos com 80 mg/ 20 kgf.cm ⁻²	80
Figura 33 – Retenção e estabilidade da capacitância nos testes CDG de 1000 ciclos dos supercapacitores. (a) MLG20. (b) Nb60MLG20. Todos com 80 mg/ 20 kgf.cm ⁻²	81
Figura 34 - Gráficos da Progressão da capacitância no teste galvanostático de 1000 ciclos de carga e descarga dos supercapacitores. (As linhas são apenas guias para os olhos).	82
Figura 35 - Imagens dos suportes utilizados nas medições dos testes de flexibilidade dos supercapacitores: (a) Suportes (45°, 90° e 135°). (b) Suporte com o supercapacitor conectado aos terminais do Potenciostato.	83
Figura 36 - Gráficos da estabilidade da capacitância específica, nos testes de flexibilidade dos supercapacitores.	84
Figura 37 - Gráficos da estabilidade da capacitância nos testes de flexibilidade dos supercapacitores, (Ângulos dos suportes: 0°, 45°, 90°, 135°). (a) MLG20. (b) Nb20MLG20. (c) Nb40MLG20. (d) Nb60MLG20. Todos com 80 mg/ 20 kgf.cm ⁻²	85
Figura 38 - Gráficos das respostas das capacitâncias nos testes da Janela de Potencial ($\Delta V = 0,7, 1,4$ e $2,1V$) dos supercapacitores. (a) MLG20. (b) Nb20MLG20. Todos com 80 mg/ 20 kgf.cm ⁻²	87
Figura 39 - Gráficos da resposta da capacitância nos testes de Janela de Potencial ($\Delta V = 0,7, 1,4$ e $2,1V$) dos supercapacitores. (a) Nb40MLG20. (b) Nb60MLG60. Todos com 80 mg/ 20 kgf.cm ⁻²	88

Figura 40 - Proporção entre o aumento da capacitância específica ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) em relação ao aumento do potencial aplicado (V), nos diferentes supercapacitores.....	89
Figura 41 - Voltamogramas sobrepostos para comparação dos supercapacitores: (a) MLG20 e Nb40MLG20. (b) MLG20, Nb20MLG20, Nb40MLG20 e Nb60MLG20. Todos no potencial de 2,8 V, com $v = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$	91
Figura 42 - Estrutura dos Supercapacitores: (a) Em condições normais. (b) Após serem submetidos ao teste com aplicação da tensão máxima (2,8 V).....	92
Figura 43 – Planilha com a organização dos cálculos e valores dos experimentos das técnicas eletroanalíticas CV e CDG: (a) MLG20 e Nb20MLG20.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Tabela com as nomenclaturas dos supercapacitores.....	53
Tabela 2 - Capacitâncias específicas dos três supercapacitores, através da CV.	58
Tabela 3 - Capacitâncias específicas dos três supercapacitores, através da CDG. .	59
Tabela 4 – Valores calculados a partir dos dados dos experimentos CVs e CDGs, realizados com os supercapacitores.	66
Tabela 5 - Relação entre o aumento da Capacitância Específica ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) em relação ao Potencial Aplicado (V).	90
Tabela 6 – Descrição das Características de Supercapacitores em diversas pesquisas.	94
Tabela 7 - Valores dos cálculos da eficiência dos três supercapacitores nos experimentos de CDG de 1000 ciclos.	103
Tabela 8 - Valores dos cálculos da eficiência dos supercapacitores nos experimentos de CDG de 1000 ciclos.	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EDLC - Electrochemical Double Layer Capacitor, em inglês: - Capacitor Eletroquímico de Dupla Camada

PVA - Álcool Polivinílico

CDG - Charge Discharge Galvanostatic, em inglês: - Carga e Descarga Galvanostática

Redox – Processo de Oxidoredução

AFM – Atomic Force Microscopy, em inglês: - Microscópio de Força Atômica

CV – Cyclic Voltammetry, em inglês: - Voltametria Cíclica

CP – Cronopotenciometria

VOx – Óxido de Vanádio

NbOx – Óxido de Nióbio

LISTA DE SÍMBOLOS

sp^2 e sp^3 – Tipos de hibridização do carbono

μm – Micrômetros (10^{-6} metros)

$^\circ$ – Grau (ângulo)

C – Capacitância

Ccell – Capacitância específica

F – Farad

Q – Cargas Elétricas

A – Área (m^2)

d – Distância (m)

eV – Elétron-volt, unidade de medida de quantidade de energia

mg – Miligrama

$^\circ\text{C}$ – Grau Celsius, unidade de medida de temperatura

O₂ – Molécula de gás oxigênio

m^2 – Metro quadrado, unidade de medida de área

m – Metro, unidade de medida de comprimento

% – Por cento

nm – Nanômetro (10^{-9} metros)

nN – Nano Newton

E – Densidade de Energia ($\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$)

P – Densidade de Potência ($\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$)

cm^2 – Centímetro quadrado

mA – Miliampère (10^{-3} A), unidade de medida de corrente elétrica

s – Segundo, unidade de medida de tempo

R – Resistência elétrica

V – Tensão aplicada em um circuito

I – Corrente (A) elétrica em um circuito ou Densidade de corrente ($\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$; $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)

J_p^c - Densidade de corrente ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)

E_p^A – Potencial de pico

ϵ_0 – Permissividade do vácuo

ϵ_r – Permissividade Relativa do Material

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Objetivo Geral.....	19
1.2. Objetivos Específicos	19
1.3. Justificativa	20
2. REVISÃO TEÓRICA	21
2.1. Antecedentes Históricos	21
2.2. Princípio de Funcionamento e Classificação dos Capacitores	22
2.2.1. Capacitores Eletrostáticos	22
2.2.2. Capacitores Eletrolíticos	22
2.2.3. Capacitores Eletroquímicos	23
2.2.4. Análise Eletroquímica.....	26
2.2.5. Pseudocapacitores	30
2.3. Características dos Supercapacitores	31
2.3.1. Materiais do Eletrodo.....	31
2.3.2. Caracterização dos Eletrodos	36
2.3.3. Características do Eletrólito.....	41
2.3.4. Caracterização dos Capacitores Eletroquímicos	42
3. METODOLOGIA	45
3.1. Materiais.....	45
3.2. Confeções dos Eletrodos e do Eletrólito	45
3.3. Confeção do Supercapacitor	47
3.4. Caracterização Eletroquímica	48
3.4.1. Voltametria Cíclica	48
3.4.2 Galvanostática ou Cronopotenciometria	49
4. RESULTADOS e DISCUSSÕES	52
4.1. Confeções dos Eletrodos	53

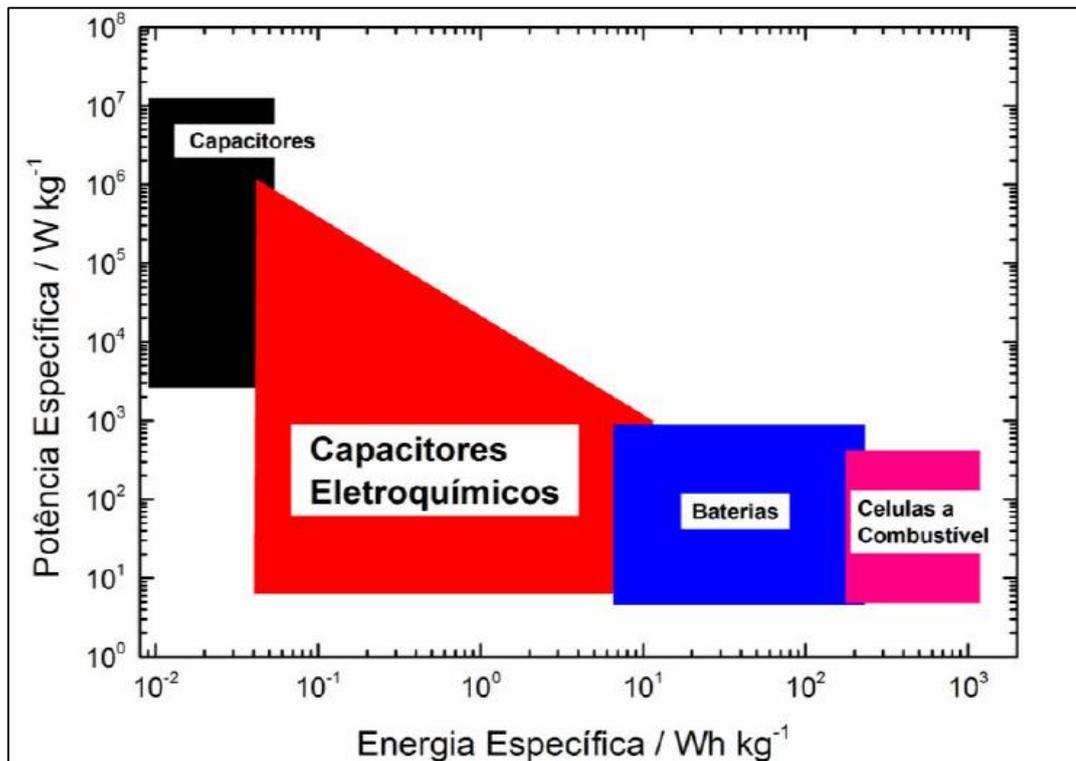
4.2. Caracterização Eletroquímica	55
4.2.1. Voltametria Cíclica	55
4.2.2 Técnica Galvanostática	58
4.2.3. Retenção de Capacitância.....	62
4.3 Efeitos da Camada de Óxido Metálico e da Compactação	65
4.3.1. Morfologia dos Eletrodos	67
4.3.2 Técnica CV e CDG	72
4.3.3. Retenção de Capacitância.....	80
4.3.4. Análise de Flexibilidade.....	83
4.3.5. Janela de Potencial	86
5. CONCLUSÕES	93
REFERÊNCIAS.....	96
APÊNDICE A	103

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento progressivo da economia global tem desencadeado o consumo excessivo de energia através da introdução no mercado de novos equipamentos, ferramentas elétricas, eletroeletrônicos, etc, os quais ficam com seu desempenho limitado pelas características das baterias atuais, conseqüentemente, é necessário explorar novas energias sustentáveis e limpas, como tecnologias de armazenamento e conversão de energia mais eficientes [1], [2]. Com isso, existe uma necessidade urgente de desenvolver supercapacitores flexíveis com boa eficiência energética, logo, com alta densidade de energia e alta densidade de potência [3]. Os Supercapacitores, também conhecidos por Ultra-Capacitores, Capacitores Eletroquímicos, entre outros, têm atraído a atenção devido à sua alta densidade de potência e longa vida útil [4],[5]. Dentre estes que estão sendo pesquisados, o mais promissor é o Capacitor Eletroquímico de Dupla Camada (*Electrochemical Double-Layer Capacitor – EDLC*, em inglês), o qual pode ser descrito como um dispositivo que através da aplicação de um campo elétrico, armazena íons positivos e negativos na dupla camada eletrodo-eletrólito [6]. A mobilidade e armazenamento desta energia depende das características eletroquímicas do eletrodo e do eletrólito, onde os materiais mais promissores são os com estrutura nanoporosa e o eletrólito com solução orgânica ou aquosa, respectivamente [7]. Logo surgiram várias pesquisas para desenvolver novos materiais, mas o grafeno tem sido amplamente utilizado e destacou-se como o mais promissor na utilização como material nos eletrodos dos supercapacitores [8], [9], devido à sua grande área de superfície [10], estabilidade eletroquímica [11], [12] e propriedades elétricas excelentes [13], [14]. Outra característica de extrema importância para o desenvolvimento de novos equipamentos eletrônicos é a flexibilidade da bateria ou capacitor [3]. Essa propriedade se tornou muito explorada com o uso de eletrodos compostos por grafeno e substratos poliméricos na produção de supercapacitores [3]. Neste trabalho, apresentaremos uma rota inovadora na produção de eletrodos flexíveis compostos apenas por grafeno como substrato auto-suportado. Estas são características importantes para melhorar a densidade de potência e o desempenho na estabilidade dos ciclos de carga e descarga, onde este melhoramento da eficiência no armazenamento de energia, visa também suprir aplicações em veículos elétricos e/ou veículos híbridos [15], [16]. Os dispositivos que mais se destacam no armazenamento

e fornecimento de energia elétrica são a bateria recarregável, a célula a combustível e os capacitores eletroquímicos, os mesmos podem ser caracterizados em relação a duas grandezas específicas [17], a densidade de energia (energia específica) que é a energia armazenada no dispositivo por quantidade de massa (Wh.kg^{-1}) e a densidade de potência (potência específica) que é a potência fornecida por quantidade de massa (W.kg^{-1}). A figura 1 descreve o gráfico de Ragone, que mostra a comparação entre as qualidades de diferentes tecnologias de armazenamento, onde o EDLC, além de um custo menor para fabricação, possui uma maior eficiência nos ciclos de carga e descarga da energia em relação às baterias [17]. Os dispositivos que possuem maior energia específica são as células combustíveis, na faixa de 200 à 1000 Wh.kg^{-1} e uma potência específica da ordem de 6 à 500 W.kg^{-1} , comparado com as baterias recarregáveis que possuem energia específica menor, na faixa de 7 à 250 Wh.kg^{-1} e potência específica maior, da ordem de 5 à 700 W.kg^{-1} , já os capacitores eletroquímicos em relação aos demais, possuem energia específica muito baixa, na faixa de 0,04 à 10 Wh.kg^{-1} , porém possuem uma alta potência específica, da ordem de 7 à 10^6W.kg^{-1} [18].

Figura 1 - Gráfico de Ragone, que relaciona as categorias de dispositivos de acordo com sua energia específica (Wh.kg^{-1}) e potência específica (W.kg^{-1}).



Fonte: [18], Adaptado pelo Autor, 2017.

No presente trabalho é descrito as características estruturais e eletroquímicas, que mais contribuíram para a melhoria da eficiência energética dos protótipos e de outros futuros supercapacitores com eletrodos a base de MLG flexíveis, com ou sem óxido metálico, mostrando seu desempenho sem a necessidade de uso de substratos poliméricos e a deposição de filmes de metais nobres para conexão elétrica.

Na organização e seleção do conteúdo, será mostrado na primeira seção uma breve retrospectiva da história dos capacitores, na segunda seção são descritas as características funcionais e estruturais, tais como, a capacitância ($F.g^{-1}$ ou $F.cm^{-2}$), a área superficial específica dos eletrodos e as características iônicas do eletrólito com solução aquosa. Na terceira seção serão descritas as técnicas e procedimentos para desenvolvimento dos dados para análise e comparação da eficiência dos EDLCs. Na quarta seção é caracterizada a estrutura mesoporosa e eletroquímica do eletrodo e do eletrólito do protótipo desenvolvido no laboratório de filmes finos e processos a plasma da UFTM, como por exemplo, capacitância específica, estabilidade cíclica na carga-descarga, tensão máxima de funcionamento (janela de potencial), densidade de energia (E , em $Wh.kg^{-1}$) e densidade de potência em (P , em $W.kg^{-1}$).

1.1. Objetivo Geral

Fabricação e caracterização de supercapacitores flexíveis baseados em grafeno multicamadas e óxidos metálicos.

1.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste estudo são:

- Apresentar o contexto histórico, construção e caracterização eletroquímicas da tecnologia EDLC, através da análise de referências bibliográficas.
- Analisar os experimentos e testes do protótipo, destacando as suas vantagens e desvantagens em relação a outras pesquisas sobre supercapacitores.

1.3. Justificativa

As perspectivas sobre os desafios futuros no armazenamento de energia elétrica exigem soluções viáveis no desenvolvimento de materiais eficientes para o seu armazenamento, produzidos a partir de fontes de baixo custo para aplicações em grande escala, para sistemas ou dispositivos com aplicações diversas. Os supercapacitores visam superar as deficiências dos dispositivos de armazenamento de energia atuais, como peso, rigidez, vida útil curta e custo elevado para fabricação, para assim, serem utilizados em veículos híbridos elétricos, backup de memória e outros dispositivos, devido à sua maior densidade de potência, tempo de vida de ciclo superior e baixa manutenção. O estudo visa verificar estas propriedades através de pesquisas focadas em supercapacitores, onde a eficiência dos mesmos depende das características estruturais e eletroquímicas dos materiais que os compõem. Onde, testando a flexibilidade destes materiais, pode-se diminuir as limitações causadas pela rigidez e o seu peso, aumentando assim, as aplicações em dispositivos diversos. Os materiais que mais se destacam são os alótropos do carbono, óxidos metálicos, polímeros condutores e o grafeno, todos bons candidatos para a estrutura do eletrodo e do eletrólito, para assim desenvolver e caracterizar supercapacitores flexíveis mais baratos e mais eficientes.

2. REVISÃO TEÓRICA

2.1. Antecedentes Históricos

Em 1853, o físico alemão Hermann Von Helmholtz foi o primeiro a descrever o conceito da capacitância na estrutura de capacitores com dupla camada [19]. Em 1957, ocorreram as pesquisas mais importantes, que também geraram patentes, em relação ao melhoramento do armazenamento de cargas elétricas, para aplicações práticas, utilizando as características de porosidade das células a base de carbono, o que proporciona uma grande área superficial para armazenamento das cargas [18], [20]. Este princípio de armazenamento é baseado nos conceitos da pesquisa com patente original concedida por Becker, pela General Electric Co. [21], a partir destas pesquisas sobre a melhoria da eficiência energética dos capacitores de dupla camada, desenvolveram um capacitor constituído com eletrodos de carbono poroso e provou-se a funcionalidade da capacitância na dupla camada para o carregamento e descarregamento de energia, sendo à primeira empresa a patentear o dispositivo como capacitor eletroquímico (CE), para fins práticos [20], [21].

A partir de 1961 até 1971 surgiram descobertas na melhoria do armazenamento da energia na área superficial (ou interface do eletrodo) [20]. Esta melhoria devido a área porosa foi aperfeiçoada pela empresa Standard Oil Company, Cleveland, Ohio (ou SOHIO) [21], que patenteou um dispositivo que armazena a energia na interface do eletrodo com o eletrólito, uma característica particular dos demais [20], [21]. O primeiro dispositivo comercial foi desenvolvido pela Nippon Electric Company (NEC), mas foi a Pinnacle Research Institute (PRI) que definiu o CE como ultra-capacitor [20], com isso, começaram os testes dos primeiros produtos com o seu CE no mercado, para equipamentos eletrônicos como memórias de back-up de dispositivos em computadores [22]. Ao longo da década de 1980, certo número de empresas estava, desenvolvendo métodos e produzindo capacitores eletroquímicos mais eficientes. A empresa Matsushita Electric Industrial Co., Japão [23], (conhecida como Panasonic no Ocidente) patenteou alguns destes dispositivos. A partir de 1998 o incremento inicial do CE seria de auxiliar na recuperação da energia de frenagem e impulsionar a bateria no veículo elétrico híbrido [21]. Dentre as empresas que desenvolvem dispositivos de armazenamento, as que mais se destacam, são a Maxwell Technologies, Siemens Matsushita (agora EPCOS), NEC, Panasonic, ELNA, TOKIN, etc [24].

2.2. Princípio de Funcionamento e Classificação dos Capacitores

2.2.1. Capacitores Eletrostáticos

A propriedade que estes dispositivos têm de armazenar energia elétrica sob a forma de um campo eletrostático é chamada de capacitância (C) e é medida pelo quociente da quantidade de carga (Q) armazenada pela diferença de potencial ou *tensão* (V ou ΔV) que existe entre as placas, representada na equação 01 [25]. Os capacitores eletrostáticos são constituídos normalmente de dois eletrodos metálicos (placas paralelas ou Armaduras) separado por um dielétrico (isolante) [25].

$$C = \frac{Q}{V}, \quad (01)$$

onde, a capacitância (C), medida em Farad (F), é definida como a razão ou proporção da medida do total de cargas elétricas (Q) no eletrólito, em relação a cada eletrodo, dividido pela diferença de potencial (V ou ΔV) medida em Volts (V) aplicado entre as placas (eletrodos).

O material isolante entre os eletrodos tem a função de aumentar a capacitância, o qual possui a característica chamada de constante dielétrica, sendo este fator foi descrito pelo inglês Michael Faraday [26]. Outra de suas características é o potencial de ruptura ($V_{Máx}$), que limita a diferença de potencial aplicada entre as placas, caso ultrapassado ocorrerá a ruptura, que é o fluxo direto de cargas entre as placas, danificando o dispositivo, com isso os materiais usados como dielétricos são caracterizados pela rigidez dielétrica, a qual determina o máximo valor do campo elétrico aplicado sem que ocorra o processo de ruptura [26].

2.2.2. Capacitores Eletrolíticos

Em sua estrutura o capacitor eletrolítico é semelhante ao capacitor eletrostático, mas internamente é composto por duas folhas de alumínio, acrescidas por uma camada de óxido de alumínio, enroladas e embebidas em um eletrólito líquido (composto de ácido bórico), adquirindo assim forma cilíndrica e dimensões físicas

proporcionais a sua capacitância e a tensão máxima de funcionamento [27]. Esta categoria de capacitor tem a polaridade dos seus terminais determinada pelas características da sua estrutura interna, logo se houver a inversão, o mesmo não irá funcionar corretamente e ocorrerá o início da destruição da camada de óxido metálico, fazendo com que o capacitor entre em curto-circuito [27].

2.2.3. Capacitores Eletroquímicos

Com base no gráfico de Ragone [figura 01], mencionado anteriormente, fica descrito a proporção da diferença nos valores da potência específica e da energia específica nos dispositivos de armazenamento, esta diferença nos valores está ligada ao princípio de deslocamento e adsorção dos elétrons de acordo com as características dos dispositivos, pois nas células a combustível e nas baterias esta mobilidade depende de reações químicas [28], [29], o que limita a máxima potência específica, com isso, é nestas reações que ocorre a cinética de transferências de cargas elétricas. Para capacitores eletroquímicos o armazenamento ocorre através da aplicação de um campo elétrico de uma fonte externa nas placas ou eletrodos [28], a retenção dos elétrons ocorre na estrutura física da interface eletrodo-eletrólito e o descarregamento ocorre pela despolarização. De acordo com a equação 02, a capacitância pode ser calculada se considerarmos que as placas paralelas constituídas de dois eletrodos planos idênticos de área A , separados pela distância (constante d), será aproximadamente igual a [30]:

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d}, \quad (02)$$

onde:

C é a capacitância em farad (F);

ϵ_0 é a permissividade do vácuo (vácuo ou espaço livre);

ϵ_r é a constante dielétrica do eletrólito ou permissividade relativa do material utilizado;

A é a área de cada placa (eletrodo, em m^2);

d é a distância entre os eletrodos (m).

Com isso, a energia elétrica armazenada em um capacitor é diretamente proporcional a área dos eletrodos (A), pela permissividade do eletrólito (ϵ_r) e inversamente proporcional à distância (d) entre as placas (eletrodos).

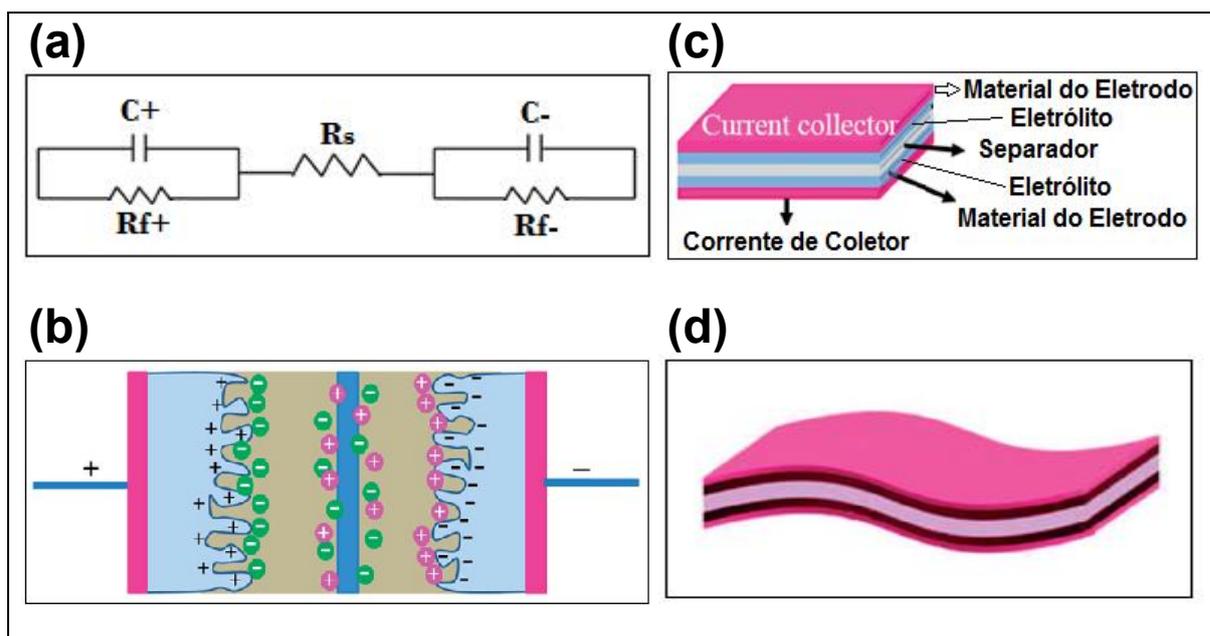
A análise das equações que regem os princípios de funcionamento dos capacitores, fornecem o embasamento teórico necessário para alcançar o avanço da eficiência energética dos mesmos. Quando o dispositivo é energizado ou carregado (polarizado) os íons positivos e negativos (ânions e cátions) do eletrólito migram para os eletrodos positivo e negativo, em relação a fonte de energização, respectivamente, criando um campo elétrico com íons na dupla camada elétrica em cada uma das duas interfaces dos eletrodos com o eletrólito do EDLC [31]. Nas figuras 2a e 2b [32], está representado um circuito elétrico equivalente interno de um capacitor eletroquímico e a descrição esquemática do princípio de funcionamento de um supercapacitor com dois eletrodos. Onde o dispositivo polarizado é uma célula completa, a qual separada ao meio, pode ser considerada como dois capacitores ligados em série, logo cada célula capacitiva (eletrodo-eletrólito) representa um capacitor, com capacitância equivalente própria em um circuito série, que é igual ao inverso das somas dos inversos de cada célula capacitiva, com isso, a capacitância específica (C_{cell}) de um capacitor pode ser calculada de acordo com a equação 03, onde C_+ e C_- , representam a capacitância do eletrodo positivo e negativo, respectivamente [31].

$$\frac{1}{C_{cell}} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-}, \quad (03)$$

Nas figuras 02c e 02d [32], é exemplificada a representação esquemática da estrutura típica de um sistema convencional montado com elementos planos sobrepostos e flexíveis, para dispositivos cilíndricos. Em relação à distribuição das cargas elétricas na região interfacial (superficial) do eletrodo-eletrólito, a retenção das cargas depende das características de porosidade do material do eletrodo e da permissividade do eletrólito, seguindo este conceito é necessário enfatizar duas condições que podem influenciar o armazenamento [32]. A primeira é que as reações intermoleculares entre íons não são perfeitas e à medida que as cargas elétricas se organizam na superfície eletrodo-eletrólito, o elétron adsorvato mais afastado perde a sua força de adesão [33], com isso, estes agrupamentos à medida que ficam mais afastados da interface eletrodo-eletrólito ficam menos carregados em relação a

primeira camada de elétrons, e a segunda condição é a homogeneização e concentração do eletrólito [32].

Figura 2 - Circuito elétrico equivalente e características do EDLC: a) Modelo básico de circuito elétrico equivalente interno. b) Princípio de funcionamento de um supercapacitor. c) Supercapacitor com elementos planos sobrepostos e d) Os mesmos porem flexíveis, para dispositivos cilíndricos.



Fonte: [32], Adaptado pelo Autor, 2017.

Os princípios que caracterizam a energia armazenada em capacitores estão associados com os conceitos da adsorção [33], que se divide em adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção), os quais são regidos pelas forças de van der Waals, que são o dipolo permanente, dipolo instantâneo e dipolo induzido, todos com ligações intermoleculares fracas [33]. Quando se compacta o grafeno multicamadas, as nanofolhas se mantem agrupadas pela fisissorção, devido a diferença eletronegativa entre as moléculas. Ao produzir um líquido-eletrólito com água, ácido e Álcool Polivinílico - PVA, o ponto de estabilidade é alcançado quando as reações intermoleculares geram um gel eletrólito denso com permissividade estável pelos princípios da quimissorção [33]. Ao montar o eletrólito sobre o eletrodo ocorre a reação intermolecular dipolo instantâneo, criando na interface eletrodo-eletrólito uma pequena camada (barreira) iônica. Após a sobreposição das duas células capacitivas tem-se o supercapacitor [Eletrodo + Eletrólito + Separador + Eletrólito + Eletrodo] [34]. Quando é executada a energização, ocorre a aplicação da diferença de potencial (tensão elétrica), com uma injeção ordenada de elétrons

(corrente elétrica), gerando um campo elétrico entre os eletrodos, criando assim o acúmulo de cargas elétricas na interface eletrodo-eletrólito ligado ao polo positivo, onde forma-se uma barreira com íons positivos (cátions C^+) e na interface eletrodo-eletrólito ligado ao polo negativo forma-se uma barreira com íons negativos (ânions C^-) [34]. Para análise deste estudo, a aplicação e medição é com sinais elétricos simétricos (polarização fixa em tensão e corrente contínua). Logo, a capacitância do eletrodo positivo (C^+) deve ser igual a do eletrodo negativo (C^-) [32], [35] assim como descrito na equação 04 a capacitância do supercapacitor (C_{cell}) é metade da capacitância de cada célula capacitiva (C_e):

$$C_{cell} = \frac{C_e}{2}, \quad (04)$$

Com isso $C_e = C^+ = C^-$.

2.2.4. Análise Eletroquímica

Voltametria Cíclica

Para realizar a caracterização eletroquímica de um EDLC, as técnicas eletroanalíticas utilizadas neste estudo são, a voltametria cíclica (*Cyclic voltammetry* - CV, em inglês) e a carga-descarga galvanostática (*Charge Discharge Galvanostatic* - CDG, em inglês). Com essas técnicas podemos calcular parâmetros importantes como a densidade de energia que determina a quantidade de energia armazenada e a densidade de potência que é a taxa de entrega ou fornecimento dessa energia [32, 34, 35]. A capacitância específica de uma das células do EDLC pode ser calculada a partir de uma curva CV, de acordo com a equação 05 [32, 35]:

$$C_{ce} = \frac{Q}{2mV} = \frac{1}{2mVv} \int_{v^-}^{v^+} I(V)dV, \quad (05)$$

onde,

C_{cel} é a capacitância específica da célula calculada em $F.g^{-1}$ ou $F.cm^{-2}$, etc;

Q é a carga total obtida pela integração das varreduras positiva e negativa da curva CV;

m é a massa dos materiais ativos em *ambos os eletrodos* (em gramas, g). Para outras aplicações, \underline{m} pode ser substituído pela área ou volume do eletrodo (cm^2 ou cm^3);

V é a velocidade ou taxa de varredura (em Volts/segundos, V.s^{-1});

$V = V+ - V-$, é a janela de potencial entre os eletrodos positivo ($V+$) e negativo ($V-$). (em volts, V).

Carga e Descarga Galvanostática

Para a técnica CDG, a capacitância específica da célula do EDLC pode ser calculada a partir da curva de descarga de acordo com a equação 06 [32, 35]:

$$C_{ce} = \frac{I}{m \frac{dV}{dt}} \quad , \quad (06)$$

onde,

I é a corrente de descarga (em Amperé, A);

m é a massa total dos materiais ativos nos dois eletrodos (em gramas, g);

dV/dt é o coeficiente de inclinação da curva de descarga.

A curva de descarga é linear para os materiais faradaicos, embora grandes desvios na linearidade possam ocorrer para pseudocapacitores e sistemas híbridos, considerando que a porção inicial de uma curva de descarga tem uma queda de tensão IR muito curta devido à resistência interna, mas pode criar pequenas variações no gráfico da curva CV, com isso a fim de evitar o incremento de tensões residuais no valor final calculado da capacitância específica, o $dV.dt^{-1}$ será calculado a partir da equação 07 [35], [36]:

$$\frac{dV}{dt} = \left(V_{max} - \frac{V_{max}}{2} \right) / (T_2 - T_1) \quad , \quad (07)$$

onde, o V_{max} é o potencial antes da queda (IR), T2 e T1 são os tempos de descarga correspondentes de V_{max} e $(V_{max}/2)$ [36].

Para calcular a densidade de energia (E , em Wh.kg⁻¹ ou Wh.cm⁻²) e a densidade de potência (P , em W.kg⁻¹ ou W.cm⁻²) durante a descarga, utiliza-se as equações 08 e 09, que executam a integração das curvas geradas no CV [32]:

$$E = \frac{1}{3600mv} \int_0^{V^+} IV dV, \quad (08)$$

$$P = \frac{I}{mV} \int_0^{V^+} IV dV, \quad (09)$$

onde,

V é a tensão inicial durante a descarga da energia;

I é a corrente medida para cada taxa de varredura (V.s⁻¹).

m é o total da massa de ambos os eletrodos, para $E = \text{Wh.kg}^{-1}$;

Nota: Se m for substituído por A (área do eletrodo), então $E = \text{Wh.cm}^{-2}$.

A compreensão e distinção do princípio de funcionamento e características estruturais dos diferentes tipos de dispositivos de armazenamento de energia é muito importante para alcançar as conclusões almejadas neste estudo. Nas células a combustível a energia é acumulada na condição de um combustível volátil (como H₂ ou MeOH) e o oxigênio atmosférico, ocorrendo o processo redox, oxidação no primeiro elemento e redução no segundo elemento. Nesses eletrodos separados fisicamente, as reações químicas aumentam a diferença de potencial, produzindo o acúmulo de energia elétrica [37], [38], com isso, o grande armazenamento de energia específica, fica vinculado às características da alta capacidade de contenção de cargas elétricas dos materiais utilizado (H₂, O₂, dentre outros), com mudança de fase (gasoso para aquoso). Nas baterias, o armazenamento das cargas elétricas também é feito através de reações químicas, a densidade de energia das baterias é inferior a das células combustível, porém sua densidade de potência é superior, por que os reagentes estão sobre os eletrodos [39], [40], e não ocorre variações de fase, mas possuem cinética de transferência lenta das cargas elétricas, limitando a geração de alta densidade de potência.

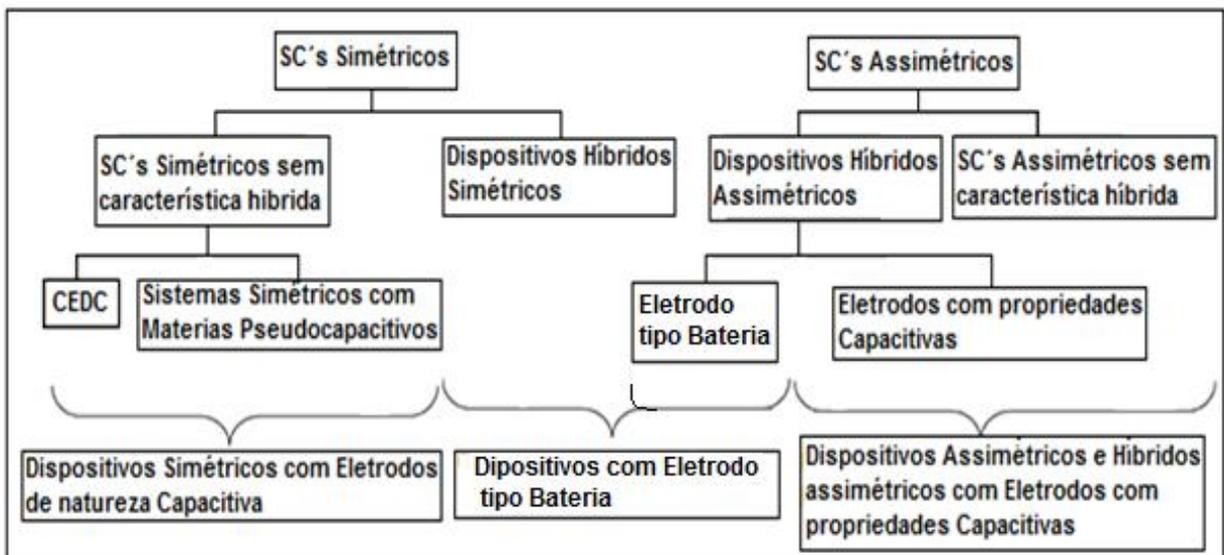
Os Supercapacitores (SCs) ou Capacitores Eletroquímicos de Dupla Camada - CEDC (*Electrochemical Double-Layer Capacitor – EDLC*, em inglês), preenchem a lacuna entre os capacitores convencionais e as baterias, os quais possuem maior densidade de energia que seus antecessores e maior densidade de potência do que as baterias recarregáveis [41], [42]. Para a classificação de cada dispositivo é descrito na figura 3, através de uma terminologia, onde são agrupados em duas grandes categorias: Supercapacitor (SC) Simétrico e Assimétrico [42]:

- SC Simétrico [*Symmetric SC*, em inglês]: Aplica-se o mesmo material para o eletrodo (carbono), tanto para o eletrodo positivo como para o negativo.
- SC Assimétrico [*Asymmetric SC*, em inglês]: Aplica-se dois materiais diferentes, um para o eletrodo positivo e outro para o eletrodo negativo.

Os Capacitores eletroquímicos são classificados em três subcategorias [42], [43]:

- Capacitores de dupla camada eletroquímica, com materiais carbonáceos na composição dos eletrodos;
- Pseudocapacitores com óxidos metálicos de transição nos eletrodos;
- Capacitores Compostos ou Híbridos.

Figura 3 - Classificação dos supercapacitores, com as categorias e subcategorias de acordo com o mecanismo de armazenamento de cargas elétricas e o material ativo de cada eletrodo.



Fonte: [42]. Adaptado pelo Autor, 2017.

2.2.5. Pseudocapacitores

Os capacitores reais sofrem desvios do comportamento ideal de funcionamento, esta variação da corrente em relação ao potencial aplicado é devido a uma série de fatores como, por exemplo, a resistências nos materiais dos eletrodos e as reações de oxirredução (redox) responsáveis pela presença da pseudocapacitância, dependendo do material que forma o supercapacitor [44].

A capacitância específica em supercapacitores eletroquímicos é a ação de dois mecanismos na dupla camada (interfaces eletrodo-eletrólito) [45], o primeiro é o armazenamento de cargas eletrostáticas (reação não Faradaica) [46] e o segundo é quando ocorre a transferência de cargas elétricas acumuladas na forma de íons através da superfície eletrodo-eletrólito, a qual proveem de reações Faradaicas reversíveis envolvendo transferência de cargas entre o eletrólito e o material eletroativo do eletrodo, criando a reação redox que caracteriza a pseudocapacitância [47], o que pode ser interpretado na expressão matemática simplificada $O_x + ne \leftrightarrow Red$. Esses dois mecanismos podem funcionar separadamente ou em conjunto [48].

A pseudocapacitância é regida pelos princípios da eletroquímica e da termodinâmica [49], segundo a qual, o resultado de uma reação (q) que provém dos processos de transferência de cargas Faradaicas, é em função do potencial contínuo aplicado (V), de modo que uma derivada, dq/dV , é diretamente proporcional a capacitância equivalente [47], [50]. A capacitância pode assim ser descrita de acordo com a equação 10:

$$C = \frac{dq}{dV} \text{ ou } \frac{\delta(\Delta q)}{\delta(\Delta V)} \quad (10)$$

Se o processo redox de transferência de cargas Faradaicas for baixo, devido à espessura do filme óxido metálico depositado, influenciará na redução direta do valor final da capacitância específica.

2.3. Características dos Supercapacitores

2.3.1. Materiais do Eletrodo

Carbono

O uso de materiais nanoporosos visa o melhoramento da capacitância específica, pois os mesmos têm a característica de grande área superficial para promover a adsorção entre os íons do eletrodo e do eletrólito [51]. O carbono é conhecido por sua elevada área superficial, que pode ser de 1000 a 2000 m².g⁻¹ [52]. O tamanho do poro em conjunto com uma boa condutividade elétrica torna uma boa opção para um eletrodo simples ou composto [53]. A capacitância específica é simultaneamente afetada pela dimensão e distribuição dos poros e a disponibilidade dos locais eletroquimicamente ativos. A produção de carvão ativado de várias fontes carbonáceas é uma opção viável para a produção comercial, o mesmo pode ser fabricado como nano esferas para aplicação no supercapacitor [54].

Nanotubos de Carbono

A estrutura tubular dos Nanotubos de Carbono – NTC, oferece mais superfície do que estruturas sólidas maciças e pode ser classificada como nanoestrutura 1D [54], com isso, proporciona alta estabilidade eletrônica, mecânica e química, tornando uma opção favorável para um eletrodo composto [55]. Em relação a estrutura, existem dois tipos básicos de NTCs, os de parede simples, que são formados pelo enrolamento de uma única folha de grafeno (*SWCNT*, do inglês *single-walled carbon nanotubes*) e os de paredes múltiplas, nos quais várias folhas de grafeno se enrolam de forma concêntrica (*MWCNT*, do inglês *multi-walled carbon nanotubes*) e os que possuem a formação de nanotubos de carbono de parede dupla (*DWCNT*, do inglês *double-walled carbon nanotubes*) [56].

Os CNTs altamente alinhados podem exibir capacitância específica tão alta quanto 200 F.g⁻¹ por uma corrente de 20 A.g⁻¹ [54], ou valor também eficientes em estruturas como Aerogeis de Carbono, Carbono Mesoporoso, Pano de Carbono e Papel Carbono [57]. O carbono mesoporoso, carbono pano e papel carbono têm estrutura 2D, oferecem grande área de superfície e porosidade, o que resulta em desempenho superior [57], [58], proporcionando uma baixa resistência serie

equivalente e melhora na capacitância devido ao uso dos mesmos, o qual pode ser usado na composição da estrutura dos eletrodos com filmes transparentes finos simples ou compostos em dispositivos flexíveis [59].

Grafeno

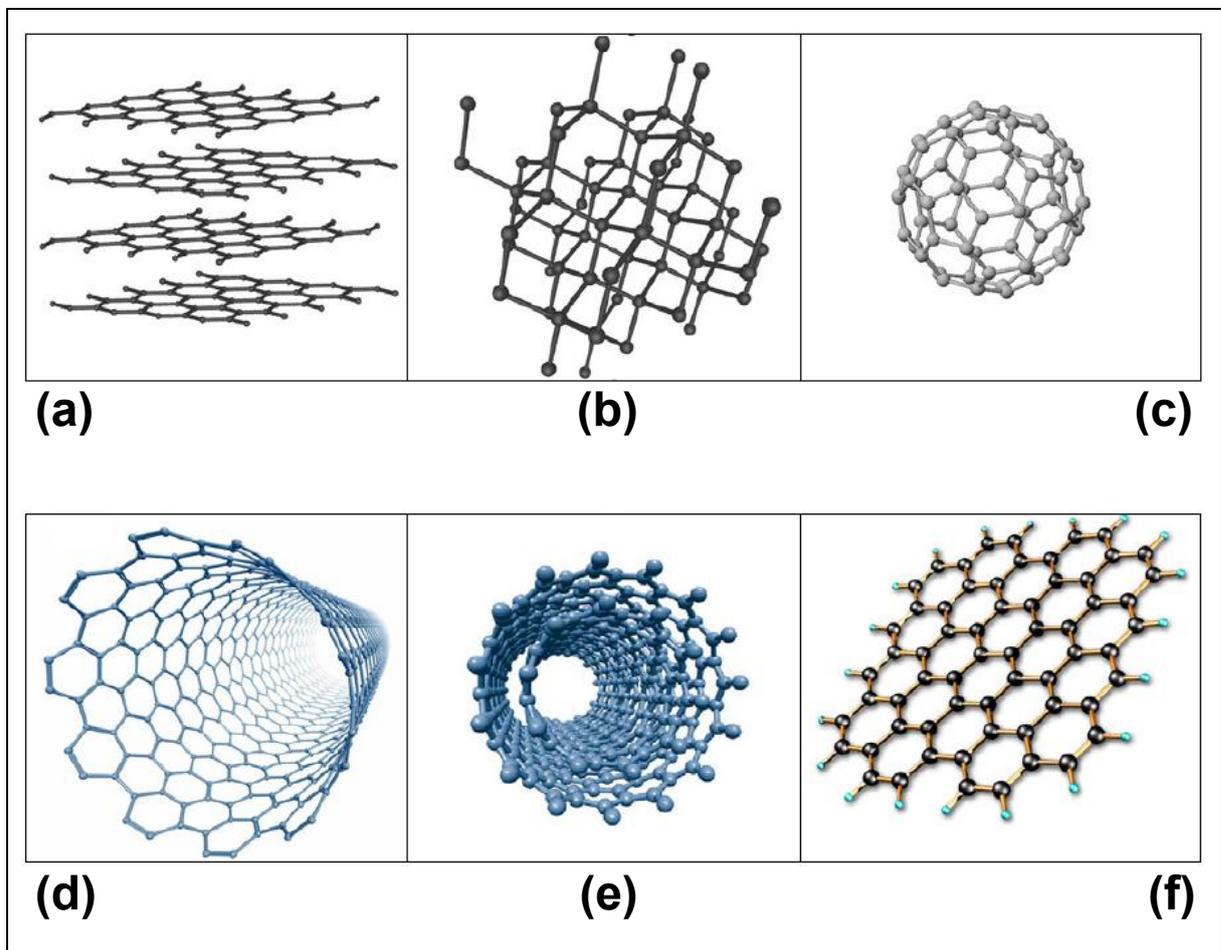
O grafeno, o diamante, o grafite, os nanotubos de carbono são formas cristalinas do carbono. A figura 4 apresenta algumas estruturas alótropas do carbono atualmente conhecidas. A figura 4a mostra a estrutura tridimensional do grafite (hibridizado sp^2), o qual é um exemplo clássico de sólido com estrutura lamelar, onde cada camada que compõe o grafite é formada por lâminas de grafeno e tem ótima condutividade elétrica e térmica [60]. Na figura 4b é exemplificado a estrutura do diamante que é um sólido covalente formado por átomos de carbono com hibridização sp^3 , ligados a quatro outros átomos de carbono, em uma geometria tetraédrica [61]. Os fulerenos (C_{60}) são moléculas esferoidais nanométricas constituídas somente por átomos de carbono com hibridização sp^2 , representados na figura 4c [62].

Nas figuras 4d e 4e [61], é representada a estrutura dos nanotubos de carbono, a partir do enrolamento de uma folha de grafeno, onde tem-se os nanotubos de carbono de paredes simples (Figura 4d), o qual possui uma única folha de grafeno e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (Figura 4e), onde várias folhas de grafeno se enrolam de forma concêntrica [61] e o nano material que enfatiza este estudo, que é o grafeno, idealizado na figura 4f.

As pesquisas relacionadas com grafeno, como síntese, funcionalização e aplicações têm crescido exponencialmente [63], devido a sua rede hexagonal e também bidimensional em forma de monocamadas de átomos de carbono hibridizados em sp^2 e uma grande área de superfície de $2630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [64], com propriedades químicas, elétricas e mecânicas únicas [65]. O Grafeno tem sido extensivamente utilizado como material nos eletrodos dos supercapacitores, com importante significado para melhorar a densidade de potência, o desempenho da taxa de carga-descarga e a estabilidade na retenção de cargas elétricas [66]. Essas propriedades intensificam as pesquisas para várias aplicações práticas, incluindo nanocompostos de alto desempenho através de métodos de preparação com abordagem que envolve a síntese direta de materiais de grafeno a partir das fontes de carbono, como a deposição química em fase vapor (CVD), que é um método típico

usado para depositar grandes áreas de filme fino de grafeno simples, o CVD assistido por plasma (PECVD) é capaz de depositar filme fino de grafeno em camada única com alta produtividade em menor tempo de reação com menor temperatura de deposição em comparação com o processo CVD, dentre outros [67], permitindo a produção de filmes condutores transparentes [68], películas sensores de detecção [69], nanocompostos na Nanoeletrônica, [70, 71] e dispositivos de armazenamento de energia [72, 73, 74]. Essa versatilidade torna o grafeno extremamente promissor.

Figura 4 - Alótropos do carbono: (a) Grafite, (b) Diamante, (c) Fulereo, (d) Nanotubo de carbono de parede simples, (e) Nanotubo de carbono de parede múltipla, (f) Grafeno.



Fonte: [61]. Adaptado pelo Autor, 2017.

Óxidos Metálicos

Óxido de Vanádio

O aprimoramento dos eletrodos dos supercapacitores tem gerado várias pesquisas de novos materiais, incluindo os óxidos metálicos de transição [75], os quais em relação aos eletrodos puros de carbono, podem fornecer uma densidade de energia maior, mas possuem uma fraca condutividade elétrica. A aplicação dos filmes finos de óxidos metálicos visam aumentar a eficiência energética do eletrodo na reação intermolecular com o eletrólito [76]. Entre os materiais pesquisados o pentóxido de vanádio (VO_x) é um composto de intercalação, onde a sua natureza pseudocapacitiva, pode ser entendida numa reação em que o cátion monovalente intercala na estrutura de óxido com grande estabilidade. De acordo com S. Boukhalifa et al. [77], os eletrodos com filme fino de VO_x por eletrodeposição, exibiram capacitância específica de 100 a 150 F.g⁻¹. Outra pesquisa produziu nanofolhas de VO_x com espessura entorno de 4 nm em arquiteturas 3D flexíveis [78], com uma área superior a 133 m².g⁻¹. Estas características facilitam a reação intermolecular na superfície eletrodo-eletrólito no supercapacitor que alcançou uma capacitância específica de até 451 F.g⁻¹, em um eletrólito com solução aquosa de Na₂SO₄, demonstrando assim a importância no armazenamento de energia. C. Y. Foot et al. [79], demonstraram as características dos eletrodos independentes, um de óxido de grafeno reduzido (rGO) e um com pentóxido de vanádio (VO_x) depositado sobre o rGO em forma de papel (VGO), sendo usados como eletrodos para aplicações em supercapacitores, eliminando a necessidade de terminais coletores de corrente e assim reduzindo a resistência. Um dispositivo flexível assimétrico fabricado com rGO com deposição de VO_x+rGO (VGO), com aproximadamente 20 mg de massa ativa e baixa resistência em série equivalente (ESR) de 3,36 Ω, apresentou excelente estabilidade nos ciclos de carga e descarga, onde a esfoliação efetiva do rGO permite uma melhor interação dos íons no eletrólito orgânico de carbonato de propileno (LiClO₄ / PC), alcançando um alto nível de capacitância (511,7 μF.cm⁻²) [79].

Óxido de Nióbio

O pentóxido de nióbio é um material promissor dentre os materiais pesquisados para compor os eletrodos dos supercapacitores, pois é transparente, com uma faixa de gap de banda (E_g) de 3,58 a 3,97 eV, de acordo com a espessura do filme fino depositado de 304,2 a 267,1 nm e com excelente resistência à corrosão em meios ácidos e alcalinos [80]. O gap de banda caracteriza a condutividade elétrica do filme fino e a estabilidade em aplicações eletroquímicas na pseudocapacitância, o que proporcionou uma janela de potencial de 1,2 V [81]. Os materiais compostos com nióbio são aplicados em diversos ramos tecnológicos, como o de células solares sensibilizadas por corantes (DSSC) [82], o da catálise [83], dispositivo eletrocromático [84] e sensores de detecção de umidade [85].

As características do Nióbio no armazenamento de energia em capacitores eletroquímicos, com o substrato de carbono biomórfico mesoporoso (BioC) e sobre este depositado o filme fino de Óxido de Nióbio (NbOx) [86], gerando o composto final (NbOx/BioC), ocorreu através do processo de deposição por vapor químico, resultando em excelente desempenho da pseudocapacitância.

A caracterização eletroquímica demonstrou que a quantidade de NbOx (próximo de 5%) em relação a massa do BioCarbon, resultou em um aumento de sete vezes na capacitância do eletrodo e que a capacitância específica aumentou com a temperatura de deposição [86], onde o eletrodo nano estruturado do composto NbOx/BioC fabricado à uma temperatura mais alta mostrou melhor performance, obtendo uma capacitância específica de 15 F.g^{-1} , para o substrato BioC puro a uma varredura de 1 mV.s^{-1} , enquanto a deposição do NbOx no mesmo substrato (BioC) a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, aumentou a capacitância específica até 104 F.g^{-1} .

2.3.2. Caracterização dos Eletrodos

Na deposição do óxido metálico e na caracterização das superfícies dos eletrodos, existem diversos equipamentos e métodos, neste estudo serão abordados o Pulverizador Catódico e o Microscópio de Força Atômica.

Pulverizador Catódico – (*Sputtering*, em inglês)

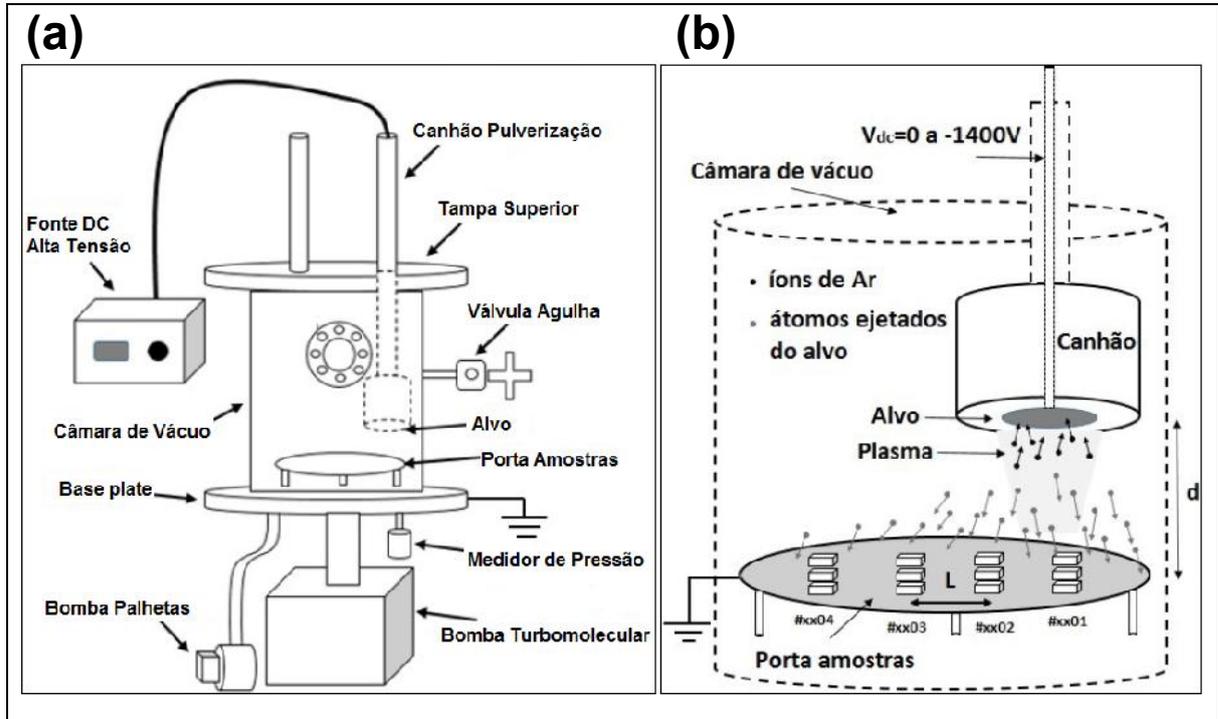
Filmes finos são camadas formadas (depositadas ou crescidas) por diversas técnicas, com materiais diversos, com espessura de poucos nanômetros até microns, para aplicações em diversos setores da indústria, tais como: Microeletrônica, automotiva, aeroespacial, médica, optoeletrônica, química, embalagens e outras [87], [88].

As características mais importantes são [89]:

- Filmes finos podem aumentar a dureza de superfícies. Melhorar a proteção contra corrosão promovida por agentes químicos, radiação e ambientais ou diminuir o atrito de uma superfície;
- Imitar o aspecto ótico de metais preciosos em bijuterias;
- Favorecer determinadas reações químicas em superfícies, propriedade necessária aos sensores de gases e líquidos.
- Na indústria de alimentos (Foco nas Embalagens), filmes de metais são importantes para manter a qualidade dos alimentos.

A Pulverização Catódica (*Sputtering* em inglês), dentre as técnicas existentes é a mais utilizada no ambiente acadêmico de pesquisas ou no setor industrial para a deposição de filmes finos em diversos tipos de materiais, este processo de pulverização é análogo a um fenômeno de colisões binárias, onde o átomo do material alvo é bombardeado pelo íon incidente, o que leva a retirada de átomos do alvo [90], mostrado na figura 5.

Figura 5 - Pulverizador Catódico: (a) Estrutura para deposição de filmes finos diversos. (b) Descrição do funcionamento, com distribuição das amostras.



Fonte: [89], Adaptado pelo Autor, 2017.

A figura 5, descreve a pulverização catódica, exemplificando a estrutura básica (figura 5A) e o princípio de funcionamento (figura 5b) [89]:

- A câmara de vácuo construída em alumínio, possui conexões para o vácuo e seus acessórios;
- Na base da parte inferior (*base plate*, em inglês) encontra-se o medidor de pressão (catodo frio);
- Válvula para introdução de ar atmosférico;
- Bomba de vácuo rotativa de palhetas com velocidade de $12 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$;
- Conjunto composto de bomba de vácuo turbo molecular e bomba diafragma, com velocidade de bombeamento de $80 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$;
- Na parte superior da câmara tem-se a tampa removível, com acesso ao seu interior e a dois Canhões Magnetron para pulverização.

Microscópio de Força Atômica (*Atomic Force Microscope – AFM*, em inglês)

A microscopia de força atômica (*AFM*) é uma técnica de análise para caracterização de superfícies, que consiste na varredura da superfície de uma amostra com uma sonda a fim de obter sua imagem topográfica com resolução molecular [98], varrendo uma amostra nos eixos X e Y, medindo sua altura em Z, onde o AFM executa a medição entre a ponteira (*Tip*, em inglês) e a superfície da amostra e pode ser usada em amostras condutoras ou isolantes, magnéticas ou não magnéticas, secas ou em líquidos [91].

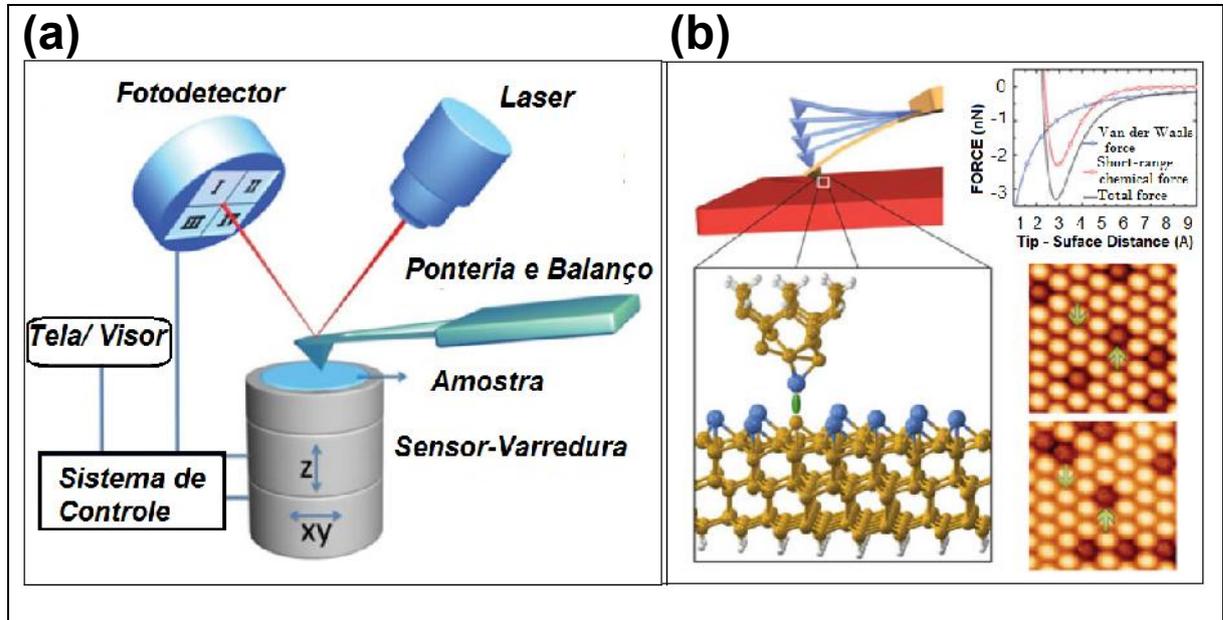
A figura 6 descreve o princípio de funcionamento do AFM [92], onde na figura 6A, tem-se um diagrama esquemático que mostra um laser incidindo seu feixe na ponteira, que é suportada pelo balanço (*Cantilever*, em inglês), que o reflete para um fotodetector (*Photodetector*, em inglês) transformando-o em um sinal elétrico proporcional ao nível de rugosidade, este sinal é enviado para o sistema de controle com uma tela (*Controller/display*, em inglês), o qual armazena e transforma os dados em uma imagem topográfica. A figura 6b mostra uma representação esquemática da reação da ponteira ao ser deslocada sobre uma superfície [92], onde a mesma é atraída e repelida mostrando as variações na superfície atômica.

Na parte à direita da figura 6b é ilustrado um gráfico, no qual a altura da rugosidade da superfície oscila a ponteira e o AFM de acordo com as teorias aplicáveis (forças de *van der Waals*), transforma em um valor de força (nN), criando a relação da Força versus altura (distância), proporcional as variações da superfície do substrato e abaixo na mesma figura, está representado imagens topográficas de uma camada atômica de Estanho - Sn e Chumbo – Pb, cultivadas em um substrato de Silício - Si [92].

O AFM permite ser utilizado de 3 modos: contato, contato intermitente (*tapping*, em inglês) e não-contato:

Modo Contato: Modo no qual a ponteira do AFM varre a amostra mantendo a força ou a altura em relação à superfície de contato constante, onde é medida a força que a amostra exerce na ponteira e sua deflexão, o que gera os dados da altura da amostra, onde estas informações serão processadas para constituir a imagem topográfica [93].

Figura 6 - Descrição do AFM e uma imagem de resolução atômica: (a) Funcionamento do AFM. (b) Ilustração esquemática do funcionamento da ponteira. Imagens topográficas da camada atômica de Estanho - Sn e Chumbo - Pb, cultivadas em um substrato de Silício - Si.



Fonte: [92]. Adaptado pelo Autor, 2017.

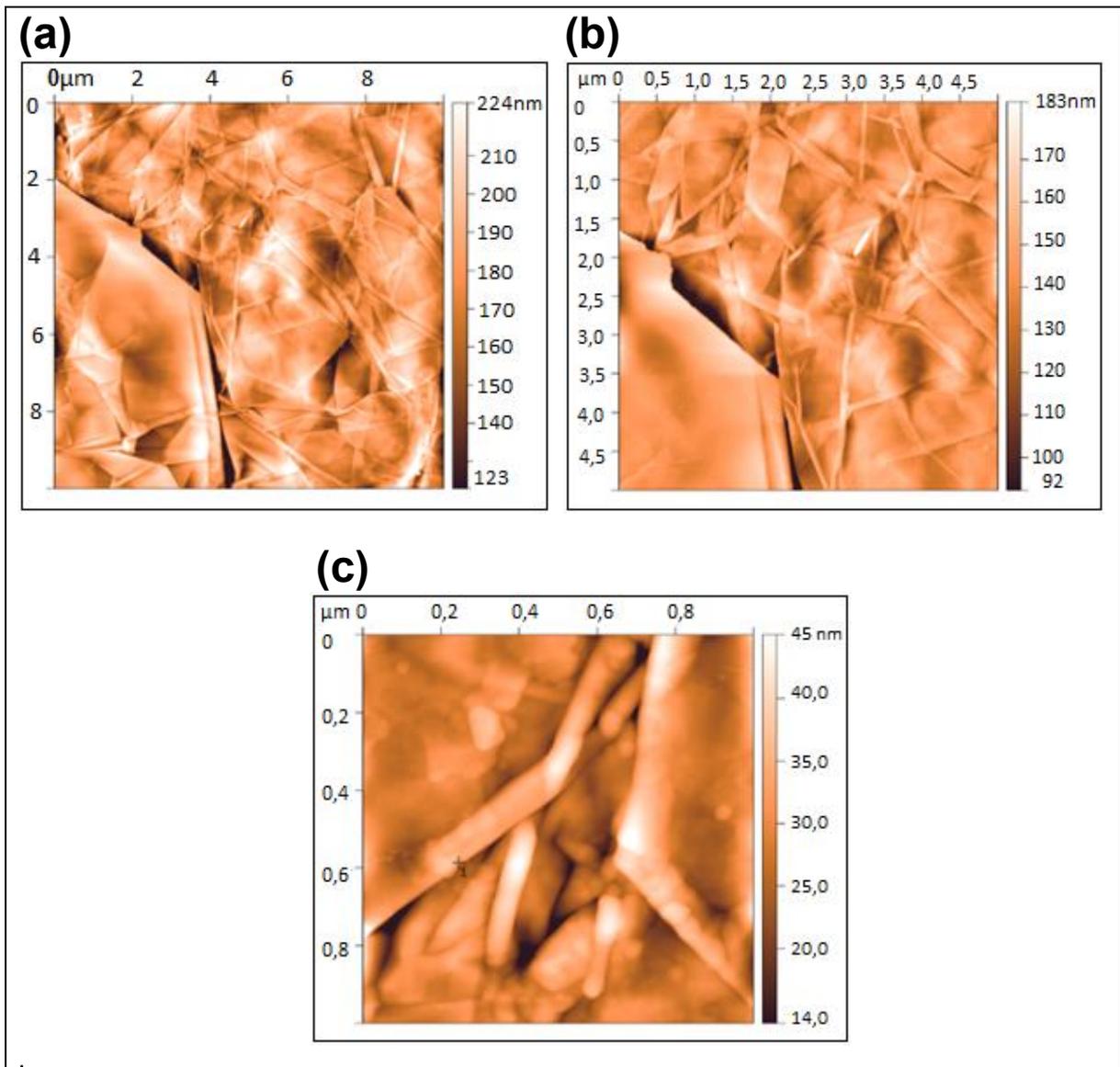
Modo Contato Intermitente: Neste modo o princípio é semelhante ao modo contato, porém a varredura é feita com o balanço ou arco de ponte oscilando em sua frequência natural e considera-se que a ponteira oscila batendo na amostra, mas existe a possibilidade de danos para a ponteira e para a amostra se a superfície da amostra criar uma grande força destrutiva de atrito, com isso, este modo é mais utilizado em medidas biológicas, pois a medida pode ser feita imersa em líquidos [94].

Modo Não-Contato (ou dinâmico): Este último modo executa a varredura com a ponteira passando por cima da superfície sem tocar na amostra, o suporte da ponteira que comporta o balanço, possui um cristal que vibra em sua frequência específica, ao aproximar a ponteira perto da superfície da amostra e de acordo com as forças atrativas, ocorrerá a variação da frequência de ressonância da ponteira, onde a variação desta frequência representa a força atômica presente naquele ponto, proporcional às variações de rugosidade da superfície, gerando assim dados para criar a representação da imagem topográfica [95].

Este modo foi o escolhido para as análises deste estudo, porque apresentou melhores resultados. Mostrado na sequência está a figura 7, com as imagens da superfície de uma lamina de MLG, com diferentes escalas, enfatizando as diferenças

nas medidas em (μm) dos poros, pois os mesmos influenciam diretamente na melhoria da capacitância específica.

Figura 7 - Imagens do Microscópio de Força Atômica (AFM) de uma lamina com multicamadas de grafeno (MLG): (a) Imagem com escala de $10\mu\text{m}$. (b) Imagem com escala de $5\mu\text{m}$. (c) Imagem com escala de $1\mu\text{m}$.



Fonte: Do Autor, 2017.

2.3.3. Características do Eletrólito

O eletrólito desempenha um papel importante nos valores dos parâmetros do supercapacitor flexível com filme de carbono poroso, onde melhora a eficiência energética do mesmo, seja ele maciço, fibroso ou gel, mas sempre de material eletroativo [96]. Dentre as vantagens do eletrólito orgânico a tensão máxima alcançável para operação é de 2,5 V a 2,7 V para a célula capacitiva, onde os mesmos são preparados por dissolução de sais condutores em solventes orgânicos, com isso, a natureza dos sais dissolvidos e do solvente, a condutividade e o fator de pureza, desempenham papel importante na eficiência energética do eletrólito [97], [98]. O eletrólito pode ser sujeito a um número de ciclos de purificação para extrair qualquer teor de água presente no mesmo, o que aumenta o custo na purificação extrema do eletrólito e representa uma ameaça de corrosão do eletrodo [97]. O desempenho do EDLC usando eletrólito orgânico não é compatível com o desempenho em eletrólitos aquosos, devido a diferença em que as soluções sofrem eletrólise [98]. Comparando tamanhos iônicos em eletrólitos orgânicos e aquosos, o tamanho dos íons é maior nos eletrólitos orgânicos, o que tem um efeito adverso no desempenho do EDLC porque a capacitância específica do carbono não depende apenas da área de superfície, mas também do tamanho dos poros e da sua distribuição, com isso, a incompatibilidade de tamanhos afeta a mesma [99]. Um eletrólito padrão consiste em uma solução salina, um solvente com alta permissividade, e um solvente com baixa viscosidade, onde o uso do eletrólito orgânico utilizado na pseudocapacitância permite um desempenho superior do material do eletrodo, sendo possível obter uma maior densidade de energia e uma maior estabilidade cíclica [100].

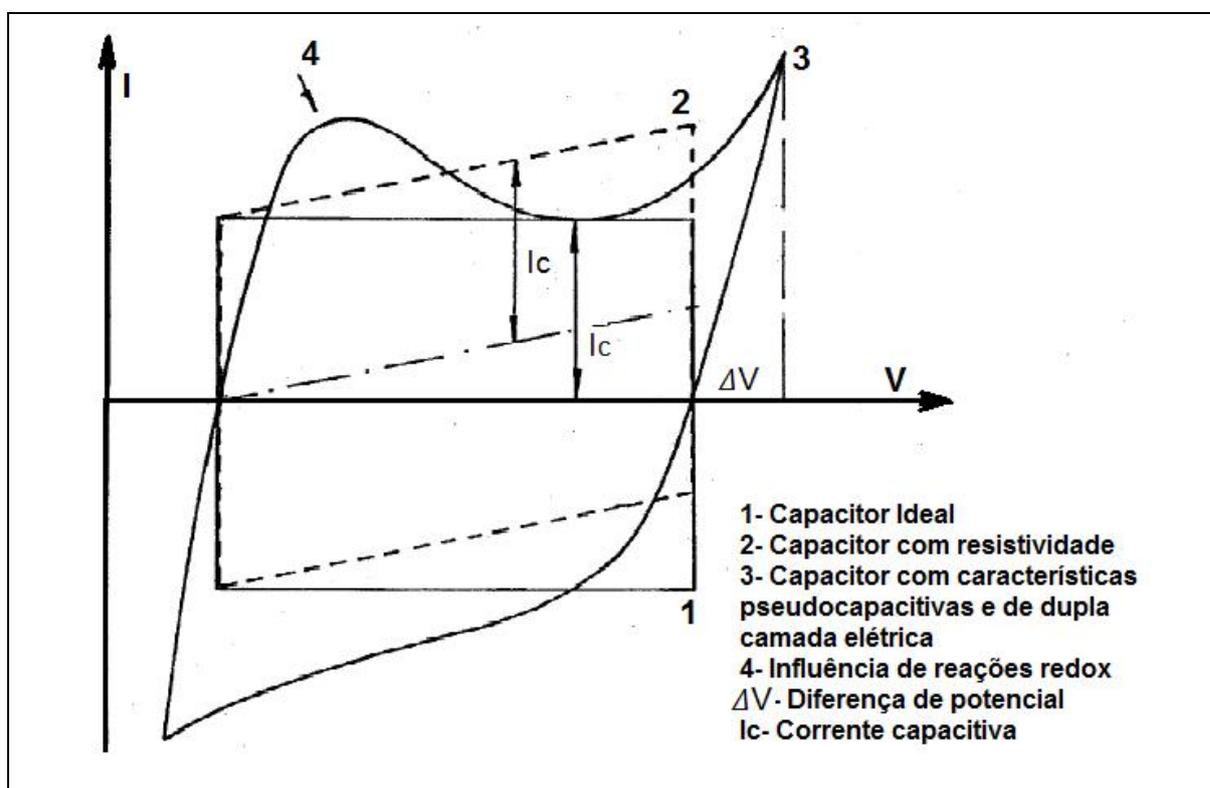
Os eletrólitos aquosos não permitem uma tensão tão alta como os eletrólitos orgânicos, pois esta tensão máxima é restringida pelo potencial de dissociação da água [99], no entanto, os eletrólitos aquosos têm sido a escolha mais popular em relatar as características eletroquímicas de um eletrodo, devido a sua boa condutividade, menor resistência, pequeno tamanho iônico [98]. O baixo custo do eletrólito aquoso o torna uma escolha mais viável, os quais podem ter em sua composição soluções ácidas, básicas ou neutras, onde o eletrólito ácido ou alcalino restringe a janela de potencial a 1,23 V [97], [98], independentemente do material do eletrodo.

A solução aquosa neutra por outro lado pode aumentar a janela potencial ($\Delta V = 1,6 \text{ V}$), mais do que a do eletrólito ácido ou alcalino, onde no eletrólito com ácido forte geralmente usado é o ácido sulfúrico (H_2SO_4) [98]. O eletrodo de carbono apresenta melhor desempenho em eletrólitos com ácidos fortes devido a maior quantidade de íons, o que gera a interação entre o eletrólito ácido forte e os grupos funcionais superficiais no eletrodo, mas em eletrólitos alcalinos e neutro, apresenta menor desempenho [98], [100].

2.3.4. Caracterização dos Capacitores Eletroquímicos

Para identificar o comportamento da capacitância ideal na dupla camada de um supercapacitor, a voltametria cíclica é caracterizada através das formas dos voltamogramas descritos na figura 8.

Figura 8 - Características típicas da voltametria cíclica em capacitores eletroquímicos.



Fonte: [31]. Adaptado pelo Autor, 2018.

A figura 8 descreve as características dos capacitores eletroquímicos, onde o formato da curva gerada pela voltametria cíclica aplicada no dispositivo mostra algumas características do mesmo. Na qual é mostrada o voltamograma de um capacitor de dupla camada ideal (1), a curva tem um formato retangular, a curva de um capacitor com características resistivas (2), que possui um formato próximo ao retangular com inclinação em relação ao eixo do potencial aplicado, neste tipo de armazenamento, o fenômeno é puramente eletrostático [31]. Na curva de um capacitor com características pseudocapacitiva e capacitância na dupla camada (3), ocorre atraso na reversão da velocidade de varredura ($v.s^{-1}$) devido uma cinética lenta de carga/descarga da propriedade pseudocapacitiva e, capacitores a base de alótropos do carbono, que apresentam reações faradaicas (4), com os picos de corrente (I_c), de acordo com os potenciais (ΔV).

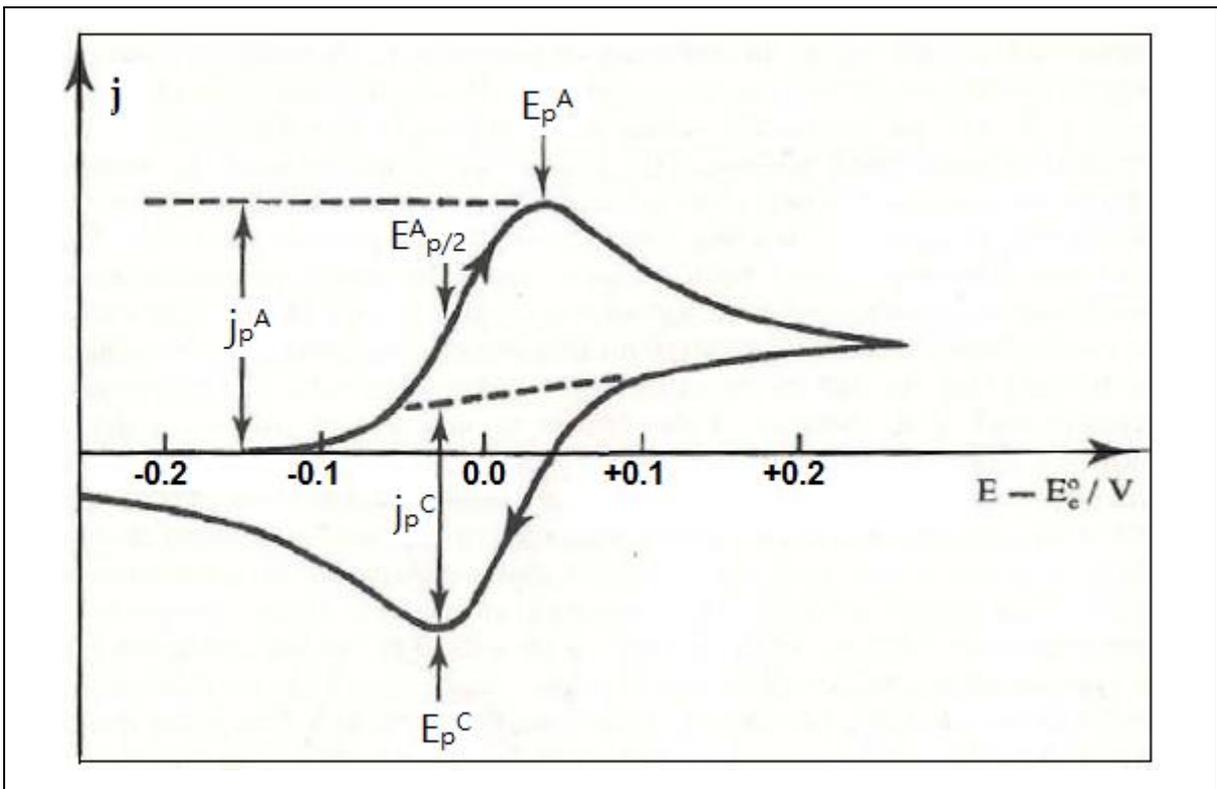
A voltametria cíclica (CV, sigla em inglês), é uma técnica eletroanalítica, em que o potencial (tensão elétrica) ou corrente elétrica é aplicado no elemento ou eletrodo, que está imerso ou sobreposto em uma solução não agitada, onde o sinal elétrico medido é variado em função do tempo (velocidade de varredura) e os dados registrados em gráficos [101]. Esta técnica serve como análise de diversos experimentos, tais como, processos eletroquímicos de passo múltiplo, voltametria em líquidos iônicos, voltametria em eletrodos ásperos e porosos, eletroquímica de nano partículas, etc. Também é utilizada em processos que resultam de reações faradaicas reversíveis (redox), podem ser desenvolvidas e aplicadas a problemas de complexidade distintas [102]. Nos processos de polarização eletroquímica, a reação gerada pelo efeito da polarização entre dois valores de potenciais (E_i e E_f), o qual executado a uma velocidade constante (v), gera um potencial medido (E) ao fim de um tempo (t), expresso na equação 11 [103]:

$$E = E_i \pm v.t \quad , \quad (11)$$

O sinal elétrico medido (E) ao longo do tempo é a resposta do sistema que é registrado como uma curva de intensidade de corrente (I) versus o potencial aplicado (E_i ou E_f) [103]. Quando o potencial é aplicado sequencialmente (varredura, v), partindo de um potencial inicial (E_i) até um potencial final (E_f) e regressando ao potencial inicial. Assim gera-se curva I vs E , caracterizada pelo nome de voltamograma cíclico, representado na figura 11 [103]. Quando a varredura é

executada no sentido anódico, para potenciais mais positivos ($E = E_i + v.t$), é gerado uma curva de polarização anódica, devido a processos de oxidação, mas quando é efetuado apenas no sentido catódico, ou seja, para potenciais mais negativos ($E = E_f - v.t$), obtém-se uma curva catódica, associado a processos de redução [103].

Figura 9 - Voltamograma cíclico gerando uma curva I vs E , típica de um processo de oxido-redução (redox).



Fonte: [103]. Adaptado pelo Autor, 2017.

São identificados na Figura 9 os seguintes parâmetros: densidades de corrente associadas aos picos anódico (j_p^A) e catódico (j_p^C), bem como os potenciais de pico (E_p^A e E_p^C) e o potencial ($E_{p/2}^A$), correspondente a metade do valor da densidade de corrente do pico anódico

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

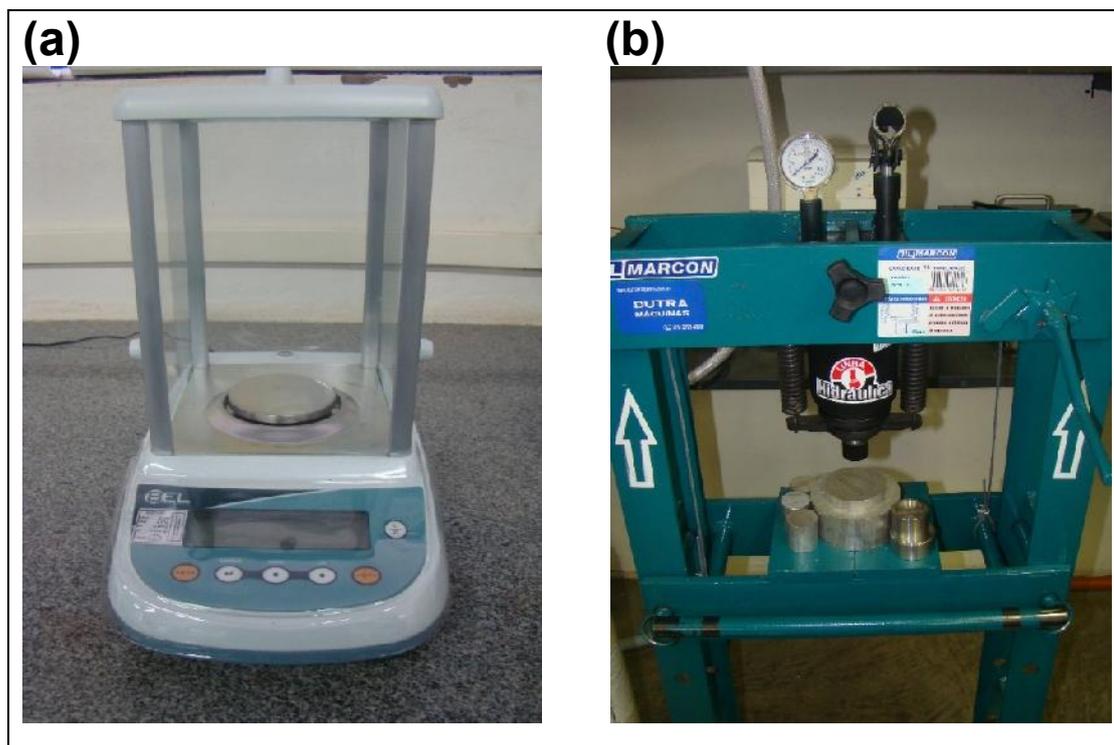
Na fabricação e análise dos eletrodos e do eletrólito do protótipo do supercapacitor, desenvolvido no Laboratório de Filmes Finos e Processos a Plasma (LFFPP) da UFTM, foram usados os seguintes reagentes e equipamentos:

- Grafeno Multicamada (*Multi Layer Graphene – MLG*);
- Água (*Destilada*);
- Ácido Sulfúrico - H_2SO_4 : (SIGMA-ALDRICH, 95 – 98% de pureza);
- Álcool Polivinílico - PVA: (ALDRICH, 99% de pureza);
- Óxidos Metálicos: (VO_x e NbO_x : depositados por pulverização catódica a partir de alvos de Vanádio e Nióbio com pureza de 99,9% no LFFPP - UFTM);
- Balança Analítica: (BEL – M214Ai; Max= 210g, Min=0,01g, e=0,001g);
- Prensa Hidráulica (15T);
- Agitador Magnético (*Global Trade, GET-AMA5L, com aquecimento*);
- Potenciostato (*AutoLab PGSTAT302N*);
- Microscópio de Força Atômica – (AFM, em inglês), [SHIMADZU SPM-9700];
- Pulverizador Catódico (LFFPP – UFTM).

3.2. Confeções dos Eletrodos e do Eletrólito

As técnicas de fabricação dos eletrodos e do eletrólito, seguiram os procedimentos de pesagem do MLG (pó), na balança analítica (figura 10a) com 80 mg e, em seguida os eletrodos são confeccionados a partir da compactação do MLG [104], onde, o conteúdo é colocado em um molde e prensado a 200 Kg.cm⁻², com a prensa hidráulica da figura 10b, onde são prensadas muitas pastilhas até que se chegue as células capacitivas mais eficientes e o gel eletrólito é fabricado em quantidade pré-determinada com água, ácido sulfúrico e polímero (PVA), com mistura e aquecimento até atingir homogeneização e a estabilidade eletroquímica [105].

Figura 10 - Equipamentos: a) Balança Analítica. b) Prensa Hidráulica de 15T.



Fonte: Do Autor, 2017.

Preparação do Eletrólito

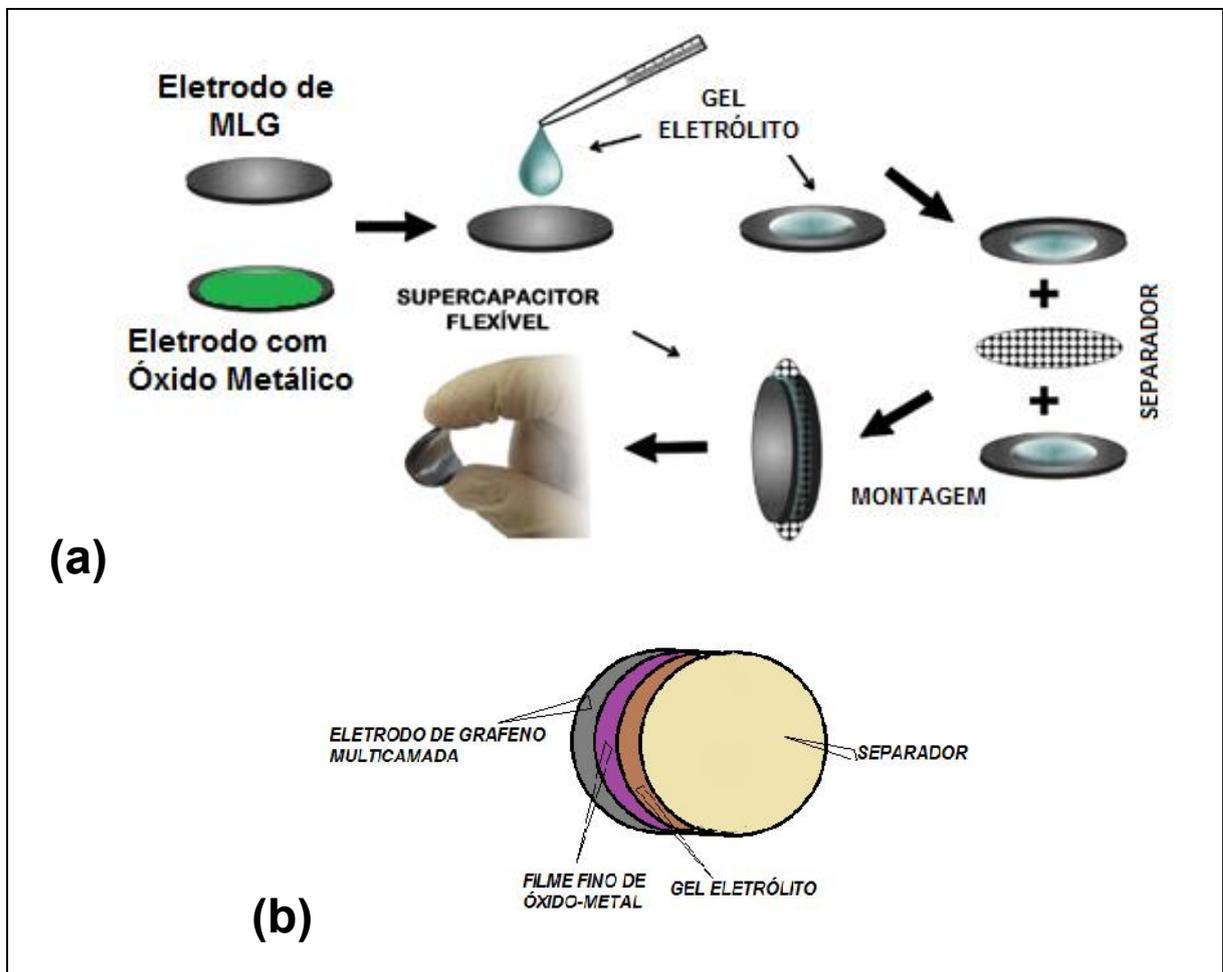
Os reagentes como o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o PVA são de grau analítico e utilizados sem purificação adicional. A água foi fornecida com um sistema de água destilada por osmose reversa. Para preparar o eletrólito em gel, adicionou-se 6 ml de H_2SO_4 em 60 mL de água destilada, nos quais foram adicionados 6 g de PVA (pó).

A mistura é agitada e aquecida a $80^\circ C$, até a solução ficar homogênea [105]. Após o fim deste período deposita-se sobre cada pastilha, aproximadamente 2 ml de gel eletrólito.

3.3. Confeção do Supercapacitor

A montagem procede com a união de duas pastilhas (eletrodos) com gel eletrólito mais um separador de poliéster (poro com $0,2 \text{ mm}^2$ e espessura de $120 \text{ }\mu\text{m}$), na seguinte sequência: [Eletrodo + Eletrólito + Separador + Eletrólito + Eletrodo], descrito na figura 11a. Com o supercapacitor pronto, pode-se organiza-los por massa ou pressão de compactação, a figura 11b mostra o desenho esquemático de um supercapacitor montado.

Figura 11 - Confeção do Supercapacitor (80 mg)



Fonte: Do Autor, 2017.

Para a primeira sequência de experimentos, a preparação dos filmes finos com nano partículas de Óxido de Vanádio e Óxido de Nióbio, foi utilizado o equipamento de pulverização catódica (*Sputtering*, em inglês), descrito na seção 2.3.2. Os mesmos foram depositados em diversos eletrodos, com tempo de deposição de 30 minutos.

O objetivo desta sequência de experimentos será a comparação das características e da eficiência de cada supercapacitor, como densidade de energia e densidade de potência, entre o supercapacitor com eletrodo de grafeno puro, com eletrodo de grafeno com filme fino de Óxido de Vanádio e com eletrodo de grafeno com filme fino de Óxido de Nióbio. Após determinar o supercapacitor mais eficiente, serão realizadas sequências de deposições com o Pulverizador Catódico, com intervalos de 20, 40, 60 minutos, então os supercapacitores serão montados e submetidos aos testes de voltametria cíclica, carga e descarga galvanostática, estabilidade durante e após os 1000 ciclos de carga e descarga, repetibilidade nos testes de Flexibilidade e limite da tensão de funcionamento, também chamado janela de potencial.

3.4. Caracterização Eletroquímica

3.4.1. Voltametria Cíclica

O procedimento para a aplicação da voltametria cíclica (*Cyclic Voltammetry* - CV, em inglês), ocorreu com a montagem do capacitor eletroquímico em suporte com alicate de travamento com pressão regulável em terminais de cobre, figura 12a, onde é conectado as pontas de provas do Potenciostato, como mostra a figura 12b.

Na caracterização da capacitância específica da célula capacitiva (eletrodo-eletrólito) é utilizado a técnica da voltametria cíclica com aplicação de tensões e correntes medidas ao longo do tempo, onde a área do gráfico é a integral da corrente medida em função da derivada do potencial aplicado. Nos testes com cada protótipo é utilizado a seguinte equação 12 [106]:

$$C = 2 \cdot \frac{\int I \cdot dV}{\Delta V \cdot A \cdot v}, \quad (12)$$

onde,

C é a capacitância específica da célula calculada em $F \cdot cm^{-2}$;

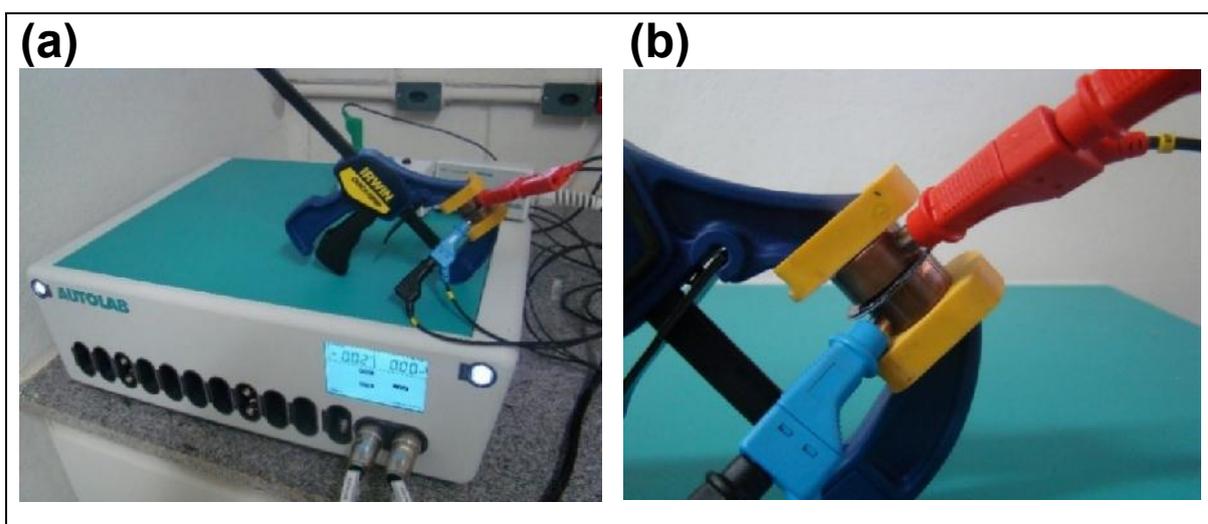
I é a corrente de descarga (em Amperè, A);

ΔV é o potencial aplicado a cada velocidade de varredura (em Volts, V);

A é a área real de um dos eletrodos (em cm^2). Para outras aplicações, A pode ser substituído pela massa ou o volume do eletrodo (g ou cm^3);

v é a velocidade de varredura (em Volts/segundos, $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$);

Figura 12 - Experimentos CVs e CDGs dos supercapacitores: (a) Potenciostato AutoLab PGSTAT302N. (b) Supercapacitor no suporte com os terminais de conexão.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017.

A capacitância é a integração numérica da corrente (I) em função da derivada do potencial elétrico aplicado pelo produto entre a janela de potencial (ΔV), a área do eletrodo e a velocidade de varredura [106].

3.4.2 Galvanostática ou Cronopotenciometria

A técnica galvanostática de carga e descarga (*Charge Discharge Galvanostatic* – CDG, em inglês) ou Cronopotenciometria (CP), proporciona análise da eficiência energética de um capacitor eletroquímico, o qual tem que manter sua capacidade de armazenamento de cargas elétricas durante ciclos repetitivos de carga e descarga da energia armazenada. Estes experimentos são realizados aplicando-se uma corrente constante e medindo-se o potencial (tensão transitória) ao longo do tempo de carga, na sequência, mede-se o tempo de descarregamento do capacitor quando a polarização é invertida [107]. A repetição dos ciclos de carga e descarga permite

registrar e analisar a qualidade dos ciclos, em relação a corrente (I) aplicada através da célula capacitiva, no tempo (t). Logo a capacitância pode ser calculada a partir da equação 13 [108] :

$$C = 2 \cdot \frac{I}{A \cdot dV/dt}, \text{ (em, F.cm}^{-2}\text{)} \quad (13)$$

onde,

I é a corrente de descarga (em Amperé, A);

A é área total da superfície de um dos eletrodos (em cm^2);

dV/dt é o coeficiente de inclinação da curva de descarga (velocidade de varredura ou *scan rate*, em Vs^{-1}).

Na medição da capacitância específica, haverá um $dV \cdot dt^{-1}$ para cada valor de corrente (I), logo a capacitância específica é o valor da corrente (I) pelo produto entre a área do eletrodo (A) e o valor da velocidade de varredura ($dV \cdot dt^{-1}$).

Como a capacitância (C) depende das velocidades de varredura no experimento da CV, o dispositivo normalmente é carregado e descarregado a taxas diferentes e, portanto, a potências diferentes. A energia armazenada ou energia específica é estimada a partir da capacitância e da janela de potencial (tensão elétrica), exemplificado na equação 14 [109]:

$$E = \frac{C \cdot \Delta V^2}{2 \cdot 3600}, \quad (14)$$

onde,

E é a energia elétrica armazenada no dispositivo por quantidade de área superficial do eletrodo (em, Wh.cm^{-2});

C é a capacitância específica (em, F.cm^{-2});

ΔV é o potencial medido em um intervalo de descarga completa (em, V);

3600 é para transformar o resultado em hora (h);

Logo, a energia específica é diretamente proporcional ao produto entre a capacitância e a janela de potencial e inversamente proporcional a quantidade de células capacitivas em série.

A potência específica é estimada a partir da energia específica armazenada pelo intervalo de tempo de uma descarga completa, exemplificado na equação 16 [109]:

$$P = \frac{E \cdot 3600}{\Delta t} , \quad (15)$$

onde,

P é a potência específica (em, $W \cdot cm^{-2}$);

Δt é o momento (intervalo) de uma descarga completa (em segundos, s).

Para as medidas dos experimentos é utilizado o Potenciostato, equipamento desenvolvido para fazer análises eletroquímicas através da aplicação de sinais elétricos de tensão e corrente contínua, com valores definidos pelo usuário. Estes dados são coletados e organizados em tabelas e gráficos.

Os experimentos e testes com cada supercapacitor, seguiram uma sequência pré-estabelecidas, onde as análises dos resultados são apresentadas em cada subseção.

4. RESULTADOS e DISCUSSÕES

Na análise e comparação dos dados das medições em laboratório, em relação ao foco do estudo, os resultados de cada sequência de testes foram sintetizados em tabelas e gráficos. Os supercapacitores serão agrupados pelas suas características estruturais e analisados pelas suas propriedades eletroquímicas. As condições de ensaio para os supercapacitores são avaliadas e expressas em termos dos seguintes parâmetros:

- Capacitância Específica ($F.cm^{-2}$), através das seguintes análises:
 - Técnicas CV e CDG (equações 12 e 13);
- Retenção da Capacitância nos 1000 Ciclos de Carga e Descarga:
 - Técnica CDG (equação 13);
- Densidade de Energia ($Wh.kg^{-1}$):
 - Equação 14;
- Densidade de potência ($W.kg^{-1}$):
 - Equação 15;
- Testes de Flexibilidade:
 - CV (equação 12). Parâmetros ajustados pelo Autor;
- Tensão Máxima de Funcionamento (Janela de Potencial):
 - CV (equação 12). Parâmetros ajustados pelo Autor;

Nos experimentos e testes executados são avaliadas as relações entre as características da capacitância na dupla camada, a presença da pseudocapacitância e o efeito do aumento da espessura do filme fino do óxido metálico nestes supercapacitores.

Os resultados foram desenvolvidos e organizados em três subseções (4.1, 4.2 e 4.3). As quais descrevem a fabricação, caracterização estrutural e eletroquímica do supercapacitor e a análise dos eletrodos, do eletrólito e dos filmes nano estruturados de Óxido de Vanádio e de Óxido de Nióbio, com variação no tempo de deposição dos respectivos supercapacitores.

4.1. Confeções dos Eletrodos

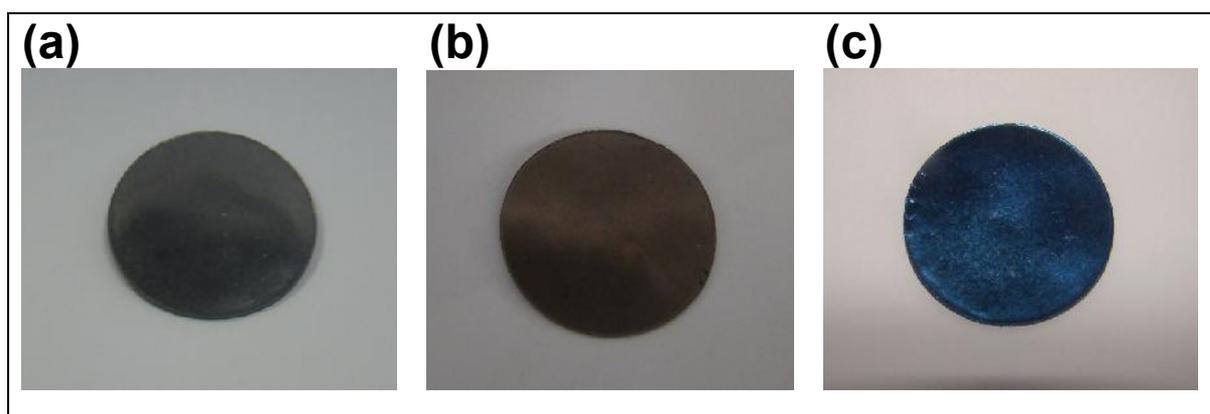
A fabricação do eletrodo foi realizada com uma balança analítica e compactados com a prensa hidráulica, figura 10a e b, todos com 80 mg de MLG. Nas subseções 4.1 e 4.2, todos os eletrodos são compactados a 200 kg.cm^{-2} e na subseção 4.3 são compactados a 20 e 200 kgf.cm^{-2} . Para a deposição do óxido metálico os eletrodos são colocados no Pulverizador Catódico (Figura 5, subseção 2.3.2), com os respectivos alvos (Pastilha de VOx e NbOx), com deposição de 30 minutos. Na tabela 1 estão detalhadas as nomenclaturas e as descrições de cada supercapacitor e a figura 13 mostra os eletrodos de MLG puro, de MLG com filme fino de Óxido de Vanádio e de MLG com Óxido de Nióbio.

Tabela 1– Tabela com as nomenclaturas dos supercapacitores.

Supercapacitores (80 mg)	Eletrodo	Tempo Deposição	Compactação (kgf.cm^{-2})
1. MLG200	Puro	-----	200
2. V30MLG200	Óxido de Vanádio VOx	30 minutos	200
3. Nb30MLG200	Óxido de Nióbio NbOx	30 minutos	200

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

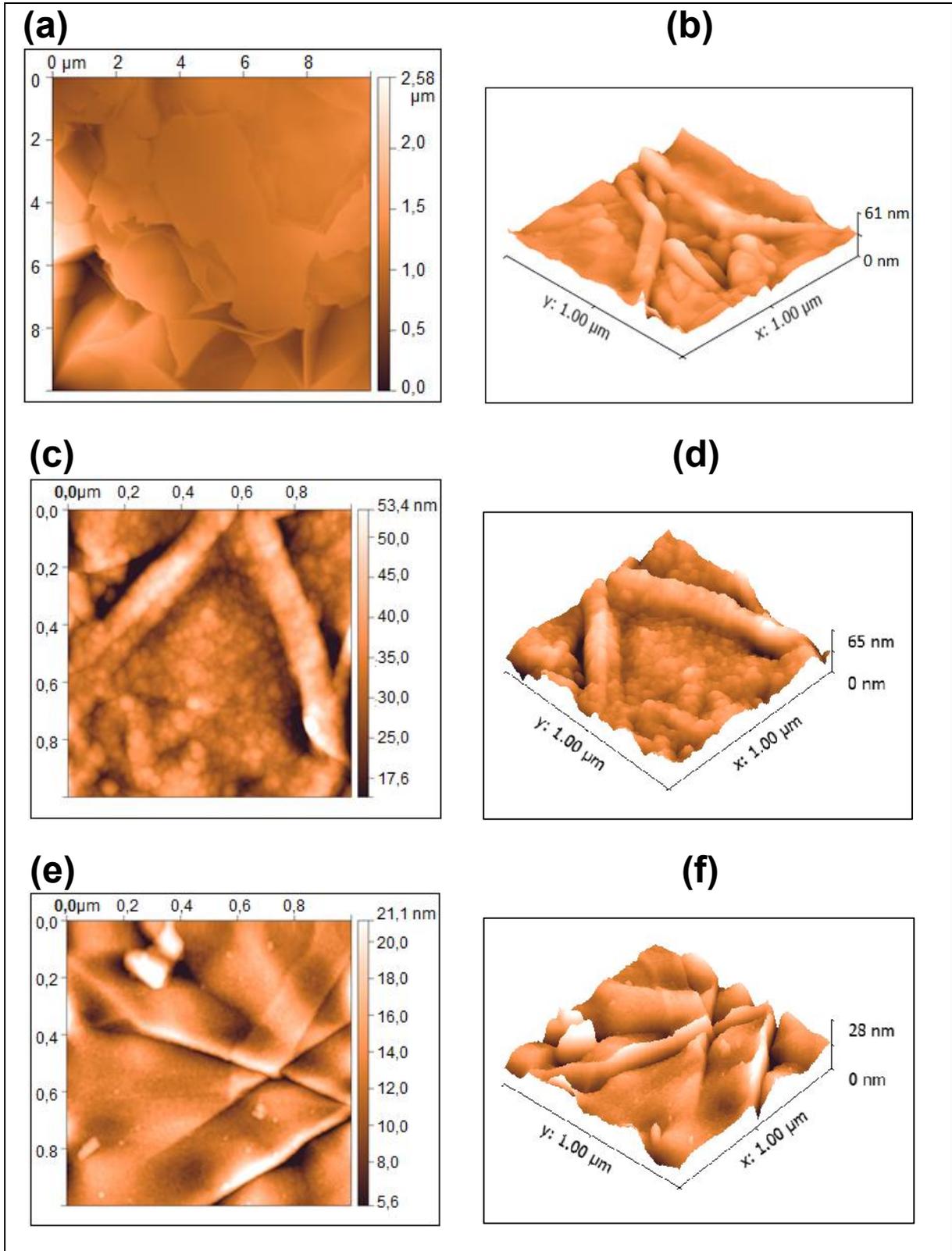
Figura 13 - Imagens dos eletrodos. (a) MLG200. (b) V30MLG200. (c) Nb30MLG200.



Fonte: Do Autor, 2017.

Na análise da porosidade da superfície dos eletrodos, foi verificado que a deposição ocorreu por camadas automontadas, os quais foram caracterizados utilizando o AFM, o qual gerou as imagens que estão representadas na figura 14.

Figura 14 - Imagens do AFM na caracterização da superfície dos eletrodos (80 mg/200 kgf.cm⁻²): (a) MLG200 - 2D. (b) MLG200 - 3D. (c) V30MLG200 - 2D. (d) V30MLG200 - 3D. (e) Nb30MLG200 - 2D. (f) Nb30MLG200 - 3D.



Fonte: Do Autor, 2017.

4.2. Caracterização Eletroquímica

Foram caracterizados eletroquimicamente supercapacitores compostos por células capacitivas com eletrodos puros de Grafeno Multicamada (MLG, sigla em inglês), e outra quantidade com deposição de filmes finos de óxido de vanádio e outros com óxido de nióbio com valores de tempo, vácuo, tensão e corrente iguais. Todos montados com gel eletrólito com mistura de PVA.

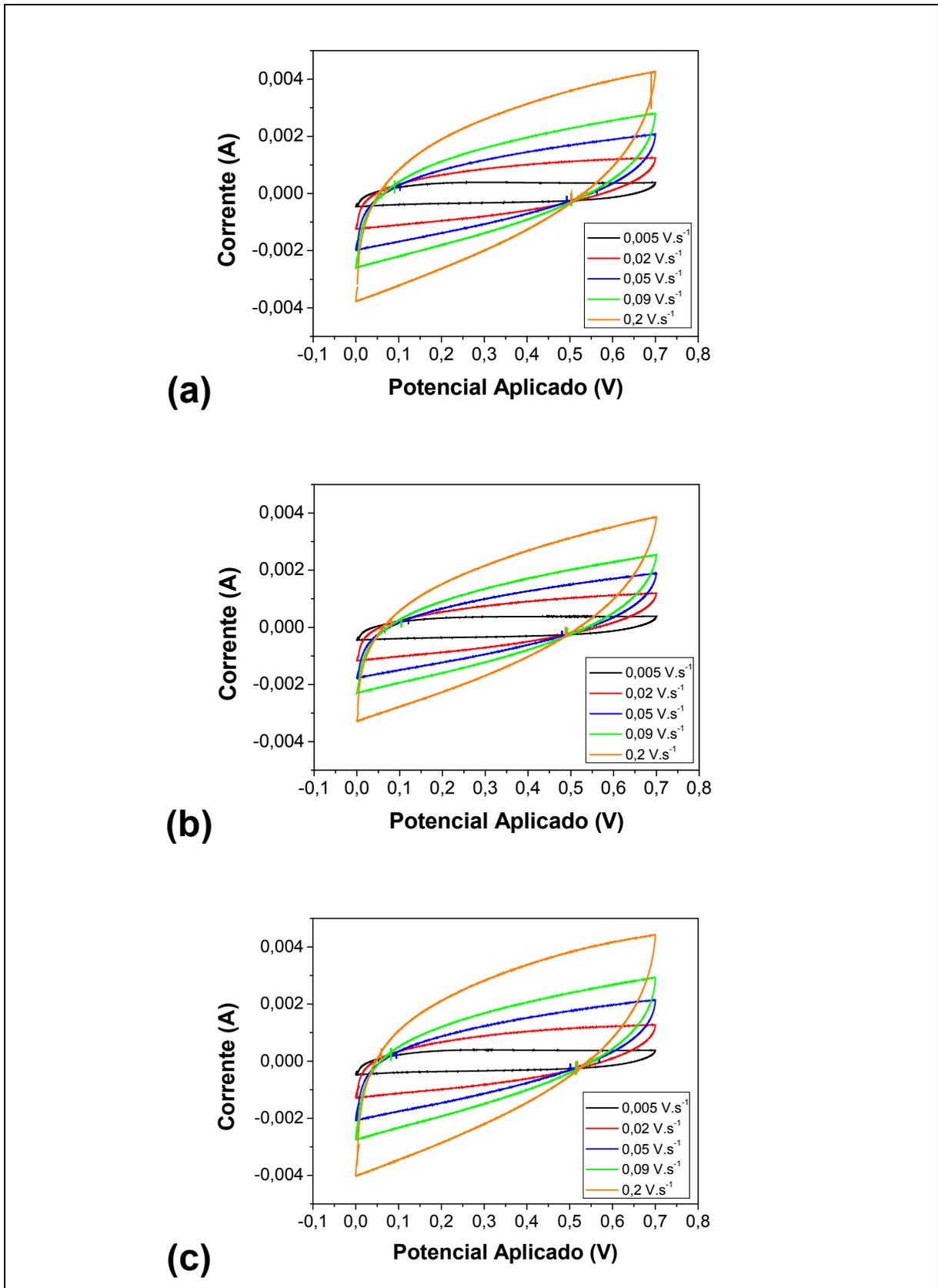
4.2.1. Voltametria Cíclica

O procedimento para a aplicação da técnica CV ocorreu como descrito e demonstrado na figura 12 (subseção 3.4.1), com a montagem e conexão do supercapacitor em suporte com alicate, onde é conectado as pontas de prova do Potenciostato. Para a análise da célula capacitiva, o equipamento executou os processos de carga e descarga, em diferentes velocidades de varreduras (*scan rate* $V.s^{-1}$, em inglês) e uma janela de potencial aplicado de 0 à 0,7 V. Foi executado uma sequência de 10 ciclos com injeção de potencial elétrico (tensão elétrica) e a medição de corrente elétrica contínua. Foi gerado um gráfico por CV e calculada a capacitância específica ($F.cm^{-2}$) para os experimentos de cada supercapacitor, cujas curvas estão nas figuras 14 e 15. A sequência de testes foi a mesma para cada supercapacitor montado com duas células capacitivas, os quais são:

- MLG200: Eletrodo de MLG puro (200 kgf.cm^{-2}) + gel eletrólito + separador + gel eletrólito + Eletrodo de MLG puro (200 kgf.cm^{-2});
- V30MLG200: Eletrodo de MLG (200 kgf.cm^{-2}) + Óxido de Vanádio (30 min) + gel eletrólito + separador + gel eletrólito + Óxido de Vanádio (30 min) + Eletrodo de MLG (200 kgf.cm^{-2});
- Nb30MLG200: Eletrodo de MLG (200 kgf.cm^{-2}) + Óxido de Nióbio (30 min) + gel eletrólito + separador + gel eletrólito + Óxido de Nióbio (30 min) + Eletrodo de MLG (200 kgf.cm^{-2}).

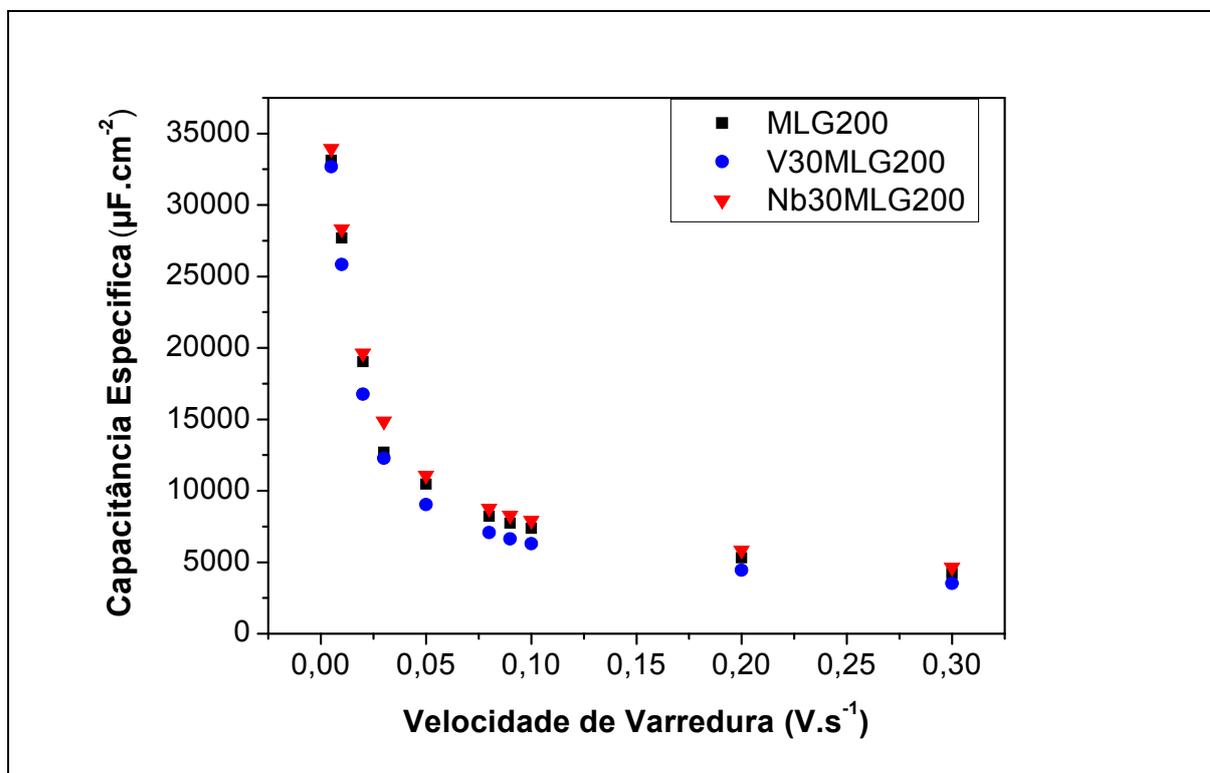
Na figura 15, o gráfico representa os valores das capacitâncias específicas ($\mu F.cm^{-2}$) de cada um dos três tipos de supercapacitores testados em relação a velocidade de varredura ($V.s^{-1}$), demonstrando que a medida que a taxa de varredura aumenta de 0,005 até 0,3 $V.s^{-1}$ a capacitância diminui nas respectivas proporções.

Figura 15 - Gráficos da técnica CV dos supercapacitores. (a) Com eletrodos de MLG puro (MLG200). (b) Com eletrodos com filme fino de VOx (V30MLG200). (c) Com eletrodos com filme fino de NbOx (Nb30MLG200). Todos com 80 mg/ 200 kgf.cm⁻².



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017.

Figura 16 - Progressão das capacitâncias da técnica CV dos supercapacitores, ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) x ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$). Todos com 80 mg prensados a $200\text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017.

No supercapacitor com eletrodo de MLG puro (MLG200) a capacitância específica variou de $33123\ \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ a uma velocidade de varredura de $0,005\ \text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, até $4218\ \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ a uma varredura de $0,3\ \text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. No supercapacitor com eletrodo de MLG e filme fino de VOx (V30MLG200) a capacitância específica variou de $32688\ \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ a uma velocidade de varredura de $0,005\ \text{V}/\text{s}$, até $3513\ \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ a uma varredura de $0,3\ \text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, já o supercapacitor com o eletrodo de MLG com filme fino de NbOx (Nb30MLG200) a capacitância específica foi de $33950\ \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ com uma varredura de $0,005\ \text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, até $4636\ \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ a uma varredura de $0,3\ \text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. Analisando os dados calculados através da equação 12, é constatado que o supercapacitor com o eletrodo de MLG com filme fino de óxido de Nióbio (Nb30MLG200), aumentou a capacitância específica final em relação aos outros. Experimentos serão realizados no intuito de verificar se o filme fino de óxido metálico influencia na estabilidade dos ciclos de carga e descarga, na porosidade da superfície do eletrodo e na janela de potencial (tensão de funcionamento) do dispositivo. A tabela 2 mostra os valores das capacitâncias

específicas dos três supercapacitores, em uma estrutura onde se visualiza mais facilmente os dados da técnica eletroanalítica CV.

Tabela 2 - Capacitâncias específicas dos três supercapacitores, através da CV.

ELETRODO	Velocidade v ($V.s^{-1}$)	Corrente em 0,7V (mA)	Capacitância Específica ($\mu F.cm^{-2}$)
MLG200	0,005	0,38059	33123
MLG200	0,3	4,83	4218
V30MLG200	0,005	0,38791	32688
V30MLG200	0,3	4,54	3513
Nb30MLG200	0,005	0,38190	33950
Nb30MLG200	0,3	4,91	4636

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017.

A corrente utilizada para o cálculo da capacitância específica na equação 12 é extraída dos dados das tabelas geradas no experimento da técnica CV, na posição do potencial elétrico aplicado (0,7 V), a mesma é utilizada para calcular a densidade de corrente ($A.m^{-2}$). Esta densidade é utilizada para calcular (Equação 13) a capacitância na técnica CDG, com a qual calcula-se (equações 14 e 15) as densidades de energia e de potência dos supercapacitores.

4.2.2 Técnica Galvanostática

O procedimento para a aplicação da técnica CDG, utilizou-se o mesmo alicate e terminais como suporte, conectado às pontas de provas do equipamento Potenciostato, descritos anteriormente (figura 12), para a análise da célula capacitiva ocorreu a execução dos processos de carga e descarga, em diferentes correntes e em uma janela de potencial medida também de 0 a 0,7 V. Neste experimento foi executada uma sequência de 10 ciclos com injeção de corrente elétrica contínua em função do tempo (s), onde foi gerado um gráfico por CDG e um cálculo (Equação 13) de capacitância específica ($F.cm^{-2}$) para os testes de cada supercapacitor, cujas curvas, dos respectivos gráficos, são mostradas nas figuras 17 e 18. A sequência de experimentos e testes e a estrutura de montagem foram a mesma dos experimentos da técnica CV utilizada anteriormente.

Nos experimentos com a técnica CDG, no supercapacitor com eletrodo puro (MLG200) a capacitância específica variou de 2341 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ em função da densidade de corrente aplicada de 6,833 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ até 18251 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ a uma densidade de corrente 0,538 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$. Para o supercapacitor com eletrodo com filme fino de VOx (V30MLG200) a capacitância específica variou de 1937 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ em função da densidade de corrente aplicada de 6,422 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ até 19021 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ a uma densidade de corrente 0,548 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$, onde no supercapacitor com eletrodo com filme fino de NbOx (Nb30MLG200) a capacitância específica foi de 2824 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ em função da densidade de corrente aplicada de 6,946 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ até 20779 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ a uma densidade de corrente 0,540 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$. Comparando os valores descritos e os gráficos da figura 16, verifica-se que o supercapacitor com eletrodo de MLG com NbOx (Nb30MLG200) aumentou a capacitância específica final em relação ao com eletrodo de MLG puro (MLG200) e obteve um tempo maior de descarga, mostrando assim mais retenção no armazenamento da energia acumulada.

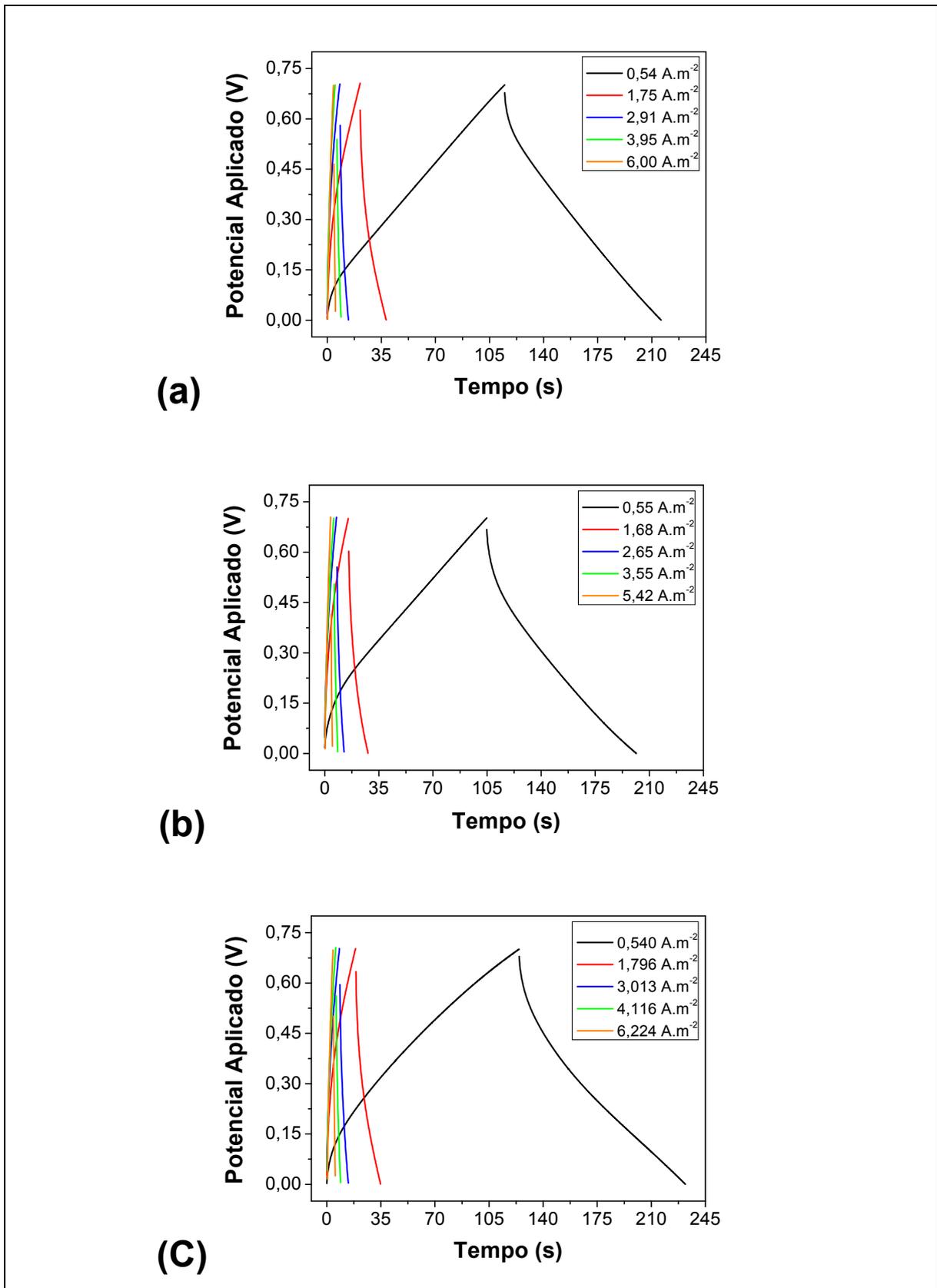
A tabela 3 mostra os valores das capacitâncias específicas dos três supercapacitores, gerados pela técnica eletroanalítica CDG e com as equações (13, 14 e 15), a partir dos valores obtido nas curvas de descarga de cada ciclo e com a corrente medida no potencial máximo aplicado na técnica CV, calcula-se a densidade de energia e a densidade de potência.

Tabela 3 - Capacitâncias específicas dos três supercapacitores, através da CDG.

ELETRODO	Densidade de Corrente ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)	Capacitância Específica ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Densidade de Energia ($\mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Densidade Potência ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
MLG200	0,538	18251	1,2421	0,04418
MLG200	6,833	2341	0,1593	0,6373
V30MLG200	0,548	19021	1,2945	0,04669
V30MLG200	6,422	1937	0,1318	0,5934
Nb30MLG200	0,540	20779	1,4141	0,04744
Nb30MLG200	6,946	2824	0,1923	0,6292

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017.

Figura 17 - Gráficos de resultados obtidos com a técnica CDG. (a) MLG puro (MLG200). (b) VOx (V30MLG200). (c) NbOx (Nb30MLG200). Todos com 80 mg/ 200 kgf.cm⁻².

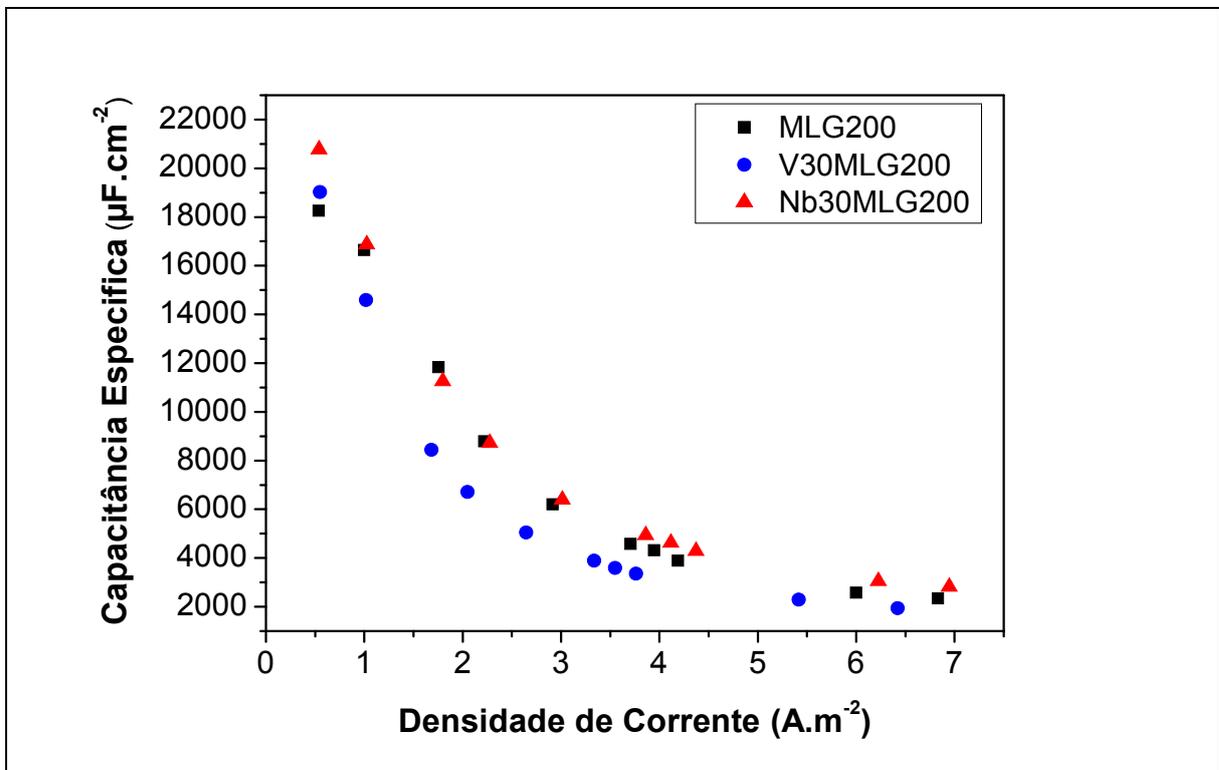


Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017.

Na figura 18, o gráfico compara os valores das capacitâncias dos três tipos de supercapacitores testados em relação a densidade de corrente ($A.m^{-2}$). Analisando o gráfico é constatado que o supercapacitor Nb30MLG200 aumentou a capacitância específica final em relação ao eletrodo de MLG puro (MLG200).

Mais experimentos serão realizados para que seja enfatizado outras características da deposição do filme fino de óxido metálico e a sua influência na eficiência dos supercapacitores.

Figura 18 - Gráficos da progressão das capacitâncias através da técnica CDG dos supercapacitores, ($\mu F.cm^{-2}$) x ($V.s^{-1}$). Todos com $80 mg/ 200 kgf.cm^{-2}$.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017.

4.2.3. Retenção de Capacitância

Para avaliar a eficiência na retenção da energia armazenada e a estabilidade de funcionamento dos supercapacitores, cada um é submetido a mil (1000) ciclos galvanostáticos de carga e descarga no potenciostato. O valor de corrente utilizado é extraído dos dados do gráfico CV, para cada velocidade de varredura (v), em relação ao potencial máximo aplicado (no caso 0,7 V) e assim caracterizar suas propriedades após os 1000 ciclos.

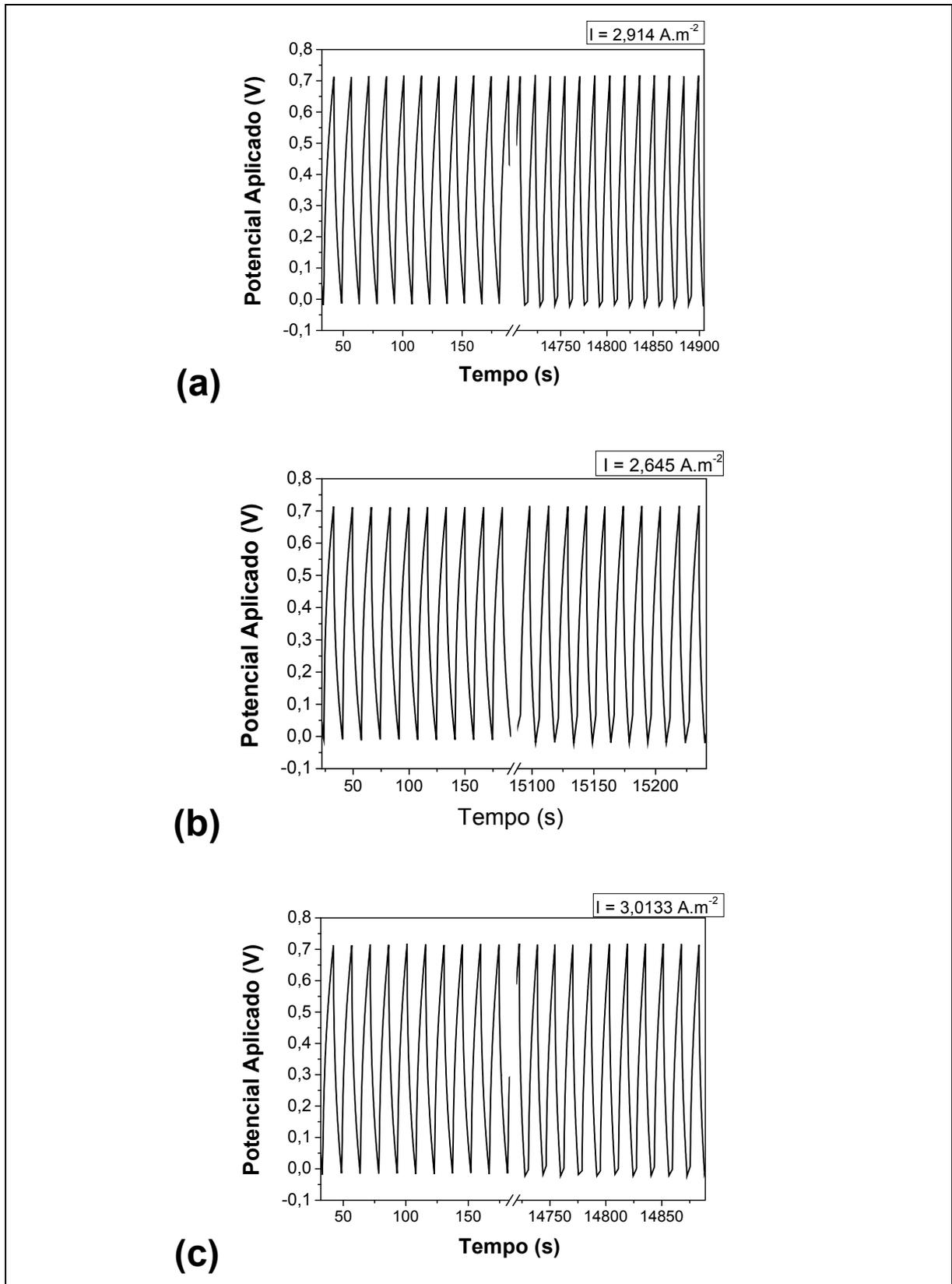
As curvas dos supercapacitores com eletrodo puro (MLG200), com óxido metálico V30MLG200 e com Nb30MLG200, são mostradas na figura 19, respectivamente. Para o cálculo das capacitâncias apresentadas na figura 20, utilizaram os dados obtidos através da técnica CDG (1000 Ciclos) e a equação 13, apresentadas na tabela 6 do apêndice A e nos gráficos das figuras 18a, b e c.

A primeira amostra ou ciclo é a referência (100%) e a última amostra (ciclo 1000) é o resultado da retenção da capacitância, após mil ciclos de carga e descarga da energia armazenada. Assim pode-se verificar a eficiência e a vida útil de funcionamento do protótipo.

Com isso, em relação ao último ciclo (1000), o superapacitor MLG200 obteve 59% de retenção, o com VOx (V30MLG200), obteve 70% de retenção e o com NbOx (Nb30MLG200), obteve 79% de retenção, indicando que o Nb30MLG200 possui maior retenção da energia, proporcionado assim maior vida útil e melhor qualidade de funcionamento.

Analisando a figura 19, verifica-se nas curvas geradas, que do primeiro até o último ponto de carga, a curva manteve estabilidade, baseando-se na linearidade dos pontos gerados, onde se ocorresse variações na eletrolise do gel, as mesmas apareceriam como distorções nas linhas que representam as curvas, o que se repete na curva de descarga. Observa-se também que todos os 1000 picos do fim da carga e início da descarga mantiveram linearidade, comprovando a homogeneidade e estabilidade do gel eletrólito.

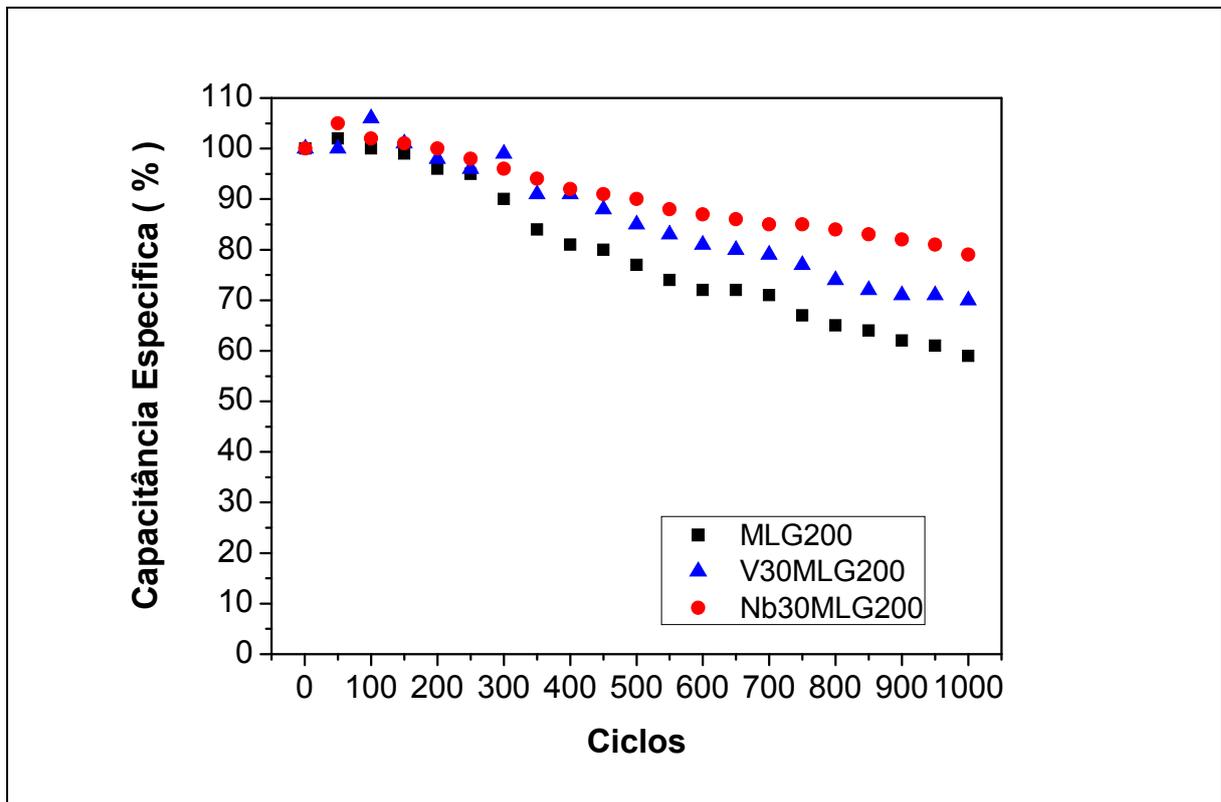
Figura 19 - Gráficos da retenção e estabilidade da capacitância nos testes CDGs de 1000 ciclos de carga e descarga da energia dos supercapacitores (a) MLG200. (b) V30MLG200. (c) Nb30MLG200.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2017.

Para a elaboração do gráfico apresentado na figura 20, utilizou-se os dados da técnica CDG, calculados através da equação 13 e organizados na tabela 7 no apêndice A. Este gráfico descreve a progressão da capacitância específica durante os mil ciclos de carga e descarga da energia, com amostragem a cada 50 ciclos. Logo a cada 50 ciclos são extraídos os dados para calcular (equação 13) a capacitância específica, gerando assim vinte e um (21) amostras, onde a última é o resultado que indica a porcentagem (%) de retenção de energia. Já a estabilidade de funcionamento é a média das 21 amostras, pois quanto menor a variação (oscilação) mais alta é a porcentagem (%) de estabilidade.

Figura 20 - Progressão da Retenção da Capacitância nos 1000 Ciclos, dos três supercapacitores.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

Com isso, os experimentos posteriores ocorrerão com protótipos com eletrodos puros de MLG e eletrodos puros de MLG com filme fino de Óxido de Nióbio (NbOx), pois o mesmo foi o que teve melhor desempenho.

4.3 Efeitos da Camada de Óxido Metálico e da Compactação

Na sequência deste estudo serão realizados outros experimentos, agora com variação de compressão na construção dos eletrodos com MLG puro e com filme fino de óxido metal, os quais serão compactados a 20 e 200 kgf.cm⁻², mas todos com 80mg de massa. Também ocorrerá variação no tempo de deposição do filme fino de NbOx por conjunto de eletrodos, com tempos de 20, 40 e 60 minutos, respectivamente. Após a montagem dos supercapacitores, com a execução de cinco (5) experimentos diferentes (CV, CDG, retenção e estabilidade cíclica - 1000 ciclos, testes de flexibilidade e capacidade máxima da Janela de Potencial), com 10 ciclos para cada supercapacitor, em dezenove (19) protótipos que tiveram boa estabilidade, perfazendo mais de novecentos e cinquenta (950) testes. A tabela 4 mostra os dados coletados de parte dos experimentos das técnicas eletroanalíticas CV e CDG de acordo com as características de cada supercapacitor, da seguinte maneira:

na 1^a, 2^a e 3^a Colunas: Descrevem as nomenclaturas dos supercapacitores, todos com massa de 80 mg, dos quais MLG20 e MLG200 possuem eletrodos a base de MLG puro. Os supercapacitores Nb20MLG20, Nb40MLG20 e Nb60MLG20 compactados a 20 kgf.cm⁻² e Nb20MLG200, Nb40MLG200 e Nb60MLG200 compactados a 200kgf.cm⁻², possuem tempo de deposição do filme fino de Óxido de Nióbio em 20, 40 e 60 minutos, respectivamente;

na 4^a, 5^a, 6^a e 7^a Colunas: Descrevem a capacitância específica extraída da CV calculada pela equação 12. A densidade de corrente é calculada através da corrente aplicada ao supercapacitor no teste da CV, pela área geométrica do eletrodo. A densidade de energia (equação 14), que é calculada através do produto entre a capacitância específica e o potencial aplicado ao quadrado do teste da CDG pela constante (3600) utilizada para converter o resultado final em horas (h), unidade de medida é Wh.cm⁻². A densidade de potência (equação 15), é calculada através do produto entre a densidade de energia e a constante 3600 pelo tempo de descarga no teste CDG, unidade de medida é W.cm⁻². Nas figuras 27 à 30, estão representados os gráficos das técnicas CV e CDG dos supercapacitores da tabela 4. Utilizou-se nomenclaturas para identificar os supercapacitores: Exemplo, Nb20MLG20: Óxido Metálico + Tempo de Deposição + Material (MLG) + Pressão de Compactação.

Tabela 4 – Resultados calculados a partir dos dados dos experimentos CVs e CDGs, realizados com os supercapacitores puro e com óxido de nióbio.

Super-capacitores 80 mg	Eletrodo	Tempo Deposição (NbOx)	C ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)	I (A.m^{-2})	E ($\mu\text{Wh.cm}^{-2}$)	P (mW.cm^{-2})
MLG20	Puro	_____	50661	0,682	1,905	0,0547
Nb20MLG20	NbOx	(20min)	51679	0,714	2,298	0,0623
Nb40MLG20	NbOx	(40min)	52449	0,806	2,400	0,0769
Nb60MLG20	NbOx	(60min)	49622	0,697	1,913	0,0551
MLG200	Puro	_____	36242	0,551	1,359	0,0421
Nb20MLG200	NbOx	(20min)	37131	0,662	1,455	0,0533
Nb40MLG200	NbOx	(40min)	38433	0,671	1,753	0,0481
Nb60MLG200	NbOx	(60min)	36496	0,569	1,397	0,0456

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

Uma análise da tabela 4 indica que o supercapacitor com eletrodo puro MLG20 (menor compactação), possui maior capacitância específica (+ 30,78 %) em relação ao com eletrodo puro MLG200 (maior compactação), comprovando que na compactação de 20 kgf.cm^{-2} existe maior porosidade, logo mais área superficial ativa, comparada com as amostras compactadas a 200 kgf.cm^{-2} . Esta comparação pode ser feita em relação aos demais supercapacitores.

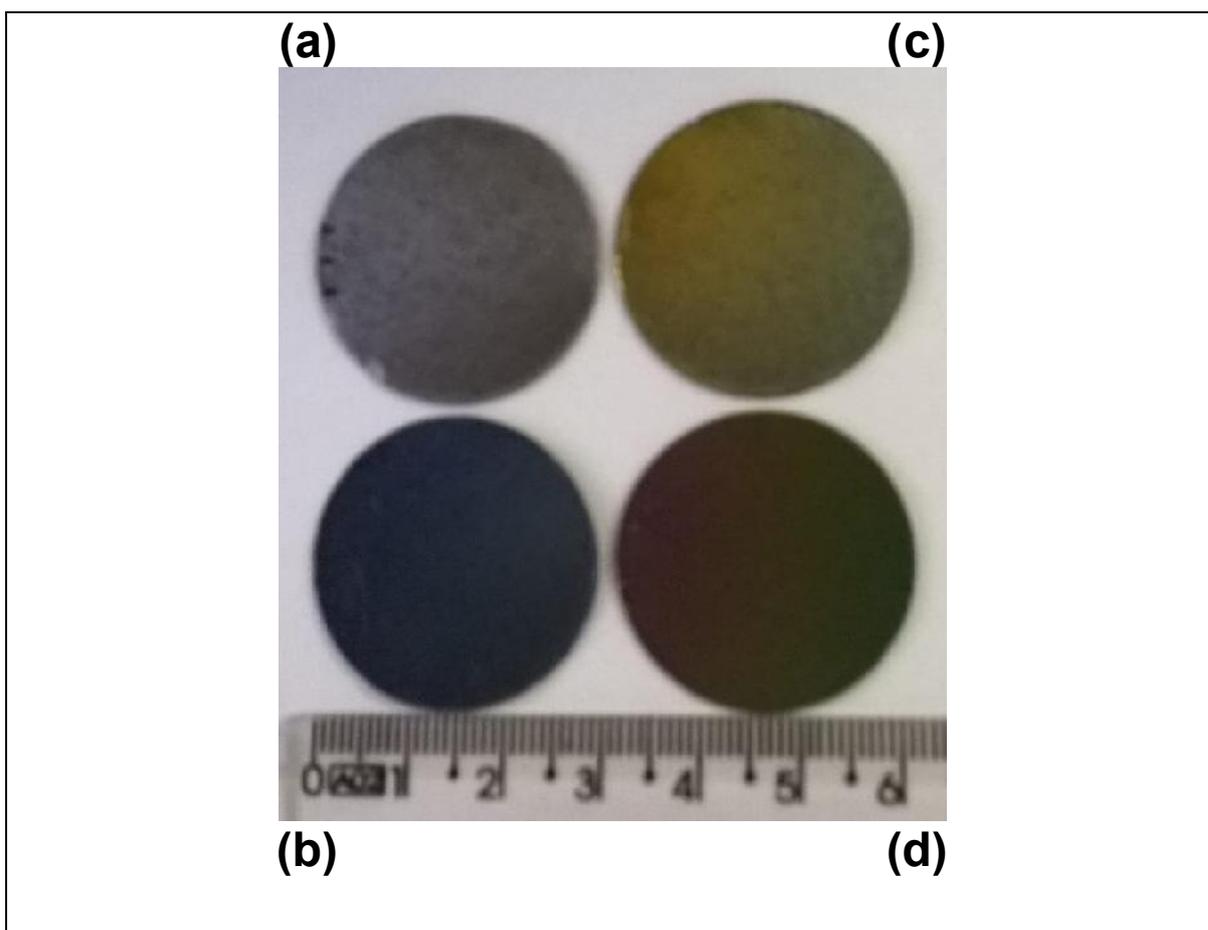
Na 5ª coluna, verifica-se que a densidade de corrente diminui quando o filme de Óxido de Nióbio aumenta a espessura, ficando mais evidente no tempo de deposição de 60 minutos, o que diminui a capacitância específica. Esta condição será descrita na análise das figuras 22 à 25.

Em relação ao supercapacitor mais eficiente, o Nb40MLG20, compactado a 20 kgf.cm^{-2} e com deposição de 40 minutos (NbOx), observa-se que apresentou a melhor capacitância específica, com isso, melhor densidade de energia e de potência.

4.3.1. Morfologia dos Eletrodos

Na figura 21 são mostradas as imagens do eletrodo com MLG puro (MLG20) e os com filme fino de Óxido de Nióbio (Nb20MLG20, Nb40MLG20 e Nb60MLG20), com os respectivos tempos de deposição.

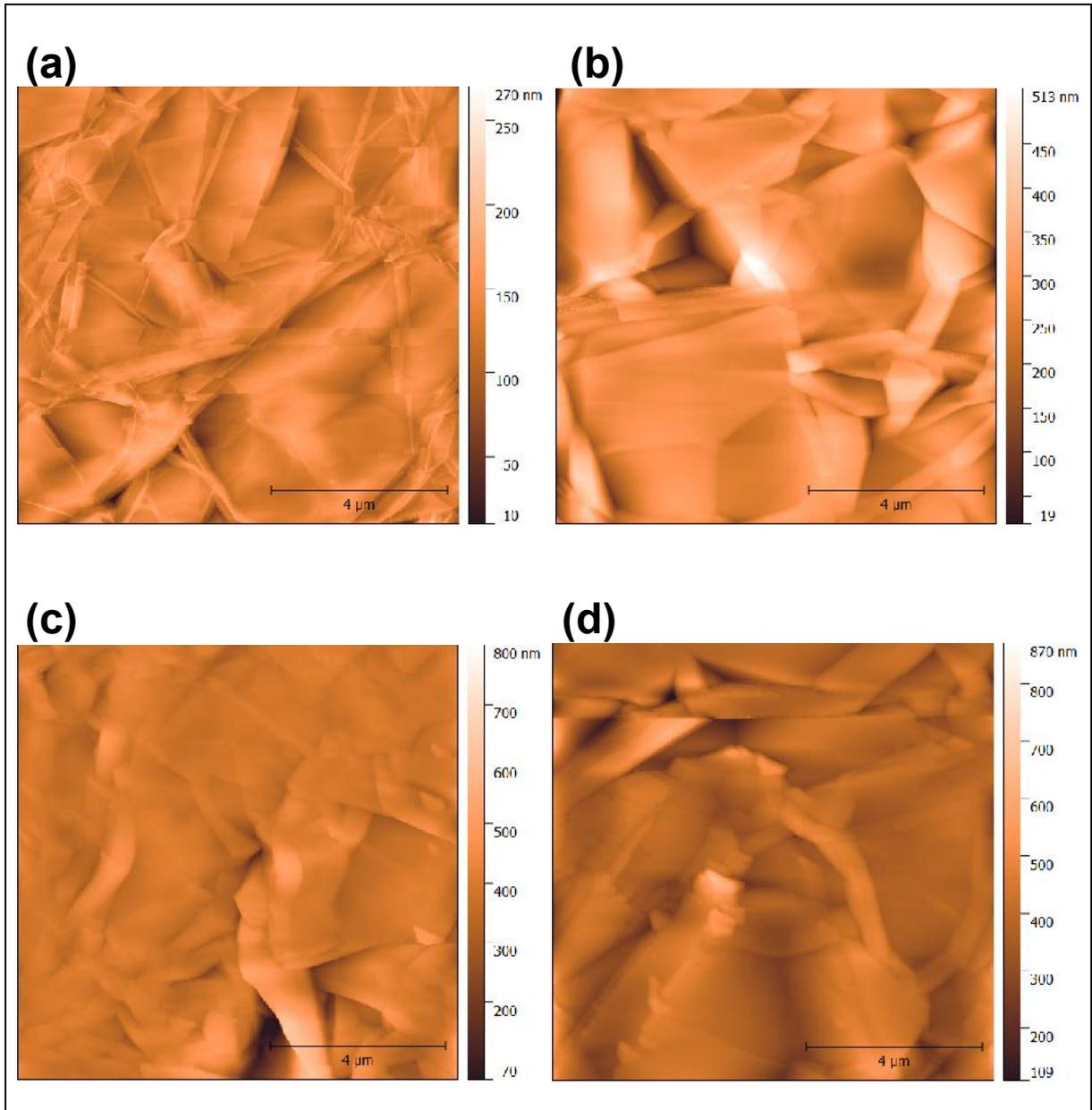
Figura 21 - Imagem dos Eletrodos. (a) MLG20. (b) Nb20MLG20. (c) Nb40MLG20. (d) Nb60MLG20.



Fonte: Do Autor, 2017.

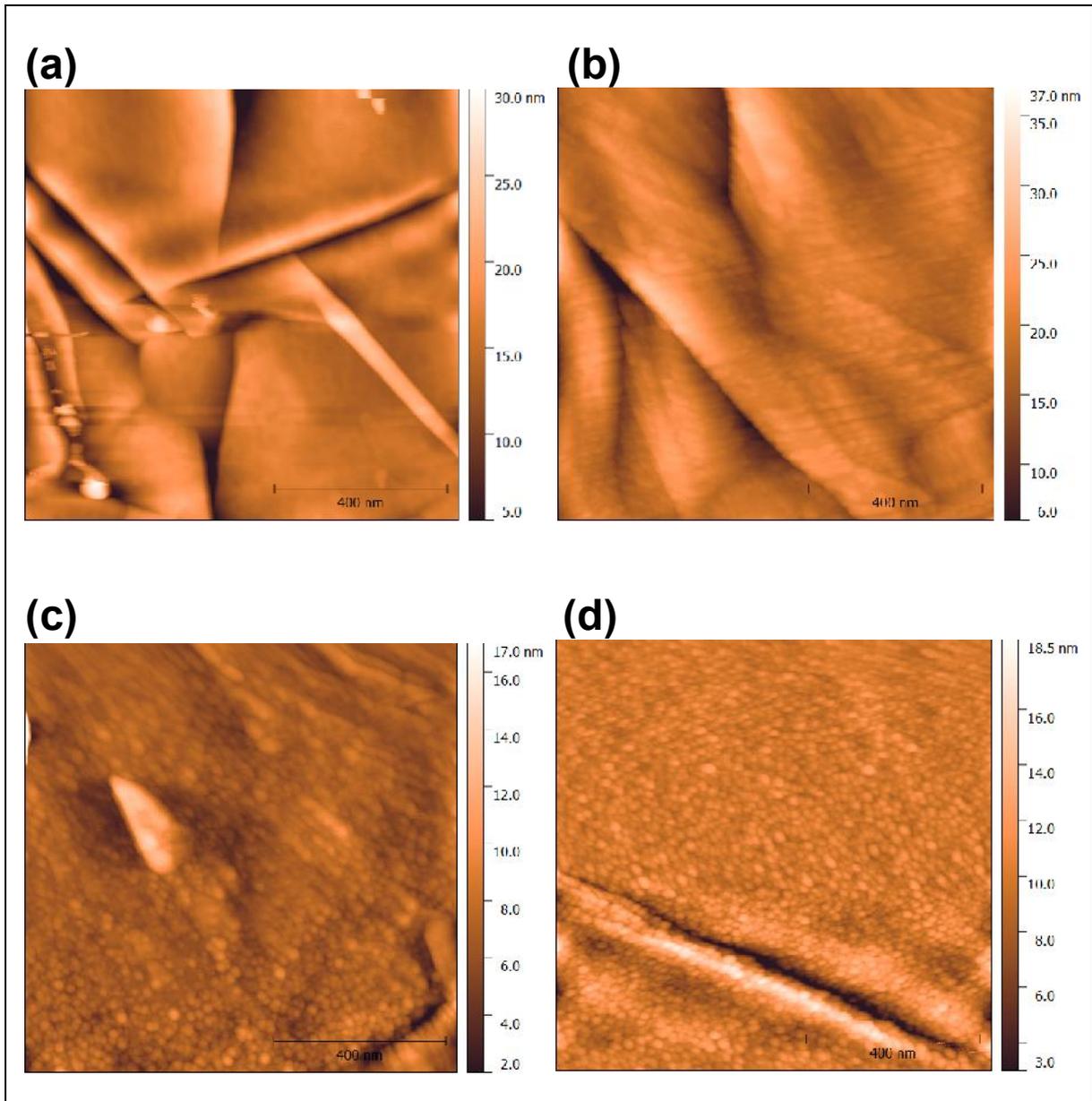
Na deposição do filme fino de Óxido de Nióbio foi utilizado o Pulverizador Catódico (figura 5), na caracterização da porosidade da superfície dos eletrodos foi utilizado o AFM (figura 6), o qual gerou as imagens que estão representadas na figura 22 à 25.

Figura 22 - Morfologia dos eletrodos [AFM]: (a) MLG20 - 2D, 10x10 μm . (b) Nb20MLG20 - 2D, 10x10 μm . (c) Nb40MLG20 - 2D, 10x10 μm . (d) Nb60MLG20 - 2D, 10x10 μm .



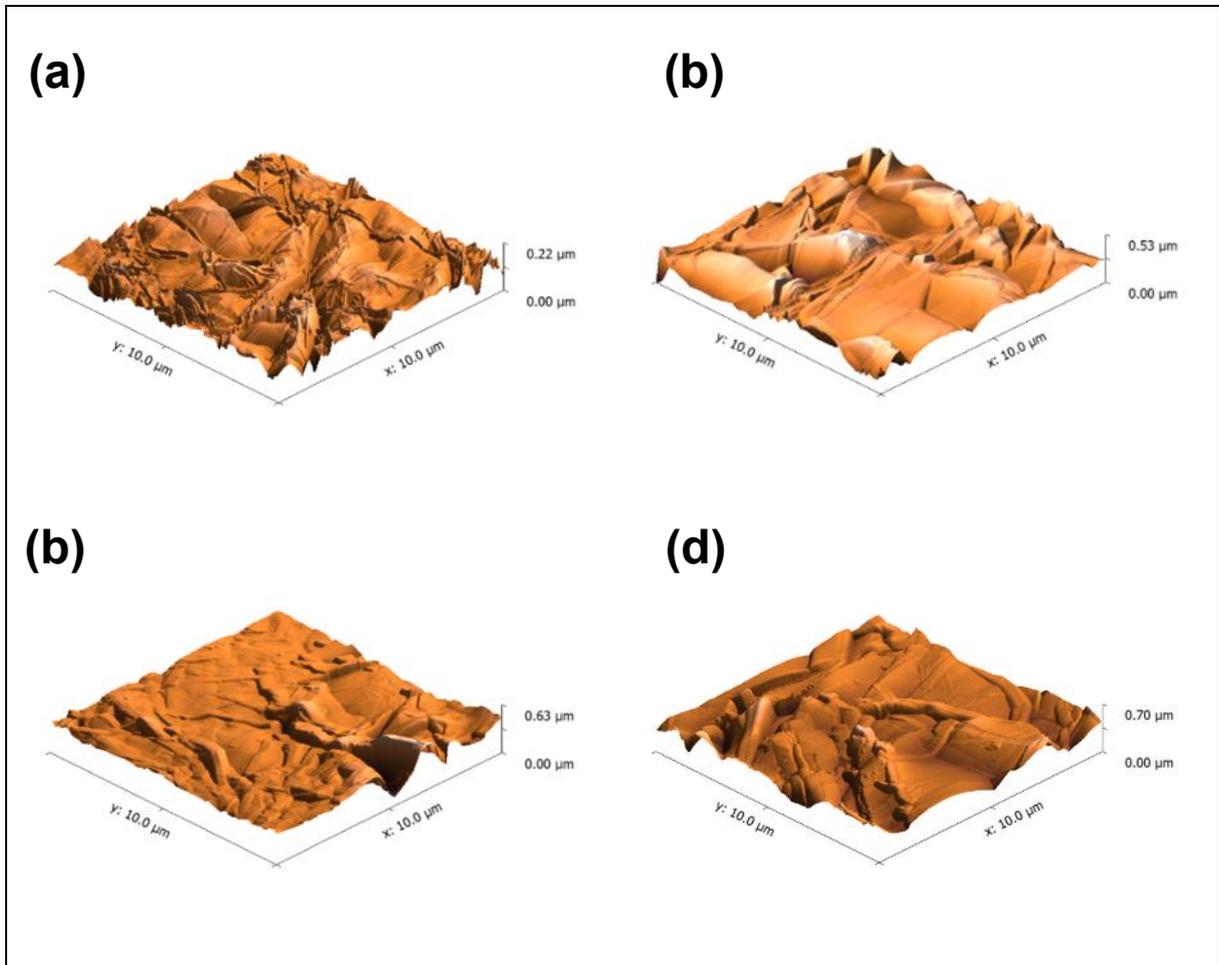
Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 23 - Morfologia dos eletrodos [AFM]: (a) MLG20 - 2D, 1x1 μm . (b) Nb20MLG20 - 2D, 1x1 μm . (c) Nb40MLG20 - 2D, 1x1 μm . (d) Nb60MLG20 - 2D, 1x1 μm .



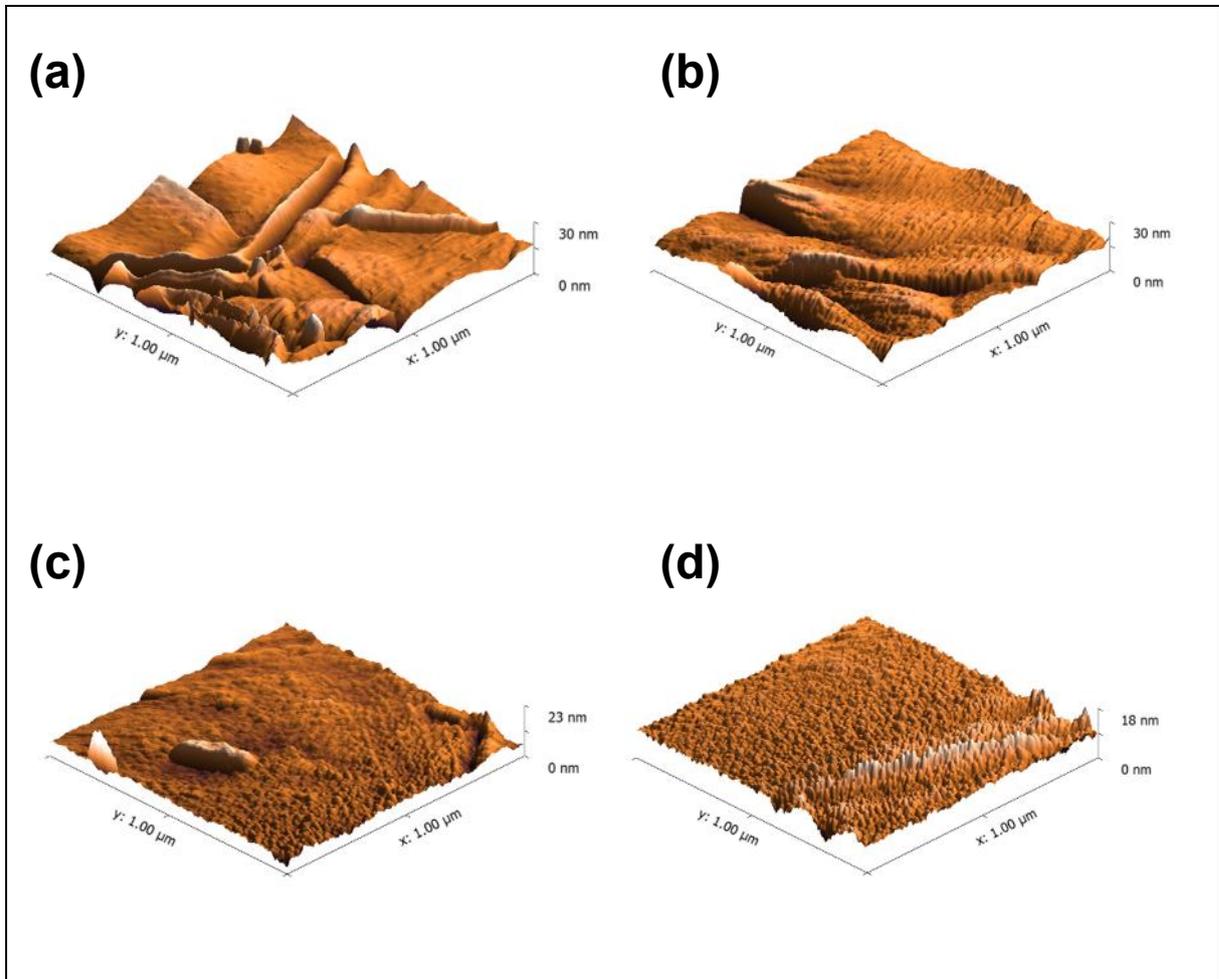
Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 24 - Morfologia dos eletrodos [AFM]: (a) MLG20 - 3D, 10x10 μm . (b) Nb20MLG20 - 3D, 10x10 μm . (c) Nb40MLG20 - 3D, 10x10 μm . (d) Nb60MLG20 - 3D, 10x10 μm .



Fonte: Do Autor, 2017.

Figura 25 - Morfologia dos eletrodos [AFM]: (a) MLG20 - 3D, 1x1 μm . (b) Nb20MLG20 - 3D, 1x1 μm . (c) Nb40MLG20 - 3D, 1x1 μm . (d) Nb60MLG20 - 3D, 1x1 μm .



Fonte: Do Autor, 2017.

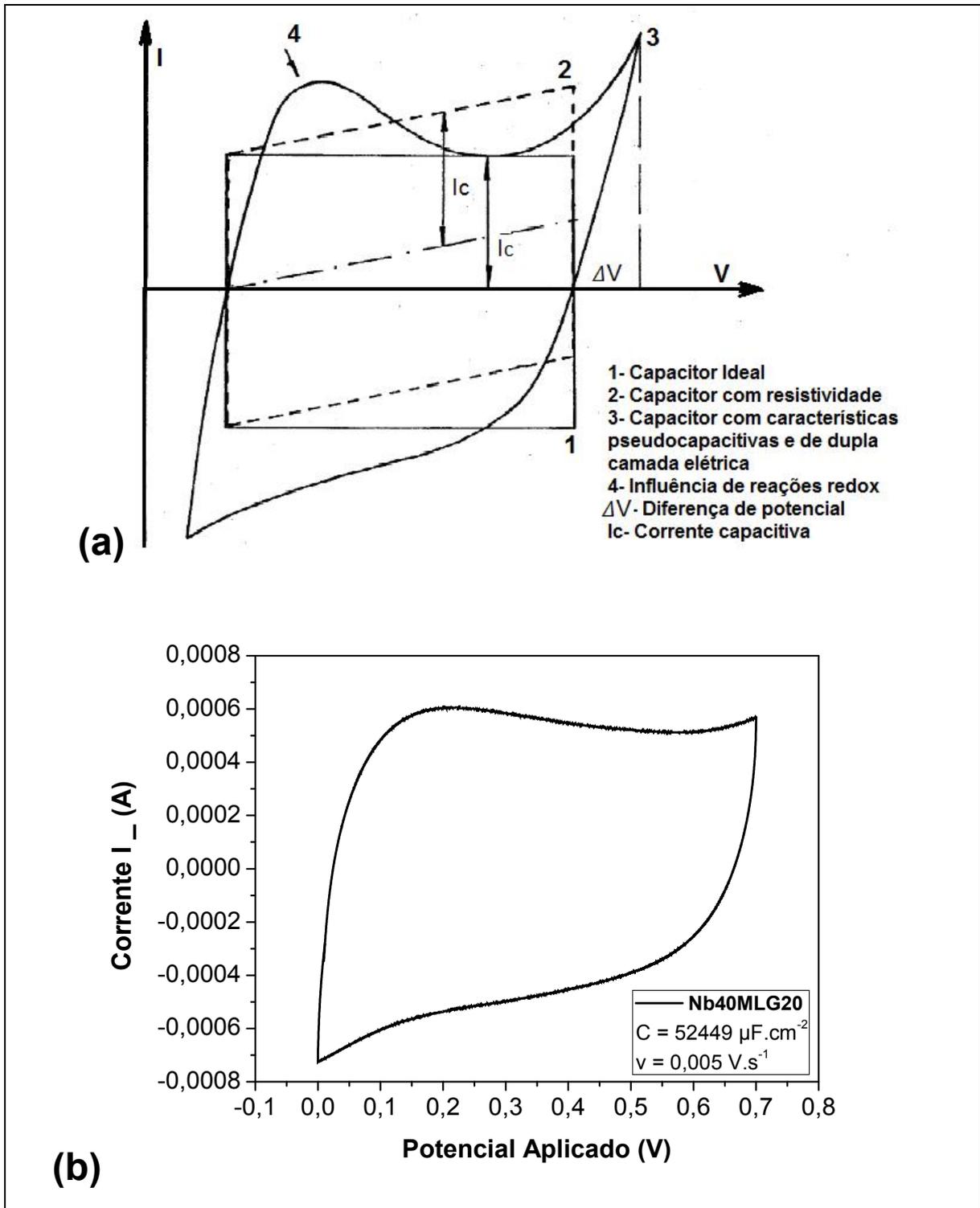
A análise das imagens obtidas através de microscopia de força atômica em duas e três dimensões e em escalas de 1 μm^2 e 100 μm^2 (Figuras 22 à 25) indica a existência de rugosidade na superfície do eletrodo de MLG puro, caracterizando espaços vazios entre os flocos de MLG o que de alguma forma deve contribuir para uma maior permeação do gel eletrólito e assim aumentando a área superficial efetiva do capacitor. Como resultado a capacitância nesse eletrodo deve ser maior que àquela dos capacitores confeccionados com pressão de 200 kgf.cm^{-2} , conforme pode ser observado nas tabelas 2 e 4 ($C = 33123 \mu\text{F.cm}^{-2}$ para pressão de 200 kgf.cm^{-2} e $C = 50661 \mu\text{F.cm}^{-2}$ para pressão de 20 kgf.cm^{-2}).

Nos eletrodos com filme nanométrico de óxido de nióbio observa-se claramente, em especial na Figura 25 a diferença em relação ao eletrodo puro, no que se refere à existência de partículas que são características do filme depositado por pulverização catódica. Não se pode afirmar que tais partículas estão isoladas, mas sim formando um filme contínuo (nucleação na fase gasosa no processo de pulverização catódica). Desse modo, o efeito da espessura do filme de óxido pode estar diretamente relacionado com a capacitância dos dispositivos. Observa-se que a capacitância específica aumenta com o tempo de deposição até 40 minutos, sendo que para o caso do óxido depositado por 60 minutos, uma diminuição na capacitância é detectada. Uma vez que a espessura aumenta em função do tempo de deposição, o preenchimento dos poros do eletrodo podem ter sido preenchidos pelo filme de óxido no maior tempo de deposição. Curiosamente para o tempo de 40 minutos, um aumento na capacitância em relação ao de 20 minutos foi obtida o que, de certa forma parece contradizer o argumento acima exposto. Dessa forma, dois efeitos podem ter contribuído para os resultados obtidos. O primeiro pode ter origem numa medida errônea da massa de óxido sobre os eletrodos. O segundo pode estar relacionado a um aumento significativo da resistência à transferência de carga que foi mais significativa no eletrodo depositado com a maior espessura de óxido.

4.3.2 Técnica CV e CDG

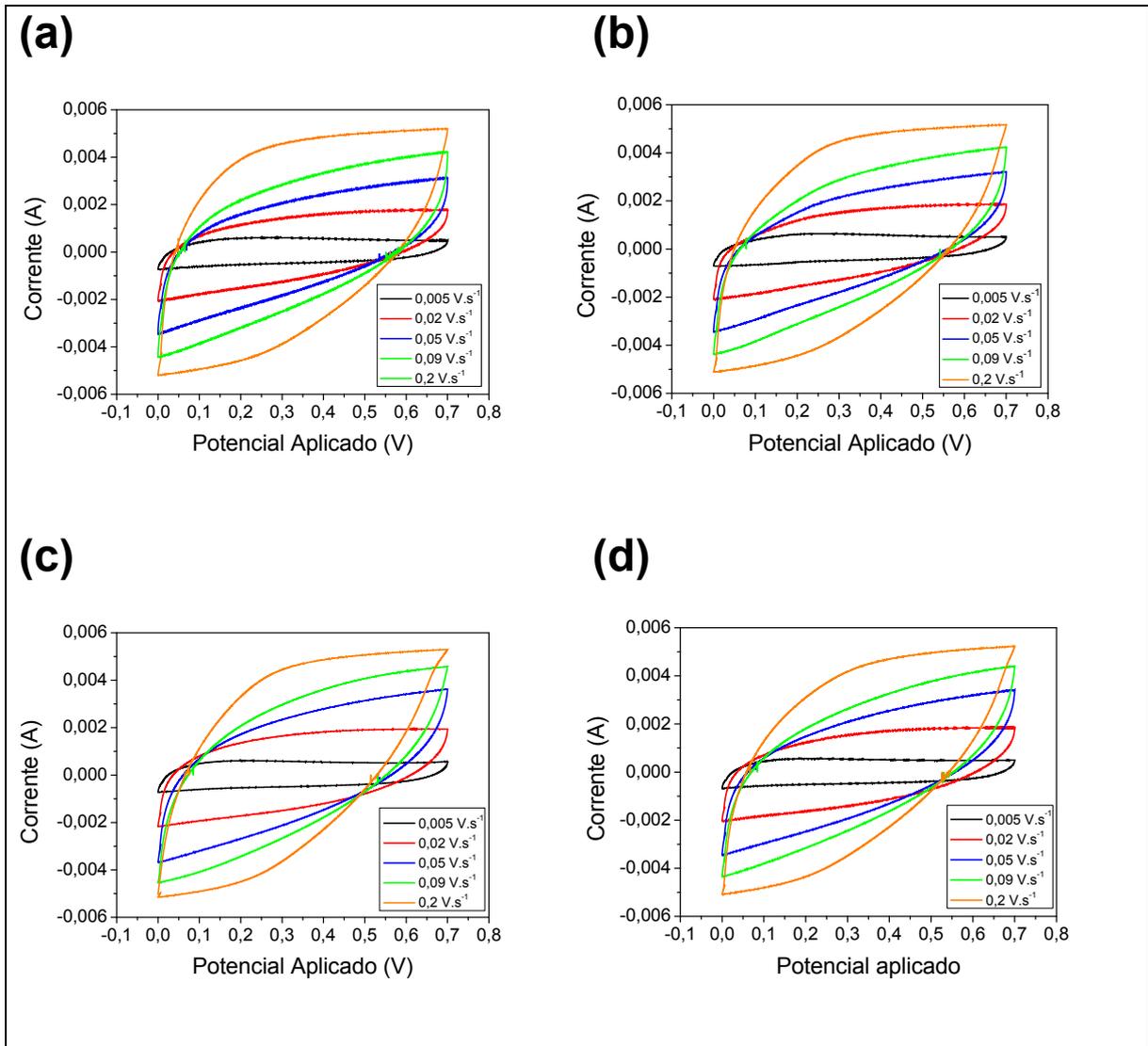
A finalidade dos gráficos (Figuras 27 à 30) é mostrar que todos os protótipos têm as características de capacitores eletroquímicos de dupla camada (*EDLC*, sigla em inglês), e conseqüentemente extrair os dados para a análise e comparação. Os conceitos que caracterizam os EDLCs estão descritos nas formas geométricas dos gráficos da voltametria cíclica (CV), que na condição ideal aproxima-se da forma de um retângulo [31 e 43] e na galvanostática (CDG), proporcional a um triângulo [42]. A figura 26, mostra exemplos destas descrições, onde o retângulo paralelo ao eixo do potencial aplicado representa um capacitor ideal, se o mesmo sofre uma inclinação, indica qualidades resistivas, mas se o voltamograma sofre variações ou atrasos na carga/descarga, como prolongamento dos vértices, o capacitor apresenta propriedades pseudocapacitivas e de dupla camada elétrica.

Figura 26 – Caracterização dos capacitores: (a) [31], Gráfico caracterizando os conceitos dos diversos tipos de comportamentos de capacitores. (b) Do Autor, Gráfico do supercapacitor Nb40MLG20, com a presença da pseudocapacitância.



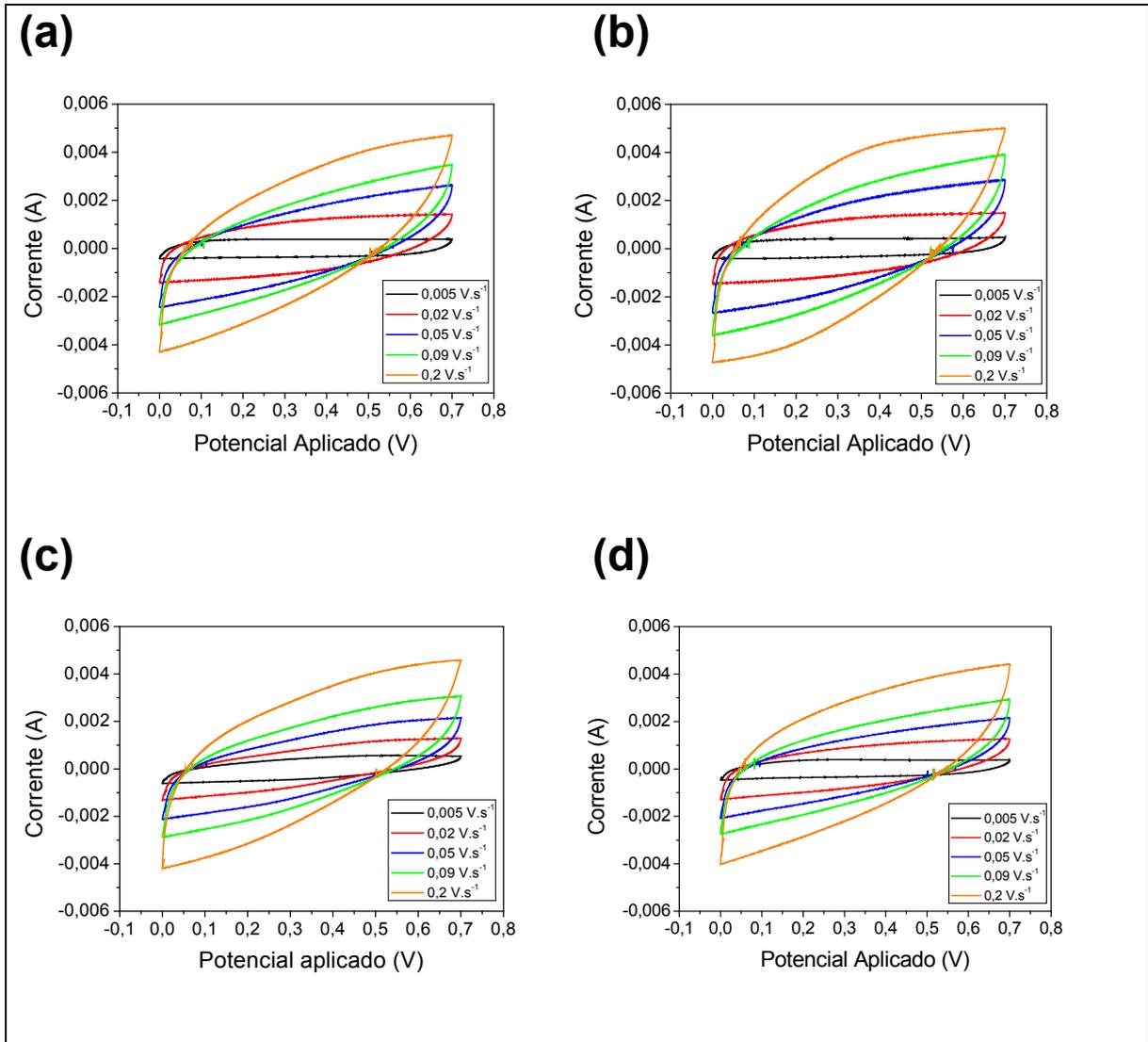
Fonte: Adaptado pelo Autor, 2018.

Figura 27 - Gráficos das CVs dos supercapacitores. (a) MLG20. (b) Nb20MLG20. (c) Nb40MLG20. (d) Nb60MLG20. Todos com 80 mg/ 20 kgf.cm⁻².



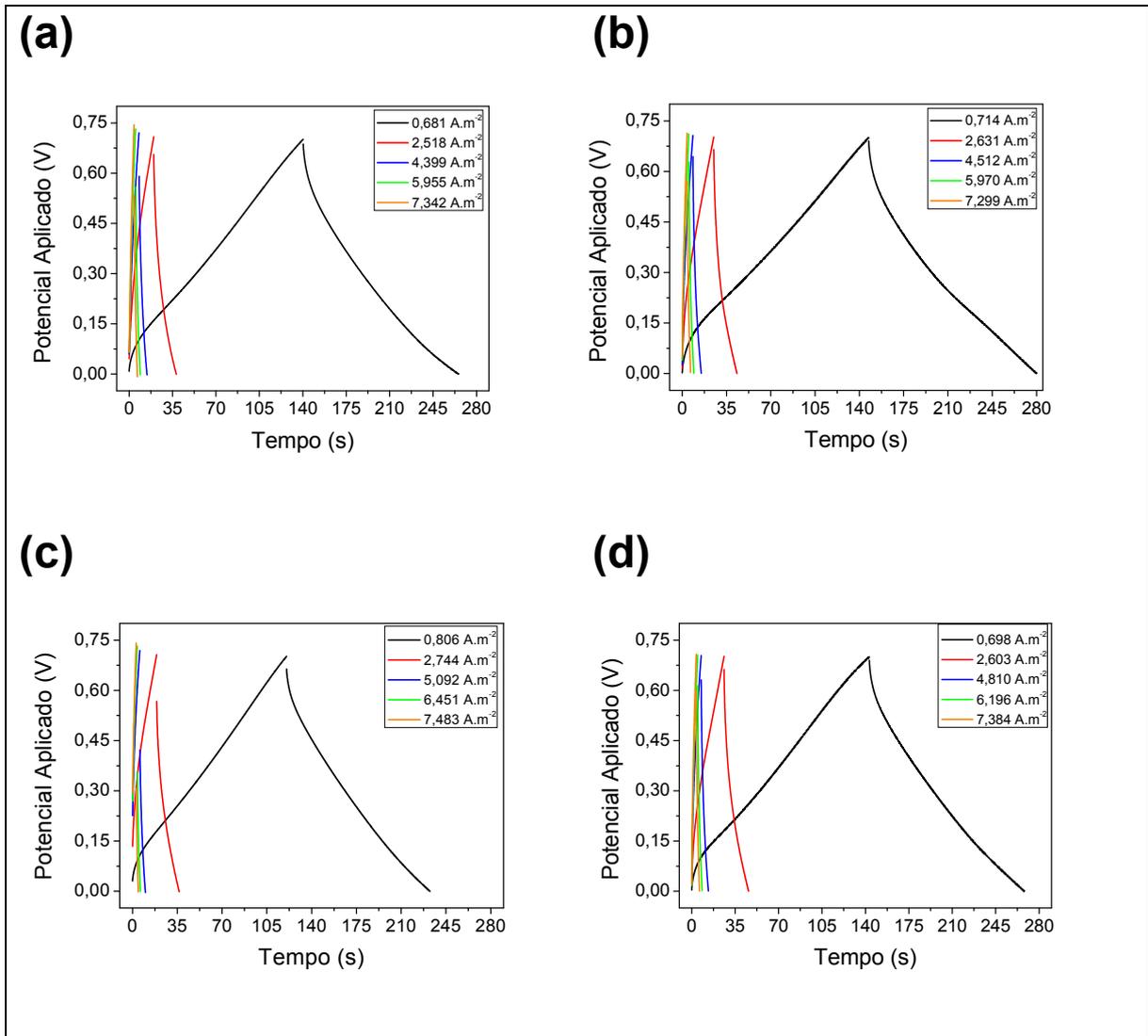
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

Figura 28 - Gráficos das CVs dos supercapacitores. (a) MLG200. (b) Nb20MLG200. (c) Nb40MLG200. (d) Nb60MLG200. Todos com 80 mg/ 200 kgf.cm⁻².



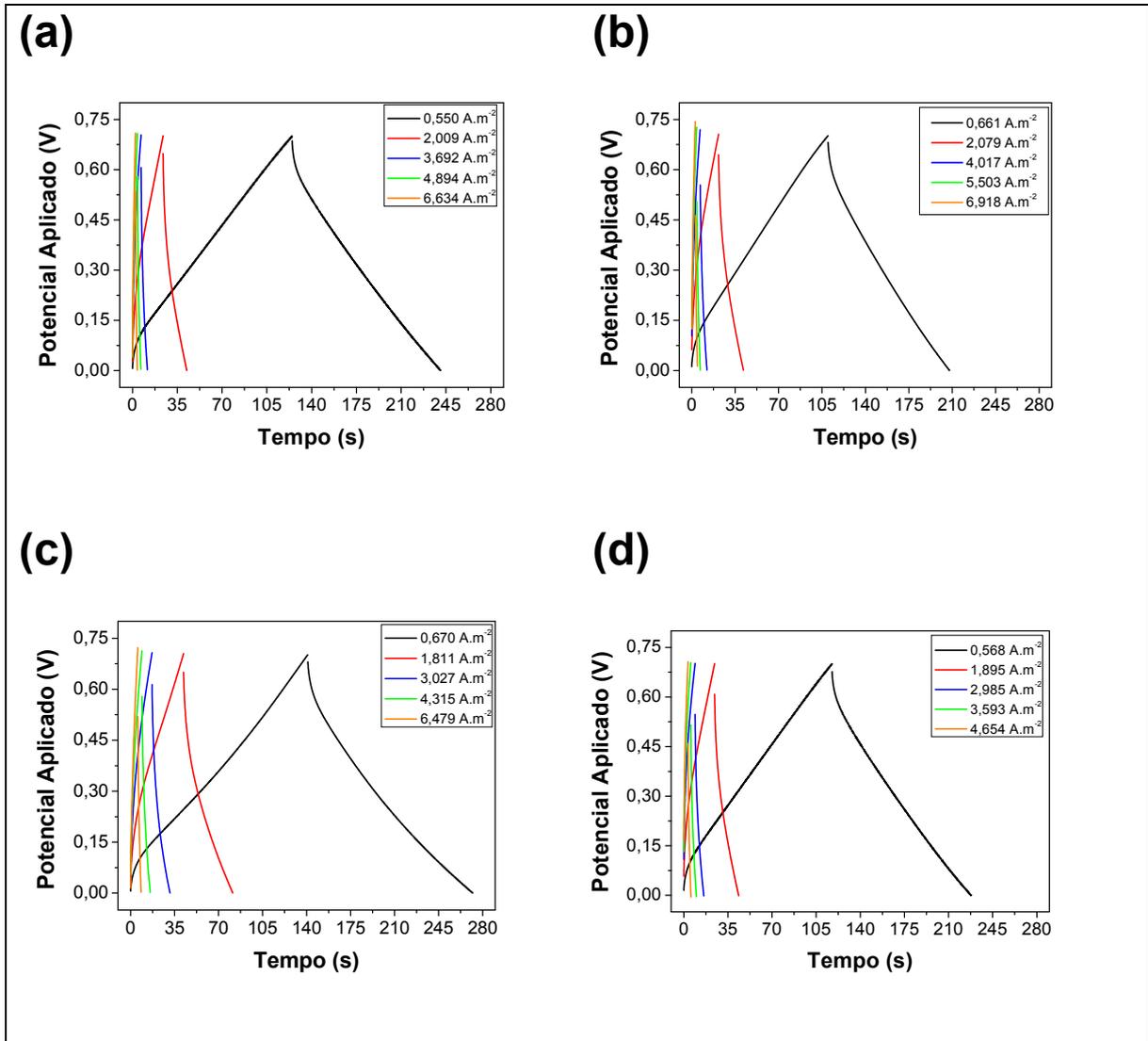
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

Figura 29 - Gráficos das CDGs dos supercapacitores. (a) MLG20. (b) Nb20MLG20. (c) Nb40MLG20. (d) Nb60MLG20. Todos com 80 mg/ 20 kgf.cm⁻².



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

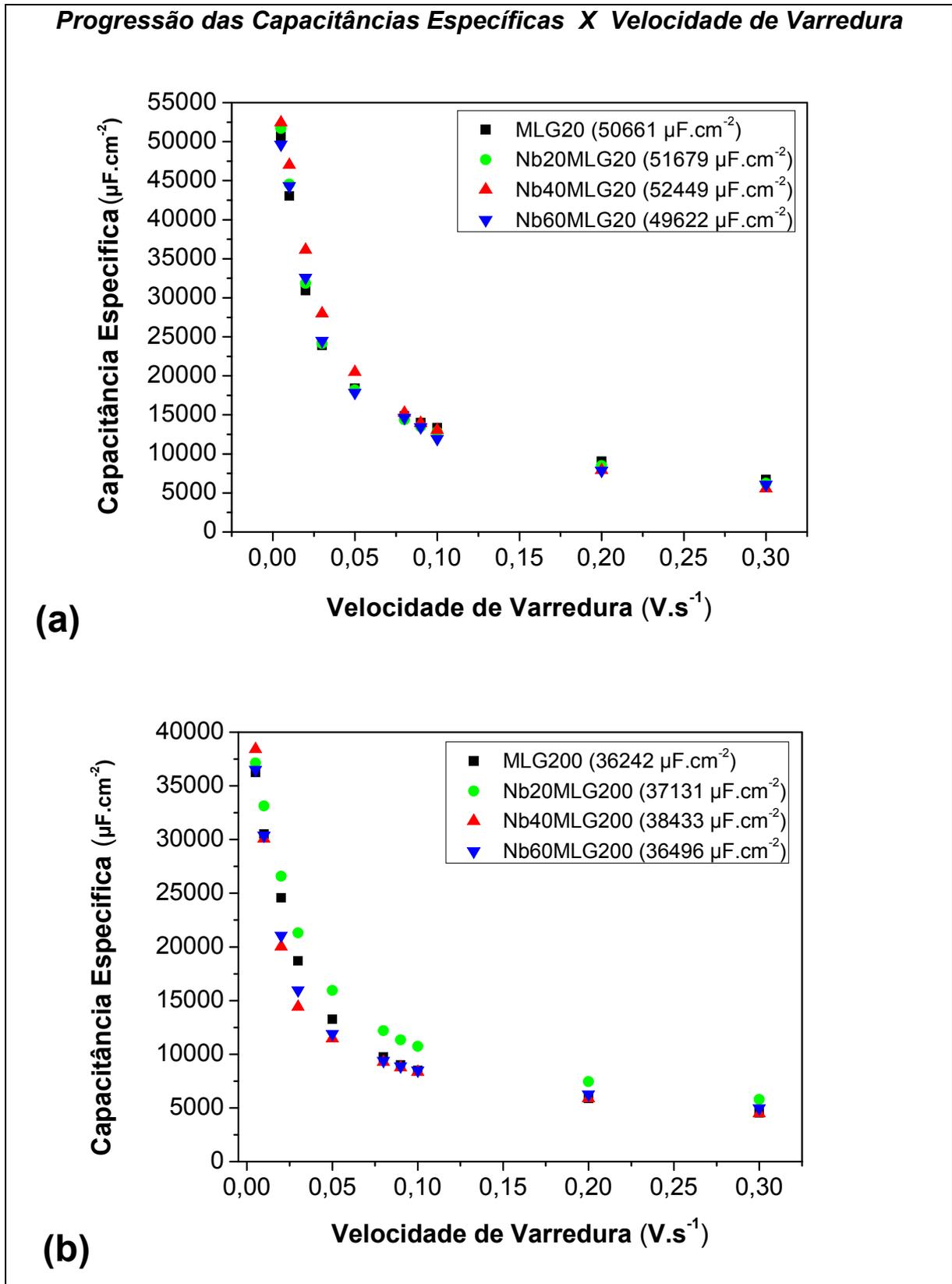
Figura 30 - Gráficos das CDGs dos supercapacitores. (a) MLG200. (b) Nb20MLG200. (c) Nb40MLG200. (d) Nb60MLG200. Todos com 80 mg/ 200 kgf.cm⁻².



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

Para a elaboração e organização dos gráficos (CVs e CDGs) dos supercapacitores, foi desenvolvido uma planilha que está no apêndice A (figura 43) e os dados representados na figura 31.

Figura 31 - Valores das capacitâncias específicas dos testes CVs dos supercapacitores em função das velocidades de varreduras (a) MLG20, Nb20MLG20, Nb40MLG20 e Nb60MLG20. (b) MLG200, Nb20MLG200, Nb40MLG200 e Nb60MLG200.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

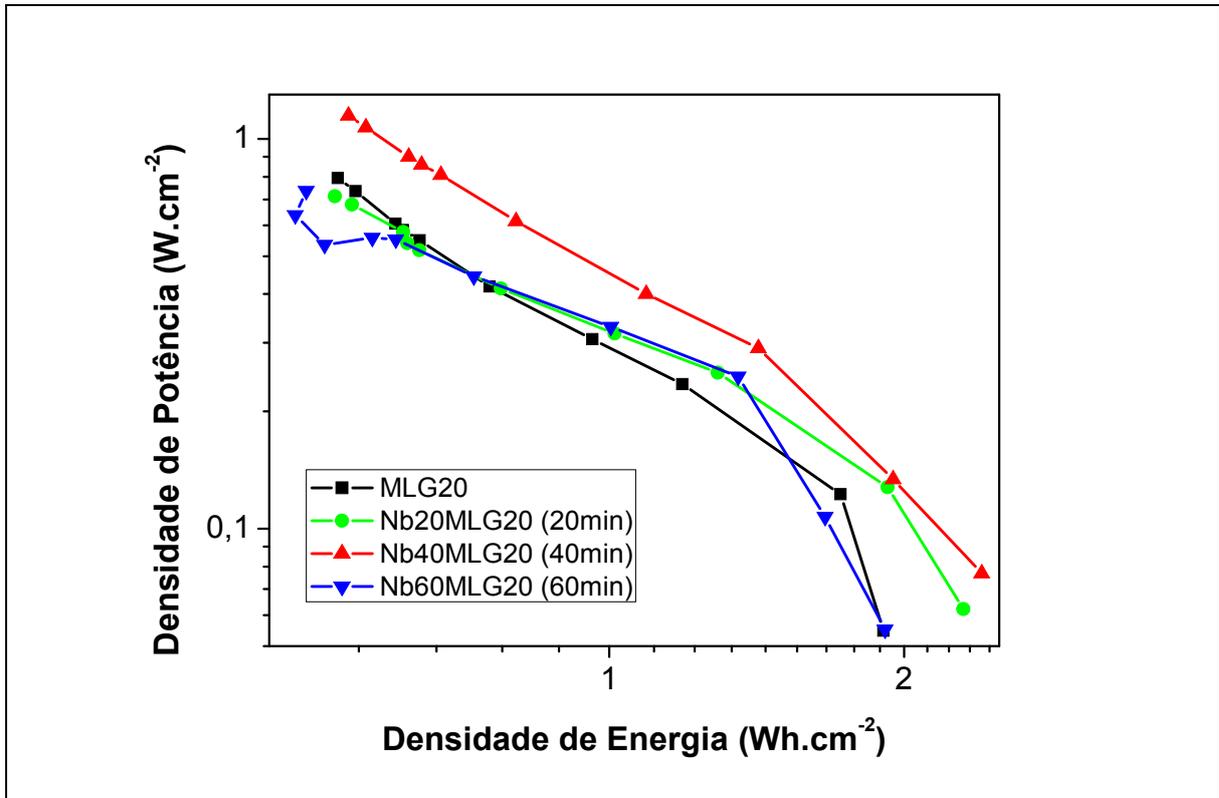
Os valores das capacitâncias (figura 31) nos testes da técnica CV (equação 12), descrevem que a maior capacitância específica ($52.499 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) está diretamente vinculada a menor compactação ($20 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$) e a menor velocidade de varredura ($0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$), onde esta velocidade descreve que a cada segundo o protótipo é carregado, através da aplicação de um degrau de $0,005 \text{ V}$ até o limite pré-estabelecido (Ex: $0,7 \text{ V}$) e retorna ao ponto inicial, com correntes específicas a cada supercapacitor. No teste com a velocidade mais rápida ($0,3 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) é medido a menor capacitância, pois o tempo de carga dos elétrons é rápido, com isso sofrem menor adsorção na interface (eletrodo-eletrólito), perdendo mais adesão dos elétrons livres, enquanto que na velocidade mais lenta ($0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) esta reorganização dos elétrons livre é mais intensa, proporcionando mais energia armazenada.

Analisando os supercapacitores com eletrodo puro de MLG, compactados a 20 e $200 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ (figura 31), o MLG20 ($50661 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) resultou na melhor capacitância que o MLG200 ($36242 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$), a análise nos mostra que com menor compactação tem-se mais porosidade, com isso, maior área superficial. Em relação aos supercapacitores mais eficientes o Nb40MLG20 e o Nb40MLG200, verifica-se que o supercapacitor menos compactado Nb40MLG20 com NbOx (40 min) é o com maior capacitância específica, devido a presença da pseudocapacitância (figura 26) e as características comprovadas na eficiência da porosidade (progressão das capacitâncias – figuras 31a e 31b), logo maior compactação menor área superficial ativa na interface eletrodo-eletrólito, com conseqüente menor capacitância.

Mas na última deposição de 60 minutos de NbOx (Nb60MLG20 e Nb60MLG200) a capacitância diminuiu, devido ao filme fino de óxido não ser um bom condutor e criar uma membrana que influencia na diminuição da densidade de corrente ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$) e, com isso, diminuiu a capacitância específica. A progressão da densidade de corrente ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$) detalhada, está na planilha do apêndice A (figura 43).

Na figura 32, elaborada a partir dos dados da (figura 43), é demonstrado um gráfico comparativo, caracterizado como gráfico de Ragone, o qual relaciona a proporção entre a densidade de energia e a densidade de potência dos supercapacitores, com compactação de $20 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$, pois foram os que tiveram maior capacitância específica.

Figura 32 - Relação entre a densidade de energia e a densidade de potência dos supercapacitores. Todos com 80 mg/ 20 kgf.cm⁻².



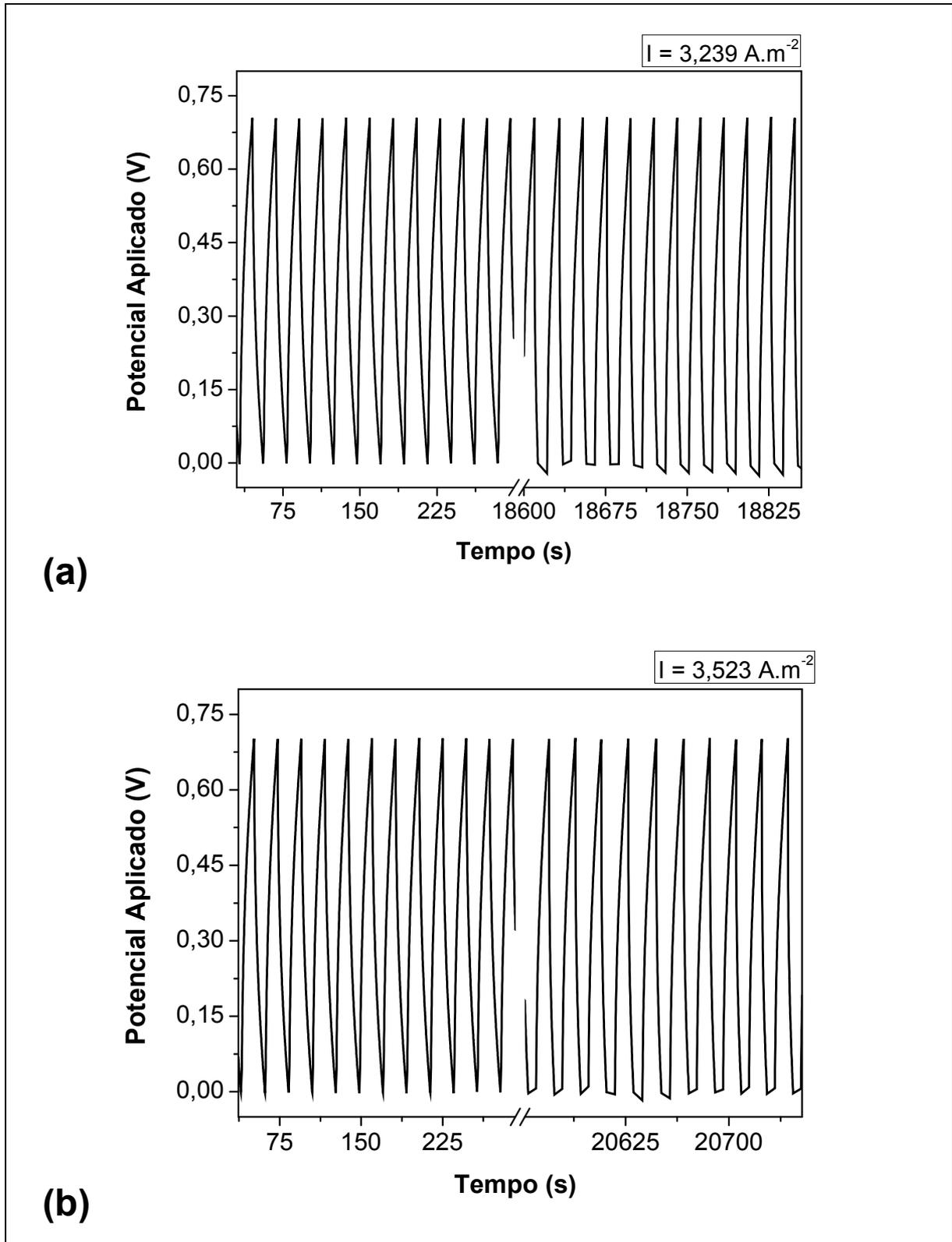
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

4.3.3. Retenção de Capacitância

Na figura 33 são mostrados os gráficos de estabilidade dos experimentos galvanostáticos de carga e descarga (CDG) nos 1000 ciclos, dos supercapacitores.

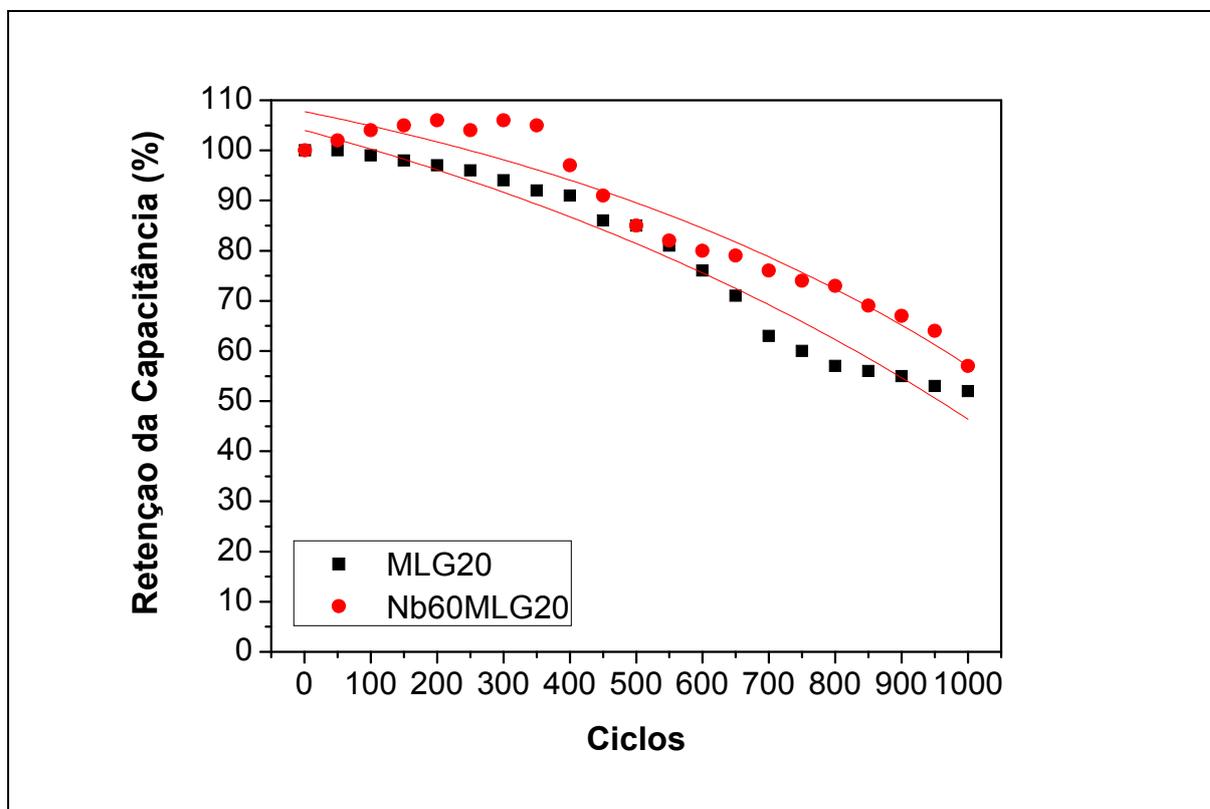
Para a elaboração dos gráficos apresentado na figura 34, utiliza-se os dados da técnica CDG, calculados através da equação 13 e organizados na tabela 8 no apêndice A. A primeira amostra ou ciclo é a referência e a última amostra (ciclo 1000) é o resultado de retenção da capacitância. Com isso, em relação ao último ciclo (1000), o supercapacitor MLG20 obteve 52% de retenção e o Nb60MLG20 obteve 57% de retenção, indicando que o Nb60MLG20 possui maior retenção e estabilidade, proporcionado assim maior vida útil e melhor qualidade de funcionamento, mas é inferior ao experimento CDG do supercapacitor Nb30MLG200 compactado a 200kgf.cm⁻², mostrado na figura 19 (seção 4.2.3), que obteve 79% de retenção de energia.

Figura 33 – Retenção e estabilidade da capacitância nos testes CDG de 1000 ciclos dos supercapacitores. (a) MLG20. (b) Nb60MLG20. Todos com 80 mg/ 20 kgf.cm⁻².



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

Figura 34 - Gráficos da Progressão da capacitância no teste galvanostático de 1000 ciclos de carga e descarga dos supercapacitores. (As linhas são apenas guias para os olhos).



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

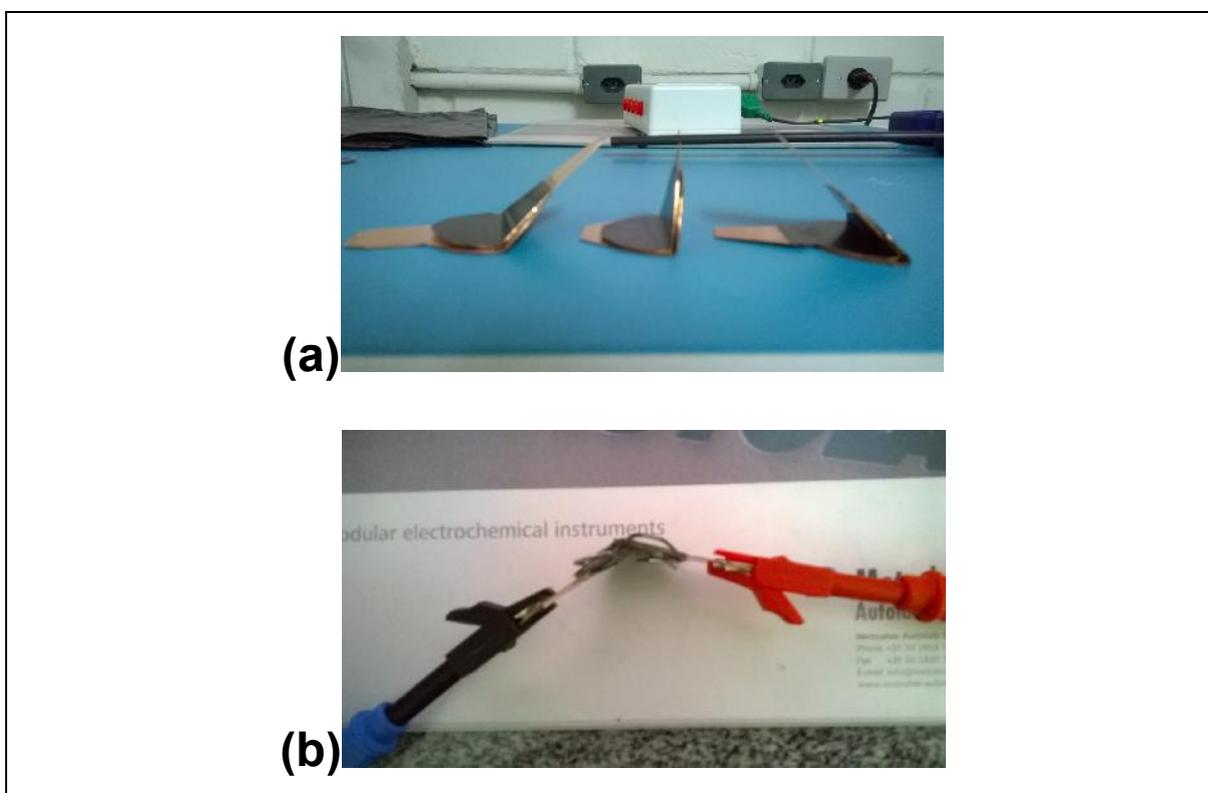
Uma comparação entre o supercapacitor mais compactado, o Nb30MLG200 (seção 4.2.3) e o menos compactado, o Nb60MLG20 (desta seção 4.3.2), indica que os supercapacitores mostrados na figura 19 (seção 4.2.3), compactados a 200kgf.cm^{-2} , mostram melhor retenção nos 1000 ciclos da CDG, que os menos compactados (20kgf.cm^{-2}), os quais mostram ao longo desta seção, que tiveram maior capacitância, porém menor retenção de carga.

A análise da figura 34, nos mostra que durante os ciclos de carga e descarga, ocorre a perda das características eletroativas do gel eletrólito, através do processo de oxidação [110], mais especificamente na descarga, identificado nos gráficos quando o experimento passa de 600 ciclos (1000 Ciclos), indicando que os valores diminuem gradativamente e ao final ficam abaixo de 60% do valor inicial, caracterizando assim perda de retenção da energia armazenada.

4.3.4. Análise de Flexibilidade

Neste experimento é realizada a análise da flexibilidade dos supercapacitores com massa de 80 mg e compactação de 20 kgf.cm^{-2} , pois foram os que tiveram melhor capacitância específica nos testes de CV e CDG. Estes testes de flexibilidade [108], ocorrem com aplicação da técnica CV, com o supercapacitor conectado em suportes com inclinações de 0° , 45° , 90° e 135° , mostrado na figura 35, o suporte de 0° é o alicate utilizado nas medições anteriores (subseções 4.2.1 e 4.3.1), mostrado na figura 12b. A análise das capacitâncias específicas, indicam variações pequenas e irrelevantes nos valores medidos e calculados das mesmas (figura 36), confirmando assim sua estabilidade durante a flexão, onde os testes deste experimento foram executados após os experimentos CDG de 1000 ciclos, mostrando que o protótipo é um supercapacitor flexível.

Figura 35 - Imagens dos suportes utilizados nas medições dos testes de flexibilidade dos supercapacitores: (a) Suportes (45° , 90° e 135°). (b) Suporte com o supercapacitor conectado aos terminais do Potenciostato.

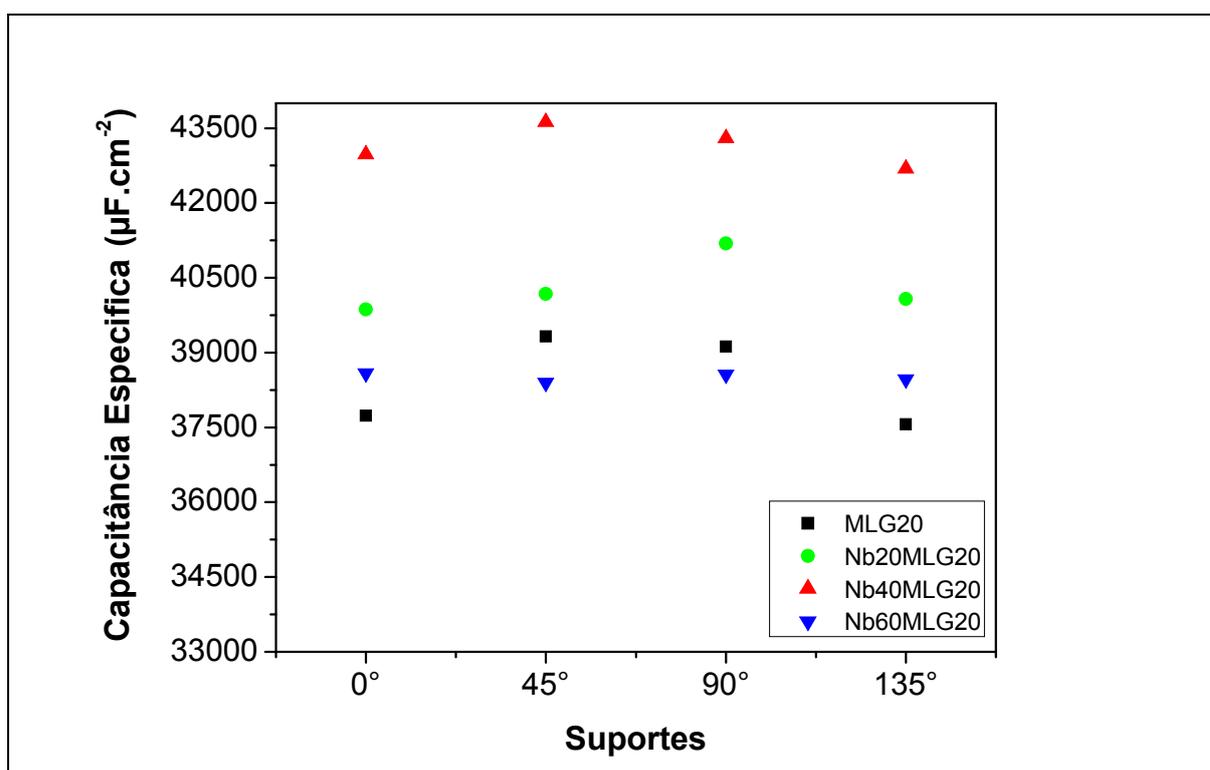


Fonte: Do Autor, 2018.

A análise da estabilidade da capacitância específica no teste de flexibilidade, ocorreu após o experimento de 1000 ciclos da técnica CDG de cada supercapacitor, o que pode ter gerado uma diminuição da capacitância descrita anteriormente (subseção 4.3.2). Verifica-se portanto que esses capacitores submetidos a diferentes flexões (suportes de 0°, 45°, 90° e 135°), durante os testes em CV com potencial de 0,7 V, mantiveram variações toleráveis da capacitância, caracterizando assim que os protótipos podem ser utilizados com boa estabilidade, em vários ângulos de flexão mesmo depois de terem sido submetidos a muitos testes de estabilidade.

A figura 36 mostra a estabilidade das capacitâncias específicas, ao longo dos testes do experimento de flexibilidade, com os respectivos suportes utilizados. Tendo em vista que cada um dos quatro supercapacitores foi submetido ao mesmo experimento de voltametria cíclica em suportes com ângulos diferentes, a avaliação quanto aos erros associados às medidas no cálculo das capacitâncias específicas fica comprometida. Não é possível gerar barras de erros nestes testes com os dados obtidos. Porém como a flutuação nos dados não tem variações discrepantes para cada um dos quatro supercapacitores utilizados, pode-se considerar que os dados obtidos são confiáveis, sem erros de considerável valor.

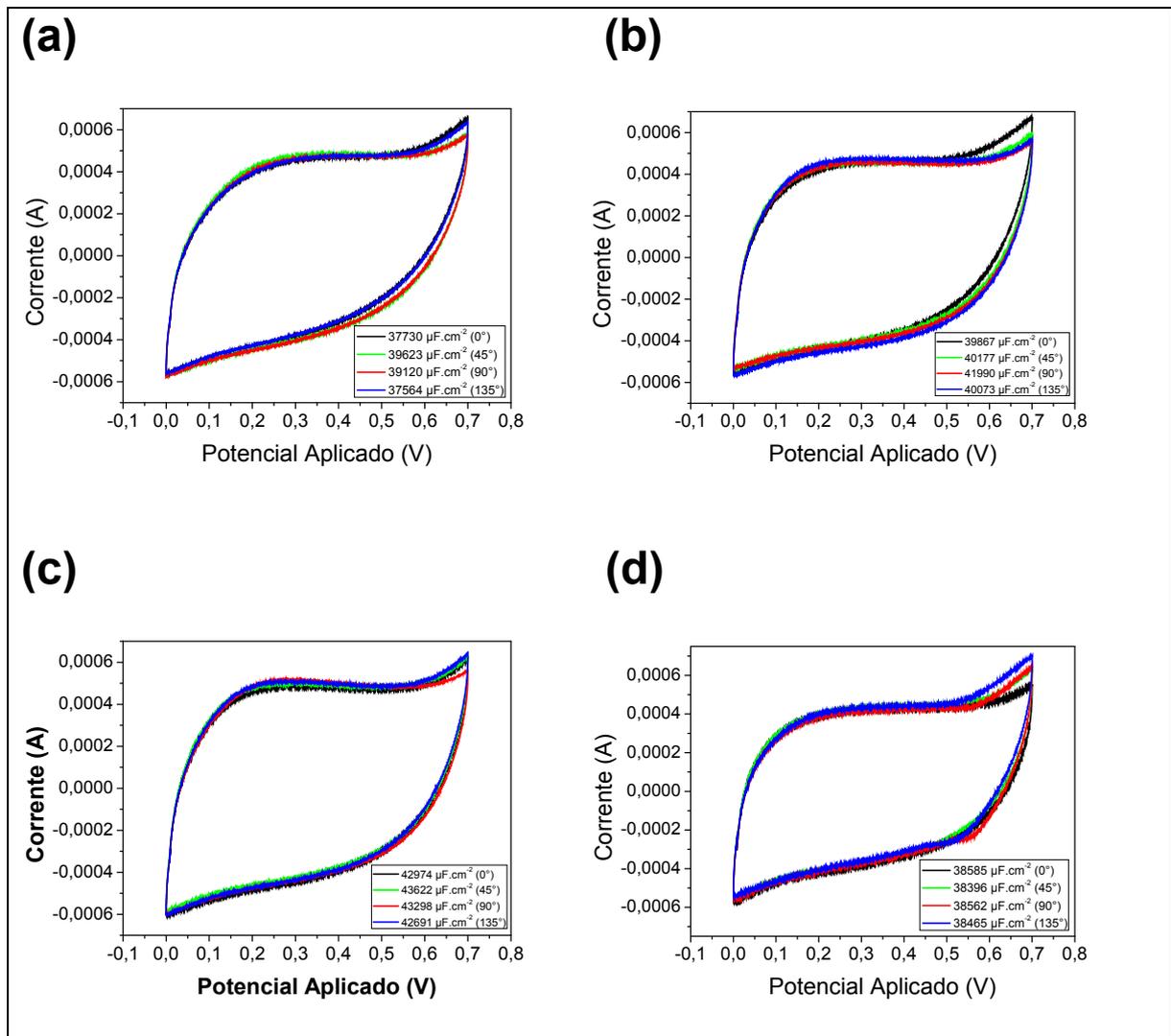
Figura 36 - Gráficos da estabilidade da capacitância específica, nos testes de flexibilidade dos supercapacitores.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

A figura 37 mostra os gráficos da estabilidade da capacitância específica dos supercapacitores (MLG20, Nb20MLG20, Nb40MLG20, Nb60MLG20), por que foram os que tiveram melhor densidade de energia e potência (subseção 4.3.1), mostrando que mesmo depois dos 1000 ciclos e durante os testes de flexibilidade, mantiveram suas características eletroquímicas (figura 26).

Figura 37 - Gráficos da estabilidade da capacitância nos testes de flexibilidade dos supercapacitores, (Ângulos dos suportes: 0°, 45°, 90°, 135°). (a) MLG20. (b) Nb20MLG20. (c) Nb40MLG20. (d) Nb60MLG20. Todos com 80 mg/ 20 kgf.cm⁻².



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

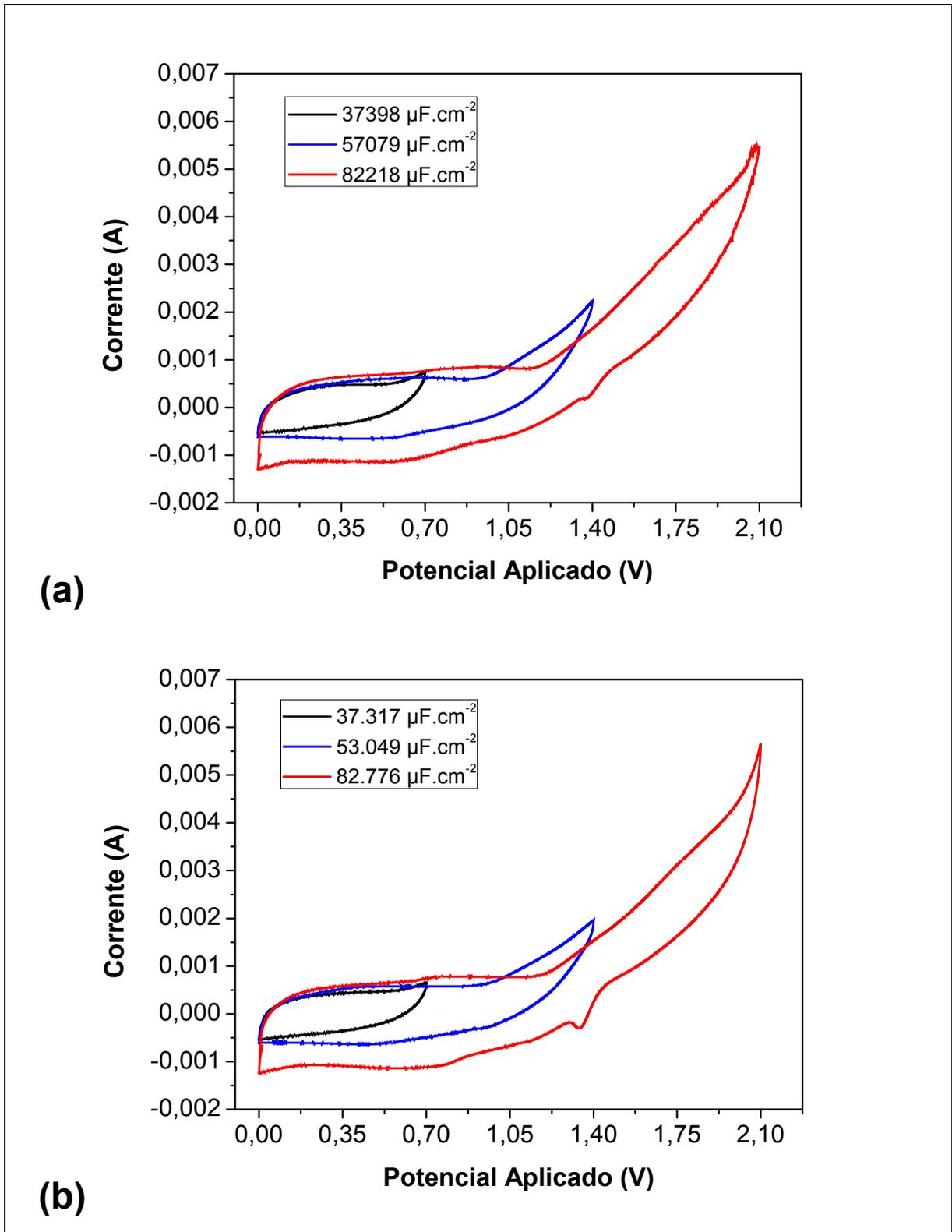
4.3.5. Janela de Potencial

No intuito de descobrir os limites máximos de funcionamento e eficiência dos supercapacitores (MLG20, Nb20MLG20, Nb40MLG20, Nb60MLG20), os mesmos foram submetidos ao experimento da técnica CV com limitação do potencial aplicado ($\Delta V = 0,7, 1,4, 2,1$ e $2,8$ V), estes valores foram escolhidos pelo autor pois são proporcionais ao valor ($\Delta V = 0,7$ V), adotado para as pesquisas iniciais, devido ao eletrólito ser aquoso (composto por água) e com isso, possui o ponto de eletrolise de aproximadamente ($V = 1,2$ V) [110]. Como o protótipo não existe na proposta de como foi construído, pois o substrato e o eletrodo são os mesmos, os dados de todos os experimentos e testes realizados neste estudo terão atribuições e diferenças em relação a outros dispositivos e pesquisas envolvendo capacitores eletroquímicos de dupla camada a base de MLG.

Os ciclos de testes utilizam a mesma configuração para o experimento CV, porem com variação apenas do potencial aplicado. A figuras 38 e 39 demonstram os gráficos que descrevem as variações que ocorrem durante o teste da técnica CV, tanto durante o mesmo potencial, quanto no aumento da área do gráfico, quando é aplicado um potencial mais elevado, respectivo às características de cada supercapacitor. Estas figuras não tem os gráficos do teste CV com o último potencial aplicado ($\Delta V = 2,8$ V), devido a área ser maior que as demais, faz com que o primeiro teste perda definição (resolução), com isso, será analisado posteriormente.

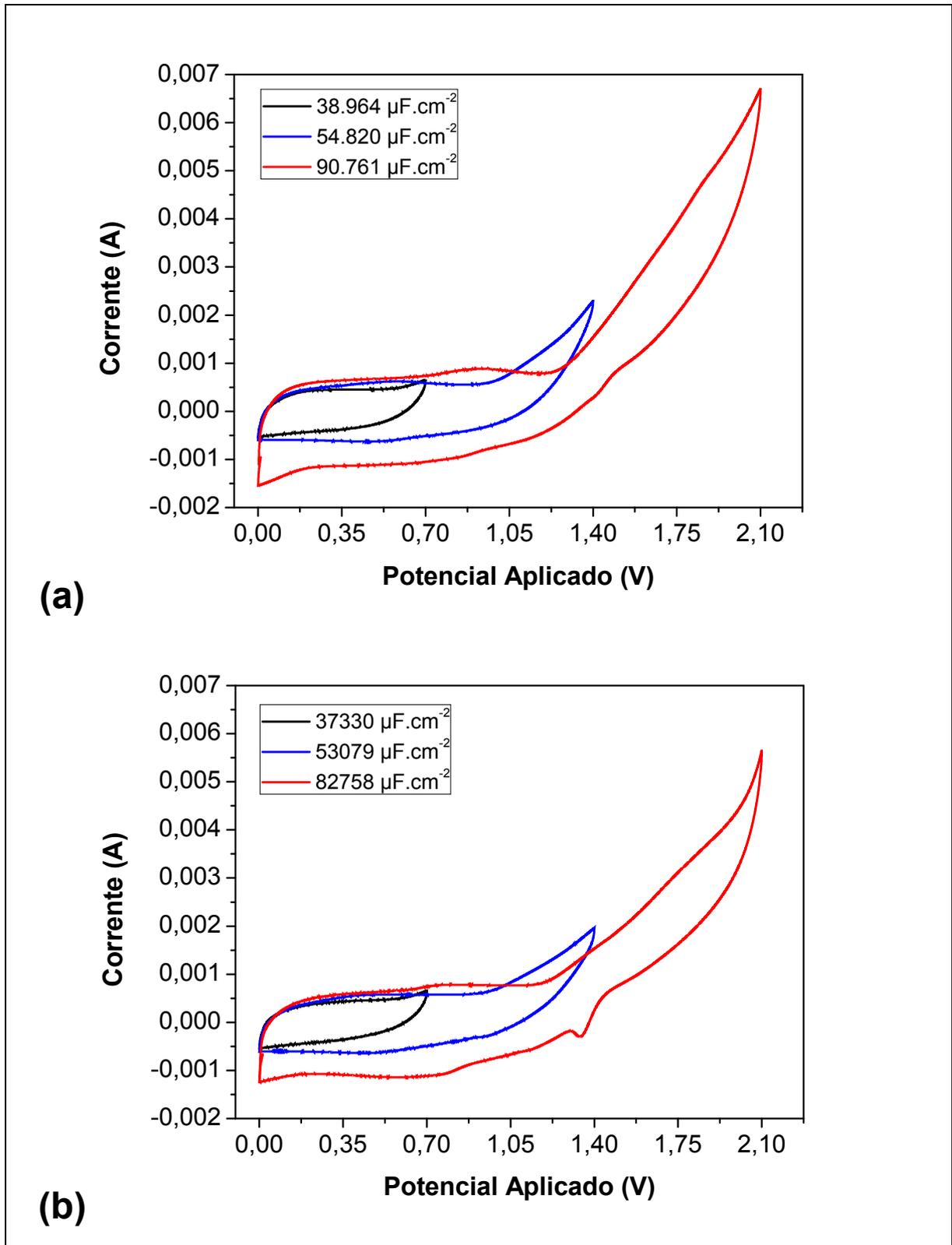
Analisando as curvas dos gráficos (figuras 38, 39 e 41) e a tabela 5, é constatado que a área das curvas (técnica CV), aumenta consideravelmente a medida que o potencial aumenta, provando que são diretamente proporcionais, logo quanto maior área, maior a capacitância, maior a densidade de energia, etc. O primeiro teste CV ($\Delta V = 0,7$ V), executado no Nb40MLG20 com eletrodos de MLG com filme fino de Óxido de Nióbio (NbOx), tem-se a capacitância de $38.964 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, ao executar o segundo teste CV ($\Delta V = 1,4$ V), dobra-se o potencial e a capacitância vai para $54.820\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, um aumento de 40,69%, ao triplicar o potencial inicial ($\Delta V = 2,1$ V) a capacitância é $90.761 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, aumento de 132,93%, ao quadruplicar o potencial ($\Delta V = 2,8$ V) a capacitância vai para $397.138 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, aumento de 919,22% em relação ao primeiro potencial, com isso, o potencial aplicado influencia diretamente no aumento da capacitância específica, logo na densidade de energia e de potência.

Figura 38 - Gráficos das respostas das capacitâncias nos testes da Janela de Potencial ($\Delta V = 0,7, 1,4$ e $2,1V$) dos supercapacitores. (a) MLG20. (b) Nb20MLG20. Todos com $80 \text{ mg} / 20 \text{ kgf.cm}^{-2}$.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

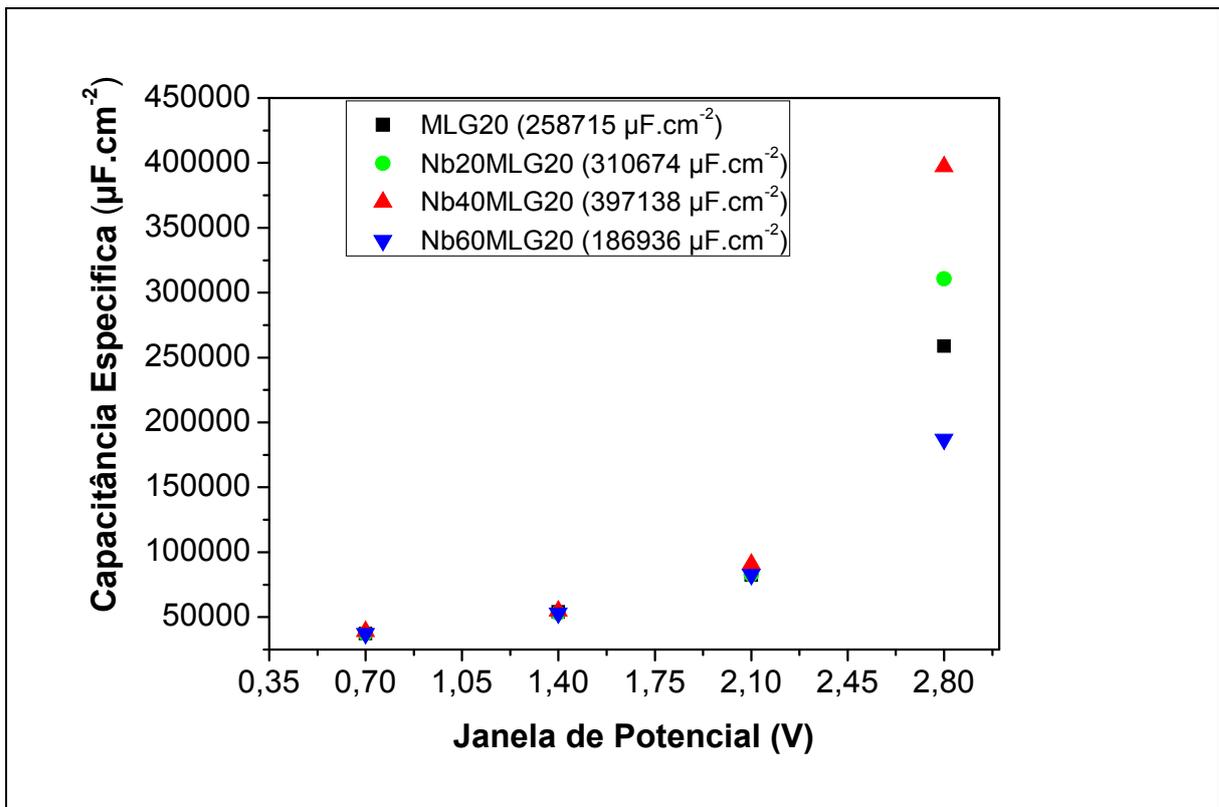
Figura 39 - Gráficos da resposta da capacitância nos testes de Janela de Potencial ($\Delta V = 0,7, 1,4$ e $2,1V$) dos supercapacitores. (a) Nb40MLG20. (b) Nb60MLG60. Todos com $80 \text{ mg} / 20 \text{ kgf.cm}^{-2}$.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

Para analisar as respostas das curvas dos gráficos (figuras 38, 39 e 41), foi elaborado na figura 40 a proporção entre o aumento da capacitância específica ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) em relação ao aumento do potencial elétrico aplicado (V), aos supercapacitores. A tabela 5, mostra os dados organizados para descrever os testes do experimento da janela de potencial com os supercapacitores.

Figura 40 - Proporção entre o aumento da capacitância específica ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) em relação ao aumento do potencial aplicado (V), nos diferentes supercapacitores.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

Tabela 5 - Relação entre o aumento da Capacitância Específica ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) em relação ao Potencial Aplicado (V).

Capacitância Específica ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) versus Potencial Aplicado (V)				
Potencial Aplicado (V)	MLG20 ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Nb20MLG20 ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Nb40MLG20 ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Nb60MLG20 ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)
0,7	37398	37317	38964	37330
1,4	54070	53049	54820	53079
2,1	82218	82776	90761	82758
2,8	258715	310674	397138	186936

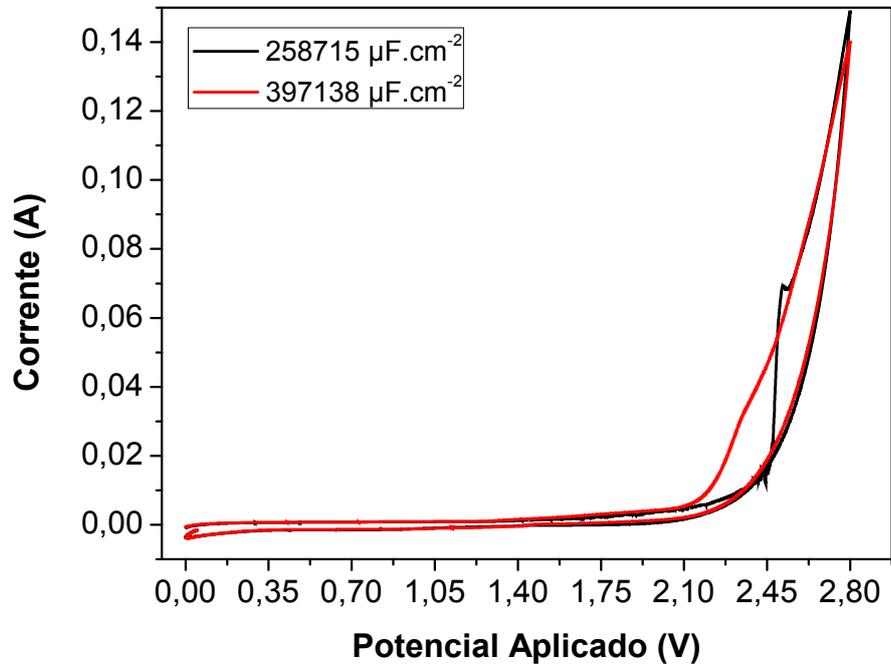
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

Para analisar a resposta das curvas no potencial de 2,8 V, mas mantendo a análise do gráfico da figura 40 e a tabela 5, onde verifica-se uma progressão das capacitâncias entre o supercapacitor MLG20 com eletrodos puros de MLG e o Nb40MLG20 com eletrodos de MLG com NbOx (40min), o teste CV ocorreu com uma velocidade de varredura de ($v = 0,005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) e o potencial aplicado máximo de ($\Delta V = 2,8 \text{ V}$). Os valores ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) se destacaram no Nb40MLG20, com um aumento de 434,95%, em relação ao MLG20.

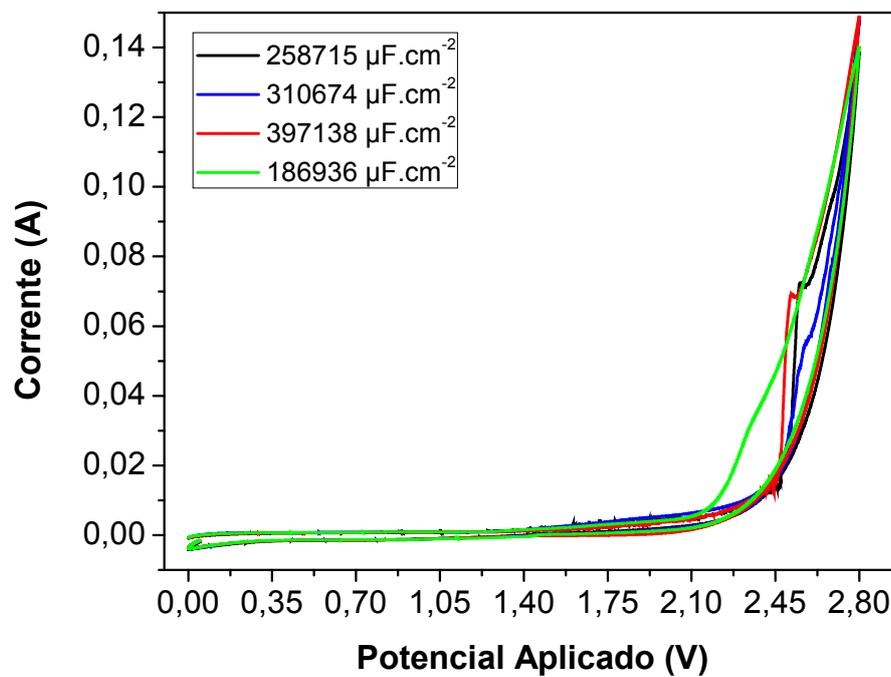
Analisando a estrutura e a curvatura dos gráficos mostrados na figura 41, foi constatado que os supercapacitores sofrem reação química (geração de gases) [110], no gel eletrólito através de eletrólise gerada pelo potencial aplicado a partir de ($\Delta V = 2,15 \text{ à } 2,45 \text{ V}$), o que desencadeia a expansão do mesmo, danificando irreversivelmente os protótipos. A partir desta análise fica caracterizado também que o potencial de funcionamento normal dos supercapacitores será de ($\Delta V = 1,1 \text{ à } 1,25\text{V}$). A estrutura final está representada na figura 42, onde compara um supercapacitor em condições normais, com um que foi submetido ao teste da aplicação da tensão máxima de funcionamento.

A figura 41b mostra os gráficos dos supercapacitores (MLG20, Nb20MLG20, Nb40MLG20 e Nb60MLG20), no experimento da janela de potencial (no teste $\Delta V = 2,8 \text{ V}$), com todas as curvas sobrepostas na mesma escala, porém isso deixa os gráficos com pouca definição, limitando a análise comparativa.

Figura 41 - Voltamogramas sobrepostos para comparação dos supercapacitores: (a) MLG20 e Nb40MLG20. (b) MLG20, Nb20MLG20, Nb40MLG20 e Nb60MLG20. Todos no potencial de 2,8 V, com $v = 0,005 \text{ V.s}^{-1}$.

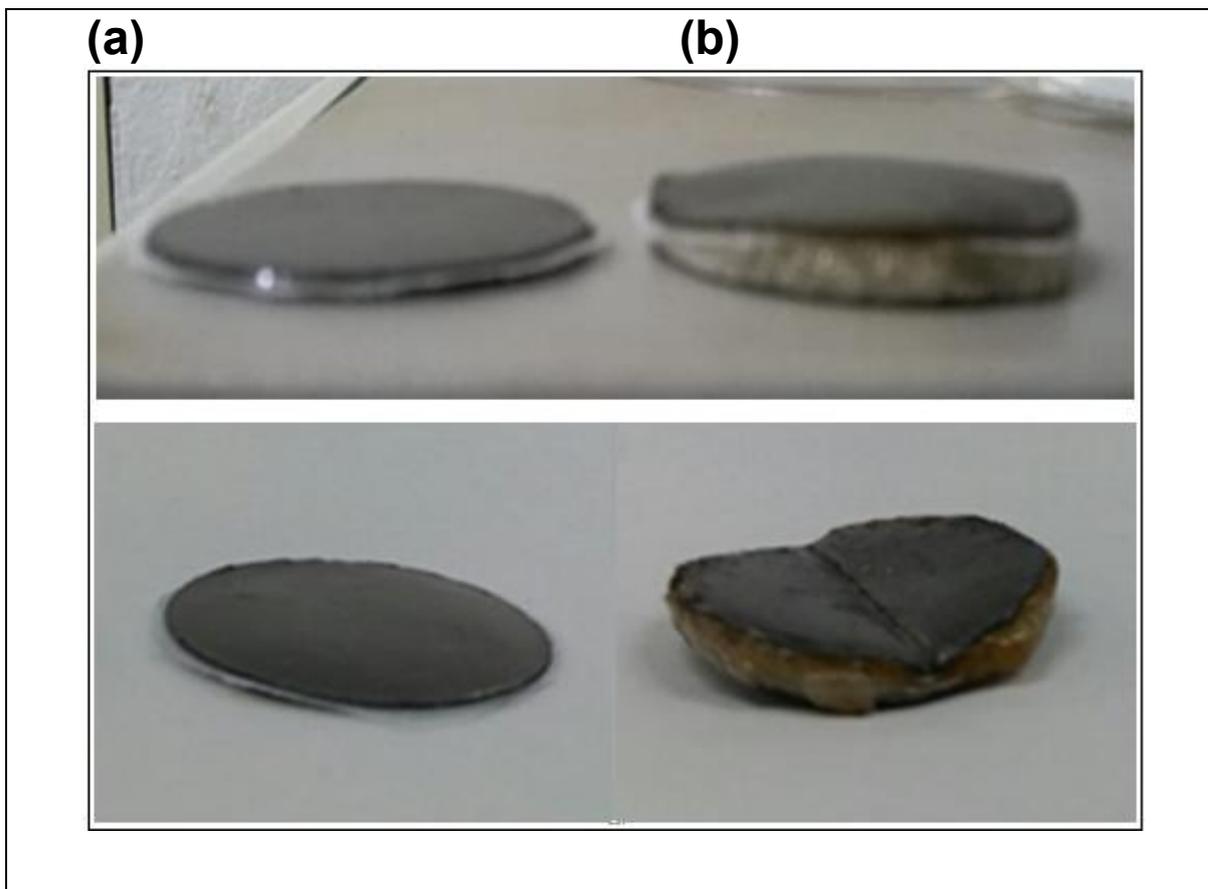


(a)



(b)

Figura 42 - Estrutura dos Supercapacitores: (a) Em condições normais. (b) Após serem submetidos ao teste com aplicação da tensão máxima (2,8 V).



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

Todos os supercapacitores desempenharam alta capacitância com o aumento do potencial aplicado e ficou constatado que a partir de um potencial de 2,15 à 2,45V, mostrado na figura 42, os mesmos começam a serem deteriorados, mostrando as características eletroquímicas do gel eletrólito exclusivas para estes protótipos.

5. CONCLUSÕES

O uso de eletrodos de MLG proporcionou bons resultados na análise de capacitância dos dispositivos devido à sua característica de porosidade, boa mobilidade dos elétrons e boa resistência aos processos de oxirredução, evidenciado nos testes com os supercapacitores (MLG200, V30MLG200 e Nb30MLG200). A pseudocapacitância dos filmes finos dos óxidos metálicos contribuiu no aumento da capacitância específica (V30MLG200 e Nb30MLG200), em substratos com boa condutividade e pouca porosidade, onde a propriedade pseudocapacitiva influencia diretamente na densidade de corrente e conseqüentemente, nas densidades de energia, de potência e na estabilidade após 1000 ciclos de carga e descarga.

Supercapacitores com eletrodos de MLG puro e os com eletrodos compostos por filmes finos de óxido metálico, possuem diferenças nas capacitâncias específicas nos experimentos com CV, CDG, estabilidade nos 1000 ciclos da técnica CDG, testes de flexibilidade e máxima janela de potencial, com melhor desempenho apresentado naqueles construídos com óxido de nióbio.

Observou-se que supercapacitor com eletrodo puro de MLG (MLG20) apresentou maior capacitância devido à grande área superficial na menor compactação (20 kgf.cm^{-2}) em relação aos compactados na maior pressão (200 kgf.cm^{-2}).

Supercapacitores com melhores pseudocapacitâncias foram aqueles com filmes finos de óxidos metálicos depositados com 20 e 40 minutos (Nb40MLG), porém menores capacitâncias foram obtidas nos capacitores com filmes depositados a 60 minutos, provavelmente devido ao óxido metálico não ser um bom condutor, o que influencia na diminuição da densidade de corrente, e conseqüentemente na queda das densidades de energia e de potência.

Os supercapacitores mais compactados (200 kgf.cm^{-2}) mostraram melhor eficiência nos 1000 ciclos da CDG, porém os menos compactados mesmo tendo maior capacitância, tiveram menor estabilidade nos 1000 ciclos da CDG. A análise nos mostra que durante os ciclos de carga e descarga ocorre a perda das características eletroativas do gel eletrólito através do processo de oxidação na descarga da energia, que foi de aproximadamente 60% do valor inicial, indicando assim perda de retenção da capacitância inicial. Todos os supercapacitores apresentaram boa estabilidade nos valores de capacitância nos testes de flexibilidade a vários ângulos e todos

demonstraram que a máxima tensão de funcionamento está vinculada às características eletroativas do gel eletrólito, pois os mesmos tiveram a mesma inclinação na curva a partir do valor da janela de potencial de 2,45 V, seja no puro (MLG20) ou o com óxido (Nb40MLG20), onde se destacou o supercapacitor com filme fino de NbOx. A tabela 6 mostra alguns dos dados obtidos neste trabalho, bem como resultados apresentados em artigos existentes na literatura relacionados a pesquisas sobre supercapacitores visando uma comparação entre eles.

Tabela 6 – Descrição das características de supercapacitores em diversas pesquisas.

Características de Supercapacitores diversos								
Material do Eletrodo	Capacitância		Eletrólito	(I ; v)		Retenção (%)		Ref.
	F.g ⁻¹	μF.cm ⁻²				500 (Ciclos)	1000	
Graphene / MLG200		33123	H ₂ SO ₄ / PVA		0,005 V.s ⁻¹	77	59	Autor
Graphene / MLG20		50661	H ₂ SO ₄ / PVA		0,005 V.s ⁻¹	85	52	Autor
Graphene / V30MLG200		32688	H ₂ SO ₄ / PVA		0,005 V.s ⁻¹	85	70	Autor
Graphene / Nb30MLG200		33950	H ₂ SO ₄ / PVA		0,005 V.s ⁻¹	90	79	Autor
Graphene / Nb40MLG20	21	52449	H ₂ SO ₄ / PVA		0,005 V.s ⁻¹	87	59	Autor
Birnessite-Type MnO ₂	152,5		1M Na ₂ SO ₄	1 A.g ⁻¹			92	[98]
Hydrothermal (V ₂ O ₅ /CNTs-SAC)	357,5		2M Na ₂ NO ₃	10 A.g ⁻¹			99,5	[111]
GRAPHENE with PANI	261,2		PVA/H ₃ PO ₄	0,38 A.g ⁻¹			89	[03]
(RGO/CMWCNT)	82,4		PAAK/KCL	0,5 A.g ⁻¹			93	[03]
PANI-rGO/CF	224		H ₂ SO ₄ / PVA	1 A.g ⁻¹			89	[02]
Paper (NiO/KOH/NiO)	23		NiO in 6M KOH	4 mA.cm ⁻²		50		[41]
Nanostructured MnO ₂	136		0,1M Na ₂ SO ₄	0,5 mA.cm ⁻²		54	44	[107]
(MICRO-HC/nano-MnO ₂)	239		0,1M Na ₂ SO ₅	5 mA.cm ⁻²			65,5	[112]
Hydrothermal (rGO/Nb ₂ O ₅)	321		Lithium Perchlorate/ water		0,01 V.s ⁻¹	91		[113]

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

Observa-se que os resultados desta pesquisa diferem dos existentes por conta das características envolvidas na construção dos supercapacitores. Não foi possível até o presente momento encontrar na literatura semelhanças quanto ao método aqui descrito (construção dos eletrodos com MLG) o que evidencia o caráter inovador dos métodos apresentados. Nenhum dos trabalhos citados na tabela acima se refere à construção de dispositivos ou eletrodos semelhantes aos aqui propostos. Mesmo comparando dispositivos diferentes, observa-se que nossos resultados se mostram interessantes, melhores ou no mínimo na mesma ordem de grandeza que os já publicados.

Assim, o presente estudo destacou as características que mais contribuíram para a melhoria da eficiência energética dos protótipos e de outros futuros supercapacitores a base de MLG flexíveis com e/ou sem óxido metálico, sem a necessidade de uso de substratos poliméricos e deposição de filmes de metais nobres para conexão elétrica.

Como trabalhos futuros um estudo análogo a esse porém envolvendo o uso de outros óxidos metálicos deverá ser conduzido para indicar qual material exerce maior influência na capacitância destes supercapacitores flexíveis.

REFERÊNCIAS

- [1] L. Hao, X. Li, and L. Zhi, "Carbonaceous electrode materials for supercapacitors," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 28, pp. 3899–3904, 2013.
- [2] L. Liu, Z. Niu, L. Zhang, W. Zhou, X. Chen, and S. Xie, "Nanostructured graphene composite papers for highly flexible and foldable supercapacitors," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 28, pp. 4855–4862, 2014.
- [3] W. K. Chee, H. N. Lim, Z. Zainal, N. M. Huang, I. Harrison, and Y. Andou, "Flexible Graphene-Based Supercapacitors: A Review," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 8, pp. 4153–4172, 2016.
- [4] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, "Graphene-based ultracapacitors," *Graphene-based ultracapacitors*, vol. 8, pp. 3498–502, 2008.
- [5] G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, pp. 797–828, 2012.
- [6] E. Frackowiak, "Supercapacitors based on carbon materials and ionic liquids," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 17, no. 6, pp. 1074–1082, 2006.
- [7] Y. Tao *et al.*, "Towards ultrahigh volumetric capacitance: graphene derived highly dense but porous carbons for supercapacitors.," *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 2975, 2013.
- [8] M. Pumera, "Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 11, pp. 4146–57, 2010.
- [9] D. Chen, L. Tang, and J. Li, "Graphene-based materials in electrochemistry," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 8, pp. 3157–3180, 2010.
- [10] L. Dai, L. Dai, D. W. Chang, J. Baek, and W. Lu, "Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage," no. 8, pp. 1130–1166, 2012.
- [11] J. W. Han and J. Kim, "Reduced graphene oxide – silver nanoparticle nanocomposite : a potential anticancer nanotherapy," *Int. J. Nanomedicine*, vol. 10, pp. 6257–6276, 2015.
- [12] X. C. Dong *et al.*, "3D graphene-cobalt oxide electrode for high-performance supercapacitor and enzymeless glucose detection," *ACS Nano*, vol. 6, no. 4, pp. 3206–3213, 2012.
- [13] X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen, "Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 323–327, 2008.
- [14] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Source Sci. New Ser. Gene Expr. Genes Action*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [15] Z. Wu, X.-L. Huang, Z.-L. Wang, J.-J. Xu, H.-G. Wang, and X.-B. Zhang, "Electrostatic induced stretch growth of homogeneous β -Ni(OH)₂ on graphene with enhanced high-rate cycling for supercapacitors.," *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 3669, 2014.
- [16] Y. Wang, Y. Song, and Y. Xia, "Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 21, pp. 5925–5950, 2016.
- [17] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, and B. Z. Jang, "Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 12, pp. 4863–4868, 2010.
- [18] R. Kötz and M. Carlen, "Principles and applications of electrochemical capacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 15, pp. 2483–2498, 2000.
- [19] O. M. S. Filho, "A FÍSICA DE HELMHOLTZ E SUAS BASES FILOSÓFICAS,"

- Revista da SBHC*, pp. 53–64, 1995.
- [20] M. Endo, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba, and K. Ishii, “High Power Electric Double Layer Capacitor (EDLC ’ s); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Activated Carbons,” *Carbon Sci.*, vol. 1, no. 3, pp. 117–128, 2001.
- [21] P. Sharma and T. S. Bhatti, “A review on electrochemical double-layer capacitors,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, no. 12, pp. 2901–2912, 2010.
- [22] J. R. Miller, A. F. Burke, J. R. Miller, A. F. Burke, and A. F. Burke, “Electrochemical capacitors: Challenges and opportunities for real-world applications,” *Electrochem. Soc.*, vol. 17, no. 1, pp. 53–57, 2008.
- [23] D. a. Evans, “High Energy Density Electrolytic Capacitor,” 1996.
- [24] A. Yoshida, K. Imoto, H. Yoneda, and A. Nishino, “An Electric Double-Layer Capacitor with High Capacitance and Low Resistance,” *IEEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. Technol.*, vol. 15, no. 1, pp. 133–138, 1992.
- [25] . James A Svoboda, Richard C, *Introdução aos Circuitos Eléctricos*, 7th ed. Rio de Janeiro, 2008.
- [26] Halliday & Resnick. Jearl Walker, *Fundamentos de física*, 9th ed., vol. 3. .
- [27] R. L. Boylestad, *Introdução à Análise de Circuitos Eléctricos*, 10th ed. São Paulo, 2011.
- [28] A. S. ARICÒ, B. S. PETER BRUCE, J.-M. T. AND, and W. VAN SCHALKWIJK, “Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices,” *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 5, pp. 366–377, 2005.
- [29] H. Wendt, M. Götz, and M. Linardi, “Tecnologia de células a combustível,” *Quim. Nova*, vol. 23, no. 4, pp. 538–546, 2000.
- [30] P. Simon and Y. Gogotsi, “Materials for Electrochemical Capacitors,” *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 11, pp. 845–854, 2008.
- [31] E. Frackowiak and F. Beguin, “Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in capacitors,” *Carbon N. Y.*, vol. 39, pp. 937–950, 2001.
- [32] T. Chen and L. Dai, “Flexible supercapacitors based on carbon nanomaterials,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 28, pp. 10756–10775, 2014.
- [33] G. Castellan, *Fundamentos de Físico-Química*, 1st ed. Rio de Janeiro, 2010.
- [34] P. Atkins and J. de Paula, *Físico-Química*, 9th ed. Rio de Janeiro, 2014.
- [35] J. Zhang and X. S. Zhao, “On the configuration of supercapacitors for maximizing electrochemical performance,” *ChemSusChem*, vol. 5, no. 5, pp. 818–841, 2012.
- [36] M. D. Stoller and R. S. Ruoff, “Best practice methods for determining an electrode material{’}s performance for ultracapacitors,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, no. 9, pp. 1294–1301, 2010.
- [37] B. C. Steele and A. Heinzl, “Materials for fuel-cell technologies.,” *Nature*, vol. 414, no. November, pp. 345–352, 2001.
- [38] X. Cheng *et al.*, “A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation,” *J. Power Sources*, vol. 165, no. 2, pp. 739–756, 2007.
- [39] D. Bresser, S. Passerini, and B. Scrosati, “Recent progress and remaining challenges in sulfur-based lithium secondary batteries – a review,” *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 90, p. 10545, 2013.
- [40] S. W. Kim, D. H. Seo, X. Ma, G. Ceder, and K. Kang, “Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: Potential alternatives to current lithium-ion batteries,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 7, pp. 710–721, 2012.
- [41] V. Ganesh, S. Pitchumani, and V. Lakshminarayanan, “New symmetric and asymmetric supercapacitors based on high surface area porous nickel and

- activated carbon," *J. Power Sources*, vol. 158, no. 2 SPEC. ISS., pp. 1523–1532, 2006.
- [42] S. Roldá, D. Barreda, M. Granda, R. Mené Ndez, R. Santamarí, and C. Blanco, "An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology," *Phys. Chem. Chem. Phys. Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 17, pp. 1084–1092, 1084.
- [43] A. Kumar, C. Kumar, and A. Verma, "SUPER CAPACITOR," *INTERNATONAL J. Innov. Res. Technol.*, vol. 1, no. 6, pp. 2349–6002, 2014.
- [44] Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, and L.-C. Qin, "Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 39, pp. 17615–17624, 2011.
- [45] X. Lang, A. Hirata, T. Fujita, and M. Chen, "Nanoporous metal/oxide hybrid electrodes for electrochemical supercapacitors," *Nat Nanotechnol*, vol. 6, no. 4, pp. 232–236, 2011.
- [46] V. L. Pushparaj *et al.*, "Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper.," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 104, no. 34, pp. 13574–13577, 2007.
- [47] B. E. E. Conway, V. Birss, and J. Wojtowicz, "The role and utilization of pseudocapitance for energy storage by supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 66, no. 1–2, pp. 1–14, 1997.
- [48] M. Toupin, T. Brousse, and D. Bélanger, "CHARGE STORAGE MECHANISM FOR MnO₂ ELECTRODE USED IN AQUEOUS Electrolyte electrochemical capacitor SI," *Si*, no. 9, pp. 2–5, 2004.
- [49] X. Yong-Qiang, L. Chun-Hui, and F. Jin-Chuan, "The Electrochemical Thermodynamics for Chemical Reactions in Dispersed Cells.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 217, no. 1, pp. 107–110, 1999.
- [50] M. Zhi, C. Xiang, J. Li, M. Li, and N. Wu, "Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review.," *Nanoscale*, vol. 5, no. 1, pp. 72–88, 2013.
- [51] Y. He, W. Chen, C. Gao, J. Zhou, X. Li, and E. Xie, "An Overview of Carbon Materials for Flexible Electrochemical Capacitors," *Nanoscale*, vol. 1, no. 8, pp. 1–21, 2010.
- [52] W. Lu, L. Qu, K. Henry, and L. Dai, "High performance electrochemical capacitors from aligned carbon nanotube electrodes and ionic liquid electrolytes," *J. Power Sources*, vol. 189, no. 2, pp. 1270–1277, 2009.
- [53] S. Bose, T. Kuila, A. K. Mishra, R. Rajasekar, N. H. Kim, and J. H. Lee, "Carbon-based nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 3, p. 767, 2012.
- [54] Z. Yu, L. Tetard, L. Zhai, and J. Thomas, "Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 3, pp. 702–730, 2015.
- [55] S. Park, M. Vosguerichian, and Z. Bao, "A review of fabrication and applications of carbon nanotube film-based flexible electronics," *Nanoscale*, vol. 5, no. 5, pp. 1727–1752, 2013.
- [56] T. Belin and F. Epron, "Characterization methods of carbon nanotubes: A review," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 119, no. 2, pp. 105–118, 2005.
- [57] Y. J. Kang, H. Chung, C.-H. Han, and W. Kim, "All-solid-state flexible supercapacitors based on papers coated with carbon nanotubes and ionic-liquid-based gel electrolytes," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 6, p. 65401, 2012.

- [58] R. H. B. and De Volder, Michael F. L. Sameh H. Tawfick, A. J. Hart, M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, and A. J. Hart, "Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications," *Science* (80-.), vol. 339, no. 6119, pp. 535–539, 2013.
- [59] P. J. King, T. M. Higgins, S. De, N. Nicoloso, J. N. Coleman, and K. E. T. Al, "Percolation Effects in Supercapacitors with Thin, Transparent Carbon Nanotube Electrodes," no. 2, pp. 1732–1741, 2012.
- [60] F. de C. Fim, G. Radaelli, D. S. Azambuja, and G. B. Galland, "Comparação entre Nanocompósitos de Polietileno/Nanotubos de Carbono e Polietileno/Nanolâminas de Grafeno Obtidos por Polimerização In Situ," *Polímeros Ciência e Tecnol.*, vol. 24, no. 3, pp. 373–380, 2014.
- [61] A. J. G. Zarbin and M. M. Oliveira, "NANOESTRUTURAS DE CARBONO (NANOTUBOS, GRAFENO)," *Quim. Nova*, vol. 36, no. 3, pp. 1533–1539, 2013.
- [62] L. J. Dos Santos, G. P. Rocha, R. B. Alves, and R. P. De Freitas, "Fulereno[C60]: química e aplicações," *Quim. Nova*, vol. 33, no. 3, pp. 680–693, 2010.
- [63] Y. J. Hu, J. Jin, H. Zhang, P. Wu, and C. X. Cai, "Graphene: Synthesis, functionalization and applications in chemistry," *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Phys. - Chim. Sin.*, vol. 26, no. 8, pp. 2073–2086, 2010.
- [64] N. Akmal, M. Zaid, and N. H. Idris, "Enhanced Capacitance of Hybrid Layered Graphene / Nickel Nanocomposite for Supercapacitors," *Nat. Publ. Gr.*, no. August, pp. 1–8, 2016.
- [65] T. J. Booth *et al.*, "Macroscopic graphene membranes and their extraordinary stiffness," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 8, pp. 2442–2446, 2008.
- [66] Y. Huang, J. Liang, and Y. Chen, "An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors," *Small*, vol. 8, no. 12, pp. 1805–1834, 2012.
- [67] X. Huang, X. Qi, F. Boey, and H. Zhang, "Graphene-based composites," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 2, pp. 666–686, 2012.
- [68] X. Li *et al.*, "Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films.," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 9, pp. 538–42, 2008.
- [69] F. Schedin *et al.*, "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene.," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 9, pp. 652–5, 2007.
- [70] R. Singh, D. Kumar, and C. C. Tripathi, "Graphene: Potential material for nanoelectronics applications," *Indian J. Pure Appl. Phys.*, vol. 53, no. 8, pp. 501–513, 2015.
- [71] F. H. Koppens, T. Mueller, P. Avouris, a C. Ferrari, M. S. Vitiello, and M. Polini, "Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems," *Nat Nanotechnol*, vol. 9, no. 10, pp. 780–793, 2014.
- [72] M. Pumera, "Graphene-based nanomaterials for energy storage," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 3, p. 668, 2011.
- [73] Y. Sun, Q. Wu, and G. Shi, "Graphene based new energy materials," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 4, p. 1113, 2011.
- [74] J. Zhu, D. Yang, Z. Yin, Q. Yan, and H. Zhang, "Graphene and graphene-based materials for energy storage applications," *Small*, vol. 10, no. 17, pp. 3480–3498, 2014.
- [75] H. Jiang, J. Ma, and C. Li, "Mesoporous carbon incorporated metal oxide nanomaterials as supercapacitor electrodes," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 30, pp. 4197–4202, 2012.
- [76] W. Fang, "Synthesis and Electrochemical Characterization of Vanadium Oxide / Carbon Nanotube Composites for Supercapacitors," pp. 11552–11555, 2008.
- [77] S. Boukhalfa, K. Evanoff, and G. Yushin, "Atomic layer deposition of vanadium

- oxide on carbon nanotubes for high-power supercapacitor electrodes,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 5, p. 6872, 2012.
- [78] J. Zhu *et al.*, “Building 3D structures of vanadium pentoxide nanosheets and application as electrodes in supercapacitors,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 11, pp. 5408–5413, 2013.
- [79] C. Y. Foo, A. Sumboja, D. Jia, H. Tan, J. Wang, and P. S. Lee, “Flexible and Highly Scalable V₂O₅-rGO Electrodes in an Organic Electrolyte for Supercapacitor Devices,” pp. 1–7, 2014.
- [80] S. Venkataraj, R. Drese, C. Liesch, O. Kappertz, R. Jayavel, and M. Wuttig, “Temperature stability of sputtered niobium-oxide films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 8, pp. 4863–4871, 2002.
- [81] V. Augustyn *et al.*, “High-rate electrochemical energy storage through Li⁺ intercalation pseudocapacitance,” *Nat Mater*, vol. 12, no. 6, pp. 518–522, 2013.
- [82] A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, “The role of insulating oxides in blocking the charge carrier recombination in dye-sensitized solar cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 11, pp. 1615–1623, 2014.
- [83] B. Yuan, R. Chong, B. Zhang, J. Li, Y. Liu, and C. Li, “Photocatalytic aerobic oxidation of amines to imines on BiVO₄ under visible light irradiation.,” *Chem. Commun. (Camb).*, vol. 50, no. 98, pp. 15593–6, 2014.
- [84] D. D. Yao, R. A. Rani, A. P. O’Mullane, K. Kalantar-Zadeh, and J. Z. Ou, “High performance electrochromic devices based on anodized nanoporous Nb₂O₅,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 1, pp. 476–481, 2014.
- [85] R. Fiz *et al.*, “Synthesis, Characterization, and Humidity Detection Properties of Nb₂O₅ Nanorods and SnO₂/Nb₂O₅ Heterostructures,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. Cvd, pp. 10086–10094, 2013.
- [86] R. Fiz, L. Appel, A. Gutiérrez-Pardo, J. Ramírez-Rico, and S. Mathur, “Electrochemical Energy Storage Applications of CVD Grown Niobium Oxide Thin Films,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 33, pp. 21423–21430, 2016.
- [87] Y. K. Mishra *et al.*, “Synthesis and characterization of Ag nanoparticles in silica matrix by atom beam sputtering,” *Scr. Mater.*, vol. 56, no. 7, pp. 629–632, 2007.
- [88] J. C. Anderson, “Applications of thin films in microelectronics,” *Thin Solid Films*, vol. 12, no. 1, pp. 1–15, 1972.
- [89] L. G. B. Machuno, A. B. Lima, R. R. Buso, R. M. F. Abdanur, E. C. Rangel, and R. V. Gelamo, “Desenvolvimento e avaliação de uma fonte DC de alta tensão para utilização em sistema de deposição de filmes finos por pulverização catódica,” *Rev. Mater.*, vol. 21, no. 2, pp. 492–500, 2016.
- [90] E. C. Lima and C. a Guarany, “Construção De Um Sistema De Pulverização Catódica Dc De Baixo Custo,” pp. 203–208, 2006.
- [91] F. J. Giessibl, “Advances in atomic force microscopy,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 75, no. 3, pp. 949–983, 2003.
- [92] Y. Kim, W. Kim, and J. W. Park, “Principles and Applications of Force Spectroscopy Using Atomic Force Microscopy,” *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 37, no. 12, pp. 1895–1907, 2016.
- [93] L. G. B. Machuno, “Funcionalização de multicamadas de grafeno com plasmas frios e gases reativos,” *Programa Interdiscip. em Biociências Apl. - PIBA*, vol. 1, pp. 1–12, 2015.
- [94] E. P. Pinto, G. Q. Ramos, and H. D. da Fonseca Filho, “O Microscópio de Força Atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica,” *Estação Científica (UNIFAP)*, vol. 3, no. 2, pp. 41–50, 2015.

- [95] A. A. P. Ferreira and H. Yamanaka, "MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA APLICADA EM IMUNOENSAIOS," *Quim. Nova*, vol. 29, no. 1, pp. 137–142, 2006.
- [96] L. L. Zhang *et al.*, "Highly conductive and porous activated reduced graphene oxide films for high-power supercapacitors," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 4, pp. 1806–1812, 2012.
- [97] A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, "Carbon properties and their role in supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 157, no. 1, pp. 11–27, 2006.
- [98] V. C. Lokhande, A. C. Lokhande, C. D. Lokhande, J. H. Kim, and T. Ji, "Supercapacitive composite metal oxide electrodes formed with carbon, metal oxides and conducting polymers," *J. Alloys Compd.*, vol. 682, pp. 381–403, 2016.
- [99] Q. Ke and J. Wang, "Graphene-based Materials for Supercapacitor Electrodes - A Review," *J. Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 37–54, 2016.
- [100] M. Ue, K. Ida, and S. Mori, "Electrochemical Properties of Organic Liquid Electrolytes Based on Quaternary Onium Salts for Electrical Double-Layer Capacitors," *Journal Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 11, p. 2989, 1994.
- [101] P. T. Kissinger and W. R. Heineman, "Cyclic voltammetry," *J. Chem. Educ.*, vol. 60, no. 9, pp. 9242–5, 1983.
- [102] C. Batchelor-Mcauley, E. Kätelhön, E. O. Barnes, R. G. Compton, E. Laborda, and A. Molina, "Recent Advances in Voltammetry," *ChemistryOpen*, vol. 4, no. 3, pp. 224–260, 2015.
- [103] I. Fonseca¹, L. Proença, and S. Capelo, "A VOLTAMETRIA CÍCLICA E DE VARRIMENTO LINEAR UNIDIRECIONAL: SUAS POTENCIALIDADES NA CARATERIZAÇÃO DE PROCESSOS DE CORROSÃO," vol. 34, no. 1, pp. 12–21, 2015.
- [104] Z.-S. Wu, K. Parvez, X. Feng, and K. Müllen, "Graphene-based in-plane micro-supercapacitors with high power and energy densities.," *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 2487, 2013.
- [105] W. Zhou, K. Zhou, X. Liu, R. Hu, H. Liu, and S. Chen, "Flexible wire-like all-carbon supercapacitors based on porous core-shell carbon fibers," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 20, pp. 7250–7255, 2014.
- [106] G. H. Films *et al.*, "Flexible Solid-State Supercapacitors Based on Three-Dimensional," no. 5, pp. 4042–4049, 2013.
- [107] A. Allagui, T. J. Freeborn, A. S. Elwakil, and B. J. Maundy, "Reevaluation of Performance of Electric Double-layer Capacitors from Constant-current Charge/Discharge and Cyclic Voltammetry," *Nat. Publ. Gr.*, no. November, pp. 1–8, 2016.
- [108] H. Wang and L. Pilon, "Physical interpretation of cyclic voltammetry for measuring electric double layer capacitances," *Electrochim. Acta*, vol. 64, pp. 130–139, 2012.
- [109] J. Yun, D. Kim, G. Lee, and J. S. Ha, "All-solid-state flexible micro-supercapacitor arrays with patterned graphene / MWNT electrodes," *Carbon N. Y.*, vol. 79, pp. 156–164, 2014.
- [110] E. A. Ticianelli, Edson, R. Gonzalez, "Eletroquímica," *Ed. Edusp*, vol. 1, pp. 189–197, 2005.
- [111] Q. Wang, Y. Zou, C. Xiang, H. Chu, and H. Zhang, "High-performance supercapacitor based on V₂O₅ / carbon nanotubes-super activated carbon ternary composite," *Ceram. Int.*, pp. 1–7, 2016.
- [112] H. F. Fen, R. X. Zhang, H. S. X. Niu, and L. K. Long, "Hollow Carbon

- Microspheres / MnO₂ Nanosheets Composites : Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Behaviors,” 2014.
- [113] M. Murugan, R. M. Kumar, A. Alsalmeh, A. Alghamdi, and R. Jayavel, “Facile hydrothermal preparation of niobium pentoxide decorated reduced graphene oxide nanocomposites for supercapacitor applications,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 650, pp. 35–40, 2016.

APÊNDICE A

Tabela 7 – Valores obtidos através de cálculos da eficiência dos três supercapacitores nos experimentos de CDG de 1000 ciclos.

Ciclos	MLG200 ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)	V30- MLG200 ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)	Nb30- MLG200 ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)	MLG200 (%)	V30- MLG200 (%)	Nb30- MLG200 (%)
1	7177,20	7559,67	7339,74	100	100	100
50	7295,79	7595,49	7727,48	102	100	105
100	7142,02	7994,88	7510,81	100	106	102
150	7072,69	7661,47	7430,23	99	101	101
200	6906,75	7433,29	7339,74	96	98	100
250	6808,32	7280,88	7164,36	95	96	98
300	6467,60	7463,71	7079,36	90	99	96
350	6050,66	6907,33	6902,60	84	91	94
400	5822,20	6859,87	6783,73	81	91	92
450	5754,37	6647,84	6670,35	80	88	91
500	5536,81	6458,76	6572,87	77	85	90
550	5335,11	6266,01	6451,15	74	83	88
600	5193,44	6136,64	6395,69	72	81	87
650	5148,49	6033,77	6331,86	72	80	86
700	5059,99	5942,96	6255,62	71	79	85
750	4810,27	5820,71	6225,25	67	77	85
800	4694,81	5626,94	6141,51	65	74	84
850	4584,76	5457,47	6123,41	64	72	83
900	4479,75	5359,62	6019,44	62	71	82
950	4379,44	5351,48	5916,03	61	71	81
1000	4252,28	5274,14	5799,89	59	70	79

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

Tabela 8 – Cálculos da eficiência dos supercapacitores nos experimentos de CDG de 1000 ciclos.

Ciclos	MLG20 ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)	Nb60MLG20 ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)	MLG20 ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)	Nb60MLG20 ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)
1	12547,20	12842,25	100	100
50	12576,43	13151,50	100	102
100	12443,58	13318,07	99	104
150	12308,84	13504,43	98	105
200	12176,99	13585,15	97	106
250	11983,31	13328,15	96	104
300	11752,90	13564,23	94	106
350	11595,16	13496,66	92	105
400	11355,37	12434,27	91	97
450	10844,14	11670,13	86	91
500	10602,81	10934,75	85	85
550	10109,81	10556,28	81	82
600	9559,42	10228,31	76	80
650	8850,40	10194,27	71	79
700	7935,55	9795,97	63	76
750	7564,94	9506,49	60	74
800	7089,81	9422,57	57	73
850	7013,83	8827,54	56	69
900	6853,58	8600,17	55	67
950	6627,84	8204,56	53	64
1000	6467,73	7269,90	52	57

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

Figura 43 – Planilha com a organização dos cálculos e valores dos experimentos das técnicas eletroanalíticas CV e CDG: (a) MLG20 e Nb20MLG20.

Figura 43a - Planilhas dos Cálculos dos Experimentos CV e CDG										
Supercapacitores 80mg / 20Kgf.cm ⁻²	Área (Gráfico)	Taxa (V.s ⁻¹)	(V)	Área (eletr) (cm ²)	CV (µF.cm ⁻²)	CDG (µF.cm ⁻²)	I (A.m ⁻²)	E (µWh.cm ⁻²)	P (mW.cm ⁻²)	
MLG20	6,3E-04	0,005	0,7	7,0686	50661,82	27997,91	0,682	1,905	0,055	
MLG20	1,1E-03	0,01	0,7	7,0686	43035,95	25305,13	1,368	1,722	0,123	
MLG20	1,5E-03	0,02	0,7	7,0686	30908,42	17451,04	2,518	1,188	0,235	
MLG20	1,8E-03	0,03	0,7	7,0686	23900,79	14125,52	3,240	0,961	0,306	
MLG20	2,3E-03	0,05	0,7	7,0686	18418,08	11102,07	4,400	0,756	0,418	
MLG20	2,9E-03	0,08	0,7	7,0686	14869,47	9414,93	5,659	0,641	0,549	
MLG20	3,1E-03	0,09	0,7	7,0686	14011,15	9056,39	5,956	0,616	0,584	
MLG20	3,3E-03	0,1	0,7	7,0686	13360,02	8898,95	6,211	0,606	0,606	
MLG20	4,5E-03	0,2	0,7	7,0686	9080,37	8100,11	7,342	0,551	0,735	
MLG20	5,0E-03	0,3	0,7	7,0686	6713,67	7767,32	7,781	0,529	0,793	
Deposição: 20min										
Nb20MLG20	6,4E-04	0,005	0,7	7,0686	51679,19	33765,76	0,714	2,298	0,062	
Nb20MLG20	1,1E-03	0,01	0,7	7,0686	44568,04	28265,95	1,415	1,924	0,128	
Nb20MLG20	1,6E-03	0,02	0,7	7,0686	31833,43	18964,77	2,631	1,291	0,251	
Nb20MLG20	1,8E-03	0,03	0,7	7,0686	24155,30	14888,41	3,381	1,013	0,317	
Nb20MLG20	2,2E-03	0,05	0,7	7,0686	18188,04	11391,96	4,513	0,775	0,413	
Nb20MLG20	2,8E-03	0,08	0,7	7,0686	14387,76	9406,57	5,715	0,640	0,518	
Nb20MLG20	3,0E-03	0,09	0,7	7,0686	13478,13	9152,35	5,970	0,623	0,540	
Nb20MLG20	3,2E-03	0,1	0,7	7,0686	12816,81	9062,57	6,211	0,617	0,577	
Nb20MLG20	4,2E-03	0,2	0,7	7,0686	8494,37	8030,70	7,300	0,547	0,678	
Nb20MLG20	4,6E-03	0,3	0,7	7,0686	6232,69	7715,19	7,710	0,525	0,713	

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

Figura 43 – Planilha com a organização dos cálculos e valores dos experimentos das técnicas eletroanalíticas CV e CDG: (b) Nb40MLG20 e Nb60MLG20.

Figura 43b - Planilhas dos Cálculos dos Experimentos CV e CDG										
Supercapacitores 80mg / 20Kgf.cm ⁻²	Área (Gráfico)	Taxa (V.s ⁻¹)	(V)	Área (eletr) (cm ²)	CV (μF.cm ⁻²)	CDG (μF.cm ⁻²)	I (A.m ⁻²)	E (μWh.cm ⁻²)	P (mW.cm ⁻²)	
Deposição: 40min										
Nb40MLG20	6,5E-04	0,005	0,7	7,06858	52449,01	35271,80	0,806	2,400	0,077	
Nb40MLG20	1,2E-03	0,01	0,7	7,06858	47028,35	28634,42	1,429	1,949	0,134	
Nb40MLG20	1,8E-03	0,02	0,7	7,06858	36138,71	20863,08	2,745	1,420	0,290	
Nb40MLG20	2,1E-03	0,03	0,7	7,06858	28002,65	16028,29	3,707	1,091	0,401	
Nb40MLG20	2,5E-03	0,05	0,7	7,06858	20470,46	11808,39	5,093	0,804	0,616	
Nb40MLG20	3,0E-03	0,08	0,7	7,06858	15258,08	9895,59	6,253	0,673	0,808	
Nb40MLG20	3,1E-03	0,09	0,7	7,06858	13969,35	9458,37	6,451	0,644	0,858	
Nb40MLG20	3,2E-03	0,1	0,7	7,06858	13055,81	9180,84	6,635	0,625	0,900	
Nb40MLG20	3,9E-03	0,2	0,7	7,06858	7905,17	8298,30	7,484	0,565	1,070	
Nb40MLG20	4,1E-03	0,3	0,7	7,06858	5559,49	7966,96	7,837	0,542	1,148	
Deposição: 60min										
Nb60MLG20	6,1E-04	0,005	0,7	7,06858	49622,84	28105,96	0,697	1,913	0,055	
Nb60MLG20	1,1E-03	0,01	0,7	7,06858	44311,40	24400,23	1,346	1,661	0,107	
Nb60MLG20	1,6E-03	0,02	0,7	7,06858	32559,34	19901,13	2,603	1,354	0,246	
Nb60MLG20	1,8E-03	0,03	0,7	7,06858	24479,00	14748,29	3,523	1,004	0,330	
Nb60MLG20	2,2E-03	0,05	0,7	7,06858	17846,40	10697,24	4,810	0,728	0,444	
Nb60MLG20	2,9E-03	0,08	0,7	7,06858	14631,57	8902,59	5,970	0,606	0,552	
Nb60MLG20	3,0E-03	0,09	0,7	7,06858	13434,41	8423,64	6,196	0,573	0,558	
Nb60MLG20	2,9E-03	0,1	0,7	7,06858	11914,22	7530,27	6,409	0,512	0,535	
Nb60MLG20	3,9E-03	0,2	0,7	7,06858	7862,85	7032,80	7,385	0,479	0,638	
Nb60MLG20	4,5E-03	0,3	0,7	7,06858	6087,04	7214,16	7,767	0,491	0,736	

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

Figura 43 - Planilha com a organização dos cálculos e valores dos experimentos das técnicas eletroanalíticas CV e CDG: (c) MLG200 e Nb20MLG200.

Figura 43c - Planilhas dos Cálculos dos Experimentos CV e CDG										
Supercapacitores 80mg / 200Kgf.cm ⁻²	Área (Gráfico)	Taxa (V.s ⁻¹)	(V)	Área (eletr) (cm ²)	CV (μF.cm ⁻²)	CDG (μF.cm ⁻²)	I (A.m ⁻²)	E (μWh.cm ⁻²)	P (mW.cm ⁻²)	
MLG200	4,5E-04	0,005	0,7	7,06858	36242,82	19980,54	0,550	1,360	0,042	
MLG200	7,6E-04	0,01	0,7	7,06858	30525,33	19546,82	1,057	1,330	0,093	
MLG200	1,2E-03	0,02	0,7	7,06858	24566,37	14820,28	2,009	1,009	0,195	
MLG200	1,4E-03	0,03	0,7	7,06858	18687,34	10893,36	2,702	0,741	0,266	
MLG200	1,6E-03	0,05	0,7	7,06858	13247,26	7370,78	3,692	0,502	0,361	
MLG200	1,9E-03	0,08	0,7	7,06858	9738,92	5801,32	4,654	0,395	0,458	
MLG200	2,0E-03	0,09	0,7	7,06858	9010,53	5516,00	4,895	0,375	0,483	
MLG200	2,1E-03	0,1	0,7	7,06858	8490,19	5220,81	5,150	0,355	0,512	
MLG200	2,9E-03	0,2	0,7	7,06858	5875,70	4777,33	6,635	0,325	0,780	
MLG200	3,4E-03	0,3	0,7	7,06858	4540,89	6236,56	7,144	0,424	1,222	
Deposição: 20min										
Nb20MLG200	4,6E-04	0,005	0,7	7,06858	37131,65	21387,50	0,662	1,456	0,053	
Nb20MLG200	8,2E-04	0,01	0,7	7,06858	33138,29	20112,51	1,132	1,369	0,098	
Nb20MLG200	1,3E-03	0,02	0,7	7,06858	26581,23	16171,26	2,080	1,101	0,194	
Nb20MLG200	1,6E-03	0,03	0,7	7,06858	21296,37	12771,91	2,858	0,869	0,274	
Nb20MLG200	2,0E-03	0,05	0,7	7,06858	15929,22	9305,80	4,018	0,633	0,386	
Nb20MLG200	2,4E-03	0,08	0,7	7,06858	12181,70	7457,51	5,234	0,508	0,508	
Nb20MLG200	2,5E-03	0,09	0,7	7,06858	11334,51	7215,92	5,503	0,491	0,536	
Nb20MLG200	2,7E-03	0,1	0,7	7,06858	10738,98	6908,44	5,786	0,470	0,564	
Nb20MLG200	3,7E-03	0,2	0,7	7,06858	7460,73	6553,87	6,918	0,446	0,765	
Nb20MLG200	4,3E-03	0,3	0,7	7,06858	5784,34	6737,88	7,075	0,459	0,869	

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

Figura 43 - Planilha com a organização dos cálculos e valores dos experimentos das técnicas eletroanalíticas CV e CDG: (d) Nb40MLG200 e Nb60MLG200.

Figura 43d - Planilhas dos Cálculos dos Experimentos CV e CDG									
Supercapacitores 80mg / 200Kgf.cm ⁻²	Área (Gráfico)	Taxa (V.s ⁻¹)	(V)	Área (eletr) (cm ²)	CV (µF.cm ⁻²)	CDG (µF.cm ⁻²)	I (A.m ⁻²)	E (µWh.cm ⁻²)	P (mW.cm ⁻²)
Deposição: 40min									
Nb40MLG200	4,8E-04	0,005	0,7	7,06858	38433,08	25758,05	0,671	1,753	0,048
Nb40MLG200	7,4E-04	0,01	0,7	7,06858	30080,83	25404,53	1,271	1,729	0,089
Nb40MLG200	9,9E-04	0,02	0,7	7,06858	20028,48	19305,22	1,811	1,314	0,120
Nb40MLG200	1,1E-03	0,03	0,7	7,06858	14407,78	14931,23	2,249	1,016	0,136
Nb40MLG200	1,4E-03	0,05	0,7	7,06858	11482,02	14692,94	3,027	1,000	0,245
Nb40MLG200	1,8E-03	0,08	0,7	7,06858	9277,42	9355,64	4,018	0,637	0,283
Nb40MLG200	2,0E-03	0,09	0,7	7,06858	8769,65	6796,14	4,315	0,463	0,238
Nb40MLG200	2,1E-03	0,1	0,7	7,06858	8353,76	7013,13	4,598	0,477	0,286
Nb40MLG200	2,9E-03	0,2	0,7	7,06858	5890,80	6860,47	6,479	0,467	0,560
Nb40MLG200	3,3E-03	0,3	0,7	7,06858	4493,24	7076,72	7,116	0,482	0,722
Deposição: 60min									
Nb60MLG200	4,5E-04	0,005	0,7	7,06858	36496,91	20536,29	0,569	1,398	0,046
Nb60MLG200	7,5E-04	0,01	0,7	7,06858	30384,32	19441,03	1,070	1,323	0,098
Nb60MLG200	1,0E-03	0,02	0,7	7,06858	21050,31	13114,58	1,896	0,893	0,168
Nb60MLG200	1,2E-03	0,03	0,7	7,06858	15951,50	11051,91	2,377	0,752	0,228
Nb60MLG200	1,5E-03	0,05	0,7	7,06858	11880,72	9444,83	2,985	0,643	0,335
Nb60MLG200	1,9E-03	0,08	0,7	7,06858	9399,65	8033,88	3,494	0,547	0,414
Nb60MLG200	2,0E-03	0,09	0,7	7,06858	8888,86	7357,42	3,593	0,501	0,410
Nb60MLG200	2,1E-03	0,1	0,7	7,06858	8490,67	6530,01	3,692	0,444	0,390
Nb60MLG200	3,1E-03	0,2	0,7	7,06858	6258,25	5622,95	4,654	0,383	0,599
Nb60MLG200	3,7E-03	0,3	0,7	7,06858	4975,29	5580,03	5,249	0,380	0,804

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.