



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Programa Interdisciplinar em Biociências Aplicadas



GABRIEL DE SOUZA AUGUSTO

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE SUPERCAPACITORES
ELETROQUÍMICOS USANDO ELETRODOS BASEADOS EM MULTICAMADAS DE
GRAFENO

UBERABA, MG

2018



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Programa Interdisciplinar em Biociências Aplicadas



GABRIEL DE SOUZA AUGUSTO

**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE SUPERCAPACITORES
ELETROQUÍMICOS USANDO ELETRODOS BASEADOS EM MULTICAMADAS DE
GRAFENO**

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado Acadêmico Interdisciplinar em Biociências Aplicadas na área de concentração Materiais Aplicados em Biociências, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais.

Orientador: Dr. Rogério Valentim Gelamo

UBERABA, MG

2018

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

A936e Augusto, Gabriel de Souza
Estudo e desenvolvimento de supercapacitores eletroquímicos usando eletrodos baseados em multicamadas de grafeno / Gabriel de Souza Augusto. --2018.
108 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado Interdisciplinar em Biociências Aplicadas) --
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2018
Orientador: Prof. Dr. Rogério Valentim Gelamo

1. Nanotecnologia. 2. Materiais nanoestruturados. 3. Capacitores. 4. Energia - Armazenamento. I. Gelamo, Rogério Valentim. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 620.3

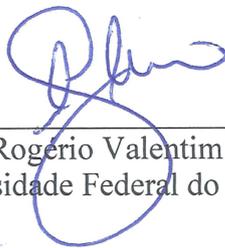
GABRIEL DE SOUZA AUGUSTO

**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE SUPERCAPACITORES
ELETROQUÍMICOS USANDO ELETRODOS BASEADOS EM MULTICAMADAS
DE GRAFENO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Biociências Aplicadas, área de concentração em Materiais Aplicados em Biociências, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

8 de junho de 2018.

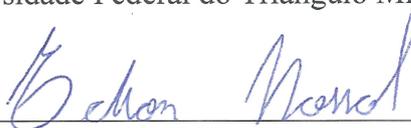
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Rogério Valentim Gelamo - Orientador
Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof. Dr. Jéferson Aparecido Moreto
Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof. Dr. Edson Nossol
Universidade Federal de Uberlândia

Dedico este trabalho à minha família,
que me deu a oportunidade de chegar até aqui,
minha namorada e meus amigos pelo apoio
durante todo o percurso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Adalberto e Leila, que são a base para pessoa que pude me tornar e me proporcionaram as condições necessárias para realizar este trabalho.

Agradeço a minha irmã, Laíse, pelo apoio e conselhos durante todo este tempo.

A minha namorada Dryelle que esteve presente comigo desde o início desta fase da minha vida, me apoiando.

Agradeço ao professor Rogério, meu orientador, por além de proporcionar a oportunidade trabalhar nesta pesquisa e os obter estes novos conhecimentos, me ensinou muito sobre o que é pesquisar.

Agradeço também ao Jair Scarmínio, Abner de Siervo, Francisco Paulo Marques Rouxinol e Chandra Sekhar Rout pelas análises e colaborações durante todo o trabalho.

A todos colegas do grupo de pesquisa do Laboratório de Filmes Finos e Processos de Plasma da UFTM, que trabalhamos juntos durante muito tempo.

Agradeço também a CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro que permitiu a conclusão deste trabalho.

RESUMO

Os supercapacitores eletroquímicos, são dispositivos que têm despertado grande interesse e estudos, principalmente como alternativas para armazenadores de energia. Tal interesse se deve às características tais como: dimensão reduzida, flexibilidade, alta densidade de energia e de potência, que são cruciais para a atual demanda. Assim o presente trabalho tem como objeto o desenvolvimento e estudo de supercapacitores eletroquímicos flexíveis de estado sólido (*all-solid-state supercapacitors* - ASSSC) com eletrodos baseados em multicamadas de grafeno (*multilayer graphene* – MLG), a partir de uma metodologia simples, de poucas etapas e fazendo uso de menor quantidade de reagentes químicos. Para isto foram testadas vinte e uma configurações de eletrodo nos ASSSC, configurações estas onde foi variada a massa de MLG e a pressão a qual este é submetido durante o processo de confecção, de modo a investigar a influência destes parâmetros no desempenho capacitivo dos dispositivos confeccionados. Para caracterização estrutural do eletrodo de MLG foram utilizadas as técnicas de espectroscopia Raman, difração de raios-X, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, microscopia de força atômica e medidas de resistividade pelo método de quatro pontas (Van der Pauw). Após caracterização dos eletrodos, foram confeccionados os supercapacitores (para todas as configurações de eletrodos) e caracterizados eletroquimicamente, através de medidas de voltametria cíclica e carga e descarga galvanostática. Através da análise de desempenho dos supercapacitores, foi observado que para as menores pressões de compactação e para as maiores massas de MLG utilizadas, foram encontrados os melhores resultados (capacitância específica de 31800 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ para pressão de 15 kgf/cm^2 e 35400 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ para 140 mg de MLG). Ao serem identificados os melhores parâmetros para confecção do eletrodo, foi construído um supercapacitor com eletrodo otimizado (*optimized graphene supercapacitor* - OGS), no qual se utilizou 120 mg de MLG compactados em 20 kgf/cm^2 . O OGS foi caracterizado eletroquimicamente, alcançando aproximadamente 58000 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ de capacitância específica, 2,68 $\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ e 0,11 mW/cm^2 de densidade de energia e densidade de potência, respectivamente, além de ótimos resultados em testes de flexão, comprovando a flexibilidade do supercapacitor e grande retenção de capacitância ao longo de mil ciclos de carga e descarga.

Palavras-Chave: Supercapacitor flexível. Nanomateriais. Dupla camada elétrica. Multicamadas de grafeno. Dispositivos armazenadores de energia.

ABSTRACT

Electrochemicals supercapacitors are devices that have been arousing great interest and researches, mainly as alternatives for energy storage. Such interest is due to characteristics like: reduced dimensions, flexibility, high energy and power density, which are crucial to the current demand. Thus, the following thesis has as its objective the research and development of flexible all-solid-state supercapacitors (ASSSC) with electrodes based on multilayer graphene (MLG), by applying a simple methodology with few steps and using a smaller amount of chemical reagents. With that purpose, twenty-one different electrode settings have been tested in ASSSC, settings in which the MLG mass and the pressure it needs to undergo during the production process were changed, trying to investigate the influence and impact these parameters have on the produced devices. For the structural characterization of the MLG electrode, Raman Spectroscopy, X-ray Diffraction, X-ray Photo-Electron Spectroscopy, Atomic Force Microscopy and resistivity measurements were performed using the four-probe method (Van der Pauw). After the characterization of the electrodes, the supercapacitors were made (for all configurations) and electrochemically characterized through cyclic voltammetry and galvanostatic charges and discharges. By analyzing the performance of the supercapacitors, it was observed that for the lower compaction pressures and for the larger masses for MLG used, the best results were obtained (specific capacitance of 31800 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ for a pressure of 15 kgf/cm^2 and 35400 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ for 140 mg of MLG). When the best electrode production parameters were identified, an optimized graphene supercapacitor (OGS) was constructed, using 120 mg of MLG compacted at 20 kgf/cm^2 . The OGS was electrochemically characterized, reaching approximately 58000 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ of specific capacitance, 2.68 $\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ and 0.11 mW/cm^2 of energy density and power density, respectively, as well as excellent results in bending tests, proving the supercapacitor flexibility and great retention of capacitance over thousand cycles of charges and discharges.

Keywords: Flexible supercapacitor. Nanomaterials. Electrical double layer. Multilayer graphene. Energy storage devices.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura química do grafeno.....	28
Figura 2 - Método de exfoliação de grafeno com fita adesiva.	29
Figura 3 - Imagem de multicamadas de grafeno obtida por AFM.	29
Figura 4 - Esquema de montagem de um capacitor de placas paralelas.....	31
Figura 5 - Capacitores cerâmicos de disco, plate e multicamadas.	33
Figura 6 - Esquema de montagem de um capacitor eletrolítico de alumínio.	34
Figura 7 - Dupla camada elétrica - interface eletrodo eletrólito, com representação dos íons adsorvidos e os íons solvatados, de acordo com o modelo de Bockris.	36
Figura 8 - Espectro Raman contendo os principais picos presentes em amostras representativas de grafeno.	39
Figura 9 - Esquema de difração, obedecendo a Lei de Bragg.	41
Figura 10 - Esquema básico de uma medida de XRD.....	41
Figura 11 - Exemplo de difratograma de raios-X de uma amostra de nanoplaquetas de grafite.	42
Figura 12 - Diagrama do processo fotoelétrico.	43
Figura 13 - Espectro de XPS típico de amostra de grafeno exibindo os picos das ligações de carbono (C1s).	44
Figura 14 - Diagrama simplificado de funcionamento do AFM.	45
Figura 15 - Posicionamento correto dos terminais para medida de resistividade, no método de 4 pontas (Van der Pauw).	46
Figura 16 - Típico voltamograma cíclico para um sistema reversível.	47
Figura 17 - Voltamogramas cíclicos típicos de algumas variações de capacitores.	48
Figura 18 - a) Grafite expandido termicamente. b) Grafite expandido termicamente diluído. c) Pó de MLG	51
Figura 19 - Molde cilíndrico de aço inox utilizado, para confecção do eletrodo de MLG.	52
Figura 20 - Prensa hidráulica, utilizada para confecção do eletrodo de MLG.	52
Figura 21 - Eletrodo de MLG.....	52
Figura 22 - Esquema ilustrativo de confecção dos SC's.	54
Figura 23 - Adaptação utilizada para efetuar medidas eletroquímicas na configuração de dois eletrodos	56
Figura 24 - Espectro Raman do eletrodo representativo de MLG utilizado neste trabalho.	59

Figura 25 - Padrão de difração de raios-X obtido para o eletrodo de MLG, indicando grande orientação na direção (001).....	60
Figura 26 - Deconvolução do pico de difração de raios-X no intervalo de 6° a 22 °, destacando a “banda larga” correspondente a formação de óxidos grafeno.....	61
Figura 27 - Espectro de XPS no modo de <i>wide scan</i> do eletrodo de papel de grafeno. No <i>inset</i> é apresentado o pico de C1s deconvoluído com as possíveis contribuições para sua formação.	62
Figura 28 - Imagens de AFM do eletrodo de 20 mg de MLG e 200 kgf/cm ² a) topográfica, b) 3D, c) perfil de altura.	65
Figura 29 - Imagens de AFM do eletrodo de 140 mg de MLG e 200 kgf/cm ² a) topográfica, b) 3D, c) perfil de altura.	66
Figura 30 - Imagens de AFM do eletrodo de 50 mg de MLG e 15 kgf/cm ² a) topográfica, b) 3D, c) perfil de altura.	67
Figura 31 - Imagens de AFM do eletrodo de 50 mg de MLG e 250 kgf/cm ² a) topográfica, b) 3D, c) perfil de altura.	68
Figura 32 - Resistividade dos eletrodos de MLG a) em função da massa, b) em função da pressão de compactação.	71
Figura 33 - Resistência de folha dos eletrodos de MLG a) em função da massa, b) em função da pressão de compactação.	72
Figura 34 - a) Voltamogramas obtidos para o MLG 50-15. b) Evolução da capacitância específica de acordo com a variação da velocidade de varredura para o MLG 50-15.	75
Figura 35 - a) Voltamogramas obtidos para o MLG 50-250. b) Evolução da capacitância específica de acordo com a variação da velocidade de varredura para o MLG 50-250.	76
Figura 36 - a) Voltamogramas obtidos para o MLG 20-200. b) Evolução da capacitância específica de acordo com a variação da velocidade de varredura para o MLG 20-200.	77
Figura 37 - a) Voltamogramas obtidos para o MLG 140-200. b) Evolução da capacitância específica de acordo com a variação da velocidade de varredura para o MLG 140-200.	78
Figura 38 - Performance dos SC's obtida pelas medidas de VC de acordo com a variação a) da pressão de compactação b) da massa de MLG utilizada.....	79
Figura 39 - a) Curvas de carga e descarga galvanostática obtidas para o MLG 50-15. b) Evolução da capacitância específica de acordo com a variação da densidade de corrente para o MLG 50-15.	83

Figura 40 - a) Curvas de carga e descarga galvanostática obtidas para o MLG 50-250. b) Evolução da capacitância específica de acordo com a variação da densidade de corrente para o MLG 50-250.....	84
Figura 41 - a) Curvas de carga e descarga galvanostática obtidas para o MLG 20-200. b) Evolução da capacitância específica de acordo com a variação da densidade de corrente para o MLG 20-200.....	85
Figura 42 - a) Curvas de carga e descarga galvanostática obtidas para o MLG 140-200. b) Evolução da capacitância específica de acordo com a variação da densidade de corrente para o MLG 140-200.....	86
Figura 43 - Performance dos SC's obtida pelas medidas de CDG de acordo com a variação a) da pressão de compactação b) da massa de MLG utilizada.	87
Figura 44 - Gráficos de Ragone dos SC's variando a) a pressão de compactação do eletrodo b) a massa de MLG utilizada.	88
Figura 45 - Imagens do eletrodo de 120 mg de MLG e 20 kgf/cm ² a) de AFM, topográfica. b) 3D. c) perfil de altura.....	90
Figura 46 - a) Voltamogramas obtidos para o OGS. b) Evolução da capacitância específica de acordo com a variação da velocidade de varredura para o OGS. c) Voltamograma obtido na menor velocidade de varredura para o OGS.....	92
Figura 47 - a) Curvas de carga e descarga galvanostática obtidas para o OGS. b) Evolução da capacitância específica de acordo com a variação da densidade de corrente para o OGS.....	94
Figura 48 - Gráfico de Ragone do OGS e MLG 120-200 (SC com melhor desempenho em relação a densidade de energia e potência dos testes de pressão e massa efetuados.....	95
Figura 49 - a) Carga e descarga galvanostática do OGS durante 1000 ciclos. b) Retenção de capacitância do OGS durante 1000 ciclos.	96
Figura 50 - Coletor de corrente utilizado para teste de flexão nos ângulos de 45°, 90° e 135°.	97
Figura 51 - Voltamogramas obtidos em medidas de VC do OGS para os ângulos de flexão de 0°, 45°, 90° e 135°.	97
Figura 52 - Medidas para dispositivo simples, dois dispositivos em série e quatro dispositivos em série a) VC b) CDG. c) Esquema que arranjo do circuito com os OGS em série, LED e resistor de 1000Ω.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Configurações de massa e pressão utilizadas para confecção dos eletrodos utilizados nos SC's.....	53
Tabela 2 – Informações dos picos D e G obtidas a partir do espectro Raman do eletrodo de MLG.	59
Tabela 3 – Parâmetros de rede obtidos pelo refinamento Rietveld do difratograma de raios-X do eletrodo de MLG.	61
Tabela 4 – Resumo dos dados obtidos do espectro de XPS e contração de carbono e oxigênio calculadas para o eletrodo de MLG.....	62
Tabela 5 – Dados de variação de área por medida de AFM.....	64
Tabela 6 – Resultados obtidos das medidas elétricas pelo método de quatro pontas (Van der Pauw) de todas configurações de eletrodos utilizadas neste trabalho. R_s é a resistência de folha e ρ a resistividade dos eletrodos.	70
Tabela 7 – Resumo das informações obtidas através da técnica de VC dos SC's confeccionados em relação a capacitância específica.	74
Tabela 8 – Resumo das informações obtidas através da técnica de CDG dos SC's confeccionados.	81
Tabela 9 – Performance do OGS nas medidas de VC e CDG para capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência.....	91
Tabela 10 – Variação percentual da capacitância específica em relação ao ângulo de flexão para medida de VC do OGS.	98

LISTA DE ABREVIATURAS/SIGLAS

AFM - Atomic force microscopy (microscopia de força atômica)

ASSSC - All-solid-state supercapacitors (supercapacitores eletroquímicos flexíveis de estado sólido)

CDG - Carga e descarga galvanostática

EDLC - Electrochemical double layer capacitor (capacitor eletroquímico de dupla camada)

ESR - Equivalent series resistance (resistência série equivalente)

LED - Light emitting diode (diodo emissor de luz)

MLG - Multilayer graphene (multicamadas de grafeno)

OGS - Optimized graphene supercapacitor (supercapacitor otimizado de grafeno)

PEH - Plano exterior de Helmholtz

PIH - Plano Interior de Helmholtz

SC - Supercapacitores

VC - Voltametria cíclica

XPS - X-ray photoelectron spectroscopy (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X)

XRD - X-ray diffraction (difração de raios-X)

LISTA DE SÍMBOLOS

m^2/g - Unidade de área por massa (metro quadrado por grama)
 sp^2 - Hibridização
 π - Ligação química
 $^{\circ}C$ - Unidade de temperatura (graus Célsius)
 E - Campo elétrico
 C - Capacitância
 Q - Carga elétrica armazenada
 ϵ - Permissividade elétrica do meio
 V - Potencial elétrico
 C_0 - Capacitância no vácuo
 k - Constante dielétrica do meio
 En - Energia armazenada
u.a. - Unidades arbitrárias
 n - Ordem de refração
 2θ - Ângulo de difração
 $MgK\alpha$ e $AlK\alpha$ - Tipos de fonte de raios-X
 eV - Unidade de medida de quantidade de energia (elétron-volt)
 n_x - Quantidade presente do elemento de interesse
 I_x - Intensidade do pico (XPS)
 S_x - Fator de sensibilidade do elemento de interesse
 R_s - Resistência de folha
 ρ - Resistividade elétrica
 R_X - Resistência elétrica
 I - Corrente elétrica
 e - Número neperiano
 t - Espessura da amostra
 σ - Condutividade elétrica
 C_e - Capacitância específica
 ΔV - Diferença de potencial aplicado
 v - *Scan rate* (velocidade de varredura)
 dV - Variação infinitesimal de tensão
 dt - Variação infinitesimal de tempo

E_d - Densidade de energia

P_d - Densidade de potência

Δt - Tempo de descarga

kg - Unidade de massa (quilograma)

L - Unidade de volume (Litro)

m - Unidade de comprimento (metro)

cm² - Unidade de área (centímetro quadrado)

kgf/cm² - Unidade de pressão (quilograma-força por centímetro quadrado)

g - Unidade de massa (grama)

M – Molaridade (razão entre a quantidade (em mol) de soluto pelo volume da solução)

° - Grau (ângulo)

s - Unidade de tempo (segundo)

$a, b e c$ - Parâmetros de rede

V/s - Unidade de velocidade de varredura (volts por segundo)

μF/cm² - Unidade de capacitância específica (micro Farad por centímetro quadrado)

A - Unidade de corrente elétrica (ampère)

μWh/cm² - Unidade de densidade de energia (microwatt-hora por centímetro quadrado)

mW/cm² - Unidade de densidade de potência (miliwatt por centímetro quadrado)

A/m² - Unidade de densidade de corrente (ampère por metro quadrado)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO	25
1.2	MOTIVAÇÃO.....	26
1.3	OBJETIVOS.....	26
1.4	JUSTIFICATIVA.....	26
2	REVISÃO TEÓRICA	28
2.1	GRAFENO	28
2.2	CAPACITORES.....	30
2.2.1	Tipos de Capacitores	32
2.3	SUPERCAPACITORES OU CAPACITORES ELETROQUÍMICOS	35
2.4	CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS	37
2.4.1	Espectroscopia Raman	37
2.4.2	Difração de raios-X.....	40
2.4.3	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X.....	42
2.4.4	Microscopia de força atômica.....	44
2.4.5	Caracterizações elétricas.....	46
2.5	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	47
2.5.1	Voltametria cíclica (VC)	47
2.5.2	Carga e descarga galvanostática (CDG).....	49
3	METODOLOGIA.....	51
3.1	CONFECÇÃO DE ELETRODOS	51
3.2	CONFECÇÃO DO GEL ELETRÓLITO	53
3.3	CONFECÇÃO DOS SUPERCAPACITORES	53
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS	54
3.4.1	Espectroscopia Raman	54
3.4.2	Difração de raios-X.....	54
3.4.3	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X.....	55
3.4.4	Microscopia de força atômica.....	55
3.4.5	Medidas elétricas	55
3.5	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	56

3.5.1	Voltametria cíclica (VC).....	56
3.5.2	Carga e descarga galvanostática (CDG).....	57
4	RESULTADOS.....	58
4.1	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	58
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	60
4.3	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X 62	
4.4	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....	63
4.5	MEDIDAS ELÉTRICAS.....	69
4.6	VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	73
4.7	CARGA E DESCARGA GALVANOSTÁTICA.....	80
4.8	SUPERCAPACITOR COM ELETRODO OTIMIZADO.....	89
4.8.1	Microscopia de força atômica.....	89
4.8.2	Voltametria cíclica.....	91
4.8.3	Carga e descarga galvanostática.....	93
4.8.4	Teste de flexibilidade.....	97
4.8.5	Teste dos dispositivos em série.....	98
5	CONCLUSÕES.....	100
6	REFERÊNCIAS.....	102

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

A demanda por melhores dispositivos armazenadores de energia tem crescido muito nos últimos tempos, devido ao desenvolvimento de novas tecnologias e ao aperfeiçoamento das existentes, sendo empregados, por exemplo, em carros híbridos e elétricos, dispositivos eletrônicos portáteis e “vestíveis”. Neste contexto os supercapacitores (SC’s), também chamados de capacitores eletroquímicos ou ultracapacitores, se mostram promissores, por possuírem pequenas dimensões, características flexíveis e alcançarem excelentes valores de capacitância específica, densidade de energia e de potência. Com os avanços em sua tecnologia, características como densidade de potência, densidade de energia e vida útil aumentaram significativamente, permitindo ainda seu emprego em outras áreas, como sistemas de potência e *smart-grids* [1–6].

Os SC’s possuem características que descendem inicialmente do trabalho de Helmholtz (1953), que descreveu o comportamento das cargas elétricas em dispositivos eletroquímicos, mostrando que não se limitam a armazenar-se na superfície dos condutores e sim na dupla-camada, que é formada na interface entre o eletrodo condutor e o eletrólito [3]. A partir deste trabalho por volta dos anos de 1960 a GE (*General Electric*) e a SOHIO (*The Standard Oil Company*) intensificaram as pesquisas baseadas nos trabalhos de Helmholtz e registraram as primeiras patentes desta área, sendo utilizadas como células de combustíveis e baterias [3,7].

Inúmeros trabalhos focados em pesquisas de novos dispositivos armazenadores de energia, indicam eletrodos obtidos a partir de alótropos de carbono, para dispositivos que armazenam energia na dupla camada elétrica, com destaque para nanotubos de carbono e grafeno [1,2,8–12]. Os SC’s com eletrodos destes materiais alcançam capacitâncias específicas elevadas, devido à grande área superficial dos derivados de carbono, como o grafeno que possui aproximadamente $2675 \text{ m}^2/\text{g}$ de área teórica [13].

Tendo em vista resultados obtidos pela GE e pela SOHIO, outras empresas mostraram interesse nos SC’s, até que no fim da década de 70 a NEC (*NEC Corporation*) produziu o primeiro SC de carbono, chamado de “Supercap” [3,7]. Em paralelo às pesquisas dos SC’s de dupla camada, maneiras de otimizá-los foram sendo pesquisadas, assim SC’s que armazenavam energia somente na dupla camada passam a armazenar também através de reações faradaicas, de redução e oxidação (transferência de carga), entre o material do eletrodo e o eletrólito, chamada de “pseudocapacitância”. Para obter esta característica de armazenamento usualmente

são utilizados óxidos metálicos ou polímeros condutores depositados sobre o eletrodo metálico ou de alótropos de carbono [3,14,15].

Os SC's se apresentam de diversas maneiras, tais como: simétricos, assimétricos e híbridos; que são variações quanto ao material utilizado na confecção dos eletrodos. Também podem depender do tipo de eletrólito utilizado, tais como eletrólito aquoso ou orgânico [2,3,5,6,16–18].

1.2 MOTIVAÇÃO

O desenvolvimento e os avanços nas pesquisas de novos e melhores dispositivos armazenadores de energia são cada vez mais rápidos, por efeito da evolução dos equipamentos eletrônicos e sua grande demanda. Os SC's são um dos dispositivos que mais tem ganhado espaço nesta evolução, já sendo empregados em memórias de backups, auxílio de partidas a frio de máquinas térmicas, carros elétricos, sistemas de micro geração de energia solar e sistemas de Smart Grid. Visto que os alótropos de carbono, principalmente o grafeno, são considerados como excelentes materiais para confecção dos eletrodos de SC's, sejam eles simétricos ou assimétricos. Uma forma simples e de baixo custo, de produção de SC's de grafeno e/ou multicamadas de grafeno, engloba um grande nicho de estudos, com possibilidade de ótimos resultados, em relação a sua performance e simplicidade do processo de fabricação.

Exploração das características de multicamadas de grafeno, desenvolvimento de um dispositivo com metodologia inédita e simples, para investigar a influência da massa do material de carbono (*multilayer graphene* – MLG) e da pressão utilizada para sua compactação durante o processo construtivo dos eletrodos, motiva este trabalho, que vislumbra obter dispositivos de alta performance e baixo custo.

1.3 OBJETIVOS

Este trabalho busca estudar a influência da massa de MLG e da pressão utilizada em sua compactação, para confecção de eletrodos a serem utilizados em supercapacitores eletroquímicos flexíveis e de estado sólido. Além de estudar também a viabilidade de confecção destes dispositivos pela metodologia sugerida através da caracterização destes supercapacitores.

1.4 JUSTIFICATIVA

Um dos principais obstáculos encontrados no desenvolvimento e nas pesquisas sobre SC's, é o material utilizado no eletrodo, sendo de extrema importância dado que a área

superficial do eletrodo influencia diretamente na capacidade de armazenamento de carga do dispositivo (capacitância). Desta forma a busca por novos e melhores materiais para estes eletrodos é cada vez maior e importante.

Assim, neste projeto será possível investigar as características de armazenamento de carga em dispositivos baseados em multicamadas de grafeno, um promissor material para essa finalidade principalmente pelo fato de possuir grande área superficial, propriedade fundamental para essa aplicação.

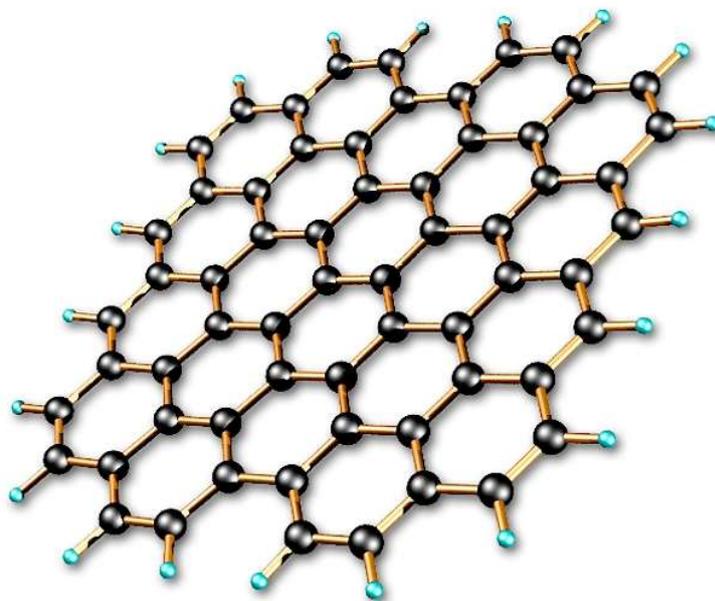
Em relação ao processo de obtenção do MLG e da fabricação dos SC's será utilizada metodologia diferenciada com um processo de poucas etapas, utilizando pequena quantidade de reagentes químicos e alcançando um produto final (supercapacitor) flexível, auto suportado (com ausência de substrato para sustentação mecânica), com pequenas espessuras e ótimo desempenho.

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 GRAFENO

A monocamada plana de carbono, com estrutura hexagonal compacta recebe o nome de grafeno, que é também precursor para formação de materiais de outras dimensões. Sua estrutura básica, apresentada na Figura 1, está presente em alguns outros materiais, como fulerenos, nanotubos e o próprio grafite [19].

Figura 1 - Estrutura química do grafeno.



Fonte: [20].

Esta estrutura hexagonal é formada pela hibridização sp^2 do carbono, onde três elétrons de valência do átomo de carbono fazem parte das três ligações do tipo sp^2 e o elétron restante forma a ligação π - π que é mais fraca que as outras. Este elétron do orbital p que se localiza em orbital perpendicular ao plano do grafeno, é o responsável pela maior parte das propriedades eletrônicas deste material. Como a célula unitária do grafeno possui dois átomos, a estrutura eletrônica forma duas sub bandas: uma π e uma π^* , que constituem as bandas de valência e condução do grafeno. Os átomos de carbono no hexágono formam ligações covalentes entre si e forças de Van der Waals entre os planos [21].

Várias técnicas vêm sendo exploradas para obtenção de grafeno, como por exemplo por deposição de vapor químico em substrato sólido [22].

Os primeiros a conseguir isolar e observar experimentalmente este material foram os pesquisadores russos Andre Geim e Konstantin Novoselov, por um método de esfoliação

mecânica, como ilustrado na Figura 2, onde se descama lâminas de grafeno do floco de grafite com o uso de fita adesiva [19].

Figura 2 - Método de exfoliação de grafeno com fita adesiva.



Fonte: [23]

Outro método para se obter grafeno é a partir de um processo de esfoliação química, que é dividido em intercalação química e expansão térmica. Inicialmente o grafite passa pelo processo de intercalação, executado como descrito por [24], este grafite intercalado é misturado a uma solução de ácido sulfúrico e ácido nítrico sob agitação, após este processo a grafite intercalada é levada a secagem em uma estufa, para então ser tratada a aproximadamente 1000°C e se obter o grafite expandido. Este grafite expandido é misturado a solvente orgânico ou surfactante e colocado em ultrassom por algumas horas. Após o término deste processo é feita a deposição em substrato para análise microscópica, onde se torna possível observar as folhas de grafeno, ou ainda sua utilização para confecção de papel de grafeno, eletrodos e etc. Este processo pode levar à obtenção de monocamadas de grafeno e também flocos com uma ou duas dezenas de camadas de grafeno, sendo esta estrutura chamada de multicamadas de grafeno (*multilayer graphene* - MLG) [25], apresentada na Figura 3 em uma imagem obtida por microscopia de força atômica (*atomic force microscopy* – AFM). O floco de MLG possui baixa resistência elétrica, boa transmitância na região do espectro visível e grande resistência mecânica [22].

Figura 3 - Imagem de multicamadas de grafeno obtida por AFM.



Fonte: [26]

Dentre as propriedades do grafeno que chamam mais atenção, estão as elétricas, óticas e mecânicas [27–31].

No âmbito das propriedades elétricas o grafeno se destaca por ser um semicondutor de banda de gap zero, por possuir uma característica de portador de carga fora do comum, o que pode ser comparada às características dos férmions de Dirac [27,28]. Sua condutividade elevada é dada pela baixa densidade de defeitos em sua estrutura cristalina, uma vez que os defeitos espalhados na estrutura de um material limitam o percurso do elétron livre, inibindo assim o transporte de carga [27,28].

Outra característica do grafeno é em relação a seu efeito de campo ambipolar, o que faz com que ao se aplicar uma tensão de *gate* alta suficiente, seja possível ajustar o povoamento de elétrons na banda de condução, sendo esta uma característica que o faz útil como semicondutor, pois passa a conduzir em um sentido e para outro sentido tem praticamente uma condução nula de carga [28,29].

Das características óticas que possui, a mais importante é a baixa absorção de luz, sendo cerca de apenas 3 % para monocamada de grafeno, o que cresce linearmente com o acréscimo de mais camadas. Se explorada em conjunto com suas características elétricas, ainda é possível a alteração na transição ótica, se tornando uma ótima alternativa para desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos [28,30]. O grande módulo de elasticidade (cerca de 1,02 TPa para uma monocamada [32] e 0,5 TPa para até 5 camadas [33]), alta resistência à tração e ótima condutividade térmica (que chega a aproximadamente 5000 W/mK, em uma monocamada de grafeno [28]) também contribuem para sua aplicação em dispositivos em diversas áreas de eletrônica [31], características estas que estão diretamente ligadas a vida útil destes dispositivos e que são destaque no grafeno pela estabilidade de sua estrutura hexagonal, formada pelas ligações sp^2 , o que minimiza o aparecimento de defeitos, atribuindo ao grafeno essas interessantes propriedades. Tais características são importantes em dispositivos eletrônicos, pois influenciam diretamente no transporte de elétrons do material [28,31,34].

2.2 CAPACITORES

Capacitores ou condensadores como também são chamados, tem como sua principal característica armazenar cargas elétricas, e conseqüentemente, como tais cargas geram um campo elétrico, o trabalho para que este campo seja produzido é interpretado como a energia por ele armazenada. O modo mais simples de se visualizar um capacitor é considera-lo como composto por duas placas condutoras paralelas separadas por um distancia d . Este espaço entre as placas é preenchido pelo material dielétrico, que pode ser o ar, o vácuo ou algum tipo de

material isolante que impeça que ocorra movimentação de cargas entre as placas condutoras, um esquema representativo desse capacitor é apresentado na Figura 4. Para se carregar eletricamente o capacitor é necessário que se aplique uma diferença de potencial entre as placas, onde uma placa terá polaridade positiva (carregada com cargas positivas) e a outra polaridade negativa (carregada com cargas negativas), esta polaridade das placas se dá pela movimentação dos elétrons de uma placa para a outra. Ao se conectar o capacitor a uma fonte de energia externa, a placa condutora que recebe os elétrons fica carregada negativamente e a placa a qual os elétrons saíram carregada positivamente. Com as placas carregadas surge um campo elétrico (E) perpendicular a elas, no sentido da placa positiva para a placa negativa, demandando um trabalho e assim armazenando energia. A capacidade de armazenar energia de um capacitor, que recebe o nome de capacitância (C), é diretamente proporcional a quantidade de carga armazenada em função do potencial aplicado como apresentado na Equação 1, e pode também ser descrita pela Equação 2 para um capacitor de placas paralelas, em função da área das placas (A), permissividade elétrica do meio (ϵ) e a distância (d) entre as placas [35–38].

$$C = \frac{Q}{V} \quad \text{Equação 1}$$

Sabendo que através da Lei de Gauss e da diferença de potencial entre as placas temos:

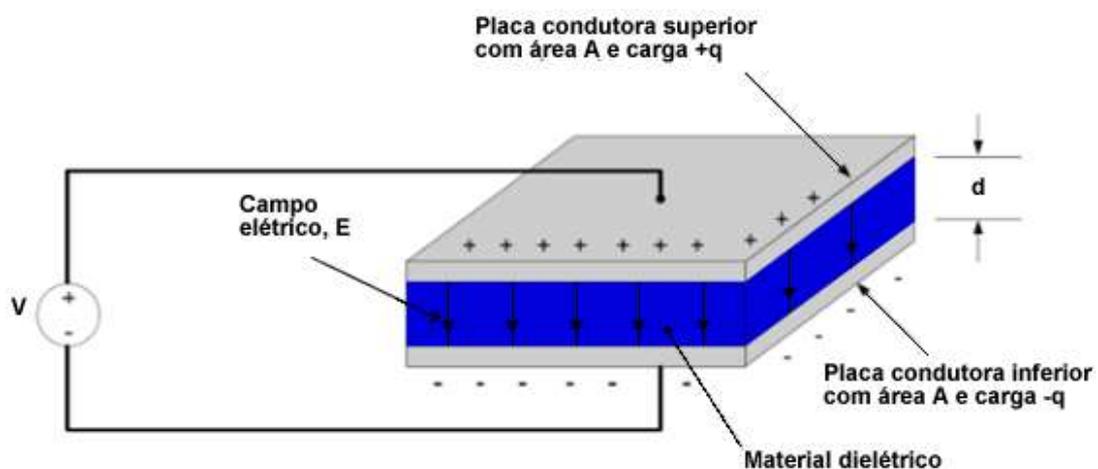
$$Q = \epsilon \oint E \, dA = \epsilon EA$$

$$V = \int_{+}^{-} E \, dl = Ed$$

Obtemos:

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad \text{Equação 2}$$

Figura 4 - Esquema de montagem de um capacitor de placas paralelas.



Fonte: Adaptado de [39].

Assim, quanto maior a carga (Q) armazenada para dado potencial (V) maior será a capacitância deste dispositivo. Esta capacidade de armazenamento ainda está diretamente ligada ao quão o material entre as placas dificulta a movimentação das cargas entre elas uma vez que estas estejam carregadas (o quão dielétrico é o material) (Equação 3) [36,38].

$$C = k C_0 \quad \text{Equação 3}$$

Esta capacidade é descrita como C_0 sendo a capacitância do vácuo, k a constante dielétrica do meio. Esta constante k está diretamente ligada a polarizabilidade do material, ou seja, quanto maior for esta constante, mais fácil e mais polarizado o material ficará para uma mesma densidade de carga a ele aplicada, pois as cargas polarizadas no material criam um campo elétrico que se contrapõe ao campo gerado pelas cargas das placas condutoras, fazendo assim que o campo resultante seja menor, campo este entre duas placas paralelas dado pela Equação 4 [35,36,38].

$$E = \frac{V}{d} \quad \text{Equação 4}$$

Quando seu módulo diminuí, conseqüentemente a diferença de potencial entre as placas diminui, pois, a distância d entre as placas permanece inalterada, e assim o valor da capacitância aumenta. Para se determinar a energia armazenada (En) nos capacitores considera-se que a carga está uniformemente distribuída, assim essa energia é dada pelo trabalho (W) realizado para carrega-lo de 0 a uma carga Q , através do trabalho (dW) para mover uma parcela infinitesimal da carga dQ e da Equação 1, chegamos na forma simplificada do cálculo, que é dado pela Equação 5 [36]. Assim, para uma mesma faixa de potencial aplicado quanto maior a capacitância maior será a energia armazenada no dispositivo.

$$\begin{aligned} dW &= V dQ = \frac{Q}{C} dQ \\ W &= \int dW = \frac{1}{C} \int_0^Q Q' dQ' = \frac{Q^2}{2 C} \\ En &= \frac{Q^2}{2 C} = \frac{1}{2} C V^2 \quad \text{Equação 5} \end{aligned}$$

2.2.1 Tipos de Capacitores

Os capacitores podem ser divididos em algumas categorias, de acordo com o modo que são construídos e o material utilizado. Os principais dispositivos são os capacitores cerâmicos,

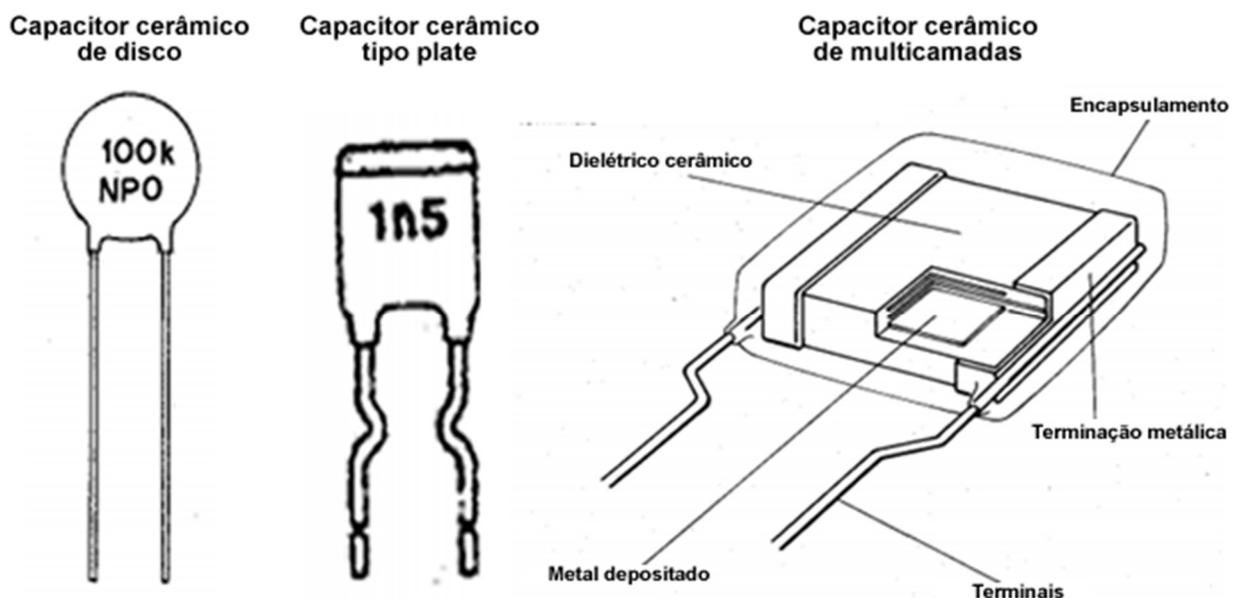
eletrolíticos e os eletroquímicos (este por ser o alvo do trabalho será abordado em uma seção separada).

Capacitores Cerâmicos

Os capacitores cerâmicos recebem esse nome pois são utilizados materiais cerâmicos como dielétrico [35,36]. Na construção do capacitor cerâmico, o pó da cerâmica escolhida é prensando e cortado no formato que se deseja obter o capacitor, na maioria dos casos na forma de disco ou retângulo. O valor da capacitância para estes dispositivos está diretamente ligado a espessura do pó cerâmico utilizado, quando mais fino o pó maior será a capacitância obtida, as pastilhas de cerâmica são então submetidas a um tratamento térmico (sinterização) [40]. Com o dielétrico pronto, os eletrodos são adicionados em suas faces superior e inferior, podendo ser discos de prata (nos capacitores de disco cerâmico) ou placas de cobre (nos capacitores tipo “plate”), para que então sejam finalizados com a soldagem dos terminais nestes eletrodos e revestidos por material isolante [41,42].

Além dos capacitores de disco cerâmico e tipo “Plate”, existe ainda mais um tipo de capacitor com dielétrico de material cerâmico, são os capacitores cerâmicos de multicamadas, estes são compostos por várias camadas de dielétrico cerâmico com eletrodos metálicos depositados em suas faces superior e inferior sobrepostos, e ligados pelas extremidades por terminais de material metálico também. Estes por serem compostos por várias camadas possuem capacitâncias maiores comparados aos capacitores de disco cerâmico e tipo “plate” [41,42]. A Figura 5 apresenta exemplos dos três tipos de capacitores cerâmicos.

Figura 5 - Capacitores cerâmicos de disco, plate e multicamadas.



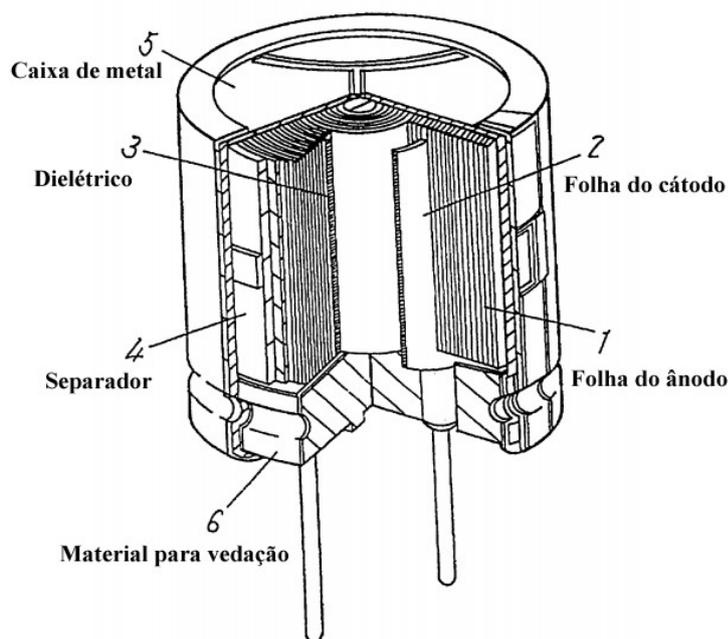
Fonte: adaptado de [42].

Capacitores Eletrolíticos

Os capacitores eletrolíticos são divididos em dois tipos, os de alumínio e os de tântalo, ambos possuem valores de capacitância específica maiores que os capacitores cerâmicos.

Os capacitores eletrolíticos de alumínio são basicamente constituídos por um cátodo em forma de eletrólito, um ânodo composto por uma folha de alumínio e uma camada muito fina de óxido de alumínio. O eletrólito líquido é embebido em folha de papel porosa e fina, que em contato com uma folha de papel alumínio tem função de eletrodo do cátodo. O eletrólito fica ainda em contato direto com a uma camada de óxido de alumínio formada na superfície da folha de alumínio de alta pureza (ânodo) por processo eletroquímico [43]. Esta camada oxidada tem função de dielétrico no capacitor, que é formada a partir da aplicação de uma tensão na folha de papel alumínio em contato com ácido bórico de amônia. A espessura da camada está diretamente ligada ao valor de tensão aplicada para que ocorra a reação, quanto maior a tensão aplicada mais espessa será a camada de óxido e consequentemente maior será a tensão de trabalho do capacitor. Durante o processo de formação do óxido a folha de alumínio passa por um processo de cauterização eletroquímica [42,43], que torna sua superfície rugosa, como o cátodo deste tipo de capacitor é líquido, este consegue se adequar a superfície rugosa gerada, o que torna área superficial efetiva maior e colabora para se obter um maior valor de capacitância. Para finalizar o processo de construção do capacitor eletrolítico de alumínio, as camadas do ânodo e do cátodo que estão sobrepostas são enroladas, formando uma espécie de bobina e são encapsuladas, de acordo com o modelo exposto na Figura 6 [43].

Figura 6 - Esquema de montagem de um capacitor eletrolítico de alumínio.



Fonte: adaptado de [43].

Os capacitores eletrolíticos de tântalo são utilizados principalmente em aplicações de circuitos impressos, onde necessitam de longa vida útil, muita estabilidade e dimensões reduzidas. Estes possuem como principal diferença em relação aos capacitores eletrolíticos de alumínio, o material utilizado em seu ânodo, neste caso se utiliza como material dielétrico o óxido de tântalo, que também é criado por processo eletroquímico como o óxido de alumínio dos capacitores eletrolíticos de alumínio. O óxido de tântalo possui uma constante dielétrica muito maior que o óxido de alumínio, o que faz com que seja possível se obter dispositivos de mesma capacidade de armazenamento de energia com dimensões menores. Como cátodo este também se utiliza de um eletrólito, que pode ser pastoso ou líquido [42,43].

Como estes dispositivos eletrolíticos utilizam eletrólito líquido (ou pastoso no caso do capacitor de tântalo) em seu cátodo, estes se tornam polarizados, tendo de ter sempre os terminais certos ligados em seu ânodo e cátodo, pois uma vez que ocorra a inversão, um processo anodização, parecido ao que ocorre na formação do óxido de alumínio ou de tântalo, começa a ocorrer no cátodo, o que faz com que ocorra liberação de gases provenientes da reação. Como os capacitores eletrolíticos são vedados para que não ocorra vazamento do eletrólito, uma vez que estes gases começam a ser liberados não possuem local de saída, fazendo com que o capacitor estrague e possa chegar a explodir [42,43].

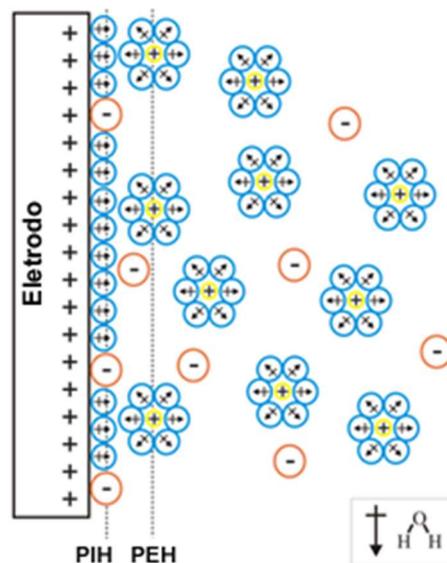
2.3 SUPERCAPACITORES OU CAPACITORES ELETROQUÍMICOS

Os supercapacitores ou capacitores eletroquímicos são formados por dois eletrodos metálicos, ou de materiais condutores e um eletrólito, em estado líquido ou sólido. O armazenamento de energia se dá principalmente na dupla camada, que é a interface entre o eletrodo e o eletrólito (*electric double layer capacitor* – EDLC), por meio de forças eletrostáticas sem mudanças de fase, diferente das baterias, que possuem como princípio básico de armazenamento de energia reações faradaicas de oxidação e redução, onde devido ao fluxo de elétrons ocorre a mudança de fase dos materiais envolvidos, o anodo sofre oxidação, o que faz com que seu material, em alguns tipos de baterias, passe da fase sólida para aquosa, e o catodo sofre redução, o que gera uma mudança de fase de aquoso para sólido (exemplo da pilha de Daniell) [44–49].

Para que seja armazenada energia na dupla camada, os eletrodos têm de ser submetidos a uma diferença de potencial, onde um dos eletrodos estará carregado positivamente (com falta de elétrons) e o outro negativamente (com excesso de elétrons). Assim na interface do eletrodo com o eletrólito acontece a atração entre carga presente no eletrodo e a carga de polaridade oposta presente no eletrólito, onde na camada mais interna temos íons especificamente

adsorvidos (chamado de Plano Interior de Helmholtz - PIH) e na camada mais externa íons solvatados (chamado de Plano Exterior de Helmholtz - PEH), a região fora do plano exterior de Helmholtz recebe o nome de plano difuso, de acordo com o modelo de Bockris da dupla camada [1,2,6,8,13,50–52], região onde a força de atração eletrostática começa a ser insuficiente para atrair os íons livres do eletrólito, como exemplificado na Figura 7.

Figura 7 - Dupla camada elétrica - interface eletrodo eletrólito, com representação dos íons adsorvidos e os íons solvatados, de acordo com o modelo de Bockris.



Fonte: [53]

Como a interface eletrodo-eletrólito é o local onde a carga se armazena, a área superficial é um parâmetro muito importante para determinar a capacidade de armazenamento de carga, por isso alótropos do carbono bidimensionais se tornam importantes materiais a serem utilizados nos eletrodos, como o grafeno, por possuir área superficial teórica de $2675 \text{ m}^2/\text{g}$ [13].

Além do armazenamento de carga da dupla camada outra forma tem sido empregada em supercapacitores para aumentar seu desempenho, que é o emprego de óxidos metálicos ou polímeros condutores, que por meio de reações faradaicas rápidas reversíveis na superfície do eletrodo (reações de oxidação e redução – transferência de carga) faz com que energia seja armazenada (pseudocapacitância) [3,14,15,54,55].

Os supercapacitores sofrem variações quanto a seus eletrodos, sendo classificados em simétricos, assimétricos ou híbridos e também quanto o tipo de eletrólito que utilizam, aquoso ou orgânico [48].

Os supercapacitores simétricos possuem os dois eletrodos feitos de maneira idêntica, que podem se utilizar somente da capacitância da dupla camada ou associada com pseudocapacitância, quando houver deposição de óxidos metálicos ou outro material que forneça característica pseudocapacitiva, aos dois eletrodos. Quando o dispositivo possui dois

eletrodos de materiais diferentes, ou um com característica de armazenamento na dupla camada e o outro com característica pseudocapacitiva, estes recebem o nome de assimétricos, por possuir esta diferença entre os eletrodos [1,56,57]. Outra configuração é a híbrida, onde se combinam características de EDLC com características pseudocapacitivas, se utilizando eletrodos de alótropos de carbono bidimensionais com deposição de óxidos metálicos ou polímeros condutores, somando assim duas características armazenadoras de energia, ou se utilizando um eletrodo de EDLC o outro eletrodo do tipo utilizado em baterias, com características totalmente diferentes, para que um eletrodo supere a deficiência do outro tipo de eletrodo, resultando em um melhor armazenador de energia [47,58,59].

Quanto ao tipo de eletrólito utilizado, quando aquoso este limita o potencial de operação do dispositivo em 1 V, devido ao potencial de eletrólise da água, porém alcança melhores valores de capacitância e possuem uma resistência interna menor, já o eletrólito orgânico permite operar em potenciais mais altos, chegando a 3 V e alcançam valores de densidade de energia e potência maiores, com valores de capacitância menores e uma resistência interna cerca de 10 vezes maior que aquela obtida com eletrólito aquoso [2,3,16].

2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS

Nesta seção serão apresentados métodos de caracterização dos eletrodos empregados neste trabalho, sendo eles a espectroscopia Raman, difração de raios-X (*X-ray diffraction* – XRD), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (*X-ray photoelectron spectroscopy* – XPS), a microscopia de força atômica (*atomic force microscopy* – AFM). Foi também utilizado o método de 4 pontas de Wan der Paul, para medida de resistividade e resistência de folha dos eletrodos de multicamadas de grafeno.

2.4.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é muito utilizada para obter informações químicas e estruturais dos materiais de interesse, sendo utilizada em amostras de materiais orgânicos e inorgânicos. Pode ser utilizada na identificação e diferenciação de materias, obtenção de informações quanto à cristalinidade da amostra, quantidade de camadas, no caso de grafeno, entre outras [60,61].

Esta técnica consiste na aplicação de um feixe monocromático de luz (laser) sobre a amostra e a análise dos fótons que são espalhados (ou reemitidos) por suas moléculas constituintes.

Quando a luz com determinado comprimento de onda (energia) incide sobre um material, ocorre uma interação entre a radiação e as moléculas da amostra. Caso as moléculas

do material de interesse estejam em seu estado de menor energia (ou estado normal), no instante em que a luz incide sobre o material, seus fótons são absorvidos pela molécula, o que gera uma transferência de energia que excita os átomos da amostra, que alcançam certo nível energético e reemitem um fóton com determinada energia, que varia de acordo com o modo vibracional alcançado. Caso o fóton reemitido possua energia igual à do fóton incidente, ocorre um espalhamento elástico da luz. Por outro lado, caso o fóton emitido da amostra possua energia maior ou menor que o fóton incidente, o espalhamento inelástico é produzido, chamado de espalhamento Raman. De acordo com a energia deste fóton espalhado é possível determinar o modo vibracional da molécula e construir o espectro Raman para a amostra analisada, a partir do qual é possível obter informações quanto à sua composição química e estrutural [61,62].

Para obter o espectro Raman, o equipamento utiliza um feixe de laser para excitar a amostra, utilizando-se um filtro passa banda, para que somente o comprimento de onda de interesse chegue à amostra. O feixe que passou pelo filtro é focalizado na amostra por meio de um meio espelho, para que então após incidir sobre a amostra, os fótons espalhados retornem para este meio espelho e sigam para um filtro rejeita faixa, calibrado para a frequência inicial do *laser*, fazendo com que cheguem ao receptor (espectrômetro) somente os fótons com energia correspondente ao espalhamento Raman. No espectrômetro são registradas as intensidades dos fótons referentes ao espalhamento e seus comprimentos de onda, para que seja construído o espectro Raman da amostra [61].

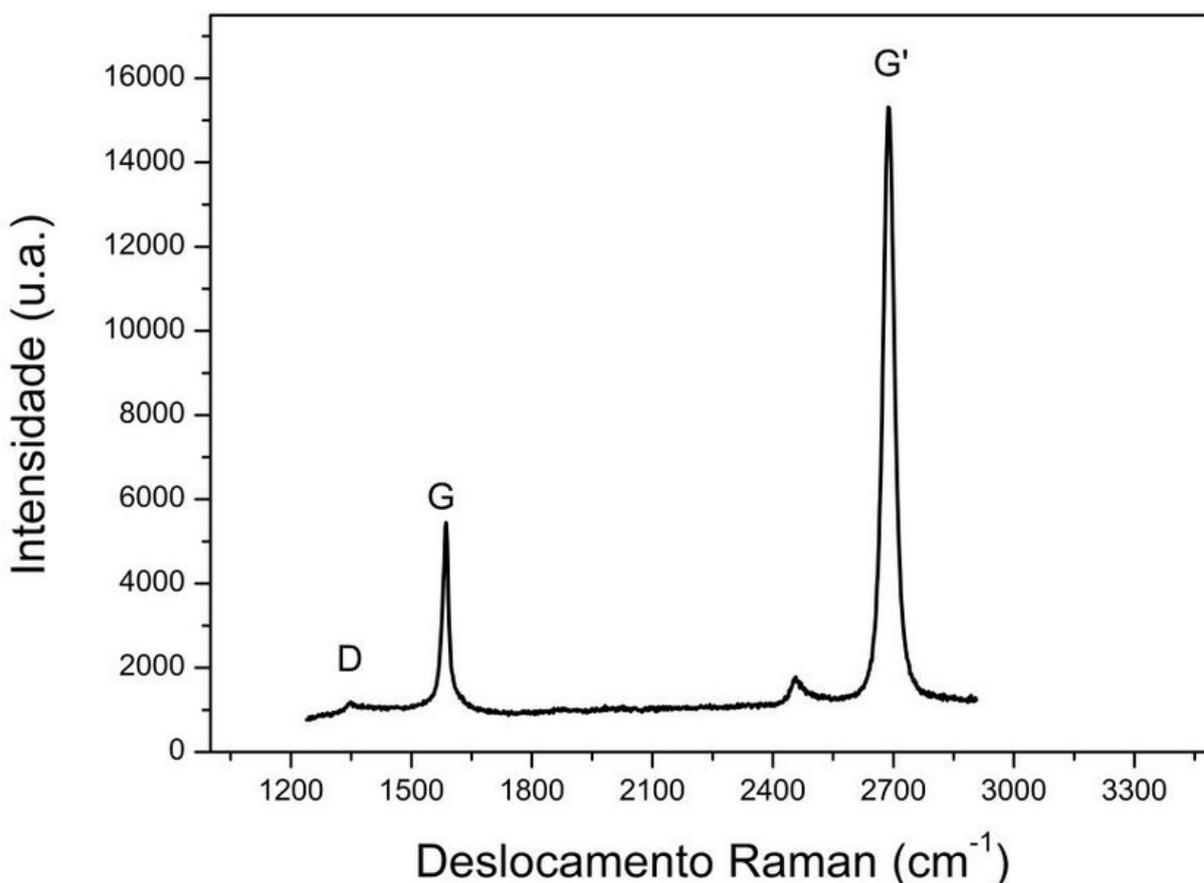
Através dos picos presentes no espectro obtido é possível identificar o material da amostra, de acordo com seus picos característicos, como exemplificado na Figura 8, que contém os principais picos presentes no espectro Raman de amostras de grafeno [63]. Cada pico presente no espectro Raman fornece informações a respeito da amostra, no caso do espectro da Figura 8 de uma amostra de grafeno estão presentes os picos D, G e 2D ou G'.

O pico D que se encontra próximo da frequência de 1350 cm^{-1} , fornece informações quanto às desordens e incidência de defeitos da amostra. Quanto maior a intensidade deste pico maior a ocorrência destes defeitos e consequentemente menor grau cristalino a amostra de grafeno apresenta. Estas imperfeições da amostra podem ser decorrentes da vacância de um átomo de carbono na molécula hexagonal ou a substituição de um átomo de carbono por outro elemento químico. Esta alteração da molécula do grafeno faz com que este vibre no modo chamado de *breathing*, que seria um estiramento radial, onde os átomos se “esticam” e “contraem” de forma parecida a respiração pulmonar [64,65].

O pico G, que é o principal pico das amostras de grafeno, centrado em aproximadamente 1580 cm^{-1} , representa as cadeias de carbono formadas pela hibridização sp^2 do carbono,

formando a estrutura hexagonal característica do grafeno. Este pico surge pelo modo vibracional responsável por um estiramento lateral, ou linear. Para amostras com maior presença da estrutura hexagonal formada por este tipo de hibridização, é esperado um pico estreito e bem definido neste comprimento de onda, caso a amostra possua estruturas formadas por outro tipo de hibridização, como sp^3 , este pico se desloca entre 1500 e 1600 cm^{-1} [64,66,67].

Figura 8 - Espectro Raman contendo os principais picos presentes em amostras representativas de grafeno.



Fonte: adaptado de [68].

Um outro pico característico das amostras de grafeno é o 2D ou G', centrado em aproximadamente 2700 cm^{-1} . Este pico é importante para identificar a quantidade de camadas de grafeno presentes na amostra. Quando ele apresenta aspecto bem definido e pequena largura a meia altura indica uma amostra de monocamada de grafeno. Já quando este pico se apresenta largo, indica a sobreposição de camadas de grafeno, de duas a muitas camadas de grafeno. Esta sobreposição das camadas pode ser identificada pela decomposição do pico em lorentzianas, o que fornece informações quanto a quantidade de camadas presentes na amostra [69,70].

2.4.2 Difração de raios-X

A difração de raios-X (*X-ray diffraction* – XRD) é uma técnica de análise estrutural e microestrutural, que pode ser utilizada para identificação de materiais cristalinos, seus parâmetros de rede e distâncias interplanares [71,72].

Esta técnica utiliza uma fonte de raios-X que incide sobre a amostra em determinado ângulo θ (chamado de ângulo de Bragg), onde ocorre a difração desta radiação incidente, que resulta numa interferência que pode ser construtiva ou destrutiva. Quando as ondas difratadas geram uma interferência construtiva, estas estarão em fase e obedecem à Lei de Bragg (Equação 6), o que ocasiona a soma das intensidades das ondas. Caso a interferência seja destrutiva, as ondas difratadas apresentarão uma defasagem, o que ocasiona uma subtração das intensidades das ondas ou ainda sua extinção, dependendo do ângulo de defasamento [71–74].

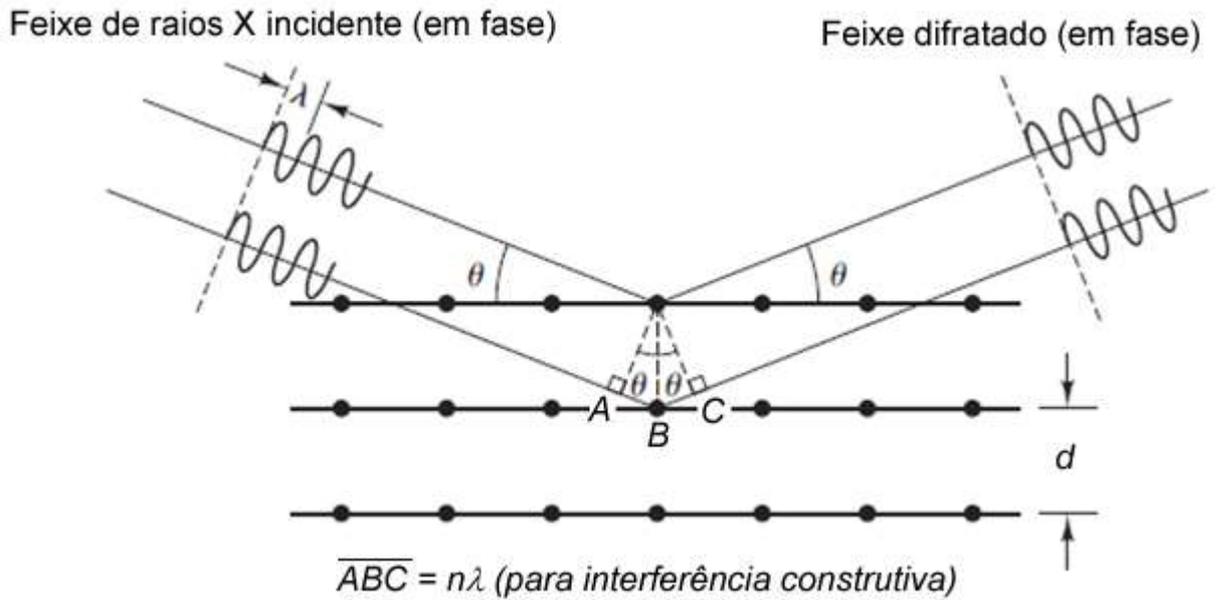
Para o correto funcionamento desta técnica, os raios-X incidentes devem possuir o mesmo comprimento de onda (λ), o que torna possível relacionar a radiação refratada com os parâmetros do material a ser identificado. Outra condição necessária é que o comprimento de onda da radiação incidente tenha um valor próximo ao tamanho da distância interplanar (d) da amostra, para que possa ocorrer o fenômeno de difração [71–74].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Equação 6}$$

Na Figura 9 está representado o fenômeno de difração de uma radiação incidente em um material cristalino, onde as linhas diagonais representam a radiação incidente e refratada obedecendo a Lei de Bragg e os pontos pretos os átomos do material. Para que ocorra a sobreposição das ondas refratadas de maneira construtiva, o que representa que esta estão em fase, a diferença entre o caminho percorrido por dois raios incidentes em planos do cristal deve ser um número inteiro, representado na Equação 6 por n e chamado de ordem de refração [71–74].

O difratômetro, equipamento utilizado para realizar a medida de difração de raios-X, basicamente é composto por uma fonte emissora de raios-X, um filtro para monocromatização do feixe, suporte móvel para amostra e um detector. A fonte de radiação é fixa, portanto para que seja possível uma análise na maior quantidade de ângulos θ possíveis o suporte da amostra pode girar em torno do seu eixo, alterando o ângulo de incidência, em conjunto com este movimento do suporte o detector se move em um ângulo 2θ , para acompanhar a refração da onda e então registrar a intensidade dos raios-X incidentes, que foram refratados pelo cristal e refletidos por uma família de planos cristalinos nos diversos ângulos analisados [71,72], na Figura 10 está representado um esquema básico de como é feita a medida.

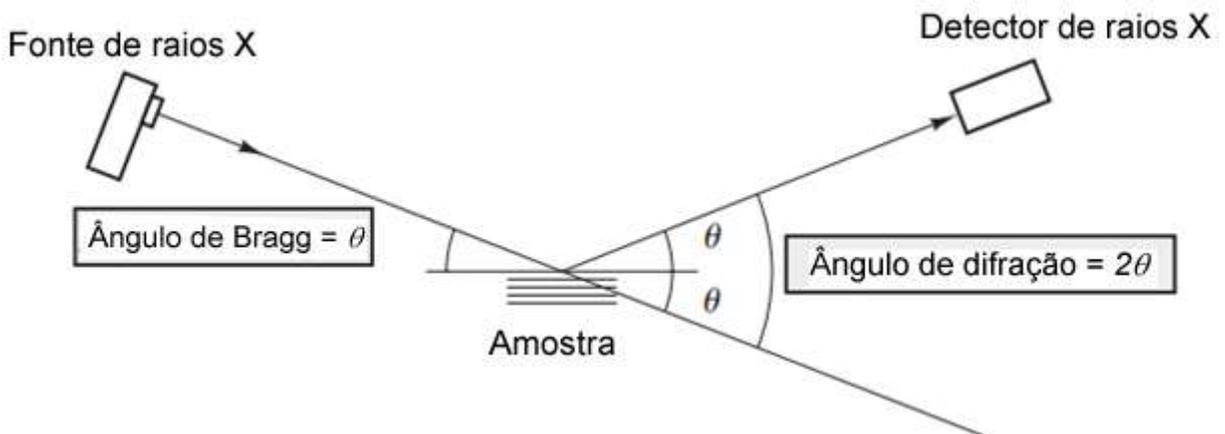
Figura 9 - Esquema de difração, obedecendo a Lei de Bragg.



Fonte: [71].

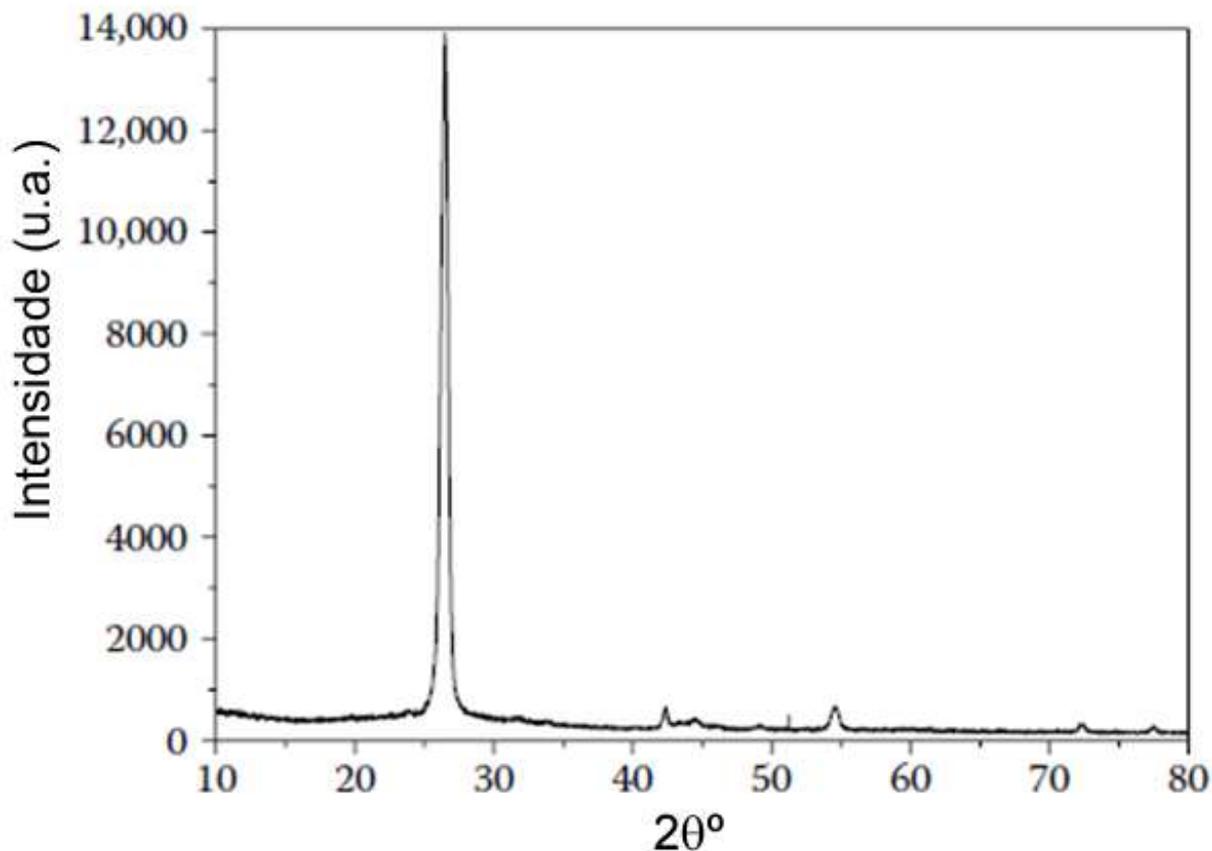
A partir destes registros é confeccionado o difratograma da amostra, como o apresentado na Figura 11, que representa os ângulos 2θ em função da intensidade de raios-X recebidos pelo detector, onde os picos representam os feixes de raios-X que sofreram uma sobreposição construtiva ao serem difratados. A partir dos picos se torna possível identificar os parâmetros de rede do cristal e distâncias interplanares, o que torna possível identificação do material ao se comparar com os padrões de difração já estabelecidos [71,72].

Figura 10 - Esquema básico de uma medida de XRD.



Fonte: adaptado de [71].

Figura 11 - Exemplo de difratograma de raios-X de uma amostra de nanoplaquetas de grafite.



Fonte: adaptado de [75].

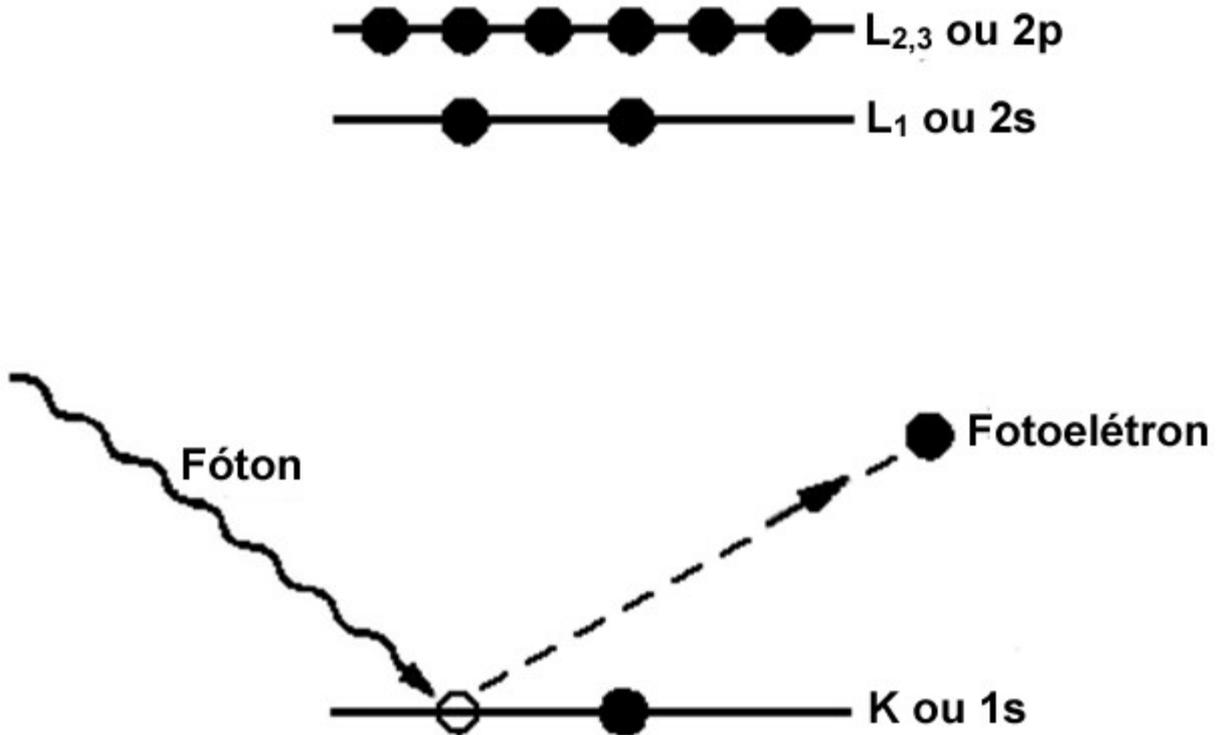
2.4.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (*X-ray photoelectron spectroscopy* - XPS) é muito utilizada para análise e caracterização de superfícies. A técnica de espectroscopia de fotoelétrons consiste na irradiação da amostra com uma fonte de raios-X e análise energética dos elétrons ejetados da amostra devido a interação destes com a radiação incidente. A partir desta análise energética se torna possível determinar os elementos químicos presentes na superfície da amostra, bem como quais as suas ligações químicas e o estado de oxidação dos elementos.

Em especial na técnica de XPS é utilizada uma fonte de radiação de raios-X monocromática de energia específica, as mais comuns são $MgK\alpha$ com uma energia de 1253,6 eV e $AlK\alpha$ 1486,6 eV. Ao atingir a amostra, a radiação incidente interage com os átomos da superfície (no caso do XPS com penetração entre 1 e 10 micrometros na superfície da amostra), o que gera a emissão de fotoelétrons com energia cinética específica, como apresentado na Figura 12, que varia de acordo com a energia de ligação do orbital atômico ao qual o elétron se originou. Como a energia cinética dos fotoelétrons será diferente de acordo com o material da

amostra, devido aos elétrons emitidos se encontrarem em orbitais atômicos diferentes, se torna possível determinar os elementos presentes na superfície da amostra irradiada [76–78].

Figura 12 - Diagrama do processo fotoelétrico.



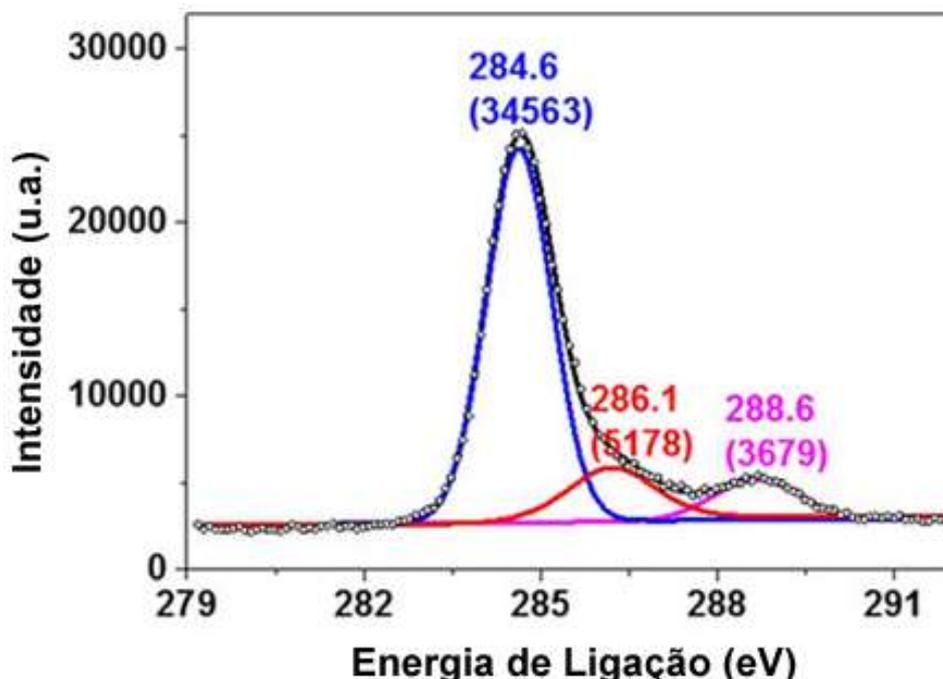
Fonte: adaptado de [77].

O conjunto das energias de ligação (dada pela diferença entre a energia da fonte de radiação e a energia cinética do fotoelétron emitido) pela intensidade (dada pela quantidade de fotoelétrons detectada em determinado nível de energia) é chamado de espectro de XPS. A Figura 13 apresenta um espectro de XPS típico para amostras de grafeno com suas respectivas energias características [77,79].

Para obter através do espectro de XPS a quantificação dos elementos presentes na amostra se utiliza a Equação 7, onde n_x representa a quantidade presente do elemento de interesse, I_x a intensidade do pico e S_x o fator de sensibilidade do elemento de interesse. Aplicando esta equação para os picos presentes no espectro de XPS é obtida a relação em % para todos elementos da amostra [80].

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\frac{I_1}{S_1}}{\frac{I_2}{S_2}} = \frac{I_1 S_2}{I_2 S_1} \quad \text{Equação 7}$$

Figura 13 - Espectro de XPS típico de amostra de grafeno exibindo os picos das ligações de carbono (C1s).



Fonte: adaptado de [81].

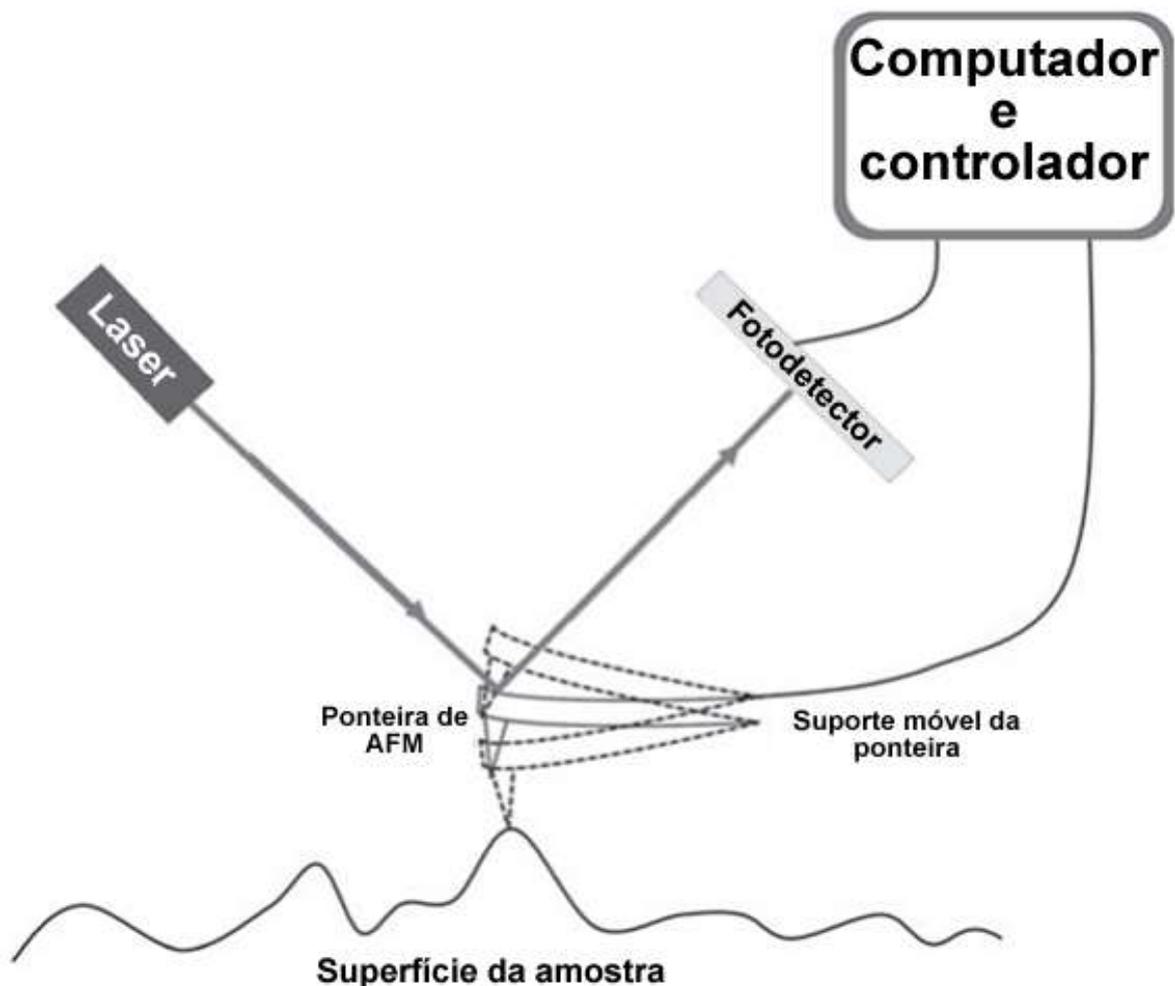
2.4.4 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica faz parte da família da microscopia de escaneamento por sonda, onde uma *probe* (*ponta fina de material semicondutor*) varre a superfície da amostra. No caso do AFM a sonda é um ponta de tamanho muito pequeno da ordem de alguns micrometros normalmente fabricada de silício, nitreto de silício ou tipo-diamante [82–84]. Esta ponta fica presa em um *cantilever* (ou haste flexível) que se movimenta de acordo com a força (repulsiva ou atrativa) entre a ponta e os átomos da superfície da amostra. Sobre a ponta (*probe*) incide um feixe de laser, o qual é refletido em direção a um fotodetector, que transforma o sinal recebido em sinal elétrico, de acordo com a deflexão causada pela força de interação entre a ponteira e a amostra (que se altera de acordo com a rugosidade da amostra). Esta alteração é registrada no fotodetector e processada, fazendo com que esta diferença na superfície da amostra seja convertida em uma imagem bi ou tridimensional, como pode ser visto na Figura 14. O movimento horizontal da sonda na amostra se dá através de um sistema piezoelétrico, o que possibilita a movimentação precisa e em passos muito pequenos [83,84] no espaço *X versus Y*.

As medidas de AFM podem ser feitas basicamente em três modos sendo eles, contato, contato intermitente e não contato (ou dinâmico) [83]. Em modo contato a ponta desliza sobre a amostra (a alguns nanômetros de distância da amostra), e de acordo com a variação da força

entre a ponta e a amostra, e a conseqüente deflexão do *cantilever*, ocorre a alteração do ângulo de reflexão do laser, que são registradas e formam a imagem. No modo contato intermitente a ponta tem um movimento oscilatório, se deslocando em direção à amostra e retornando a posição inicial a cada movimento horizontal, utilizando o mesmo princípio da alteração do ângulo de reflexão do laser para registrar a imagem [82–84]. O movimento de descer e subir da ponta, faz com que ela não se arraste sobre amostra, evitando que contamine a ponteira ou que danifique a amostra. Já no modo não contato a ponta se mantém distante da amostra, e o *cantilever* possui uma diferença, que é a inserção de um cristal com determinada frequência de ressonância, neste caso no início da medida a frequência da ponteira é sintonizada no equipamento. De acordo com a superfície da amostra e as forças de interação entre a ponta e a amostra, a frequência de oscilação do *cantilever* se altera, assim o equipamento consegue registrar essas alterações e processá-las de modo a efetuar a imageamento [82–84].

Figura 14 - Diagrama simplificado de funcionamento do AFM.

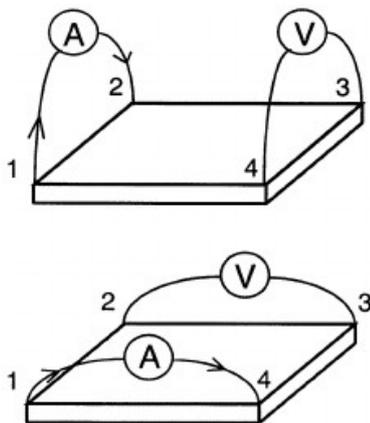


Fonte: adaptado de [82].

2.4.5 Caracterizações elétricas

Um método muito utilizado para se obter a resistência de folha (R_s) e resistividade elétrica (ρ) de um material, é o método de 4 pontas de Van der Pauw, onde 4 pontas são posicionadas na amostra equidistantes uma da outra, conforme apresentado na Figura 15. Este método é ideal para amostras homogêneas em toda sua espessura.

Figura 15 - Posicionamento correto dos terminais para medida de resistividade, no método de 4 pontas (Van der Pauw).



Fonte: Adaptado de [85].

Duas das pontas operam como fonte de corrente, e as outra duas efetuam o sensoriamento da tensão gerada devido à corrente aplicada. Com os valores registrados (de corrente e tensão) efetua-se o cálculo de R_A e R_B a partir das Equações 8 e 9, estes valores são obtidos para 4 posicionamentos verticais e 4 posicionamentos horizontais, que são feitos invertendo a posição das pontas utilizadas como fonte de corrente com as de sensoriamento de tensão, e também seus terminais positivo e negativo de modo a investigar a anisotropia desta propriedade na superfície investigada. Com os quatro valores obtidos para R_A e R_B , uma média simples é feita para se obter os valores finais.

$$R_A = \frac{V_{43}}{I_{12}} \quad \text{Equação 8}$$

$$R_A = \frac{V_{23}}{I_{14}} \quad \text{Equação 9}$$

Uma vez adquiridos os valores de R_A e R_B , é possível utilizar o teorema de Van der Pauw adaptado para resistência de folha (Equação 10), e obter os valores de R_s , caso R_A e R_B possuam valores iguais pode-se ainda utilizar a Equação 11, que é a forma simplificada de cálculo. Como a medida é efetuada com o posicionamento dos terminas formando um quadrado, este tem como unidade (Ω/\square).

$$e^{-\pi \frac{R_A}{R_S}} + e^{-\pi \frac{R_B}{R_S}} = 1 \quad \text{Equação 10}$$

$$R_S = \frac{\pi \cdot R}{\ln 2} \quad \text{Equação 11}$$

Após obter o valor de R_s e conhecendo a espessura (t) da amostra, considerando uma amostra homogênea em toda sua espessura e que ela não apresente imperfeições isoladas, é possível se determinar ρ , através da Equação 12, e também a condutividade (σ) do material, através da Equação 13 [86].

$$\rho = R_s \cdot t \quad \text{Equação 12}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Equação 13}$$

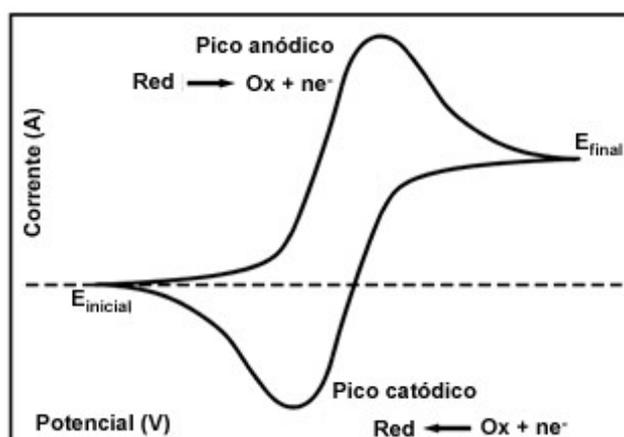
2.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Nesta seção serão apresentados métodos de caracterização eletroquímica. Os métodos aqui empregados são: voltametria cíclica (VC) e carga e descarga galvanostática (CDG), a partir dos quais será possível obter parâmetros como: capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência dos SC's.

2.5.1 Voltametria cíclica (VC)

A voltametria cíclica é uma das técnicas eletroquímicas mais utilizadas para caracterização de eletrodos, através dela é possível obter informações sobre reações redox, sobre transferência de elétrons e processos de adsorção [13]. A medida de voltametria cíclica consiste em aplicar um potencial que varia linearmente, com determinada taxa de varredura (ou velocidade de varredura (*scan-rate*)), este potencial cresce até um valor pré-determinado de potencial. Alcançando este potencial, a taxa de crescimento é invertida e assim o potencial começa a decrescer até retornar ao potencial inicial da medida. Durante a medida, os valores de potencial e corrente são monitorados, sendo assim possível a elaboração de um gráfico de corrente *versus* potencial, que recebe o nome de voltamograma, como o apresentado na Figura 16.

Figura 16 – Típico voltamograma cíclico para um sistema reversível.



Fonte: adaptado de [87]

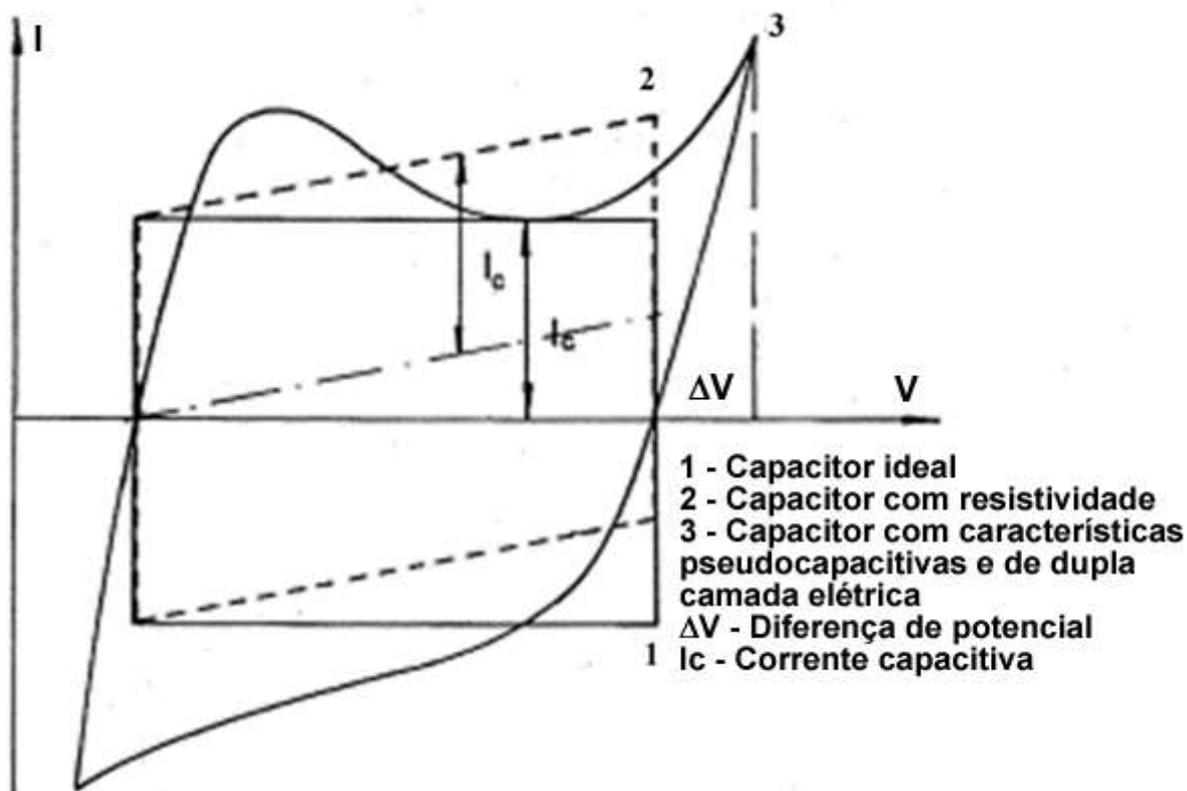
O formato da curva obtida no voltamograma evidencia algumas características do dispositivo, conforme pode ser visto na Figura 17, que apresenta três voltamogramas.

Os voltamogramas presentes na Figura 17 são: um voltamograma de um capacitor de dupla camada ideal, com formato retangular (1); o voltamograma de um capacitor com resistividade, que possui um formato próximo ao retangular, onde o acréscimo do elemento resistivo ao conjunto faz com que o voltamograma retangular se torne inclinado (2); o voltamograma de um capacitor com características de armazenamento na dupla camada elétrica e pseudocapacitiva de material derivado do carbono, que apresenta os picos de corrente em potenciais que ocorrem as reações faradaicas (3).

A partir dos voltamogramas é possível estimar a capacitância específica do dispositivo (C_e), através da Equação 14 [88], conhecendo os dados da janela de potencial aplicada (ΔV), a velocidade de varredura (v), a área do eletrodo (A) e a área da curva obtida no voltamograma.

$$C_e = 2 \frac{\int I dV}{\Delta V A v} \quad \text{Equação 14}$$

Figura 17 - Voltamogramas cíclicos típicos de algumas variações de capacitores.



Fonte: adaptado de [14].

2.5.2 Carga e descarga galvanostática (CDG)

Uma outra forma de se obter parâmetros relacionados à capacidade de armazenamento de um SC, é através do procedimento de carga e descarga galvanostática. Esta medida consiste em aplicar ao dispositivo uma densidade de corrente constante e acompanhar a evolução do potencial gerado até um limite pré-estabelecido. Alcançando este limite, o sentido da corrente aplicada é invertido e se mantém até completar sua descarga. Durante todo o processo o comportamento do potencial gerado é registrado em conjunto com o tempo que o dispositivo leva para alcançar o limite de carga e a completa descarga.

A partir dos dados obtidos, pode-se estimar a capacitância específica do dispositivo (C_e), através da Equação 15 [6,89], onde I é a corrente aplicada, A a área do eletrodo e dV/dt a inclinação da reta de descarga. Além do cálculo desta grandeza, na curva de descarga do SC se observa um salto no início do processo (o potencial máximo de carga e a potencial inicial de descarga, possuem uma diferença significativamente maior se comparada a outros pontos com mesma diferença de tempo), isto se deve ao que é chamado de resistência série equivalente do dispositivo (*equivalent series resistance* - ESR), que corresponde a soma da resistência ôhmica do eletrólito e resistência da interface eletrodo-eletrólito, e influencia o processo de carga e descarga do dispositivo.

$$C_e = 2 \frac{I}{A \frac{dV}{dt}} \quad \text{Equação 15}$$

Com as informações obtidas é possível obter a densidade de energia (E_d) do SC, através da Equação 16 [90], parâmetro este que fornece informações acerca da energia total que o dispositivo é capaz de armazenar por unidade de área. Dado que o tempo de descarga (Δt) também é registrado durante o experimento, através da Equação 17 [90], pode-se calcular a densidade de energia (P_d) do SC, que corresponde ao quão rápido o dispositivo consegue entregar em seus terminais a energia nele armazenada. Tanto E_d quanto P_d são calculados para o experimento feito com determinada corrente (I) e diferença de potencial (ΔV).

$$E_d = \frac{C_e \Delta V^2}{2 \cdot 3600} \quad \text{Equação 16}$$

$$P_d = \frac{E_d \cdot 3600}{\Delta t} \quad \text{Equação 17}$$

Utilizando ainda uma corrente fixa aplicada ao dispositivo, e com uma grande repetição de ciclos de carga e descarga, se obtém informações relativas à sua vida útil e estabilidade. Quando comparados os valores de capacitância específica e densidade de potência dos

primeiros ciclos, com os valores dos últimos ciclos, se obtém informações de como seria sua resposta em uma aplicação por um longo período de tempo, simulando seu ciclo de vida útil.

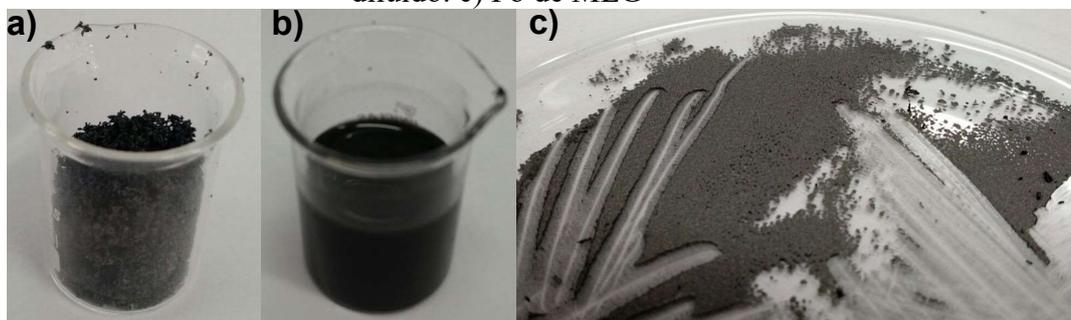
3 METODOLOGIA

Nesta seção será apresentada a metodologia utilizada para confecção dos supercapacitores e sua caracterização, para melhor compreensão foi separada em cinco tópicos sendo eles, a confecção dos eletrodos, do gel eletrólito, montagem do supercapacitor, caracterização do eletrodo e caracterização eletroquímica.

3.1 CONFECÇÃO DE ELETRODOS

A confecção dos eletrodos utilizados neste trabalho foi feita a partir do grafite expandido termicamente, exposto na Figura 18a, que é produzido a partir do grafite natural [91]. O grafite expandido termicamente foi separado de acordo com a massa que foi utilizada nos eletrodos (descrição das massas utilizadas apresentada na Tabela 1), esta massa foi dispersa em solvente orgânico (isopropanol) na proporção de 1 mg – 1 mL e levada para banho ultrassônico durante 2 horas para processo de esfoliação, até que se tornasse a solução retratada na Figura 18b. Após o processo de esfoliação a solução foi colocada em estufa aquecida a 70 °C para evaporação do solvente. Com o término deste processo foi obtido o pó de MLG, como apresentado na Figura 18c.

Figura 18 - a) Grafite expandido termicamente. b) Grafite expandido termicamente diluído. c) Pó de MLG



Fonte: [92].

Após obtenção do pó de MLG, é iniciado o processo de compactação para se obter o eletrodo. Para isto, o pó de MLG é colocado em um molde cilíndrico de aço inox da Figura 19 e então prensado em prensa hidráulica, como a da Figura 20, de acordo com a pressão a ser utilizada na configuração em questão (descrição de pressões utilizadas apresentada na Tabela 1).

Ao término deste processo se obteve os eletrodos de papel de grafeno, conforme o eletrodo representativo da Figura 21, que foram utilizados para confecção dos SC's. Uma vez que o molde utilizado possui 3 cm de diâmetro todos eletrodos confeccionados acompanham esta dimensão e conseqüentemente possuem uma área geométrica de 7,06 cm².

Figura 19 - Molde cilíndrico de aço inox utilizado, para confecção do eletrodo de MLG.



Fonte: do autor.

Figura 20 - Prensa hidráulica, utilizada para confecção do eletrodo de MLG.



Fonte: do autor.

Figura 21 - Eletrodo de MLG.



Fonte: do autor.

Todas configurações de massa de MLG e pressão de compactação para confecção dos eletrodos utilizados neste trabalho, estão descritas na tabela abaixo.

Tabela 1 – Configurações de massa e pressão utilizadas para confecção dos eletrodos utilizados nos SC's

Configuração	Massa de MLG (mg)	Pressão de compactação (kgf/cm²)
1	50	15
2	50	20
3	50	30
4	50	40
5	50	50
6	50	100
7	50	150
8	50	200
9	50	250
10	20	200
11	30	200
12	40	200
13	60	200
14	70	200
15	80	200
16	90	200
17	100	200
18	110	200
19	120	200
20	130	200
21	140	200
22	120	20

Fonte: do autor.

3.2 CONFECÇÃO DO GEL ELETRÓLITO

O gel eletrólito utilizado para confecção dos SC's deste trabalho foi preparado de acordo com a literatura [59,93–95]. Foram utilizados neste processo 30 ml água deionizada, 3 g Poli(álcool vinílico)(*poly(vinyl alcohol)*-PVA) da SIGMA-ALDRICH CHEMISTRY e 1 M de H₂SO₄ (ácido sulfúrico) da SIGMA-ALDRICH CHEMISTRY.

Os elementos utilizados para se obter o gel eletrólito são misturados em recipiente apropriado, e então passam por um processo de extrema agitação a uma temperatura de 80 °C até que o gel seja formado. Após este processo o eletrólito está pronto para ser aplicado nos eletrodos de MLG.

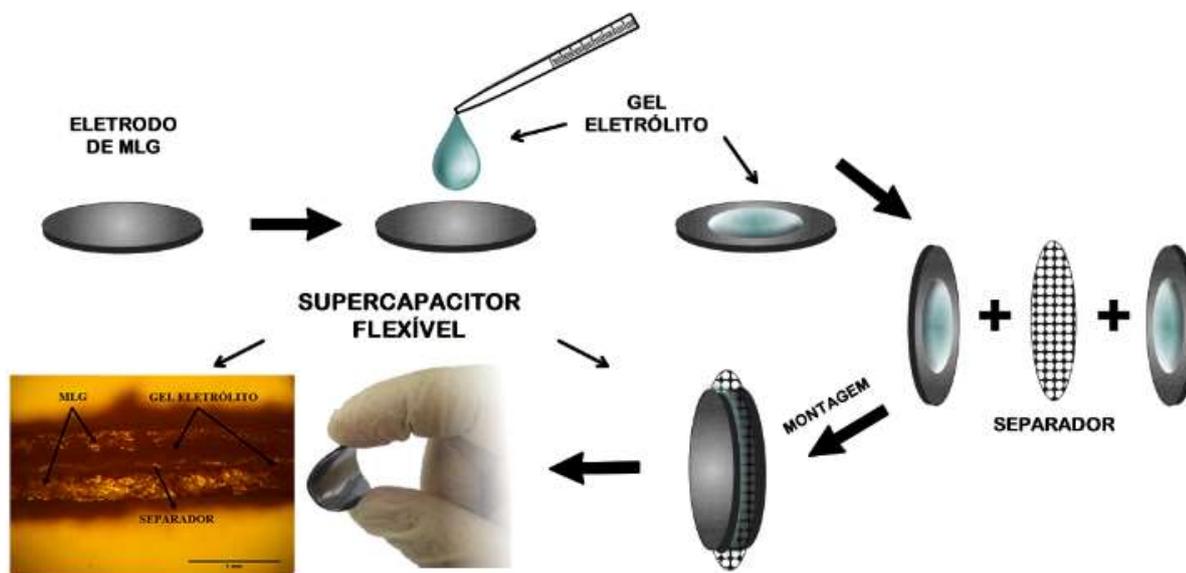
3.3 CONFECÇÃO DOS SUPERCAPACITORES

O processo de confecção dos SC's é iniciado a partir do momento que os eletrodos e o eletrólito estão prontos. Neste processo foi colocado 0,5 ml do eletrólito em cada eletrodo

confeccionado espalhando-os, de forma homogênea, para cobrir toda a superfície do eletrodo. Terminada a fase em questão, inicia-se a etapa de secagem.

Finalizado o processo de secagem é feita a montagem do dispositivo, que é constituído por dois conjuntos eletrodo-eletrólito e um separador de poliéster, conforme a representação esquemática da Figura 22. Todos os dispositivos confeccionados neste trabalho são EDLC's simétricos (os eletrodos possuem as mesmas características construtivas), compostos por dois SC's em série.

Figura 22 - Esquema ilustrativo de confecção dos SC's.



Fonte: do autor.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS

3.4.1 Espectroscopia Raman

Uma das técnicas utilizadas neste trabalho para caracterização do eletrodo de MLG foi a espectroscopia Raman, a fim de obter informações sobre estrutura química de um eletrodo de MLG representativo. Esta análise foi feita na Universidade Estadual de Londrina utilizando espectrômetro WITec Alpha 300s confocal micro-Raman, com laser de 532 nm de comprimento de onda e um intervalo de varredura de 150 a 4000 cm^{-1} .

3.4.2 Difração de raios-X

Para análise estrutural e microestrutural do eletrodo, foi utilizada a técnica de difração de raios-X. Esta análise foi feita na Universidade Estadual de Londrina, no Laboratório de Difração de Raios-X do Laboratório Multiusuário da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (LARX), no difratômetro Panalytical X'pert Pro MPD X-ray, sob radiação $\text{CuK}\alpha$, em um

intervalo de varredura de 0 a 100° com passo e 0,0263° em intervalos e 19 s. Para identificação de fase foi utilizado o software X'Pert High Score Plus e os parâmetros de redes determinados pelo refinamento Rietveld, feito a partir de 20°.

3.4.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

Os elementos químicos presentes na amostra e sua concentração foram investigados através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X com espectro de ampla varredura (*wide scan*), para isto foi utilizado espectrômetro com fonte de radiação AlK α , que se encontra no Laboratório de Superfícies do Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas e a quantificação dos elementos foi calculada a partir da Equação 7.

3.4.4 Microscopia de força atômica

Para analisar a superfície da amostra e sua topografia foram efetuadas medidas de microscopia de força atômica diretamente nos eletrodos de MLG. A fim de investigar possíveis alterações devido a variação da massa de MLG utilizada ou a pressão de compactação exercida no processo de fabricação do eletrodo, foram feitas medidas em eletrodos com diferentes massas de MLG e pressão de compactação fixa, também em eletrodos com massa de MLG fixa e pressões de compactação distintas. Foi utilizado para esta medida o microscópio de força atômica Shimadzu SPM9700, em modo dinâmico, instalado no Laboratório de Filmes Finos e Processo de Plasma da Universidade Federal do Triângulo Mineiro.

3.4.5 Medidas elétricas

As medidas elétricas são importantes para fornecer informações a respeito do comportamento da resistividade elétrica dos materiais, logo, para todas as configurações de eletrodos deste trabalho foi feita a caracterização elétrica pelo método de 4 pontas (Van der Pauw), com as “pontas” posicionadas formando um quadrado de 1 mm de lado. Para isto foi utilizado o eletrômetro Keithley 2635A, que se encontra no Laboratório de Filmes Finos e Processo de Plasma da Universidade Federal do Triângulo Mineiro e os valores de R_s e ρ calculados a partir das Equações de 8 a 12.

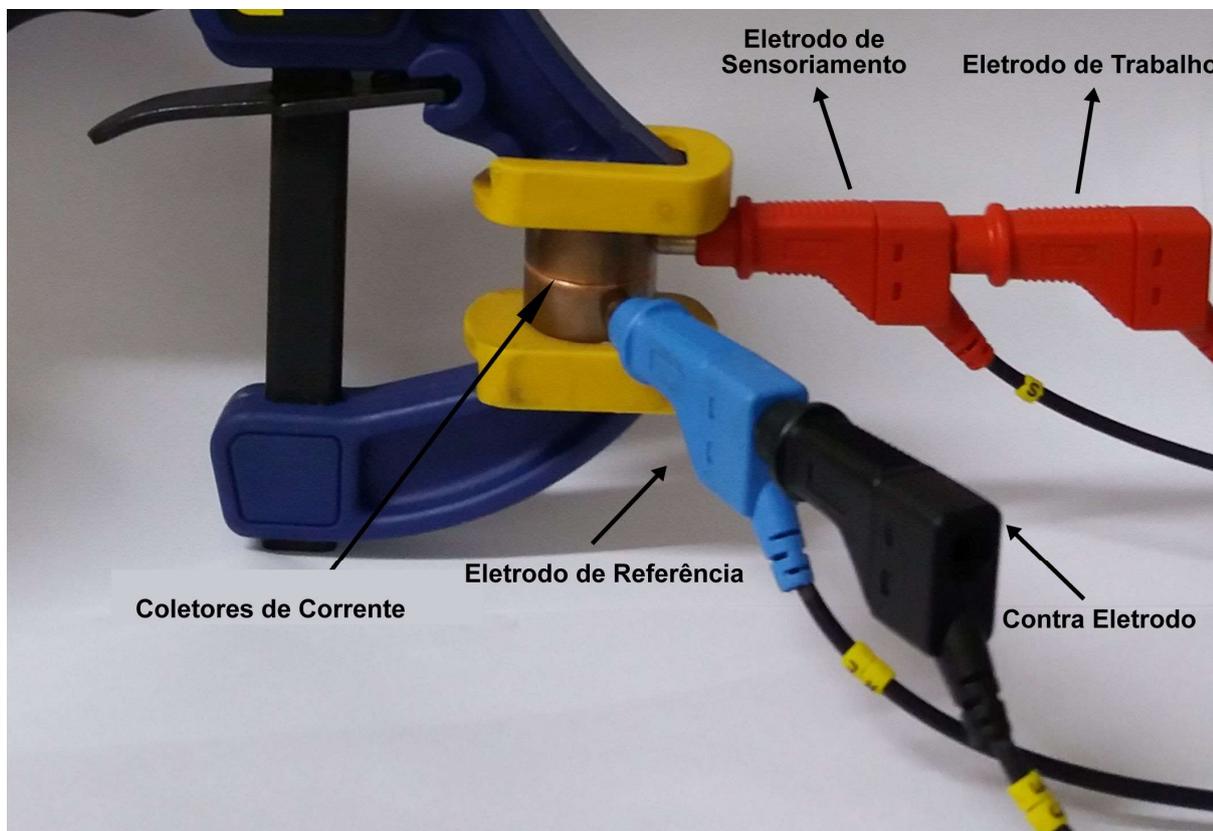
3.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

3.5.1 Voltametria cíclica (VC)

A fim de investigar a performance dos SC's confeccionados neste trabalho uma das técnicas utilizadas foi a VC. Como descrito anteriormente esta técnica consiste na aplicação de potencial crescente, com velocidade de varredura fixa (taxa de crescimento), no SC com limites (inferior e superior) pré-definidos. Durante a medida são registrados o valor do potencial aplicado, a corrente gerada e o tempo decorrido durante o período de carga e de descarga do dispositivo, através dos quais é confeccionado o voltamograma que fornece informações a respeito do armazenamento e de reações de transferência de carga.

Todas as medidas de VC efetuadas neste trabalho foram feitas na configuração de dois eletrodos, utilizando coletores de corrente adaptados no LFFPP, que são conectados ao potenciostato conforme a Figura 23. O potenciostato utilizado para realização das medidas foi o AUTOLAB modelo PGSTAT 302 N, instalado no Laboratório Multiusuário do Programa de Mestrado Profissionalizante em Inovação Tecnológica (PMPIT).

Figura 23 - Adaptação utilizada para efetuar medidas eletroquímicas na configuração de dois eletrodos



Fonte: do autor.

Foi utilizada uma diferença de potencial de 0,7 V, com limite inferior em 0 V e limite superior de 0,7 V, com o intuito de não ultrapassar a potencial de trabalho limite do eletrólito, de 1 V [93], para as seguintes velocidades de varredura: 0,005 V/s, 0,010 V/s, 0,020 V/s, 0,030 V/s, 0,050 V/s, 0,080 V/s, 0,090 V/s, 0,100 V/s, 0,200 V/s e 0,300 V/s. Para todas velocidades de varredura foram gerados voltamogramas e então calculados os valores de capacitância específica através da Equação 14.

3.5.2 Carga e descarga galvanostática (CDG)

Outra técnica eletroquímica utilizada para análise do desempenho dos SC's confeccionados foi a CDG, que como descrita secção 2.5.2, consiste na aplicação de uma corrente constante, sensoramento da tensão gerada entre os terminais e registro do tempo decorrido no processo de carga e de descarga.

Todas as medidas de CDG efetuadas neste trabalho foram feitas utilizando o mesmo adaptador utilizado na VC e na mesma configuração. O potenciostato utilizado para realização das medidas foi o AUTOLAB modelo PGSTAT 302 N, instalado no Laboratório Multiusuário do Programa de Mestrado Profissionalizante em Inovação Tecnológica (PMPIT).

Como na VC foi limitado o potencial de trabalho do eletrodo entre 0 V e 0,7 V, a fim de não ultrapassar o limite do eletrólito utilizado nos SC's. A corrente aplicada em cada medida de CDG foi escolhida de acordo os voltamogramas obtidos nas medidas de VC para cada velocidade de varredura, foi adotada a corrente gerada no ponto de 0,69 V durante processo de carga do dispositivo, este ponto foi escolhido pois se observou que na maioria dos voltamogramas a corrente tinha alcançado seu valor máximo e se mantinha constante até o final do processo de carga. Assim foram obtidas 10 curvas de carga e descargas para cada SC confeccionado com diferentes densidades de corrente aplicadas. A partir das Equações de 15 a 17 foram calculadas a capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência para cada densidade de corrente aplicada.

4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na caracterização dos eletrodos de MLG utilizados neste trabalho, através das técnicas de espectroscopia Raman, difração de raios-X, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, microscopia de força atômica e medidas elétricas pelo método de quatro pontas de Van der Paul, bem como caracterização eletroquímica através das técnicas de voltametria cíclica e carga e descarga galvanostática.

4.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

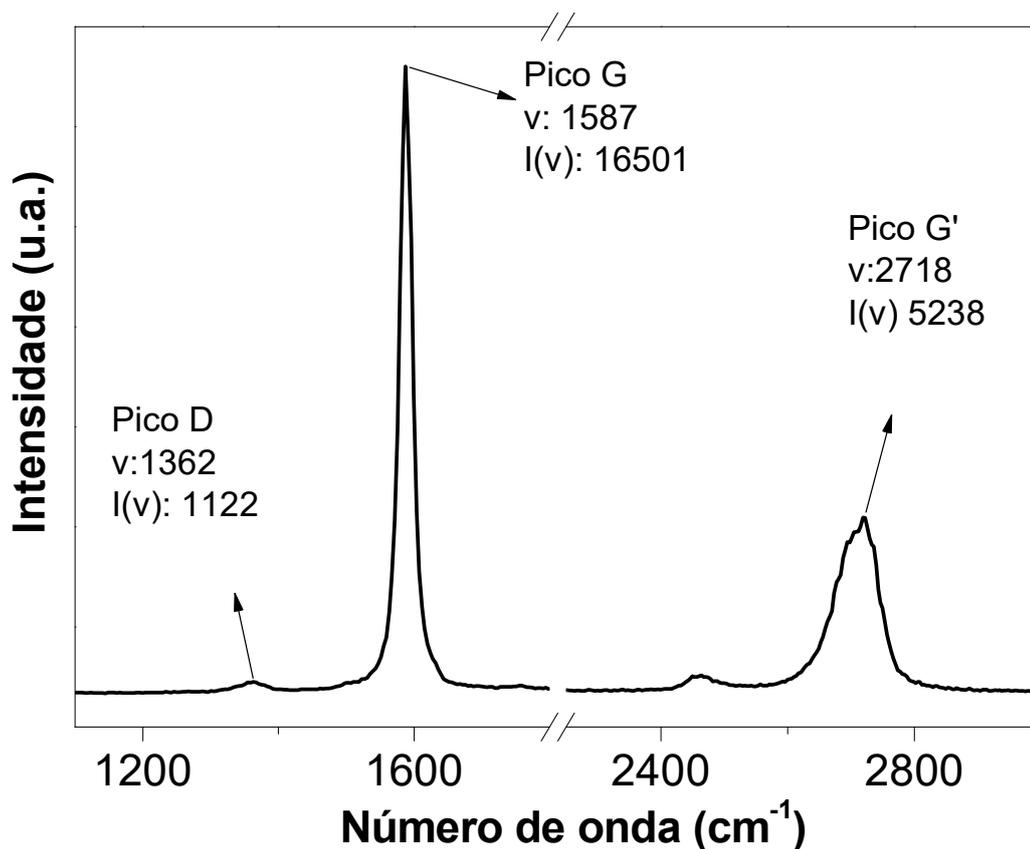
A espectroscopia Raman foi feita em um eletrodo representativo deste trabalho. Na Figura 24 é apresentado o espectro Raman obtido, que apresenta os picos típicos de amostra de MLG, onde estão presentes os picos D, G e G'. O pico G centrado em 1587 cm^{-1} (pico de maior intensidade do espectro), é o principal pico esperado em amostras de características gráficas, devido a presença de cadeias de carbono hexagonais formadas pela hibridização sp^2 dos átomos de carbono [64–67], que apresenta o modo vibracional de estiramento linear. Outra característica típica que é observada no pico G do espectro da Figura 24, é seu formato bem definido e com pequena largura, o que indica a presença de uma estrutura bem ordenada e baixa intensidade de defeitos. Além do formato do pico G apresentar informações quanto a baixa incidência de defeitos na amostra, outro pico característico que é observado no espectro, evidencia esta característica, o pico D centrado em 1362 cm^{-1} , que surge pelo espalhamento do tipo *breathing*, que faz com que os átomos presentes na estrutura cristalina tenham um estiramento radial, movimento que pode ser comparado a um movimento de respiração (*breathing*) e indica a presença de desordem ou defeitos na estrutura cristalina da amostra [64–66].

O outro pico característico presente no espectro Raman obtido, o pico G' centrado em 2718 cm^{-1} , está relacionado ao número de camadas de grafeno presentes no eletrodo. Este pico quando analisado em uma monocamada de grafeno apresenta formato bem definido de alta intensidade e com pequena largura à meia altura [69]. E em amostras de várias camadas de grafeno, este pico apresenta uma menor intensidade, com formato menos homogêneo e ocupando uma extensão maior de número de onda (pico mais largo), o que remete a contribuição de diferentes Lorenzianas, indicando de acordo com L. M. Malard et al. [70] a sobreposição ordenada das camadas de grafeno formando o que pode ser descrito como MLG.

A partir das informações contidas no espectro é possível efetuar análise da ocorrência de desordens ou defeitos na estrutura cristalina da amostra, através do estudo da razão das

intensidades dos picos D e G ($I(D)/I(G)$), como feito por L. G. Cançado et al. [65]. No caso deste trabalho foi obtida a razão de 0,07, como pode ser visto na Tabela 2, valor muito baixo indicando a baixa incidência de defeitos [65], o que acompanha resultados descritos por L. G. B. Machuno et al. [22] do processo de preparação do MLG, que apresenta um baixo índice de oxidação, resultando em uma razão $I(D)/I(G)$ de baixo valor.

Figura 24 - Espectro Raman do eletrodo representativo de MLG utilizado neste trabalho.



Fonte: do autor.

Tabela 2 – Informações dos picos D e G obtidas a partir do espectro Raman do eletrodo de MLG.

Pico	Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Intensidade (u.a.)	$\frac{I(D)}{I(G)}$
D	1362	1122	0,07
G	1587	16501	

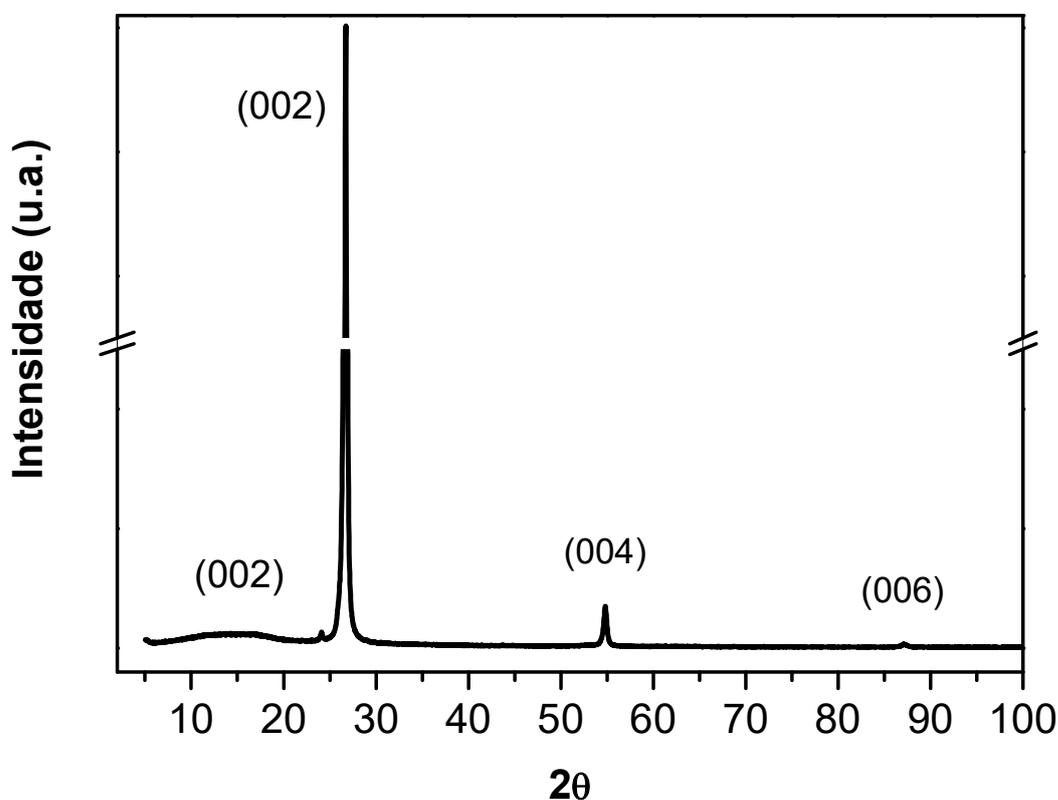
Fonte: do autor.

As informações obtidas na análise do espectro Raman da amostra, apresentam características que ao serem confrontadas com resultados apresentados na literatura existente [22,64–67,69,70], indicam que o eletrodo utilizado no trabalho possui propriedades de materiais derivados do carbono, em especial o MLG e de alto grau cristalino, com muito baixa ocorrência de defeitos.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Para análise estrutural do eletrodo, foi feita a medida de difração de raios-X no intervalo de 0 a 100°. O difratograma obtido está apresentado na Figura 25, neste é possível observar três picos bem definidos em 26,7°, 54,8° e 87,1° com orientações em (002), (004) e (006), respectivamente, que foram identificados como picos de materiais grafiticos através do padrão de difração PDF 01-075-2078 e descritos por A. M. Lima et al. [96], F. T. Johra et al. [97], D. S. Kim et al. [98] e M. Shi-Jia et al. [99], como sendo picos provenientes de estrutura hexagonal primitiva de materiais grafiticos. A grande orientação na direção (001) indica a sobreposição do que pode ser descrito como as camadas de grafeno da amostra estudada.

Figura 25 - Padrão de difração de raios-X obtido para o eletrodo de MLG, indicando grande orientação na direção (001).



Fonte: do autor.

Os parâmetros de rede da célula unitária correspondente aos picos descritos como amostras de padrão grafiticas, foram obtidos através do refinamento Rietveld, considerando como direção preferencial (003) e estão exibidos na Tabela 3. Os valores encontrados dos parâmetros a e b estão muito próximos aos esperados, já o parâmetro c apresenta um aumento em relação ao esperado, que seria de 6,70 Å de acordo com A. Yaya et al. [100], enquanto para a amostra foi encontrado um valor de aproximadamente 10,08 Å. Este aumento do parâmetro

de rede na direção c , indica um alongamento das células unitárias dos planos de grafeno presentes no MLG devido ao método de obtenção (tratamento térmico e esfoliação).

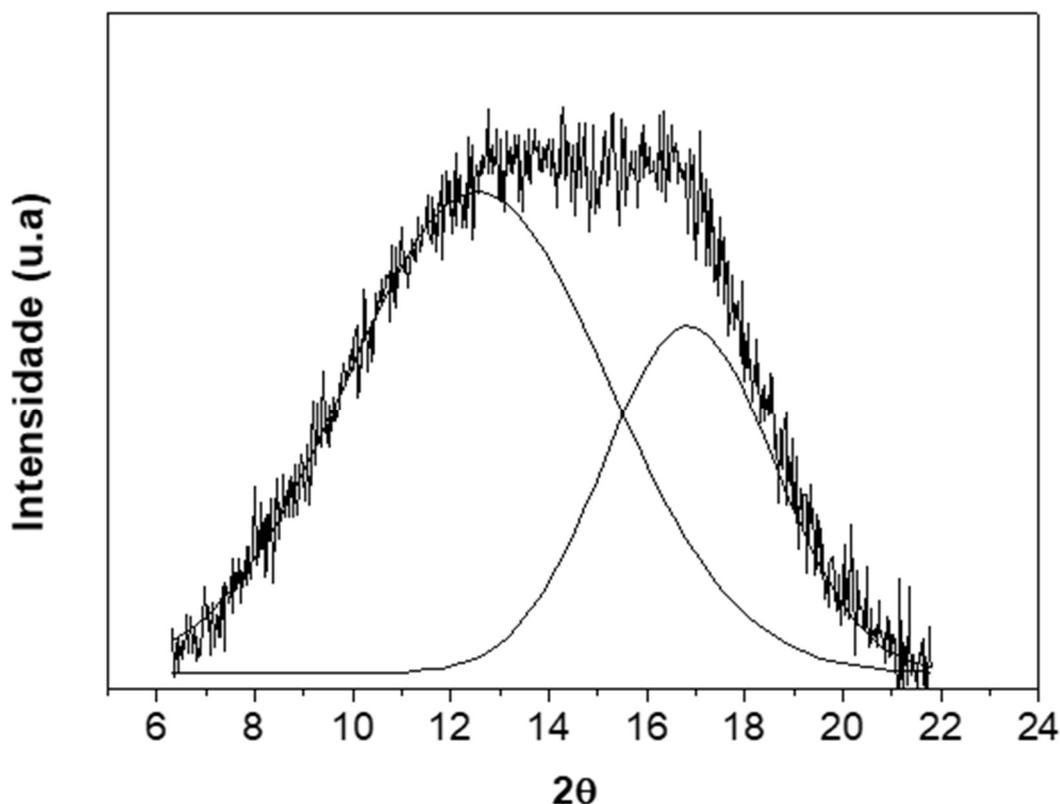
Tabela 3 – Parâmetros de rede obtidos pelo refinamento Rietveld do difratograma de raios-X do eletrodo de MLG.

Parâmetro	Valor (Å)
a	2,46
b	2,46
c	10,08

Fonte: do autor.

A “banda larga” presente na Figura 25 e destacada na Figura 26, na faixa de 6 a 22°, é descrita por S. Some et al. [101] e D. S. Kim et al. [98] como óxidos de grafeno nanométricos presentes na amostra. Através da deconvolução desta “banda larga” em dois picos, foi possível determinar a presença de óxidos de grafeno com duas distâncias interplanares presentes na amostra, de 7,1 Å e 5,2 Å, com correspondência em massa de cerca de 62 % e 38 % respectivamente. A baixa intensidade desta banda indica uma presença pequena destes óxidos, mostrando que na amostra existe a predominância de estruturas com grande grau de organização e orientação (cristalinas), corroborando com os resultados de Raman.

Figura 26 – Deconvolução do pico de difração de raios-X no intervalo de 6° a 22°, destacando a “banda larga” correspondente a formação de óxidos grafeno.

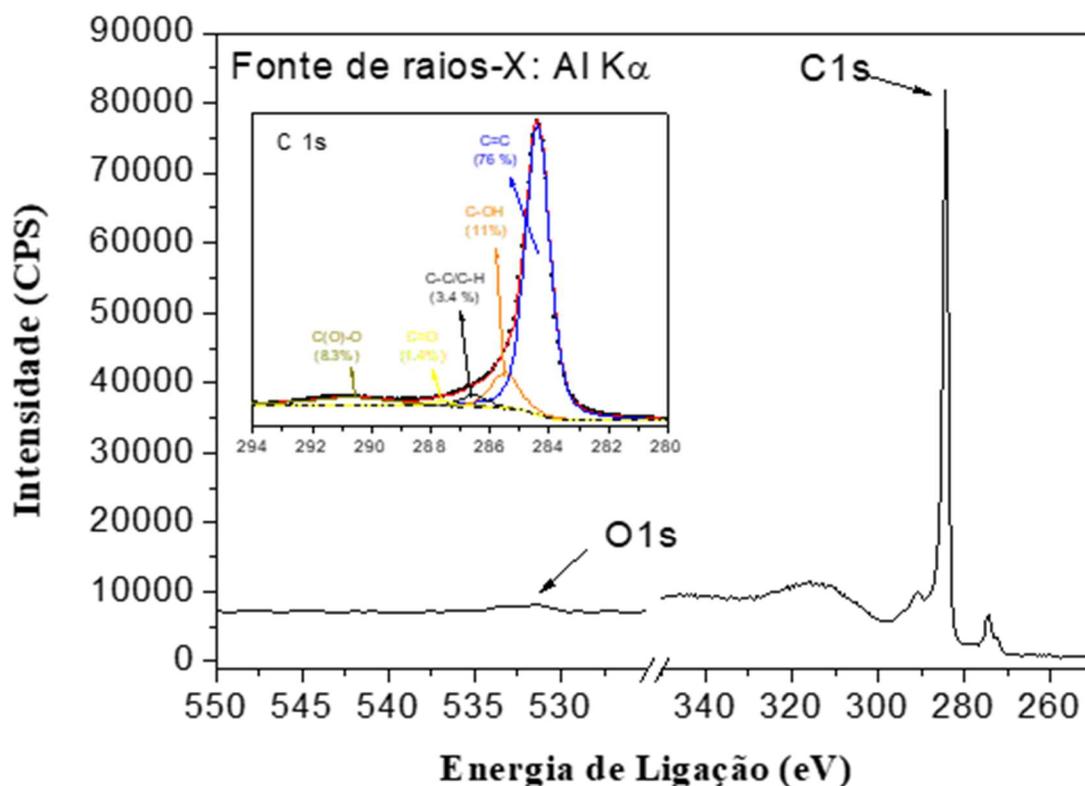


Fonte: do autor.

4.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X

O espectro de XPS obtido para o eletrodo representativo de MLG, apresentado na Figura 27, exibe o pico C1s, onde após ser deconvolvido é possível observar a predominância das ligações C=C com hibridização sp^2 em 284,5 eV [102,103], com alta intensidade, o que indica a predominância de carbono na amostra, em especial em ligações carbono-carbono. Outro pico presente no espectro é o O1s, em 532 eV [67], com baixa intensidade, indicando a baixa frequência na amostra de átomos de oxigênio.

Figura 27 - Espectro de XPS no modo de *wide scan* do eletrodo de papel de grafeno. No *inset* é apresentado o pico de C1s deconvolvido com as possíveis contribuições para sua formação.



Fonte: do autor.

Através das intensidades encontradas o espectro de XPS de nossa amostra e em conhecimento do fator de sensibilidade (S_x) para os elementos de interesse (carbono e oxigênio) [80], foi estimada a concentração dos elementos de acordo com a Equação 7, o resumo dos dados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resumo dos dados obtidos do espectro de XPS e contração de carbono e oxigênio calculadas para o eletrodo de MLG.

Elemento	Ligação	Intensidade – I_x (CPS)	Fator de sensibilidade – S_x	Concentração (%)
C	1s	81757,5	0,25	96,4
O	1s	8050,0	0,66	3,6

Fonte: do autor.

A concentração dos elementos, que fora calculada a partir dos dados do espectro, evidenciou o alto grau de pureza o eletrodo de MLG. Este apresentou 96,4 % de carbono em sua composição, como também uma pequena presença de oxigênio (3,6 %) proveniente de ar atmosférico. Este esteve presente durante todo o processo de fabricação do eletrodo. Ou seja, em todas as etapas e de quebras de ligação nas bordas dos flocos gerando ligações C-O.

4.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Ao a investigar a morfologia dos eletrodos de MLG em diferentes configurações de massa e pressão. O AFM revelou ser de grande utilidade e resolução. Para isto, foram feitas medidas em eletrodos de 20 mg e 140 mg de MLG prensados a 200 kgf/cm² nas quais se analisou a influência da massa de MLG do eletrodo. E ainda, com 50 mg de MLG submetidos a pressões de compactação de 15 kgf/cm² e 250 kgf/cm² e isto possibilitou a análise da influência da pressão de compactação do eletrodo.

As imagens obtidas para os quatro eletrodos testados, com variação de massa e de pressão, estão apresentadas na Figura 28 (eletrodo de 20 mg de MLG prensado a 200 kgf/cm²), Figura 29 (eletrodo de 140 mg de MLG prensado a 200 kgf/cm²), Figura 30 (eletrodo de 50 mg de MLG prensado a 15 kgf/cm²) e Figura 31 (eletrodo de 50 mg de MLG prensado a 250 kgf/cm²). Nas Figuras 28a - 31a, que apresentam a imagem topográfica da medida de AFM, fica visível o formato das folhas de grafeno sobrepostas, com bordas bem definidas e com clivagens características, que surgem pelo processo de obtenção do MLG e foram descritas por L. G. B. Machuno et al. [22], que utilizou o mesmo processo de fabricação de MLG utilizado neste trabalho.

Ao se observar as imagens 3D, nas Figuras 28b - 31b, fica visível que todas as amostras apresentam superfície acidentada, que se deve pela sobreposição dos flocos de grafeno na formação do MLG e ao processo de confecção do eletrodo, onde o MLG é submetido a grandes pressões de compactação. Para o eletrodo de 140 mg é verificada uma superfície com maior grau de irregularidades do que no eletrodo de 20 mg, o que pode ser observado nas Figuras 29b e 28b, respectivamente, indicando menor compactação dos flocos sobrepostos, o mesmo é constatado nos eletrodos prensado a 15 kgf/cm² e 250 kgf/cm², apresentados nas Figuras 30b e 31b, revelando influência destes parâmetros no resultado final do processo de confecção.

Nas Figuras de 28c - 31c, são apresentados os perfis de altura das amostras, a fim de comprovar a existência da superfície acidentada. Para todas amostras foram observadas variações de altura em sua extensão de: dezenas de nanômetros nos casos do eletrodo de 140

mg e o prensado a 250 kgf/cm², e variações de centenas de nanômetros para o eletrodo de 20 mg e o prensado a 15 kgf/cm².

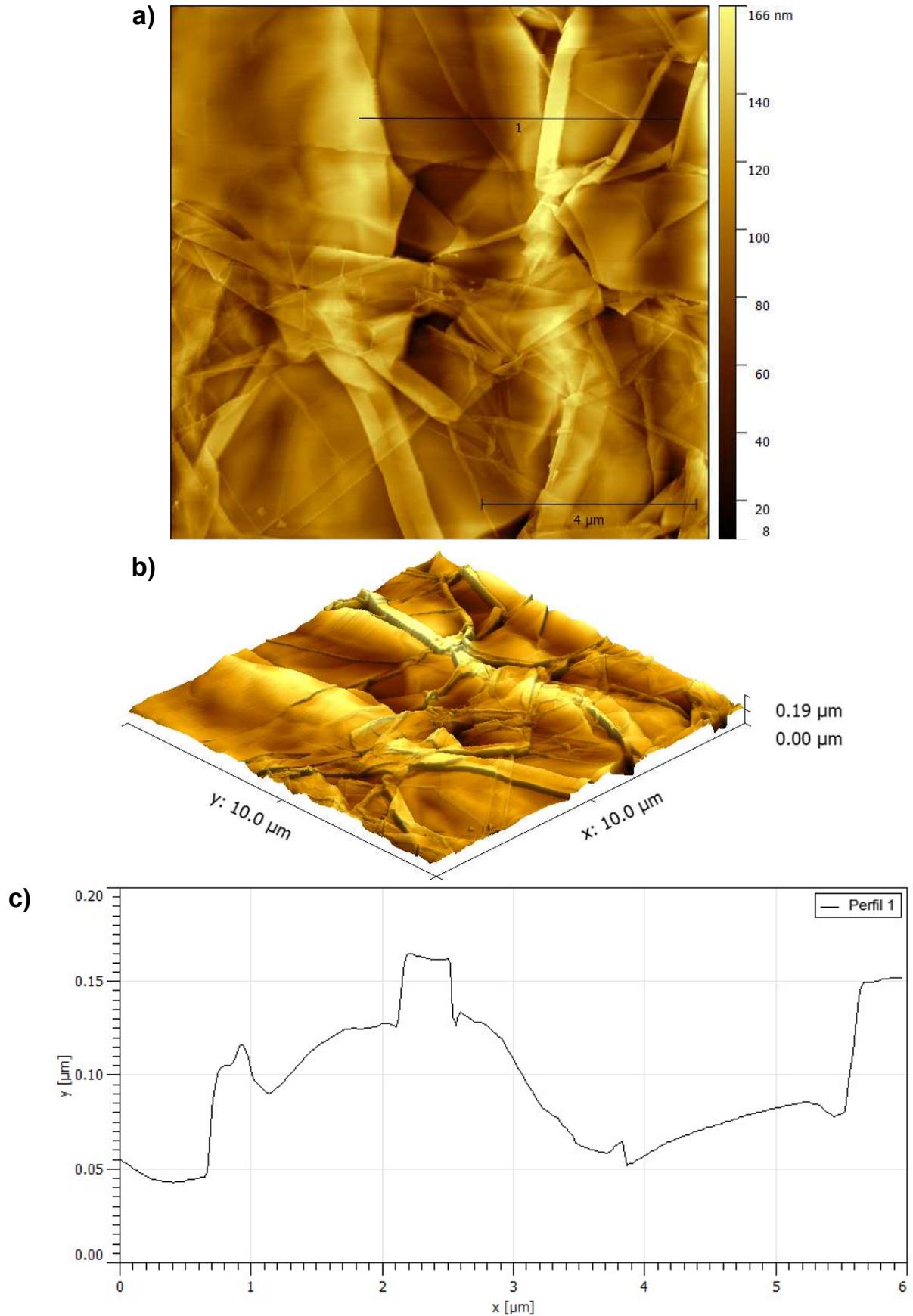
Ainda a partir dos resultados de AFM, foi possível estimar a área superficial dos eletrodos com o auxílio do *software Gwyddion*, dados estes apresentados na Tabela 5. Os resultados mostram variações na área superficial em relação ao que seria a área geométrica das imagens (no caso deste trabalho como as imagens foram feitas de 10 µm por 10 µm teriam uma área geométrica de 100 µm²). Foram encontradas variações entre 2 % e 9 % aproximadamente. Uma influência maior foi observada na variação da de MLG do eletrodo, com alterações de aproximadamente 3,8 % entre a menor e a maior massa utilizada. Em relação a pressão de compactação esta área sofreu uma alteração de aproximadamente 3,6 %, mostrando também influência na superfície do eletrodo. Estes resultados serão retomados posteriormente, para reforçar a influência dos parâmetros estudados (massa e pressão) no desempenho dos ASSSC's.

Tabela 5 – Dados de variação de área por medida de AFM.

Configuração do eletrodo	Varição da área em percentual (%)
20 mg de MLG 200 kgf/cm ²	2,77
140 mg de MLG 200 kgf/cm ²	6,61
50 mg de MLG 15 kgf/cm ²	8,97
50 mg de MLG 250 kgf/cm ²	5,46

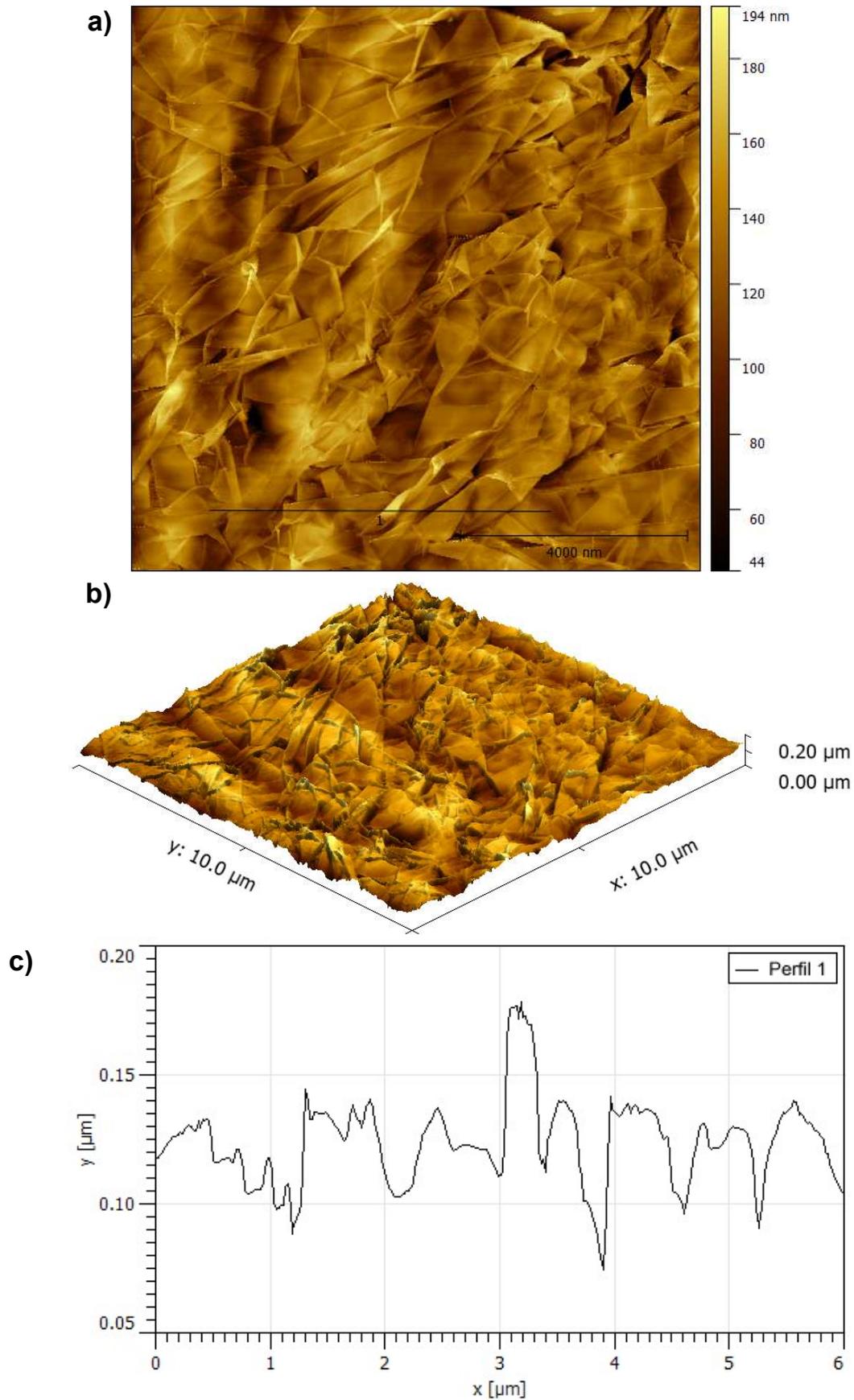
Fonte: do autor.

Figura 28 - Imagens de AFM do eletrodo de 20 mg de MLG e 200 kgf/cm² a) topográfica, b) 3D, c) perfil de altura.



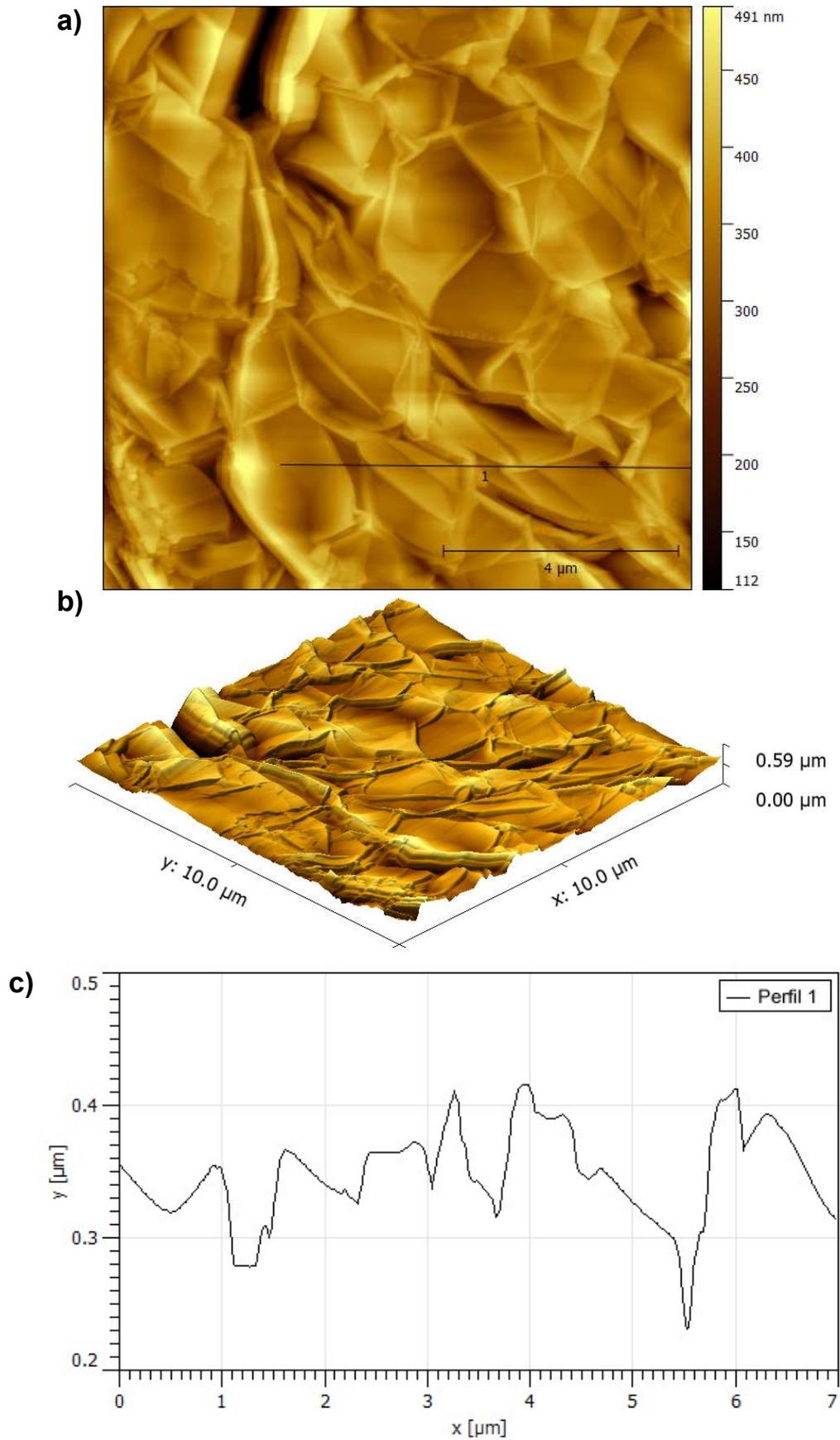
Fonte: do autor.

Figura 29 - Imagens de AFM do eletrodo de 140 mg de MLG e 200 kgf/cm² a) topográfica, b) 3D, c) perfil de altura.



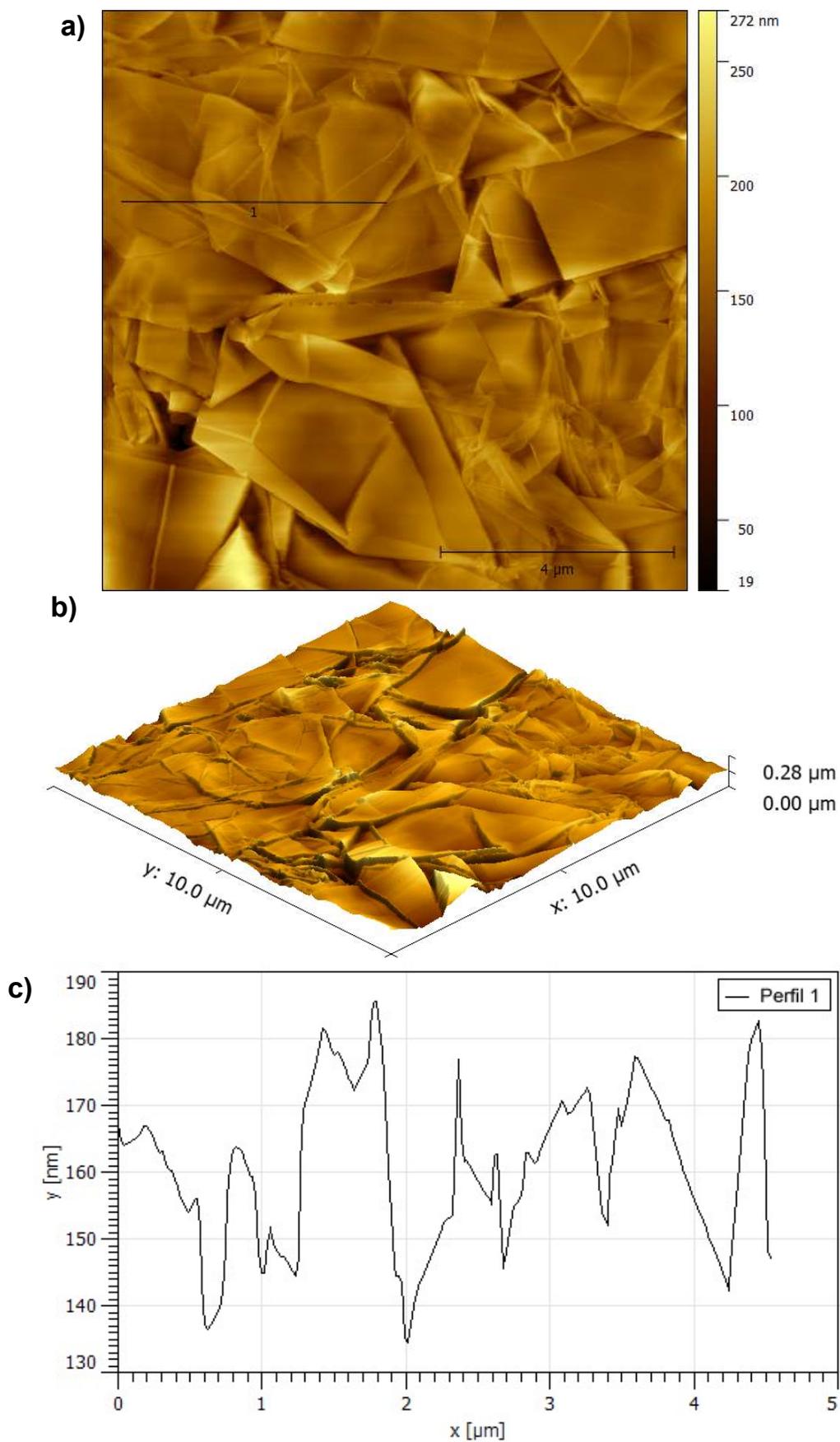
Fonte: do autor.

Figura 30 - Imagens de AFM do eletrodo de 50 mg de MLG e 15 kgf/cm² a) topográfica, b) 3D, c) perfil de altura.



Fonte: do autor.

Figura 31 - Imagens de AFM do eletrodo de 50 mg de MLG e 250 kgf/cm² a) topográfica, b) 3D, c) perfil de altura.



Fonte: do autor.

4.5 MEDIDAS ELÉTRICAS

Os resultados obtidos a partir das medidas elétricas efetuadas no eletrômetro e aplicados nas Equações de 8 a 12 estão apresentados na Tabela 6, que apresenta a espessura, densidade, resistência de folha e resistividade para cada configuração de eletrodo deste trabalho. Como esperado, para todos os eletrodos foram obtidos baixos valores de R_s e ρ , indicando uma baixa incidência de defeitos nos eletrodos, como foi possível observar também nos resultados de Raman, XRD e XPS apresentados anteriormente. A baixa incidência de defeitos nas amostras, aumenta o livre caminho médio dos elétrons, o que pode ser descrito como uma baixa restrição ao seu movimento, tornando o material menos resistivo e melhora sua condutividade [72].

Na Figura 32 é apresentada a resposta da ρ dos eletrodos de acordo com a variação da massa MLG e da pressão de compactação. Em relação à variação da massa, na Figura 32a, foi observada uma tendência para baixo nos valores de ρ com o acréscimo de MLG à mesma pressão de compactação, variando entre cerca de 0,47 e 0,29 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, esta tendência se deve a maior quantidade de material utilizado, o que ocasiona uma compactação maior dos flocos sobrepostos, facilitando o movimento dos elétrons ao longo da amostra. Na Figura 32b, que apresenta a resposta em relação à pressão de compactação mantendo a massa de MLG fixa, se observa variação dos valores de ρ de cerca de 1,07 e 0,33 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ de acordo com o aumento da pressão, a atenuação da resistividade dos eletrodos, como no caso da variação de massa, também está relacionada a maior facilidade de movimentação dos elétrons, devido ao arranjo mais ordenado formado pela sobreposição dos flocos de grafeno para os casos de maior compactação.

Para todas as configurações de confecção dos eletrodos foram obtidos ótimos valores de ρ e conseqüentemente de σ (parâmetro que foi calculado através da Equação 13), que para o melhor e pior caso foram obtidos valores de aproximadamente 3800 e 930 S/cm , o que condiz com o apresentado por H. Bi et al. [104] que obteve grafeno com R_s de 0,33 $10^{-3} \Omega/\square$ e σ de 1097 S/cm , e também com papel de grafeno comercializado pela SIGMA-ALDRICH [105] que apresenta valores de R_s de 0,60 $10^{-3} \Omega/\square$ e σ de 3700 S/cm . Parte das diferenças encontradas para os valores de R_s e σ se devem à forma se obter o grafeno em cada caso, porém mesmo com as variações detectadas, valores próximos foram obtidos comprovando a qualidade e homogeneidade do material que está sendo utilizado nos eletrodos deste trabalho.

Para o parâmetro R_s os resultados estão apresentados na Figura 33, na qual é possível observar uma tendência de atenuação com o aumento da massa de MLG na Figura 33a,

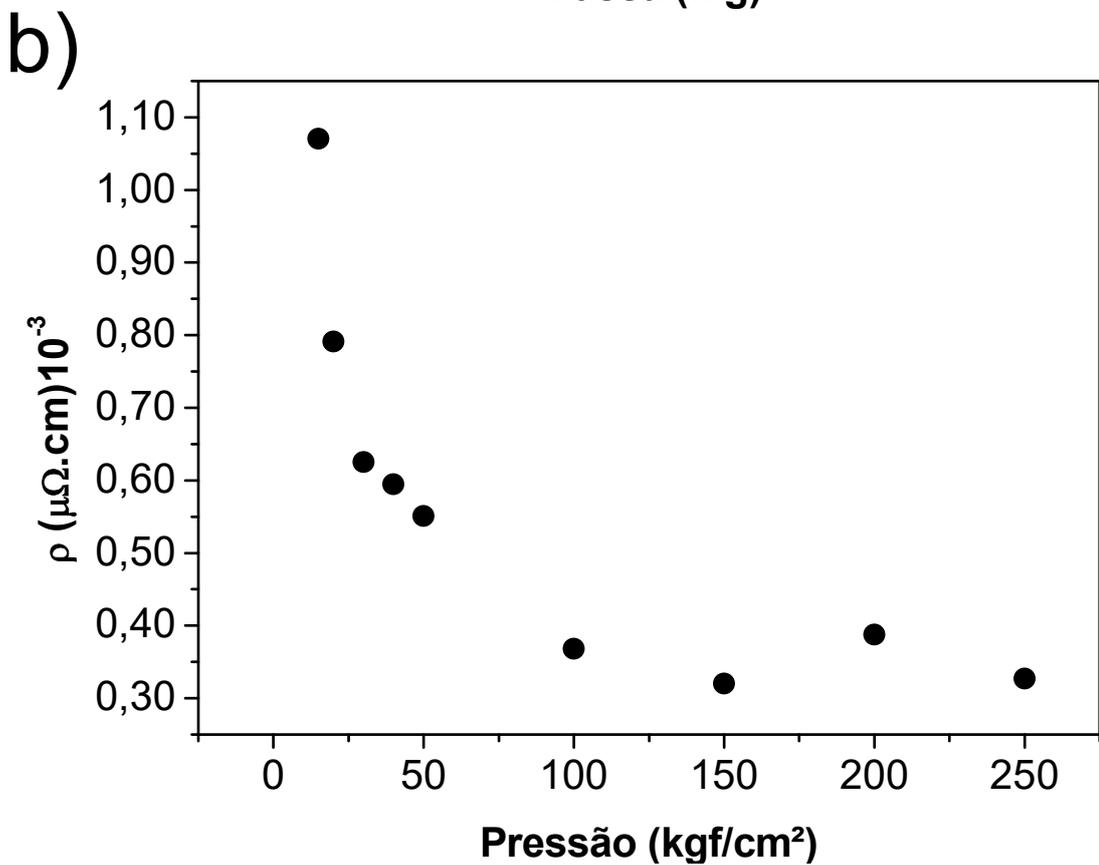
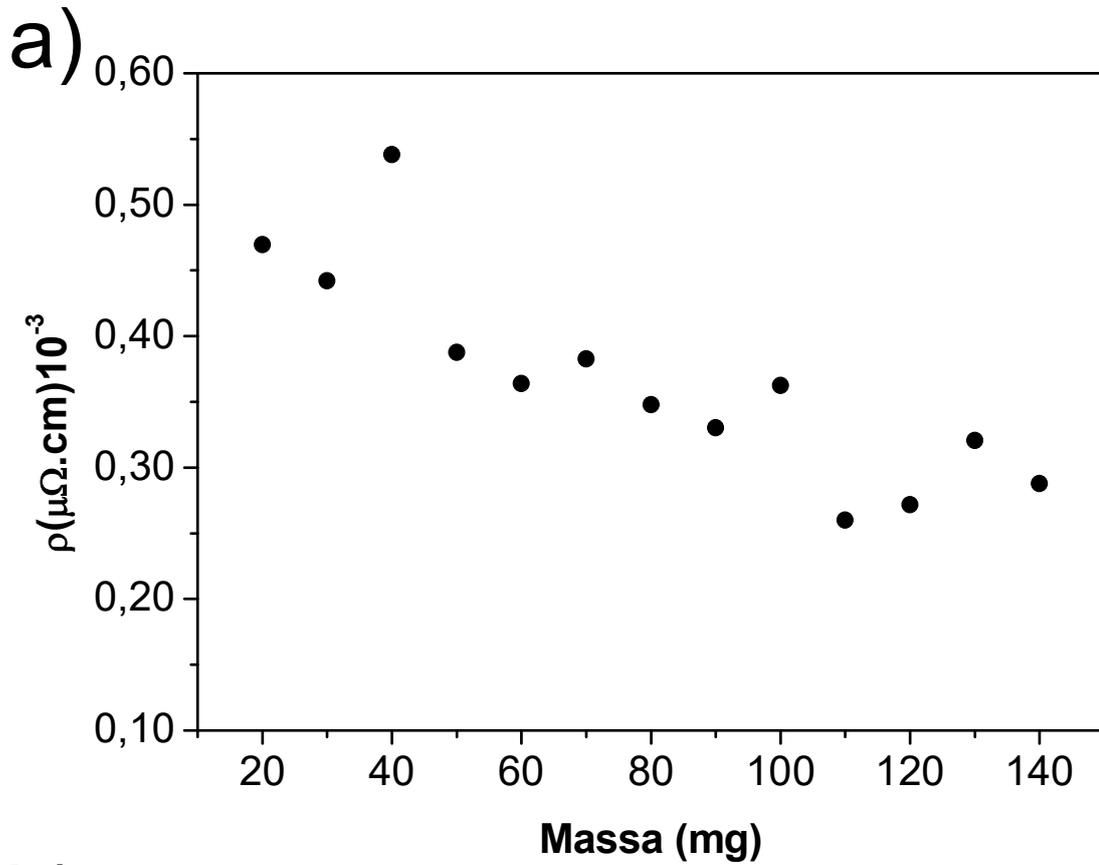
mostrando que o comportamento dos elétrons na superfície dos eletrodos sofre modificações com o acréscimo de MLG, com massa limite de 120 mg, ponto onde o incremento de massa de MLG passa a não ter efeito sobre a resistência de folha do eletrodo, comportamento que não é observado com a variação da pressão, que é notado na Figura 33b, visto que os valores de R_s para a menor e a maior pressão utilizadas são praticamente os mesmos (cerca de $61 \times 10^{-3} \Omega/\square$).

Tabela 6 – Resultados obtidos das medidas elétricas pelo método de quatro pontas (Van der Pauw) de todas configurações de eletrodos utilizadas neste trabalho. R_s é a resistência de folha e ρ a resistividade dos eletrodos.

Pressão (kgf/cm²)	Massa (mg)	Espessura (μm)	Densidade (g/cm³)	R_s 10⁻³ (Ω/\square)	ρ 10⁻³ ($\Omega.\text{cm}$)
15	50	174,60	0,405	61,3	1,07
20	50	122,60	0,577	64,5	0,79
30	50	90,40	0,782	69,2	0,63
40	50	81,20	0,871	73,2	0,59
50	50	72,91	0,970	75,6	0,55
100	50	65,22	1,085	56,4	0,37
150	50	57,67	1,227	55,5	0,32
200	50	58,67	1,206	66,1	0,39
250	50	53,22	1,329	61,5	0,33
200	20	27,60	1,025	170,2	0,47
200	30	34,60	1,227	127,8	0,44
200	40	47,20	1,199	114,0	0,54
200	60	68,20	1,245	53,4	0,36
200	70	80,67	1,228	47,4	0,38
200	80	88,18	1,283	39,5	0,35
200	90	98,29	1,295	33,6	0,33
200	100	105,00	1,347	34,5	0,36
200	110	110,67	1,406	23,5	0,26
200	120	122,00	1,392	22,3	0,27
200	130	129,33	1,422	24,8	0,32
200	140	143,33	1,382	20,1	0,29

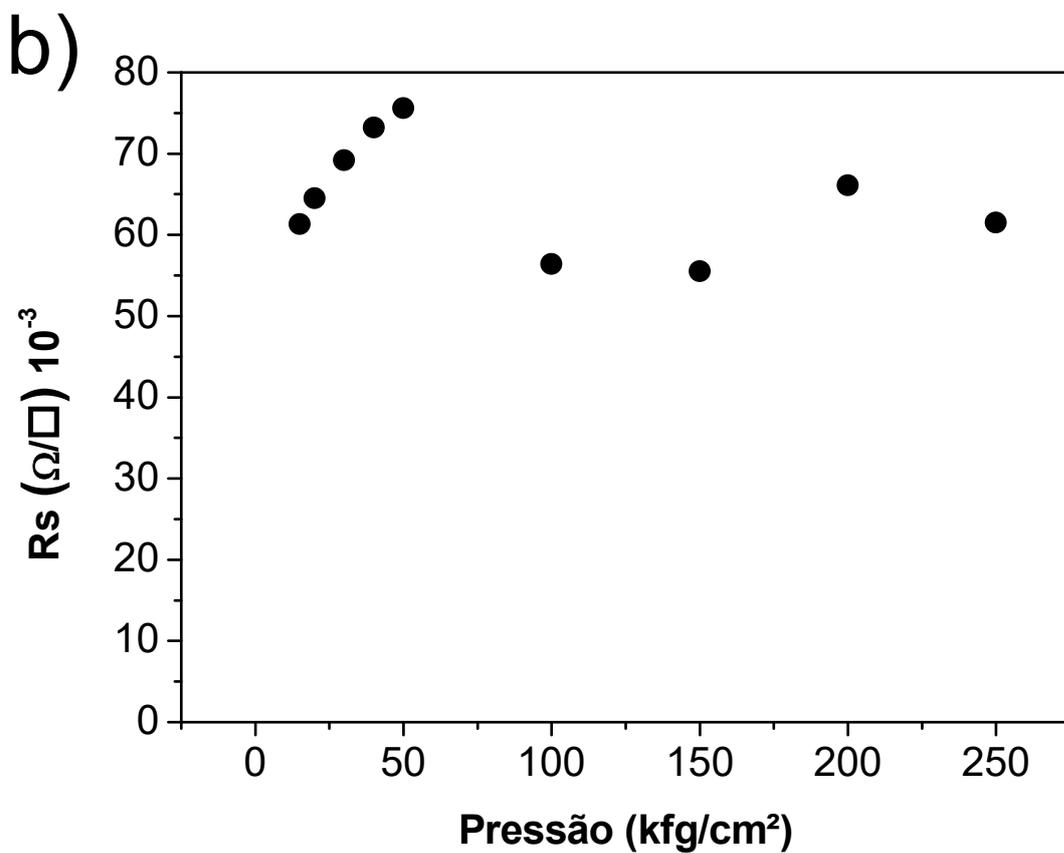
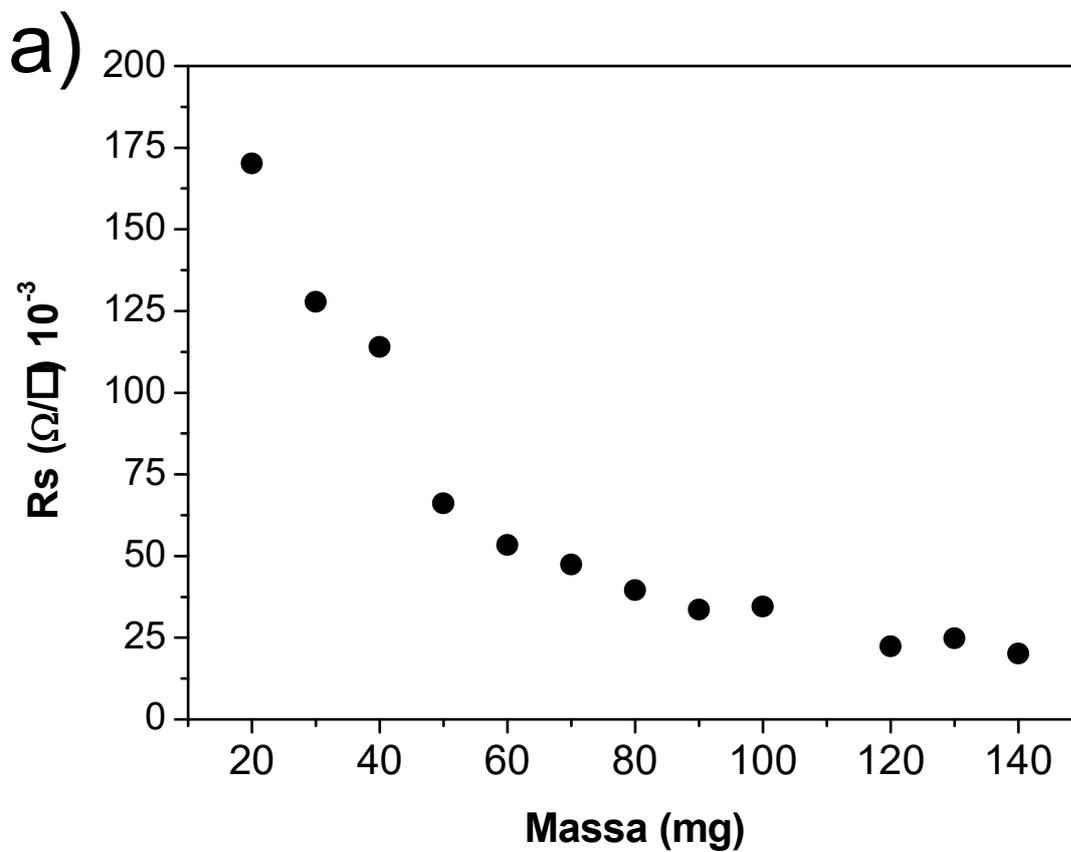
Fonte: do autor.

Figura 32 - Resistividade dos eletrodos de MLG a) em função da massa, b) em função da pressão de compactação.



Fonte: do autor.

Figura 33 - Resistência de folha dos eletrodos de MLG a) em função da massa, b) em função da pressão de compactação.



Fonte: do autor.

4.6 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Para todas velocidades de varredura foram gerados voltamogramas e então calculados os valores de capacitância específica através da Equação 14. Os valores de capacitância específica obtidos para todos os dispositivos confeccionados, na menor velocidade de varredura (0,005 V/s) e na maior velocidade de varredura (0,300 V/s), estão apresentados na Tabela 7 e os voltamogramas e a evolução da capacitância específica de acordo com a velocidade de varredura dos SC's MLG 50-15, MLG 50-250, MLG 20-200 e MLG140-200 nas Figuras de 34 a 37.

Nas Figuras 34a a 37a se observa voltamogramas com formato tendendo a retangular, formato esperado para capacitores com características de armazenamento na dupla camada elétrica, o que mostra que os SC's deste trabalho possuem tais características, porém por não serem ideais possuem também características resistivas, que são responsáveis pela inclinação dos voltamogramas.

Ao analisar os dados da Tabela 7 de todos os SC's confeccionados e com mais detalhes nas Figuras 34b a 37b, fica evidente o melhor desempenho para as menores velocidades de varredura, como por exemplo o MLG 50-15 que obteve aproximadamente 32000 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ de capacitância específica para velocidade de varredura de 0,005 V/s e para 0,300 V/s apenas 4000 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, tal comportamento é devido ao maior tempo de exposição do dispositivo ao campo elétrico gerado pela diferença de potencial aplicada (nas menores velocidades de varredura), o que faz com que mais íons sejam adsorvidos na dupla camada elétrica, aumentando assim a carga armazenada e conseqüentemente o valor de capacitância específica. O melhor desempenho nas menores velocidade de varredura ainda pode ser explicado pelo fato destas gerarem uma menor corrente para um valor de diferença de potencial aplicada, o que significa uma menor quantidade de carga se movimentando em determinado tempo pelo dispositivo, o que torna mais efetiva adsorção dos íons na dupla camada elétrica e como dito anteriormente ocasiona em valores maiores de capacitância específica.

Através das medidas de VC, além de analisar os dados de cada SC individualmente, a fim de entender o comportamento nas diferentes velocidades de varredura (portanto tempos de carga e descarga diferentes), foi analisada a influência dos parâmetros construtivos do eletrodo (pressão de compactação e massa de MLG), que é o principal objetivo do trabalho. A diferença na performance de acordo com a variação destes parâmetros pode ser vista nos valores de capacitância específica apresentados na Tabela 7 e também nas Figuras 38a e 38b, que

apresentam a variação da capacitância específica de acordo com: o aumento da pressão e com o aumento da massa de MLG, respectivamente.

Tabela 7 – Resumo das informações obtidas através da técnica de VC dos SC's confeccionados em relação a capacitância específica.

Supercapacitor	Massa (mg)	Pressão (kgf/cm ²)	Capacitância específica (μF/cm ²)	
			v = 0,005 V/s	v = 0,300 V/s
MLG 50-15	50	15	31887	4071
MLG 50-20	50	20	31081	4252
MLG 50-30	50	30	31281	4403
MLG 50-40	50	40	29790	5285
MLG 50-50	50	50	30038	5123
MLG 50-100	50	100	27309	4840
MLG 50-150	50	150	27292	4302
MLG 50-200	50	200	28097	4360
MLG 50-250	50	250	27879	4083
MLG 20-200	20	200	12846	2653
MLG 30-200	30	200	17213	2812
MLG 40-200	40	200	22195	1860
MLG 60-200	60	200	27456	2052
MLG 70-200	70	200	32845	1991
MLG 80-200	80	200	37800	3004
MLG 90-200	90	200	36211	2415
MLG 100-200	100	200	36478	1978
MLG 110-200	110	200	33229	1098
MLG 120-200	120	200	34415	1296
MLG 130-200	130	200	35378	2329
MLG 140-200	140	200	35482	2670

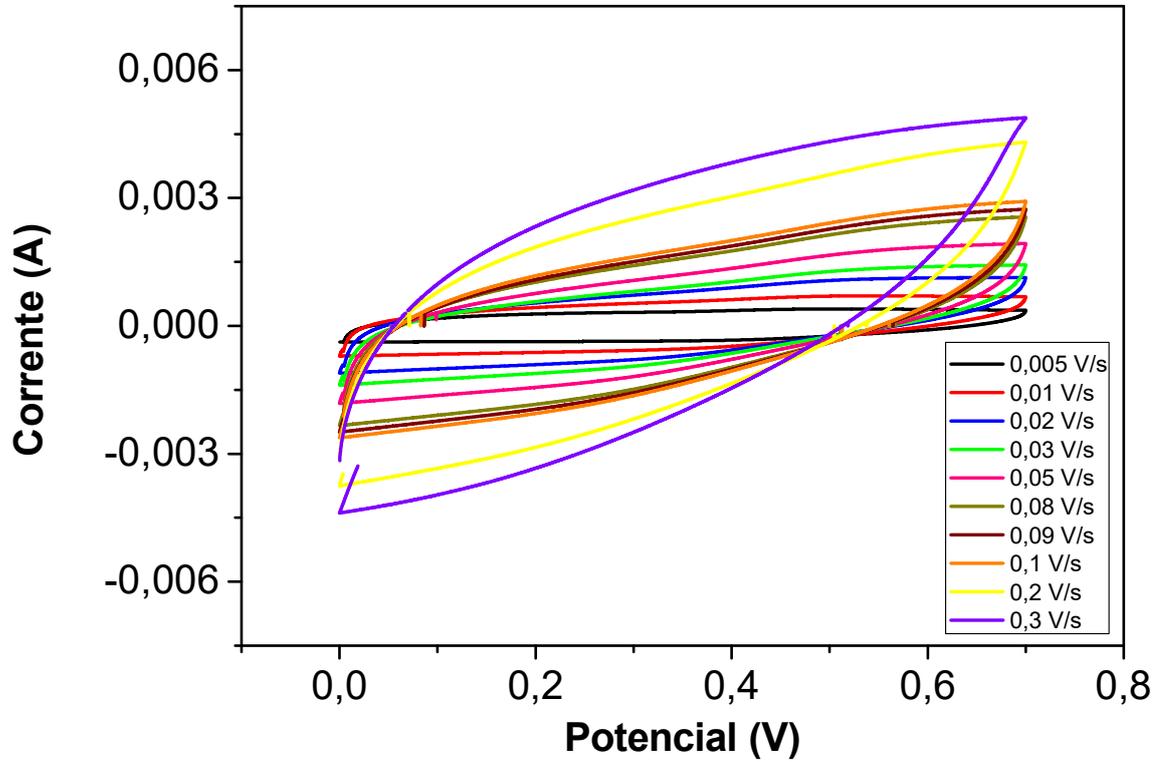
Fonte: do autor.

Para variação da pressão de compactação dos eletrodos, se observa um decaimento praticamente linear da capacitância específica, de 32000 μF/cm² a 27000 μF/cm², com o aumento da pressão entre 15 kgf/cm² e 100 kgf/cm², respectivamente, ponto onde os valores de capacitância específica se mantêm praticamente constantes em torno de 27000 μF/cm², indicando início de uma região na qual o aumento da pressão não tem efeito na área superficial efetiva do eletrodo, parâmetro crucial para o armazenamento de carga nos EDLC's.

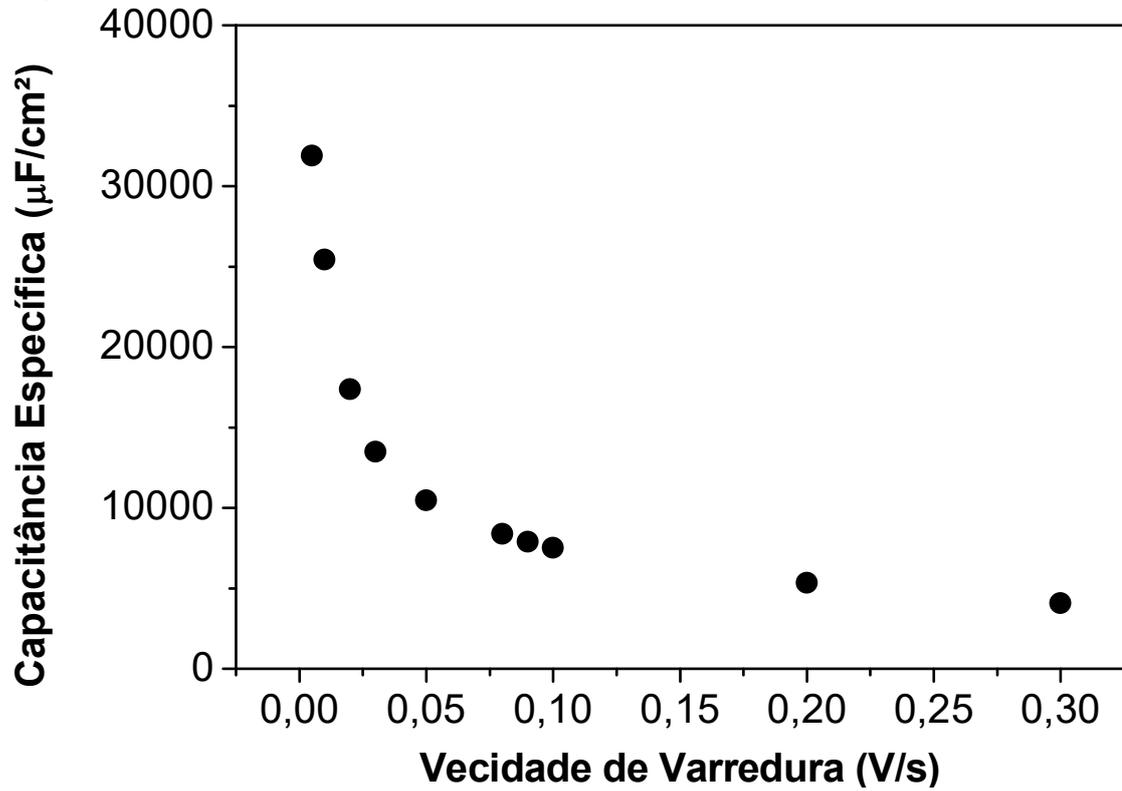
Os resultados em função da massa de MLG utilizada, apresentam uma tendência de crescimento praticamente linear dos valores de capacitância específica, de 13000 μF/cm² a 34500 μF/cm², com o aumento da massa entre 20 mg e 120 mg, respectivamente, onde se inicia uma região onde esse parâmetro perde influência e mantêm os valores de capacitância específica estabilizados próximo destes 34500 μF/cm², como para a pressão de compactação esta variação da performance é devido a alterações da área superficial efetiva e consequentemente da dupla camada elétrica.

Figura 34 - a) Voltamogramas obtidos para o MLG 50-15. b) Evolução da capacitância específica de acordo com a variação da velocidade de varredura para o MLG 50-15.

a)



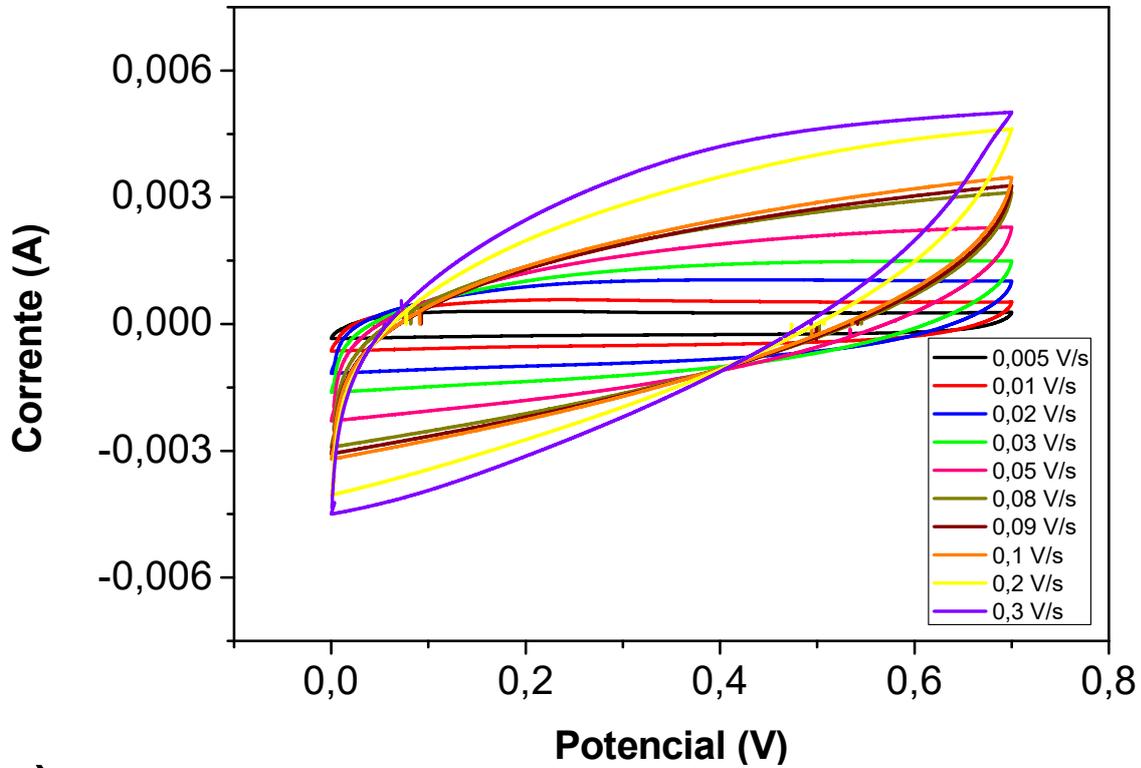
b)



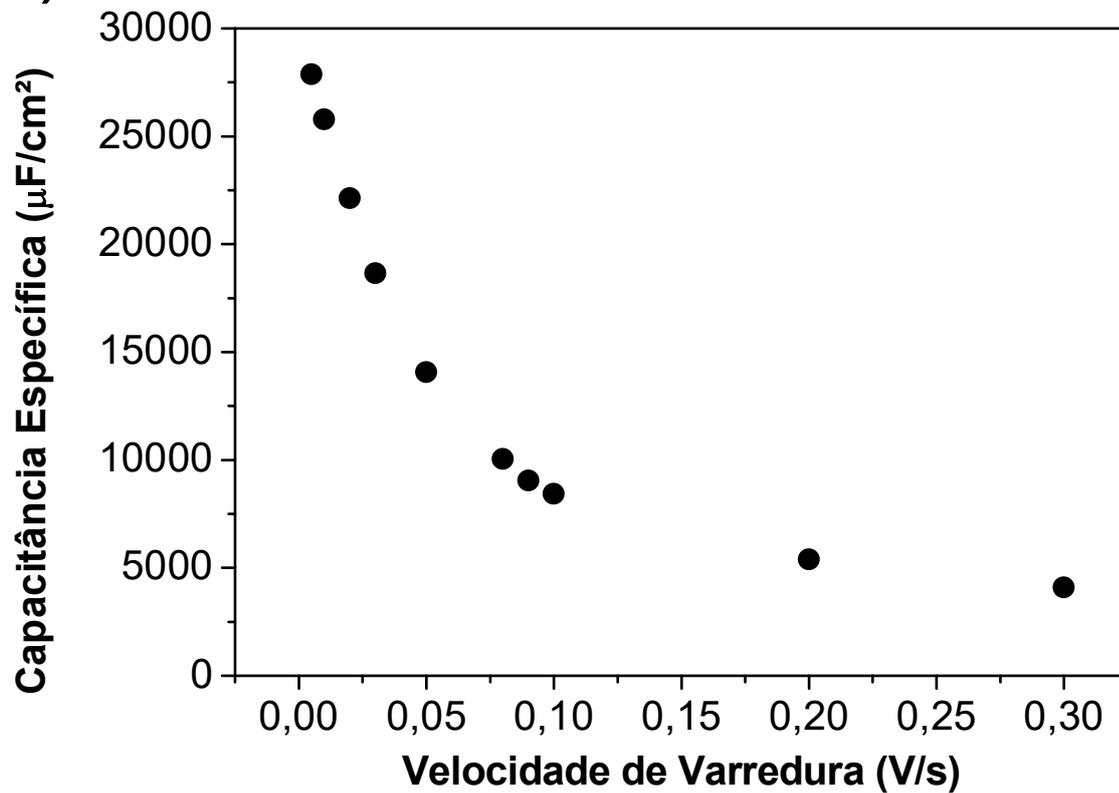
Fonte: do autor.

Figura 35 - a) Voltamogramas obtidos para o MLG 50-250. b) Evolução da capacitância específica de acordo com a variação da velocidade de varredura para o MLG 50-250.

a)

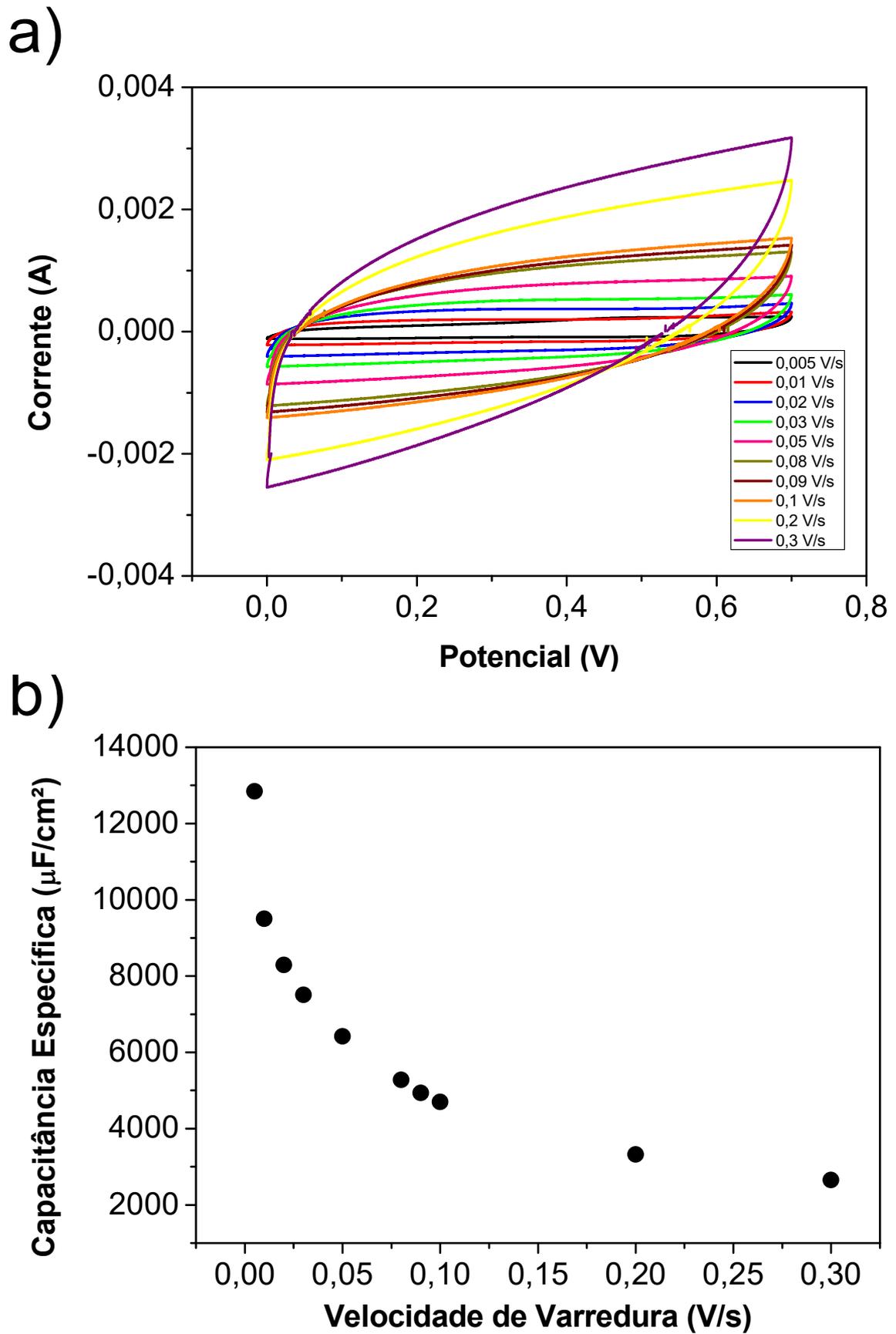


b)



Fonte: do autor.

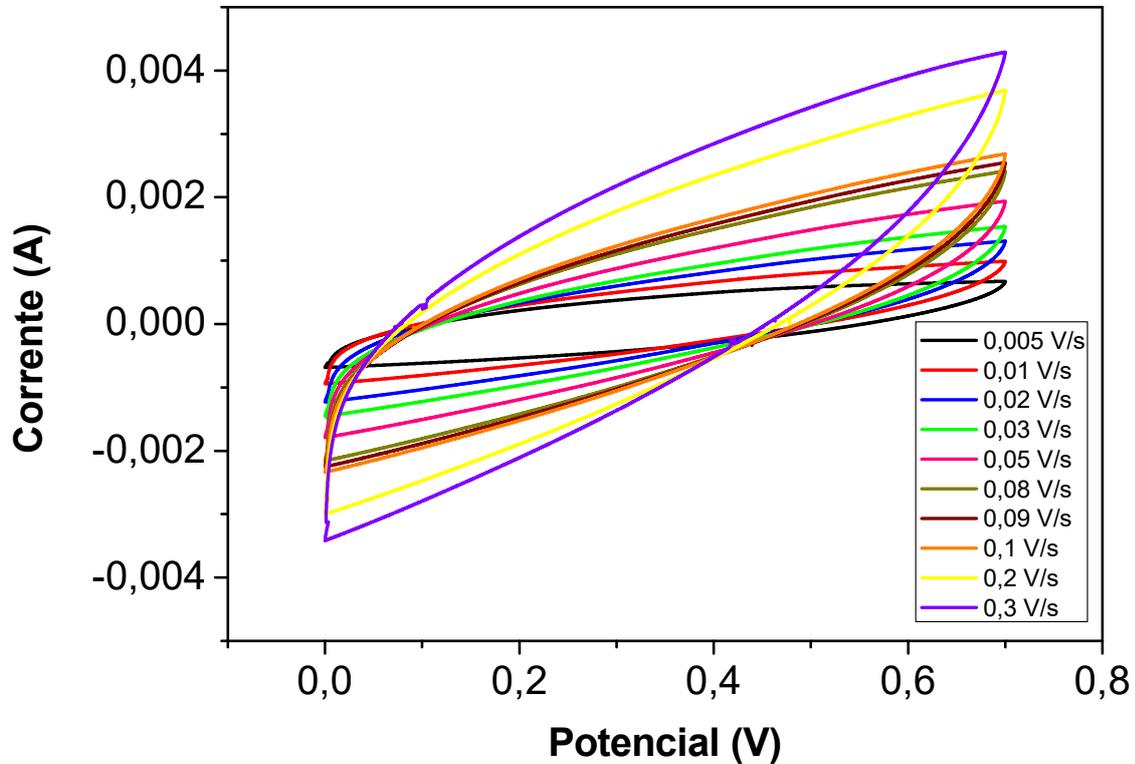
Figura 36 - a) Voltamogramas obtidos para o MLG 20-200. b) Evolução da capacitância específica de acordo com a variação da velocidade de varredura para o MLG 20-200.



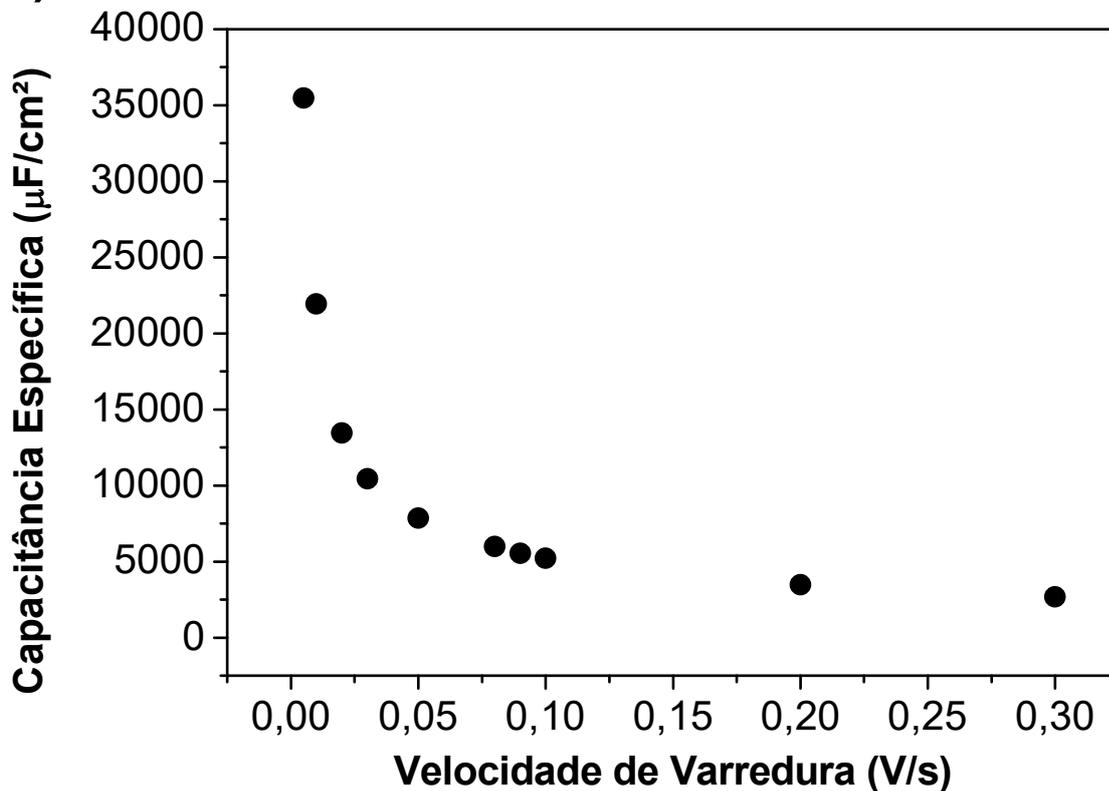
Fonte: do autor.

Figura 37 - a) Voltamogramas obtidos para o MLG 140-200. b) Evolução da capacitância específica de acordo com a variação da velocidade de varredura para o MLG 140-200.

a)

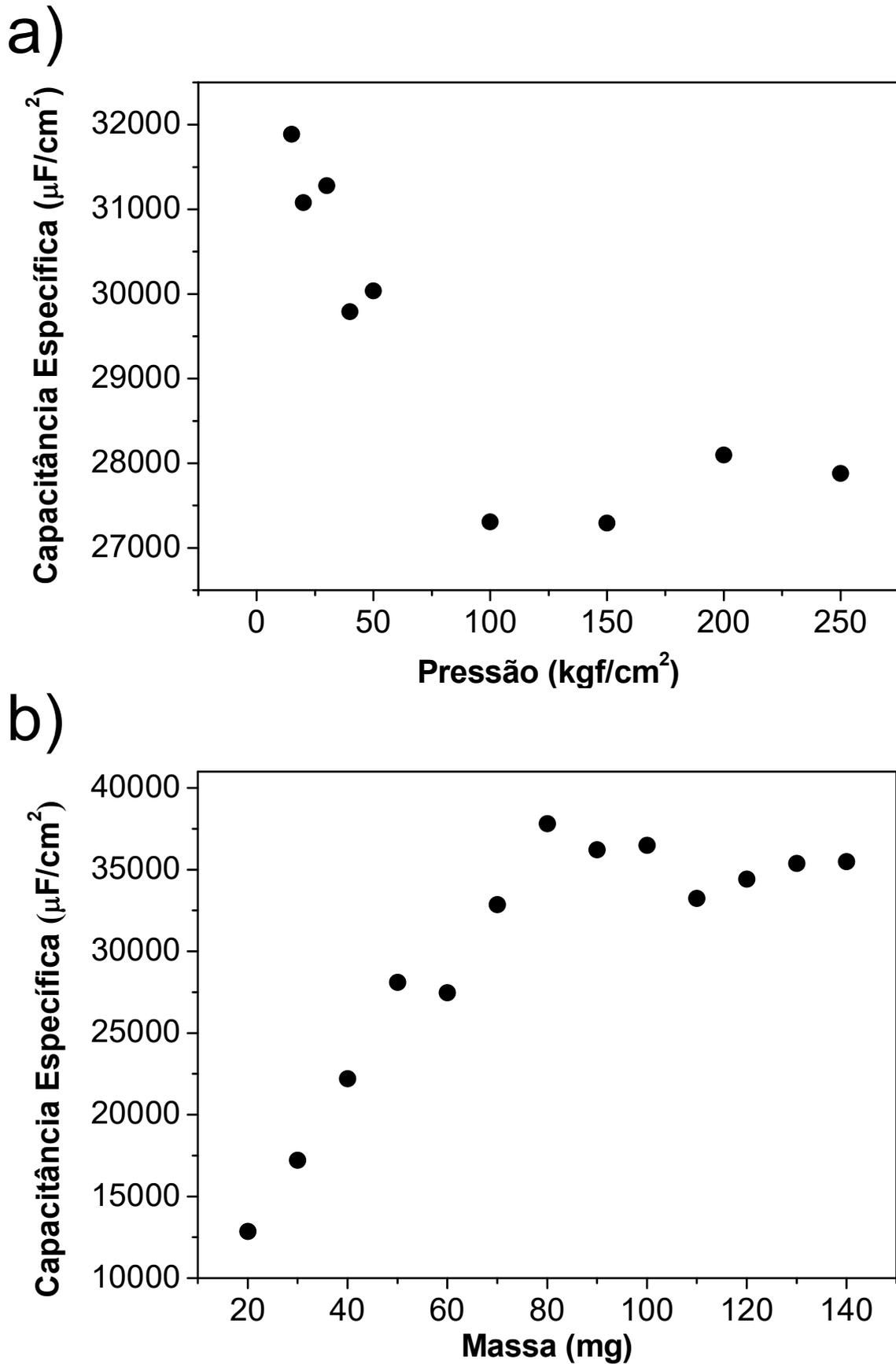


b)



Fonte: do autor.

Figura 38 - Performance dos SC's obtida pelas medidas de VC de acordo com a variação a) da pressão de compactação b) da massa de MLG utilizada.



Fonte: do autor.

Uma área superficial grande é crucial para o melhor desempenho dos dispositivos que possuem características de armazenamento de carga na dupla camada elétrica. E por isto, uma piora no desempenho dos SC's com aumento da pressão, como pode-se observar, é consequência direta da diminuição da área superficial, que ocorre com o aumento da pressão. O comportamento em relação a variação da massa de MLG utilizada, que apresenta melhor desempenho com o aumento da massa, também se justifica por variação da área superficial efetiva, que cresce com o aumento da massa até a região limite (120 mg). Os efeitos descritos se confirmam com o que pôde ser observado nos resultados de AFM apresentados na secção 4.4, que indica um aumento da área maior para menor pressão de compactação e menor para massa de MLG mais baixa utilizada.

4.7 CARGA E DESCARGA GALVANOSTÁTICA

A partir das curvas de descarga obtidas foram calculados os valores de capacitância específica para todas densidades de corrente aplicadas. Os valores obtidos para cada configuração de SC para a menor densidade de corrente utilizada estão apresentados na Tabela 8. As curvas de carga e descarga e a evolução da capacitância específica de acordo com a densidade de corrente aplicada dos SC's MLG50-15, MLG 50-250, MLG 20-200 e MLG140-200 encontram-se nas Figuras de 39 a 42.

Seguindo o que foi observado nas medidas de VC, nas Figuras 39a a 42a se observa curvas de cargas e descarga com formato próximo ao de capacitores de dupla camada ideais, que seriam em formato triangular e simétricas, comprovando mais uma vez a presença desta característica simultaneamente com características resistivas nos SC's confeccionados.

Além do formato das curvas tendendo ao de EDLC's ideais, como nas medidas de VC, a partir dos dados de capacitância específica da Tabela 8 e das Figuras 39b a 42b, se observa o melhor desempenho dos SC's para os menores valores de densidade de corrente aplicados, como era de esperar, pois como foi dito para as medidas de VC, quanto menor a corrente (portanto menor a quantidade de carga por unidade de tempo) uma quantidade maior de íons vai se agrupar na dupla camada elétrica, devido ao efeito cinético de cargas presente no processo, armazenando uma maior quantidade de carga, o que significa um maior valor de capacitância específica.

As influências da pressão de compactação e da massa de MLG também foram analisadas pelas medidas de CDG. A evolução da capacitância específica de acordo com a pressão, apresentada na Figura 43a, revela maiores valores para as menores pressões, com aproximadamente $20000 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ em $15 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ e $15000 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ em $50 \text{ kgf}/\text{cm}^2$, a partir desta

pressão a performance dos SC's se mantém praticamente constante, diferenciando-se em relação as medidas de VC, onde os valores de capacitância específica se estabilizaram a partir de 100 kgf/cm².

Em relação à variação da massa de MLG utilizada nos eletrodos, a capacitância específica acompanha os resultados das medidas de VC, crescendo linearmente até 120 mg, como apresentado na Figura 43b, com valores de aproximadamente 4800 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ para o eletrodo de 20 mg e 30800 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ para o eletrodo de 120 mg, acima desta massa se mantém constante sem alterações significativas.

Mais uma vez os resultados revelam a importância da área superficial do eletrodo para o melhor desempenho do SC, visto que melhores resultados foram obtidos para menores valores de pressão de compactação e maiores valores de massa de MLG, que foram as condições com uma maior variação entre a área geométrica e a área superficial obtidas através de resultados de AFM.

Ainda a partir das curvas de carga e descarga dos SC's foram calculados os valores de densidade de energia e densidade de potência. Os valores obtidos para as menores densidades de corrente aplicadas (condição onde foram obtidos os melhores resultados) encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Resumo das informações obtidas através da técnica de CDG dos SC's confeccionados.

Supercapacitor	Capacitância específica ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Densidade de Energia ($\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$)	Densidade de Potência (mW/cm^2)
MLG 50-15	20179,42	1,37	0,04
MLG 50-20	19178,85	1,31	0,04
MLG 50-30	18156,01	1,24	0,04
MLG 50-40	15630,14	0,88	0,04
MLG 50-50	15197,30	1,03	0,05
MLG 50-100	15143,41	1,03	0,04
MLG 50-150	15041,97	1,02	0,04
MLG 50-200	15195,53	1,03	0,04
MLG 50-250	14994,51	1,02	0,03
MLG 20-200	4783,40	0,33	0,03
MLG 30-200	8156,24	0,55	0,02
MLG 40-200	10714,34	0,73	0,03
MLG 60-200	15048,22	1,02	0,04
MLG 70-200	18079,66	1,23	0,05
MLG 80-200	23641,76	1,61	0,05
MLG 90-200	24869,59	1,69	0,06
MLG 100-200	24416,78	1,73	0,07
MLG 110-200	28485,14	1,94	0,08
MLG 120-200	30732,12	2,09	0,08
MLG 130-200	29117,38	1,98	0,09
MLG 140-200	28146,06	1,91	0,10

Fonte: do autor.

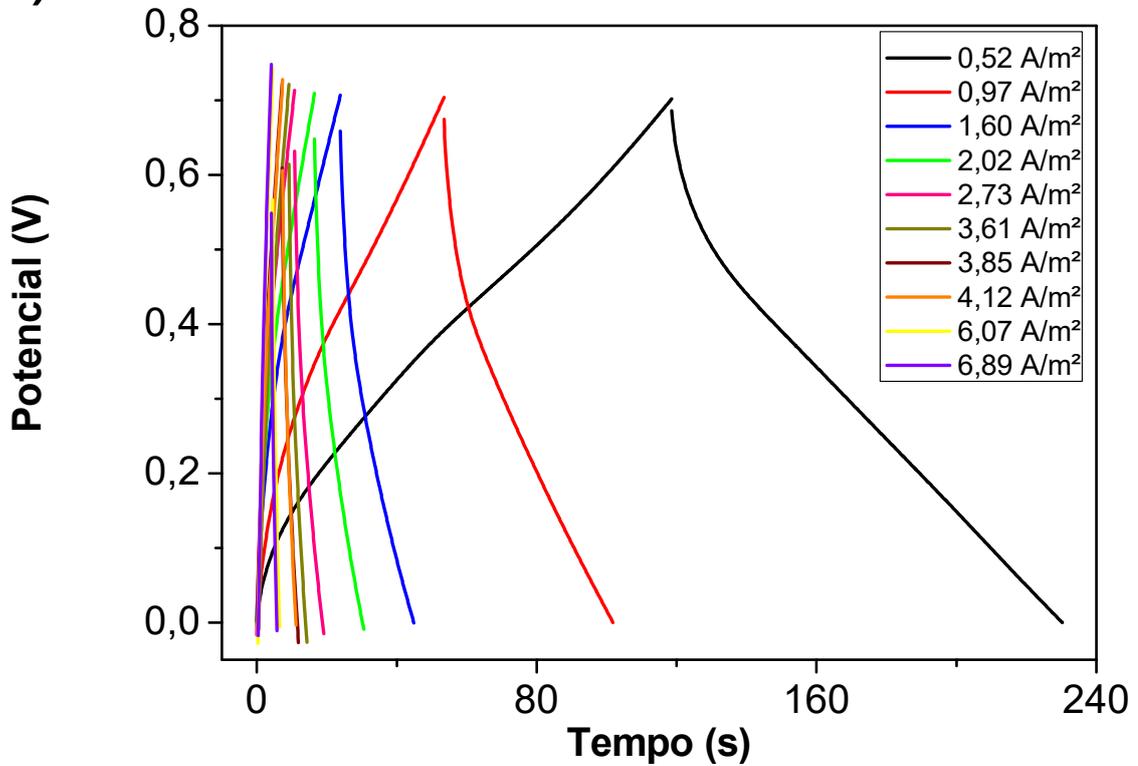
Destes resultados também é possível visualizar a influência dos parâmetros de pressão e massa na performance dos SC's, que fica mais evidente nas Figuras 44a e 44b, que apresentam os gráficos de Ragone para as variações de pressão e massa, respectivamente.

Em relação a pressão, é observada uma variação da densidade de energia de 1,34 $\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ a 1,02 $\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ entre os MLG 50-15 e MLG 50-250 (capacitores confeccionados na menor e maior pressão de compactação), para uma densidade de potência praticamente invariável, de 0,04 mW/cm^2 para MLG 50-15 e 0,03 mW/cm^2 para o MLG 50-250.

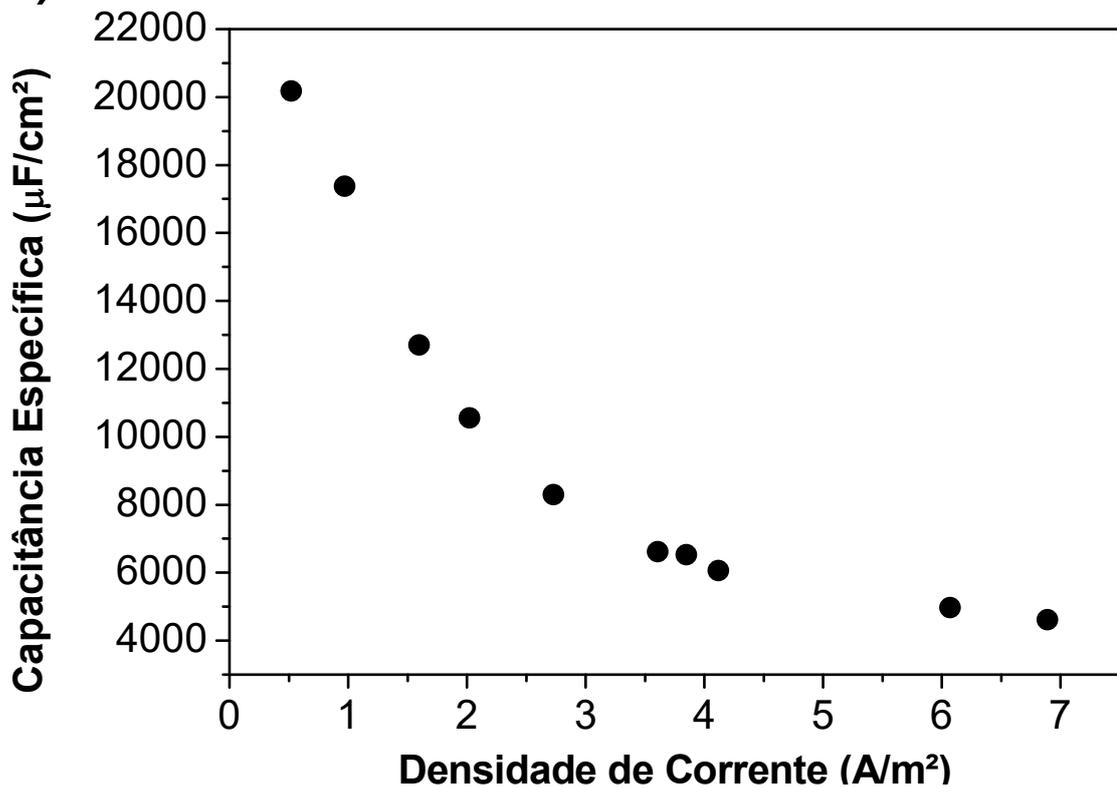
Para a variação de massa do eletrodo os resultados se mostram ainda mais promissores, já que além da ampliação dos valores da densidade de energia com o aumento da massa utilizada houve um aumento da densidade de potência, mesmo a menor densidade de corrente aplicada nos SC's de maior massa, sendo superiores as menores densidades de corrente aplicadas nos SC's de menor massa. Estes valores variaram de 0,33 $\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ a 1,91 $\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ para a densidade de energia e para a densidade de potência de 0,03 mW/cm^2 a 0,10 mW/cm^2 , entre os SC's MLG 20-200 e MLG 140-200 (SC's com menor e maior massa de MLG), para densidades de corrente de 0,35 A/m^2 e 0,95 A/m^2 respectivamente.

Figura 39 - a) Curvas de carga e descarga galvanostática obtidas para o MLG 50-15. b) Evolução da capacitância específica de acordo com a variação da densidade de corrente para o MLG 50-15.

a)

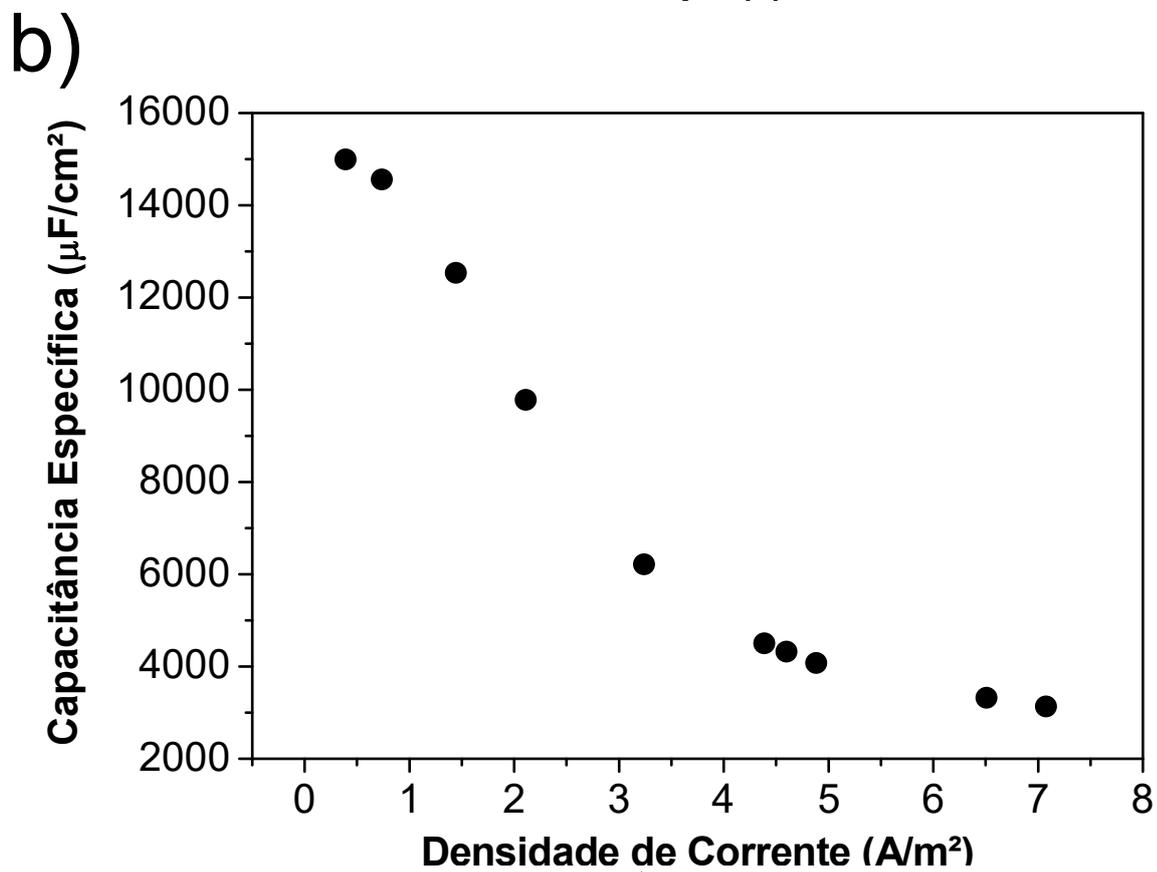
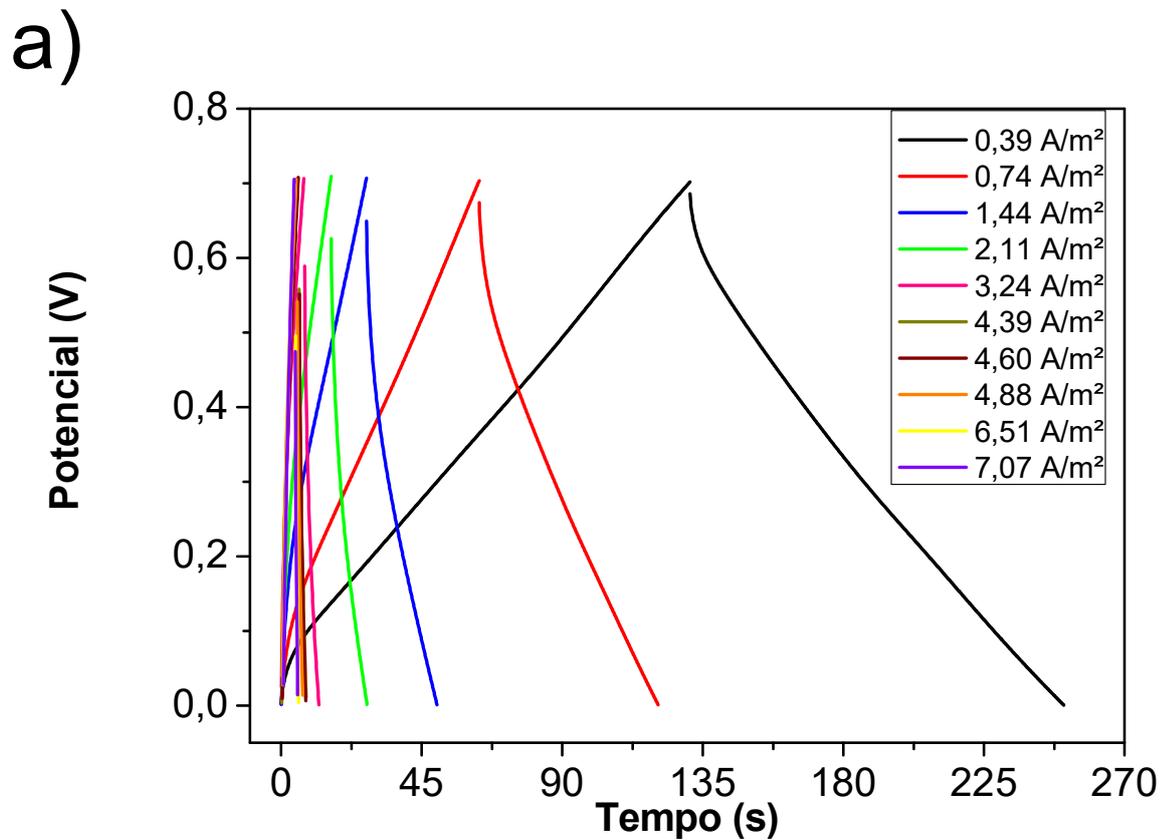


b)



Fonte: do autor.

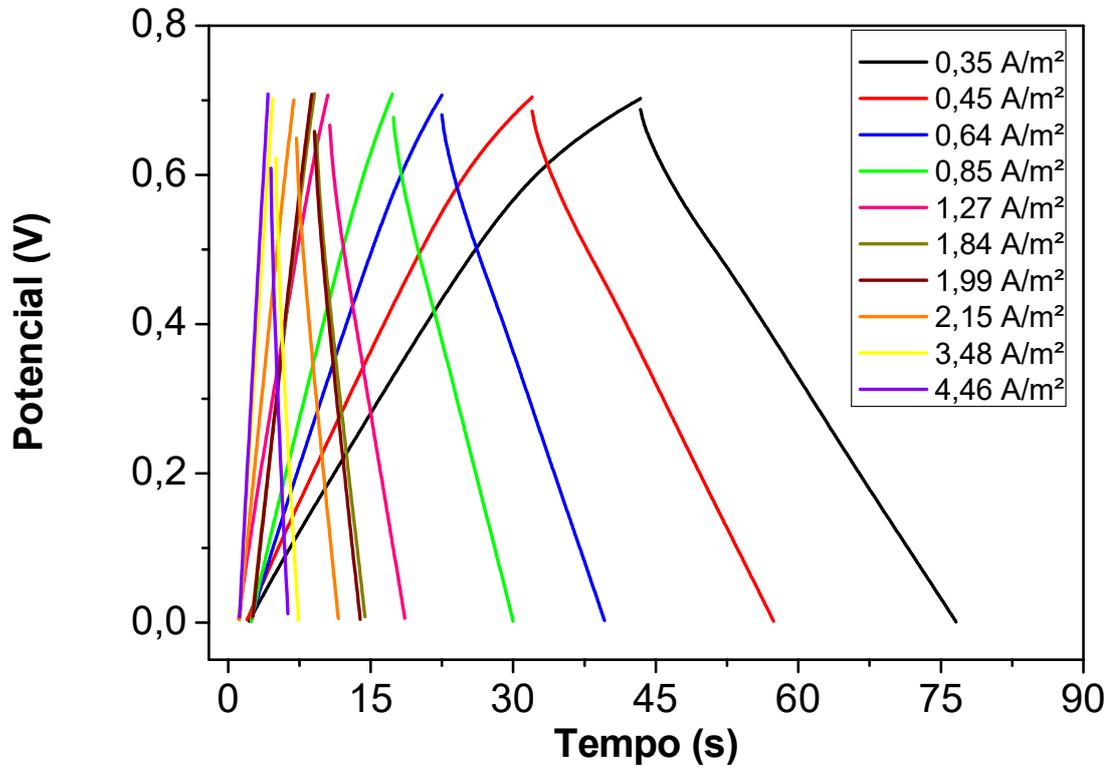
Figura 40 - a) Curvas de carga e descarga galvanostática obtidas para o MLG 50-250. b) Evolução da capacitância específica de acordo com a variação da densidade de corrente para o MLG 50-250.



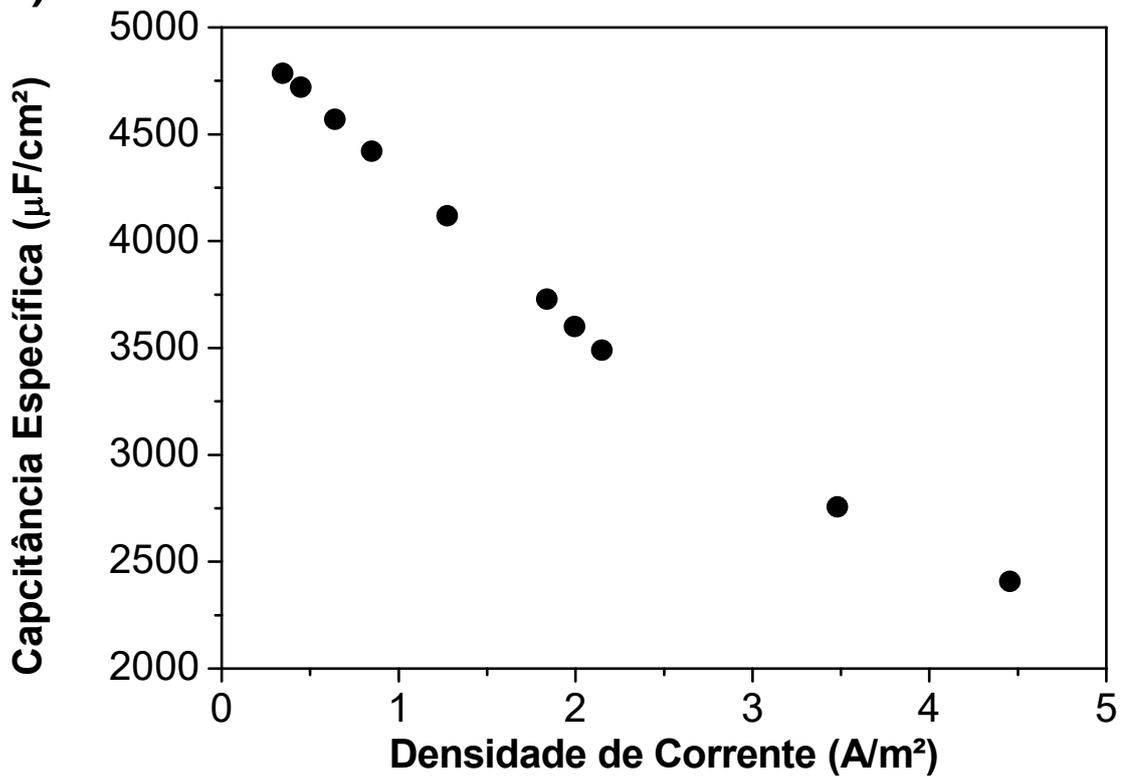
Fonte: do autor.

Figura 41 - a) Curvas de carga e descarga galvanostática obtidas para o MLG 20-200. b) Evolução da capacitância específica de acordo com a variação da densidade de corrente para o MLG 20-200.

a)

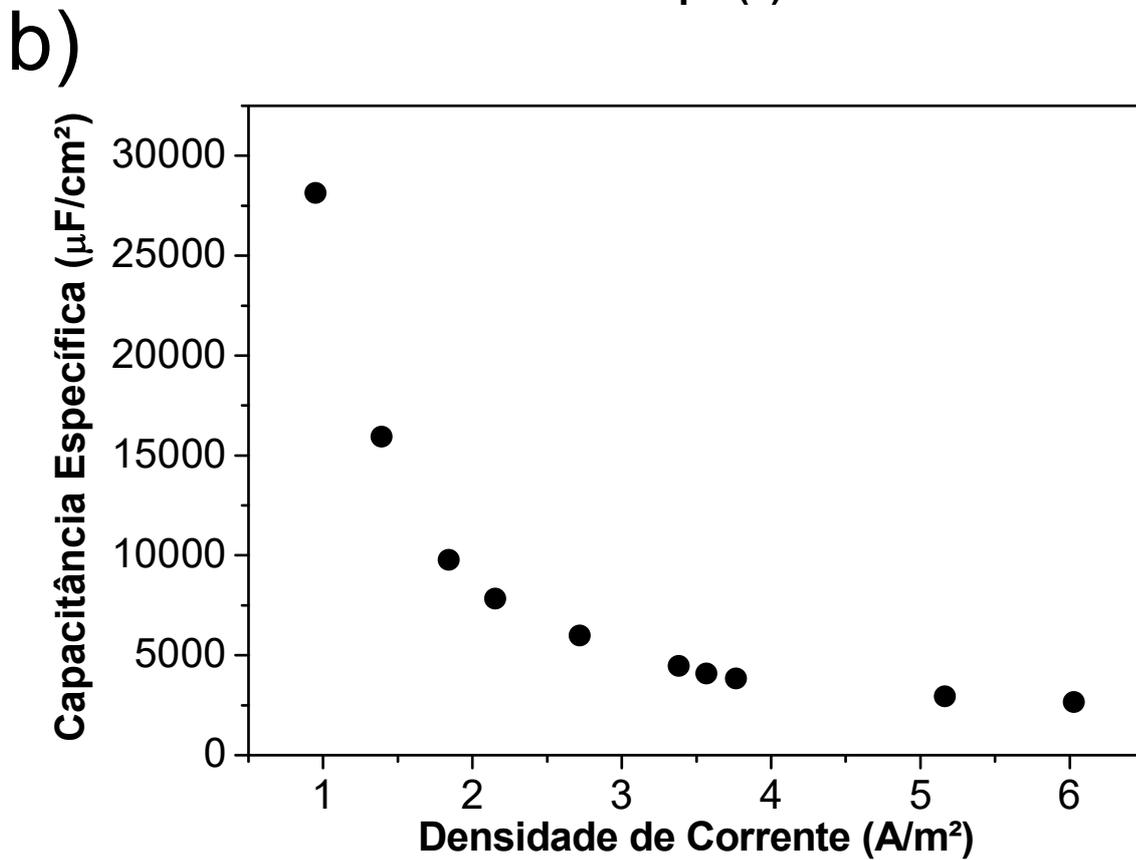
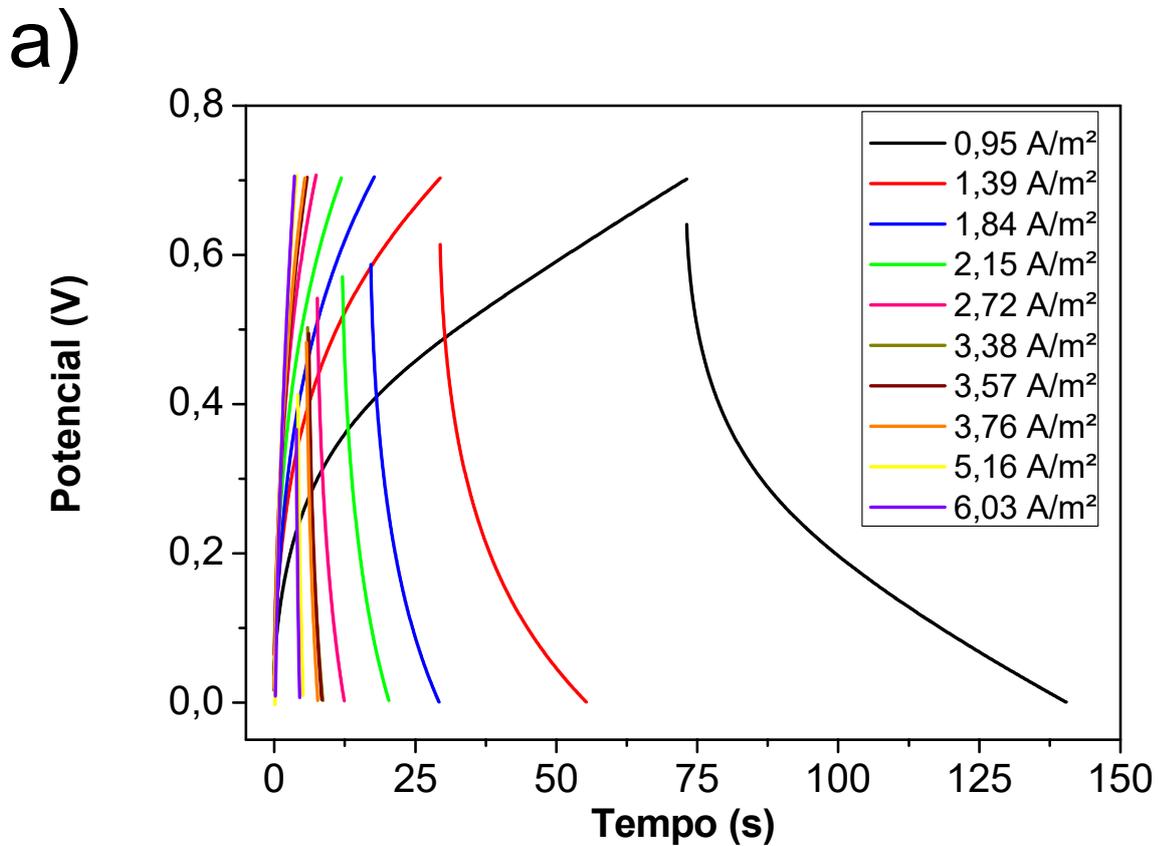


b)



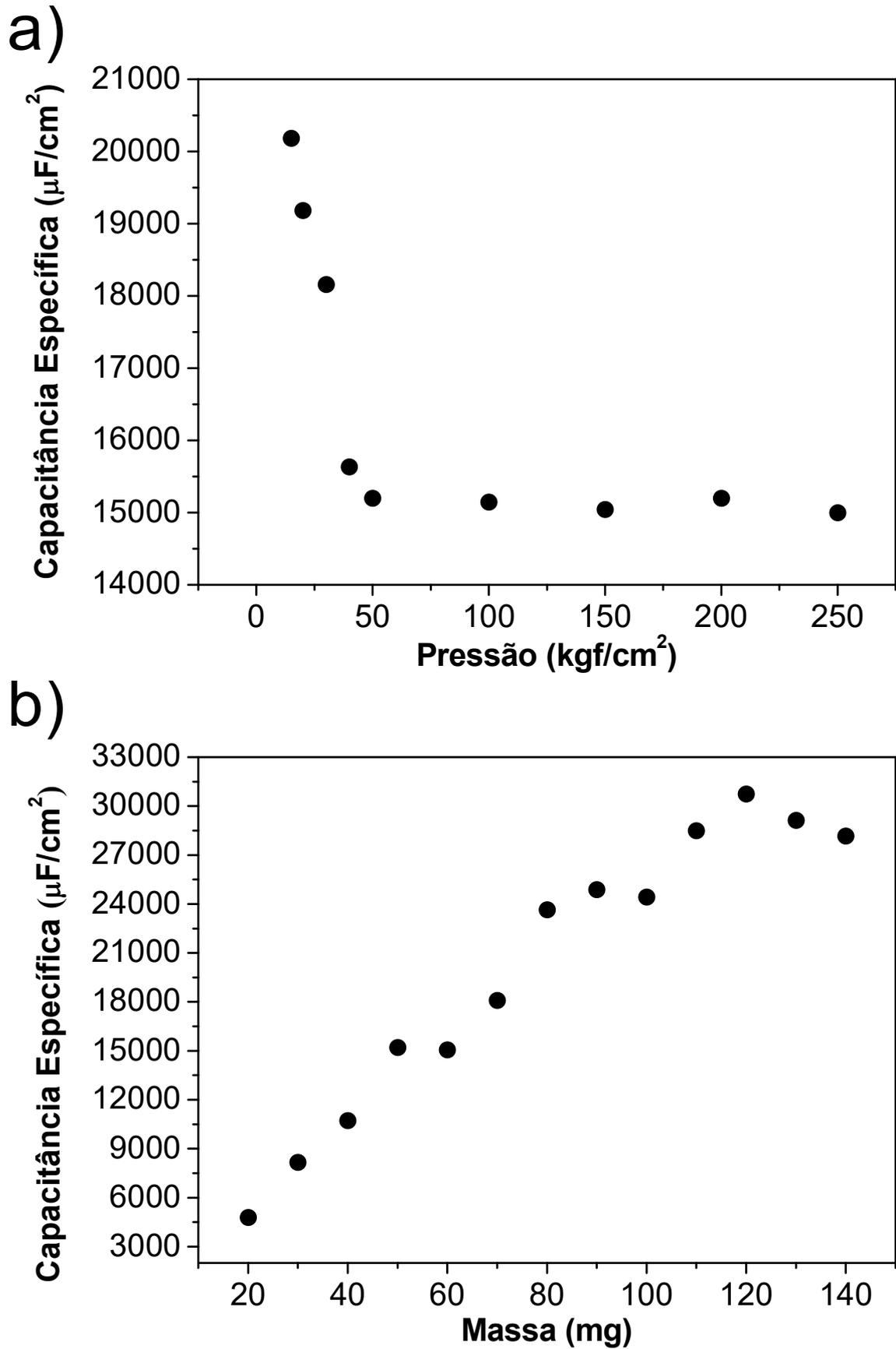
Fonte: do autor.

Figura 42 - a) Curvas de carga e descarga galvanostática obtidas para o MLG 140-200. b) Evolução da capacitância específica de acordo com a variação da densidade de corrente para o MLG 140-200.



Fonte: do autor.

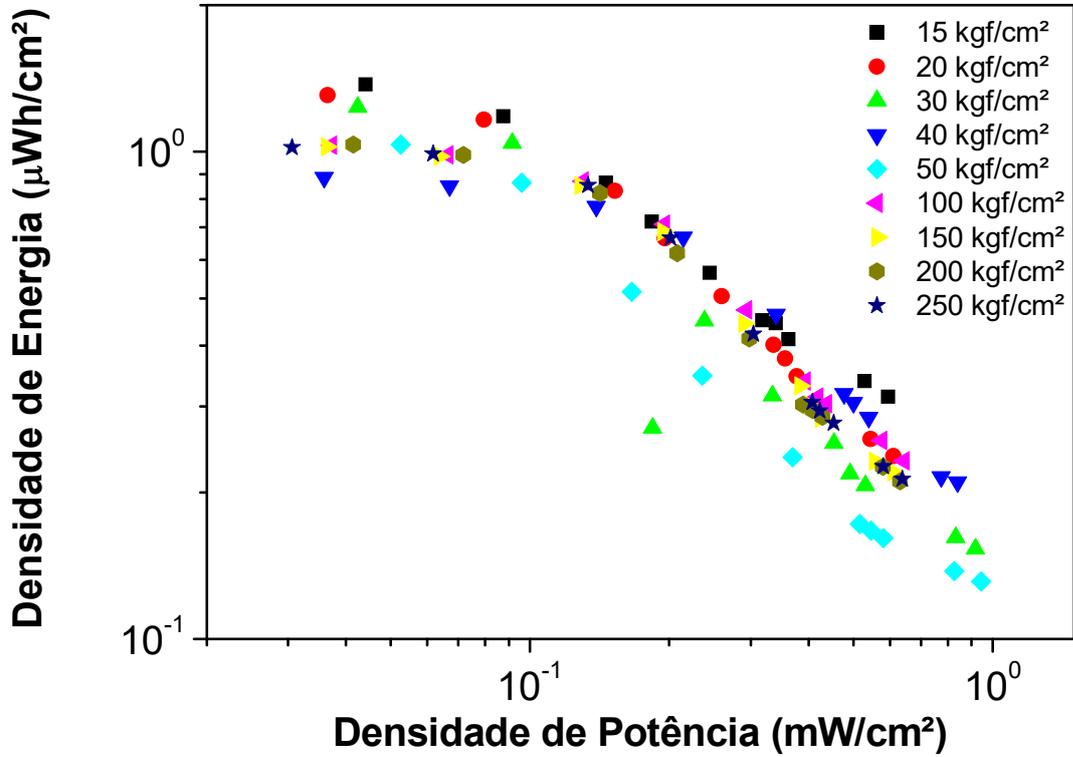
Figura 43 - Performance dos SC's obtida pelas medidas de CDG de acordo com a variação a) da pressão de compactação b) da massa de MLG utilizada.



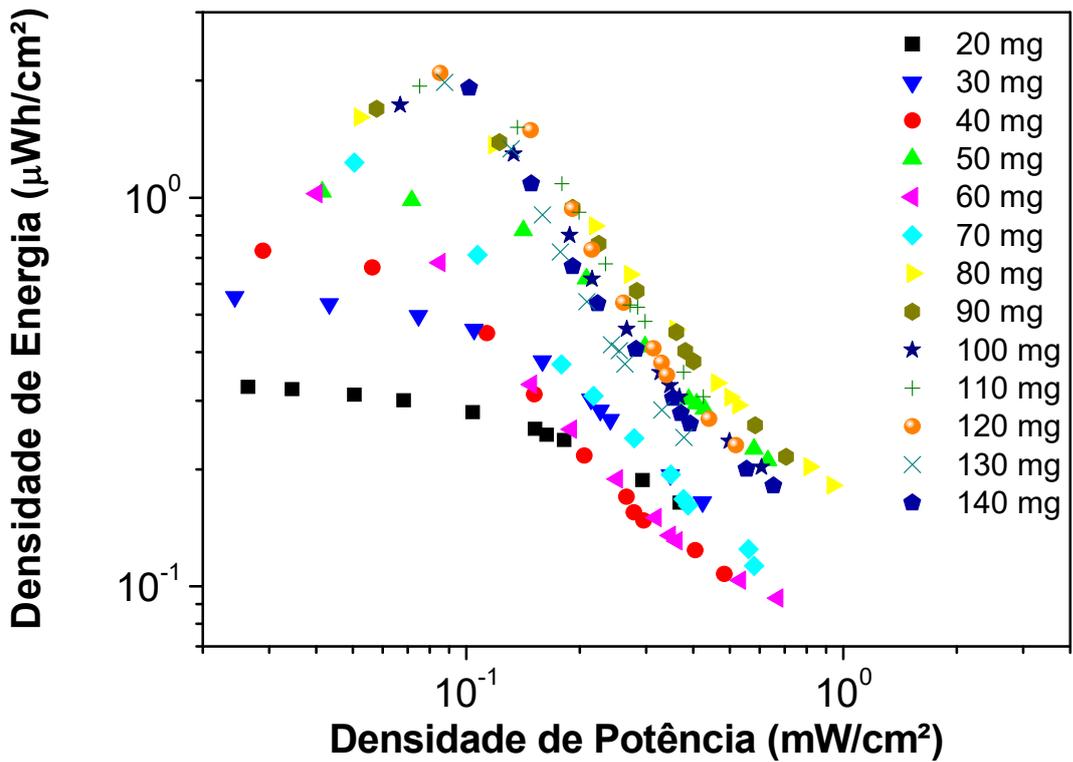
Fonte: do autor.

Figura 44 - Gráficos de Ragone dos SC's variando a) a pressão de compactação do eletrodo b) a massa de MLG utilizada.

a)



b)



Fonte: do autor.

4.8 SUPERCAPACITOR COM ELETRODO OTIMIZADO

Considerando os resultados apresentados nas seções anteriores, quanto às características topográficas do eletrodo (AFM) e o desempenho eletroquímico (capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência) dos SC's confeccionados (VC e CDG), resultou-se em um eletrodo com configuração otimizada, para obter um SC com melhor performance em relação aos confeccionados nos testes efetuados de pressão de compactação e massa dos eletrodos.

Para escolha das características dos eletrodos (pressão e massa) a serem utilizados para confecção do que foi chamado de supercapacitor com eletrodo de grafeno otimizado (*optimized graphene supercapacitor* – OGS), dos resultados de AFM, foi levada em consideração a maior área superficial observada nos eletrodos com menor pressão de compactação e maior massa de MLG, simultaneamente com o melhor desempenho nos testes de VC e CDG para os SC's que utilizavam eletrodos com menor pressão de compactação e maior massa de MLG. Assim para confecção do OGS foi adotada a configuração com 120 mg de MLG prensados a 20 kgf/cm².

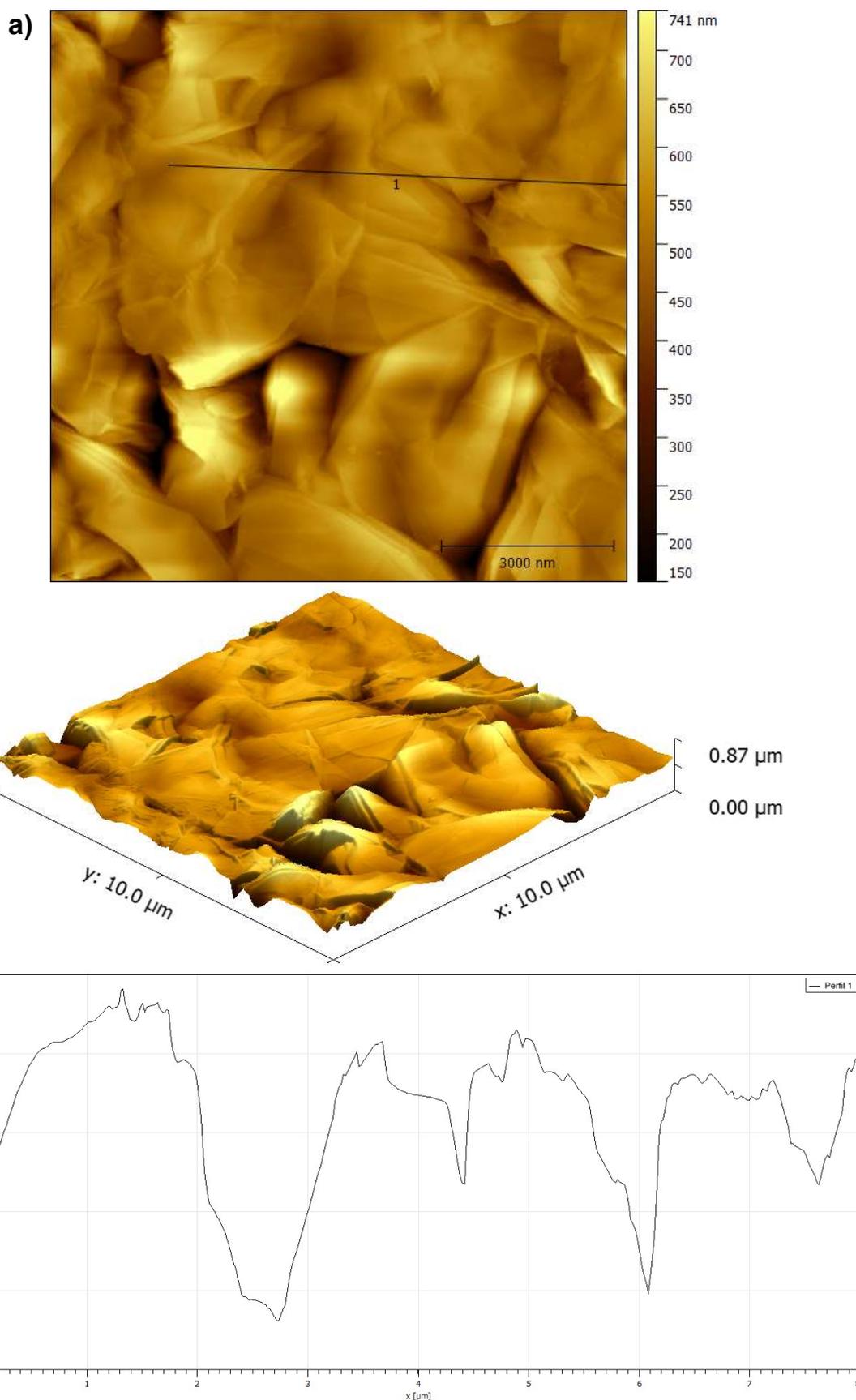
No desempenho dos SC's com variação do parâmetro de pressão, a melhor performance foi observada para pressão de 15 kgf/cm², porém foi adotada pressão de 20 kgf/cm² no eletrodo do OGS por limitações dos equipamentos presentes no laboratório (manômetro instalado na prensa hidráulica). Já para a massa de MLG, foi utilizada a massa na qual foi observada a melhor performance nos testes e onde teve início a região de estabilidade dos parâmetros estudados (capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência), isto é, 120 mg.

A seguir serão apresentados os resultados de das medidas de AFM, VC e CDG para o OGS.

4.8.1 Microscopia de força atômica

As imagens de AFM obtidas para o eletrodo do OGS mostram a sobreposição dos flocos de grafeno, na imagem topográfica apresentada na Figura 45a, e uma superfície com topografia irregular, como pode ser visto na imagem 3D da Figura 45b, como nas Figuras de 28 a 31. O perfil obtido na Figura 45c apresenta uma incidência maior do que pode ser chamado de “vales” de folhas de grafeno, formado pela sobreposição dos flocos de grafeno. Este perfil torna o eletrodo mais poroso e conseqüentemente com área superficial superior, que pôde ser comprovada através do *software Gwyddion* com a estimativa da área superficial para esta amostra 12,25 % maior que área geométrica, superando as configurações apresentadas anteriormente (seção 4.4.), comprovando a otimização do eletrodo neste aspecto.

Figura 45 - Imagens do eletrodo de 120 mg de MLG e 20 kgf/cm² a) de AFM, topográfica. b) 3D. c) perfil de altura.



4.8.2 Voltametria cíclica

Para iniciar a caracterização eletroquímica do OGS e assim tornar possível uma análise de sua performance, foram feitas medidas de voltametria cíclica. Para tais medidas foram utilizados os mesmos parâmetros de potencial e velocidade de varredura das medidas efetuadas nos capacitores MLG 50-15 a MLG 140-200. Os voltamogramas obtidos estão apresentados na Figura 46a e a evolução da capacitância específica, calculada para cada um dos voltamogramas, na Figura 46b e na Tabela 9.

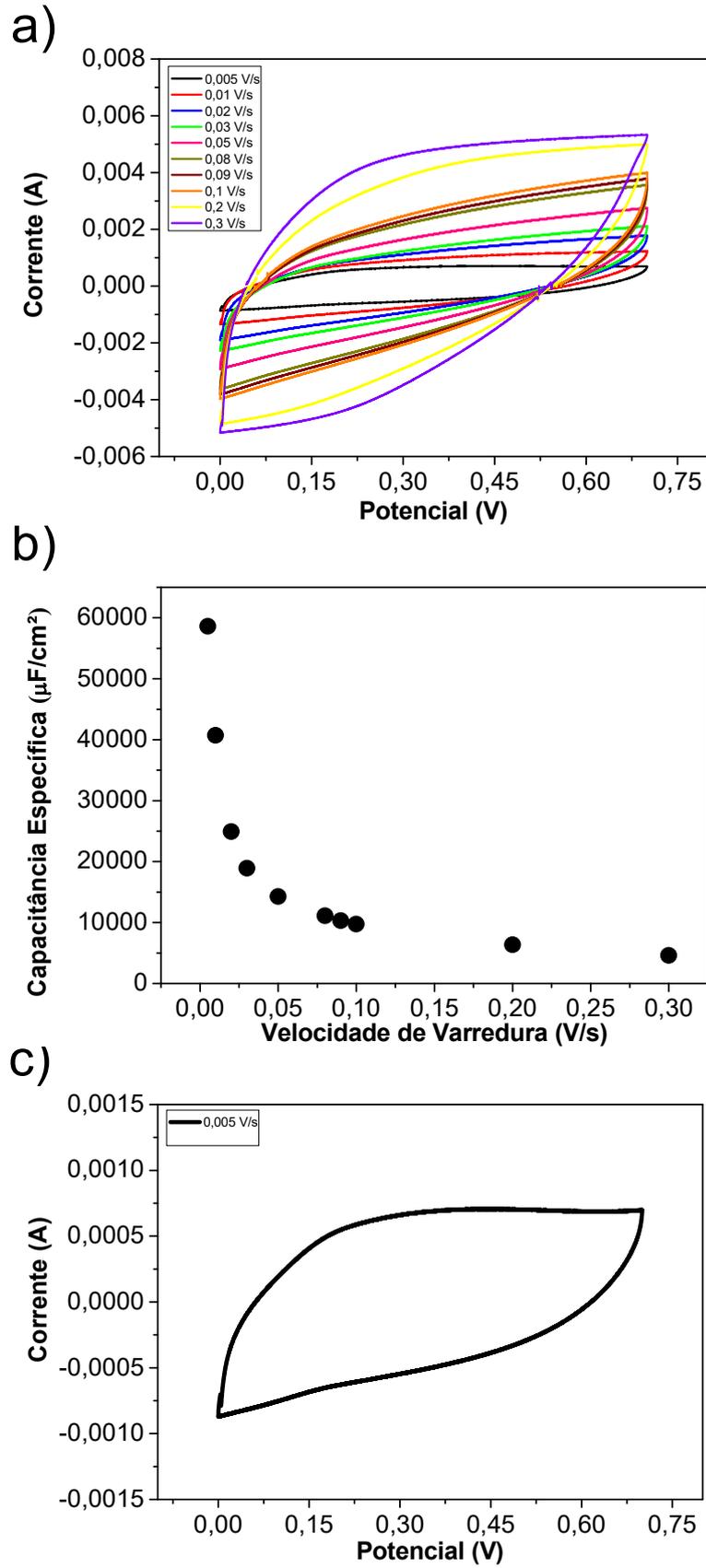
Tabela 9 – Performance do OGS nas medidas de VC e CDG para capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência.

Velocidade de varredura (V/s)	Capacitância específica VC ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Densidade de Corrente (A/m^2)	Capacitância específica CDG ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Densidade de Energia ($\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$)	Densidade de Potência (mW/cm^2)
0,005	58618,22	0,98	33085,17	2,68	0,11
0,010	40710,51	1,73	20329,17	1,61	0,21
0,020	24944,32	2,50	13344,19	0,98	0,32
0,030	18904,91	2,96	11191,31	0,77	0,40
0,050	14289,04	3,86	8604,56	0,54	0,54
0,080	11096,37	5,01	6747,60	0,39	0,78
0,090	10331,76	5,31	6538,28	0,35	0,84
0,100	9748,13	5,62	6047,59	0,31	0,93
0,200	6338,33	7,05	4984,08	0,22	1,59
0,300	4593,14	7,53	4714,96	0,20	1,82

Fonte: do autor.

Após análise dos valores obtidos para capacitância específica, se observa o mesmo comportamento em relação ao aumento da velocidade de varredura, decaimento do desempenho do SC e maiores valores de corrente, o que era de se esperar por se tratar de SC's com as mesmas características, que pode ser comprovada pelo formato muito próximo do retangular, propriedade melhor visualizada no voltamograma da menor velocidade de varredura em destaque na Figura 46c. Ao compararmos os valores de capacitância específica do OGS com os outros SC's confeccionados no trabalho, é observado que se obteve valores muito acima dos outros, de aproximadamente $58000 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, enquanto as melhores configurações para pressão fixa (MLG 120-200) e para massa fixa (MLG 50-15) alcançaram aproximadamente 34500 e $32000 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, respectivamente, o que constata nesta técnica de análise que a otimização do eletrodo foi bem-sucedida, tornando o OGS uma configuração otimizada dos SC's testados inicialmente no trabalho. Além disto os SC's deste trabalho obtiveram performance superior à SC's encontrados na literatura, como o SC de fibra de carbono flexível descrito por Y. Meng et.al [106] com valores entre 1400 - $1700 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, o SC de fibra de celulose e PANI de X. Wang et.al [17] com $5860 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ e os SC's de grafite esfoliado descritos por S. Mitra et.al [107] com valores de 737 e $986 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Figura 46 - a) Voltamogramas obtidos para o OGS. b) Evolução da capacitância específica de acordo com a variação da velocidade de varredura para o OGS. c) Voltamograma obtido na menor velocidade de varredura para o OGS.



Fonte: do autor.

4.8.3 Carga e descarga galvanostática

Dando continuidade à análise do desempenho do OGS, foi utilizada a técnica de CDG, com os mesmos critérios utilizados nos testes de variação de massa e pressão, corrente aplicada de acordo com os voltamogramas obtidos em cada velocidade de varredura (corrente gerada nos voltamogramas no potencial de 0,69 V) e potencial de trabalho limitado entre 0 e 0,7 V.

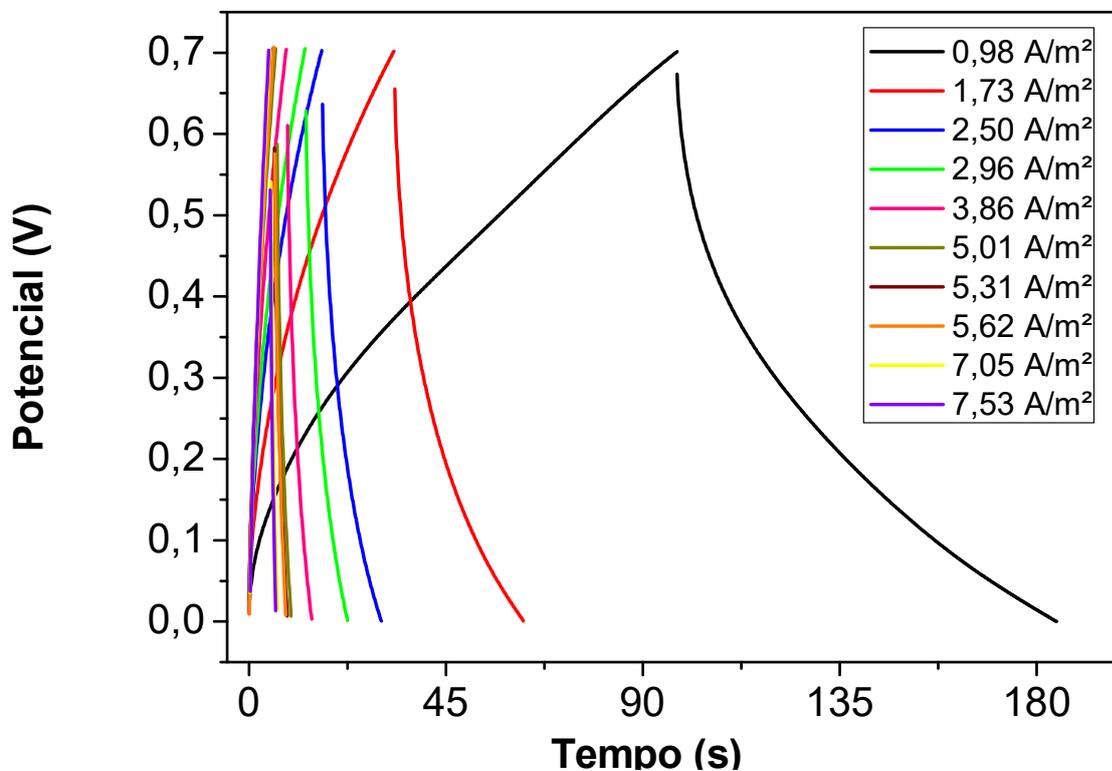
Na Tabela 9 são apresentados os resultados obtidos para cada densidade de corrente aplicada, além dos valores de densidade de energia e densidade de potência em todos os casos. As curvas obtidas de CDG e a evolução da capacitância específica se encontram na Figura 47. Na Figura 47a (curvas de carga e descarga galvanostática para as dez densidades de corrente) se observa o formato próximo ao triangular e simétrico de capacitores de dupla camada ideais, como foi observado nos SC's testados inicialmente no trabalho, em relação a performance, como na VC, foi comprovada a otimização do eletrodo com valores de capacitância específica maiores que para as outras configurações de eletrodos, como para menor densidade de corrente aplicada de aproximadamente $33000 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, que é observado na Figura 47b, já que o SC com melhor desempenho dos testes anteriores (de CDG) obteve $30000 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Outro ponto que comprova o melhor desempenho do OGS, em relação às outras configurações de eletrodos, pode ser observado no gráfico de Ragone da Figura 48 e na Tabela 9, que é a relação entre densidade de energia e densidade de potência. Para a menor densidade de corrente aplicada o OGS obteve $2,68 \mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ e $0,11 \text{mW}/\text{cm}^2$ de densidade de energia e densidade de potência, respectivamente, desempenho muito acima em relação a todos testes de pressão e massa efetuados, onde o SC que obteve a melhor relação (MLG 120-200) alcançou valores de $2,09 \mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ e $0,08 \text{mW}/\text{cm}^2$, o que corresponde a aumento de 28 % de densidade de energia para uma densidade de potência 38 % maior, fator de extrema importância para SC's, onde se busca o aumento da densidade de energia para determinada densidade de potência (que é alta nos SC's). O desempenho tanto do OGS quanto dos SC's com variações de massa e pressão, se mostrou superior aos encontrados na literatura, como os SC's híbridos de fibra de grafeno de X. Wang et.al [17] que obteve densidades de energia de $0,04 - 0,17 \mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ para densidades de potência de $0,006 - 0,100 \text{mW}/\text{cm}^2$, e C. Yang et.al [108] com o SC de estado sólido de grafeno com nanofolhas de fosfato de manganês com densidade de energia de $0,17 \mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ e $46 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ de densidade de potência.

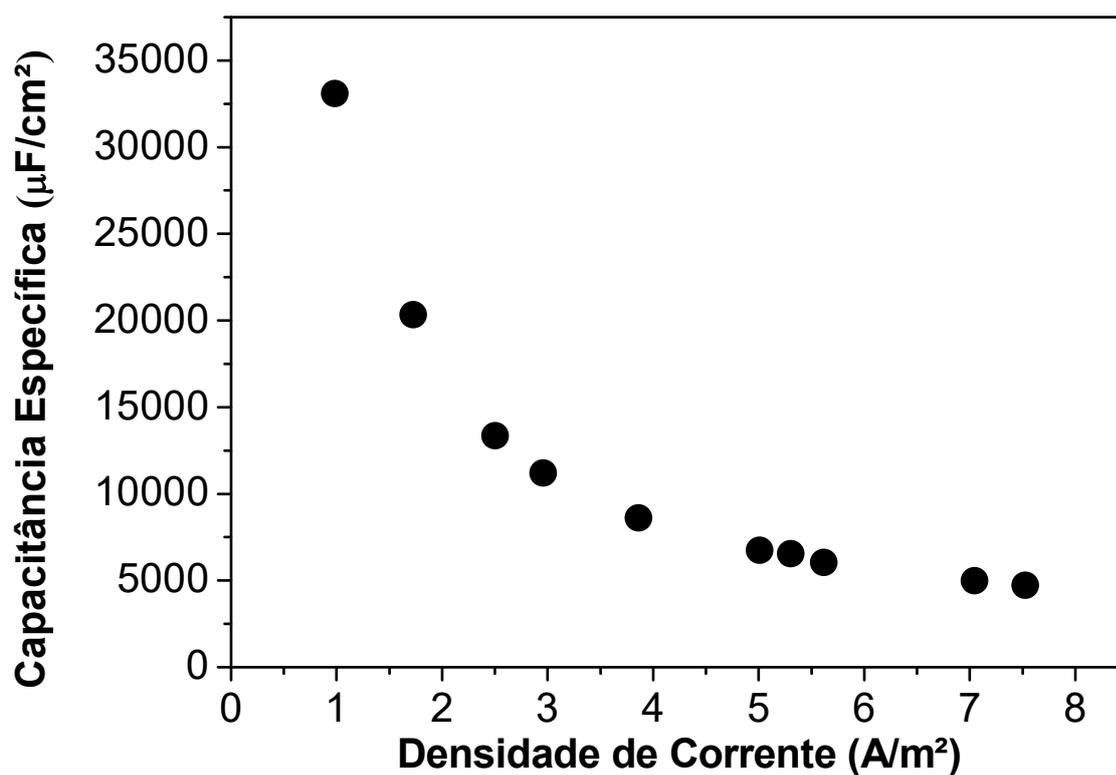
Por meio da técnica de CDG foi possível analisar também o comportamento do OGS quando submetido a um grande número de ciclos de carga e descarga continuamente, os resultados obtidos estão apresentados na Figura 49.

Figura 47 - a) Curvas de carga e descarga galvanostática obtidas para o OGS. b) Evolução da capacitância específica de acordo com a variação da densidade de corrente para o OGS.

a)

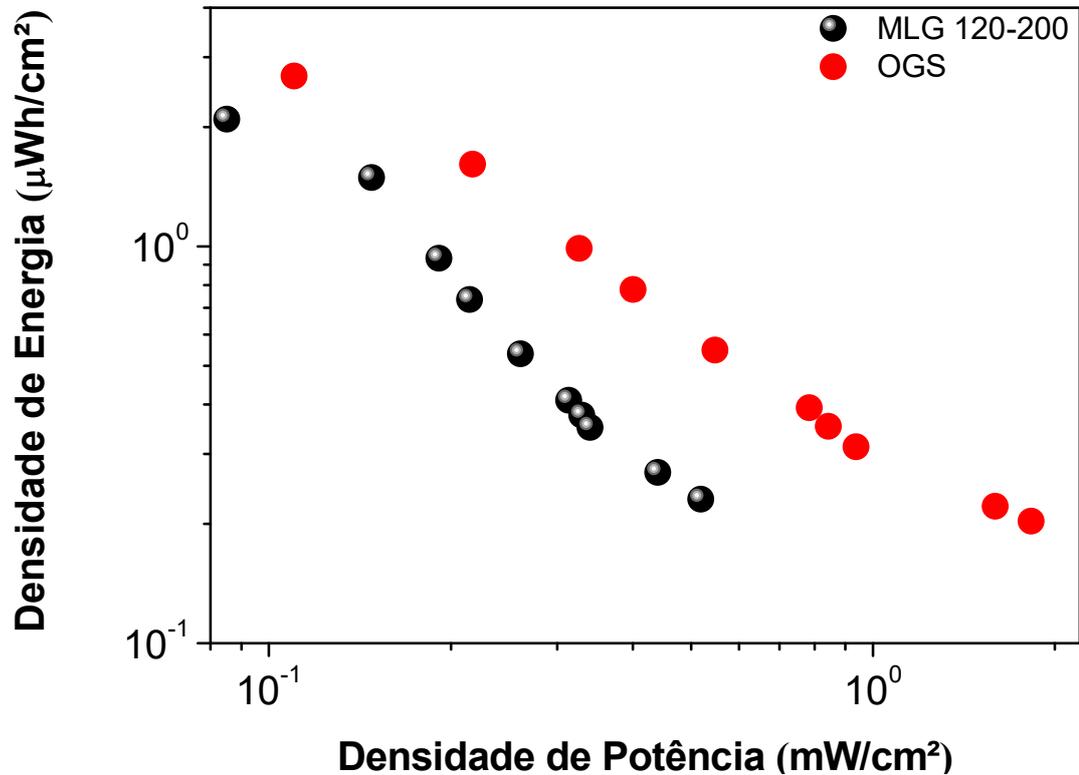


b)



Fonte: do autor.

Figura 48 - Gráfico de Ragone do OGS e MLG 120-200 (SC com melhor desempenho em relação a densidade de energia e potência dos testes de pressão e massa efetuados).

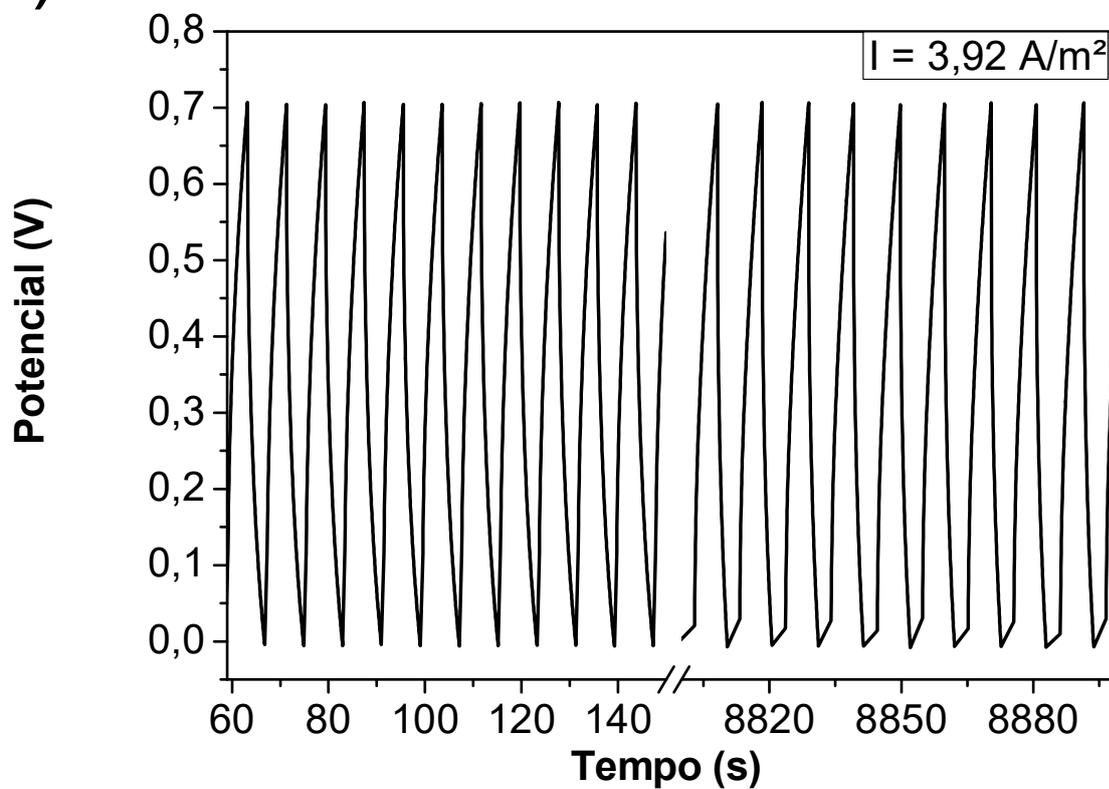


Fonte: do autor.

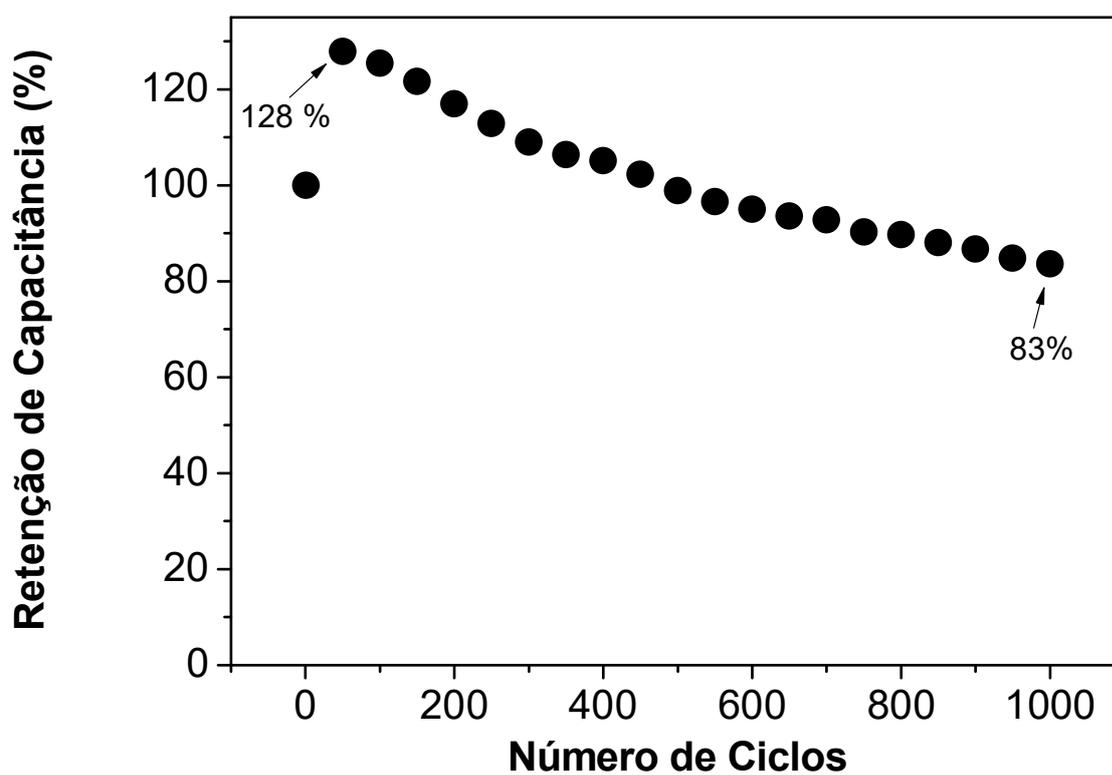
Para este teste foi utilizada uma densidade de corrente intermediária entre todas utilizadas nos testes de CDG, que no caso foi de 3,92 A/m², durante 1000 ciclos de carga e descarga. Na Figura 49a temos as curvas dos primeiros ciclos e dos últimos ciclos de carga e descarga, todos apresentam formato próximo ao triangular e simétricos, mostrando que independente do tempo de trabalho do SC ele manteve suas características de armazenamento de energia na dupla camada elétrica e não sofreu grande degradação, o que é comprovado na Figura 49b, que apresenta evolução da retenção de capacitância durante os 1000 ciclos. Nesta representação se observa um aumento de aproximadamente 30 % da capacitância específica nos primeiros ciclos, o que se deve a acomodação dos íons na dupla camada, após este aumento ocorre a perda de performance até aproximadamente 83 % do valor inicial de capacitância. Mostrando certa degradação quando submetido a muitos ciclos de carga e descarga, porém mantendo ainda uma boa performance aos final dos ciclos, o que pode ser dito ao compararmos o resultado obtido com outros SC com eletrodos de carbono, como apresentado por P. Tang et al. [109] que apresentou 27 % de retenção de carga ao final de 1000 ciclos de carga e descarga.

Figura 49 - a) Carga e descarga galvanostática do OGS durante 1000 ciclos. b) Retenção de capacitância do OGS durante 1000 ciclos.

a)



b)



Fonte: do autor.

4.8.4 Teste de flexibilidade

Comprovado o melhor desempenho do SC com eletrodo otimizado (OGS) em relação a todas outras configurações testadas, e também estabilidade quando submetido a inúmeros ciclos de carga e descarga, este foi submetido a testes de flexibilidade, a fim de comprovação de ser um supercapacitor flexível (como proposto no objetivo do trabalho). Para isto foram feitas medidas de voltametria cíclica com o OGS flexionado em 45°, 90°, 135° além do teste sem flexão (0°), para isto foram utilizados os coletores de corrente da Figura 50 e o adaptador da Figura 23.

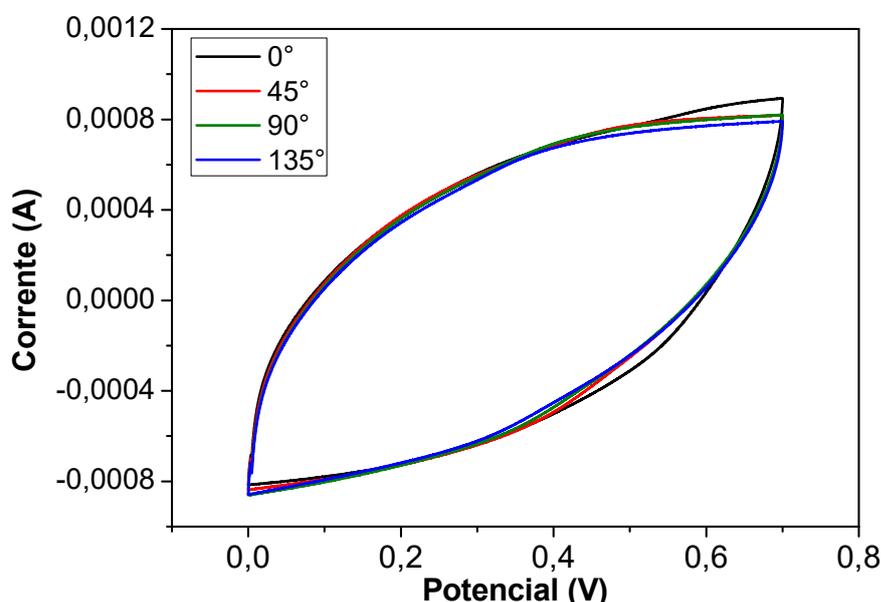
Figura 50 - Coletor de corrente utilizado para teste de flexão nos ângulos de 45°, 90° e 135°.



Fonte: do autor.

As medidas de VC para os quatro ângulos de flexão testados estão apresentadas na Figura 51, os quatro voltamogramas obtidos apresentam formatos praticamente idênticos, proporcionando a ideia de que a flexão não influenciou no desempenho do OGS, o que pôde ser corroborado ao efetuar o cálculo da capacitância específica em todos os testes encontrando uma variação máxima de performance entre os ângulos de flexão e o OGS em 0° de 5 %, como está apresentado na Tabela 10, comprovando a característica de ser um dispositivo flexível.

Figura 51 - Voltamogramas obtidos em medidas de VC do OGS para os ângulos de flexão de 0°, 45°, 90° e 135°.



Fonte: do autor.

Tabela 10 – Variação percentual da capacitância específica em relação ao ângulo de flexão para medida de VC do OGS.

Ângulo de flexão (°)	Variação percentual da capacitância (%)
45	2,19
90	3,21
135	5,62

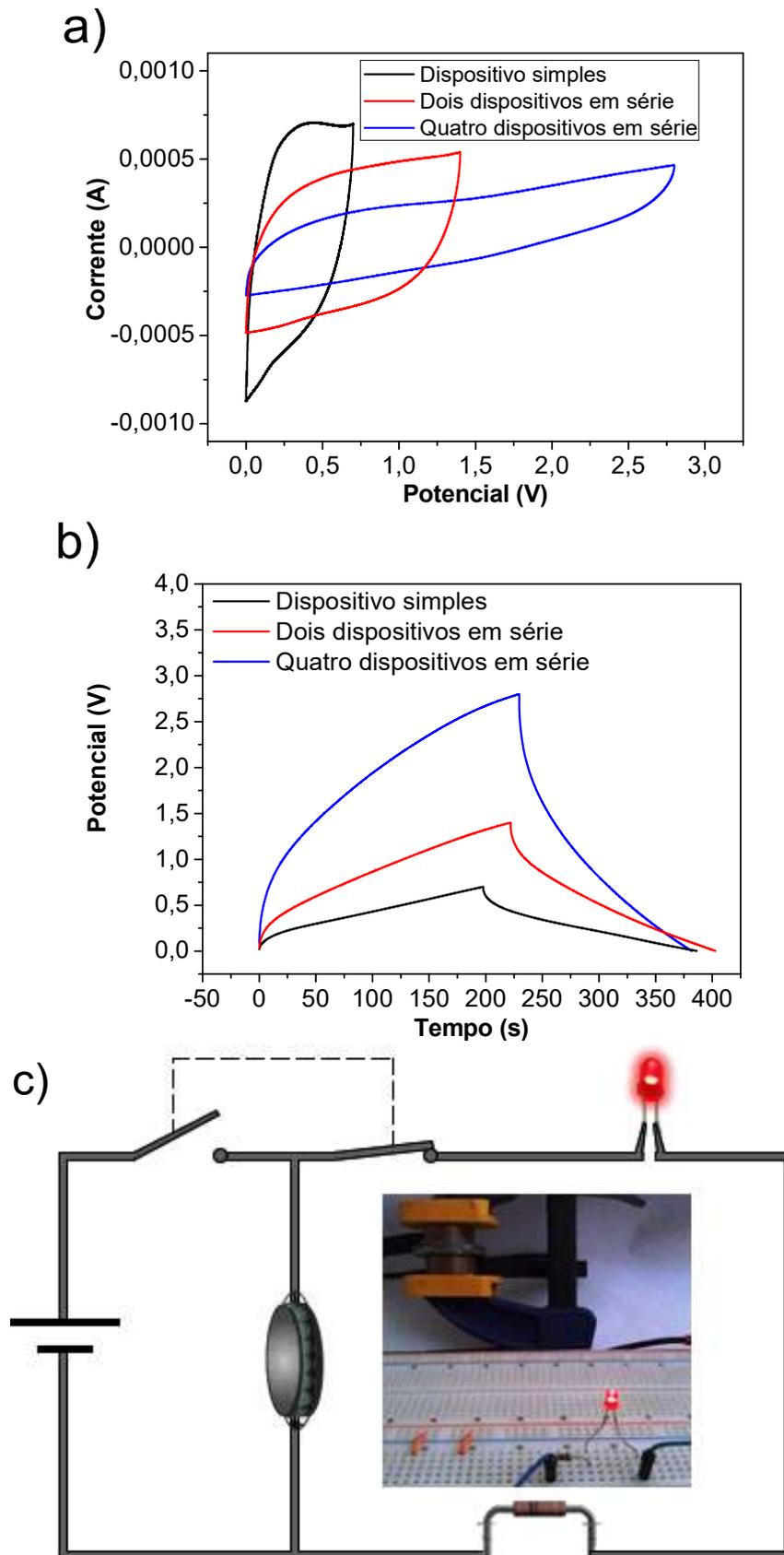
Fonte: do autor.

4.8.5 Teste dos dispositivos em série

Uma vez que o eletrólito utilizado nos SC's deste trabalho limita seu potencial a 1 V, para que estes possam ser aplicados em circuitos que trabalhem em tensões superiores, se faz necessário o arranjo de dois ou mais dispositivos em série, dependendo do potencial de trabalho desejado. Por este motivo foram feitas medidas de VC e CDG em arranjos com 1, 2 e 4 dispositivos em série, operando em potenciais de 0,7 V, 1,4 V e 2,8 V, respectivamente. Os voltamogramas das medidas de VC e as curvas de carga e descarga das medidas de CDG estão nas Figuras 52a e 52b. Para ambas as medidas (VC e CDG) se observa curvas com formatos tendendo ao de capacitores de dupla camada ideais, mantendo as características dos dispositivos quando utilizados isolados, nos voltamogramas com formato próximos ao retangular e nas curvas de carga e descarga galvanostática com formato próximo ao triangular e simétrica, além de apresentar comportamento típico de capacitores convencionais em arranjos série, alcançando correntes menores nas voltametrias de arranjo maior número de capacitores em série, o que é de se esperar, pois a capacitância equivalente é menor.

Para o arranjo com quatro OGS em série foi feito um teste em circuito real, alimentando um diodo emissor de luz (*light emitting diode* – LED), representado na Figura 52c. O LED utilizado é polarizado em 1,8 V, assim o teste foi efetuado carregando o arranjo com quatro OGS em série até uma potencial de 2,8 V na velocidade de varredura de 0,005 V/s, após carregado o arranjo foi desconectado do fonte de alimentação e conectado ao LED em série com um resistor de 1000 Ω , o qual se manteve aceso por cerca de 2 minutos, momento em que o potencial fornecido pelo conjunto passou a ser menor que 1,8 V. Vale ressaltar que no arranjo em série de capacitores a capacitância equivalente é menor que de um único dispositivo, assim uma vez que fosse possível alimentar o circuito com um único OGS com um potencial de 2,8 V este teria capacidade de manter o LED polarizado por um tempo maior, fornecendo a potência necessária.

Figura 52 - Medidas para dispositivo simples, dois dispositivos em série e quatro dispositivos em série a) VC b) CDG. c) Esquema que arranjo do circuito com os OGS em série, LED e resistor de 1000Ω .



Fonte: do autor.

5 CONCLUSÕES

Cada método de análise utilizado no trabalho revelou informações relevantes a determinado aspecto da caracterização do dispositivo desenvolvido, desde a comprovação da qualidade do material utilizado para confecção do eletrodo (MLG), suas características morfológicas, elétricas e sua performance quanto as características de armazenamento de energia.

Em relação a caracterização do eletrodo, foi possível comprovar ter-se trabalhado com multicamadas de grafeno com baixa concentração de impurezas (neste caso oxigênio do grafeno oxidado), alto grau de cristalinidade, baixa incidência de defeitos e ótimas características de transporte de elétrons, isto através das medias de Raman, XPS, XRD, AFM e as medidas elétricas.

Dos testes eletroquímicos feitos no SC pronto, se confirmou a influência da massa de MLG utilizada e a pressão de compactação do eletrodo, onde se observou melhor desempenho para as maiores massas de MLG e para as menores pressões de compactação, a partir dos testes em diversas configurações.

Além do melhor entendimento quanto à influência da massa de MLG e da pressão de compactação dos eletrodos, se encontrou o ponto “ótimo” destes parâmetros, tornando-se possível a confecção do OGS, que se comprovou otimizado nas medidas de VC e CDG alcançando valores de capacitância específica, densidade de energia e densidade de potência maiores que para os testes efetuados neste trabalho (eletrodos com variação de massa de MLG e pressão de compactação) e também em relação a outros trabalhos encontrados na literatura, como apresentado ao longo capítulo 4.

Após encontrar a configuração ideal do eletrodo para confecção do SC, este ainda comprovou ser estável, através da boa retenção de capacitância ao longo de 1000 ciclos de carga e descarga, flexível, com variação de capacitância específica de no máximo 5 % quando submetido a ângulos de extrema flexão e também obteve resultado satisfatório quando utilizado em circuito real alimentando um LED por quase 2 minutos.

Finalizando as considerações a respeito do desenvolvimento de supercapacitores flexíveis de estado sólido com eletrodos baseados em multicamadas de grafeno, pôde-se concluir que a partir de baixa quantidade de matéria prima e através de uma metodologia simples, foi possível desenvolver dispositivos resistentes fisicamente, estáveis quimicamente e com desempenho que condiz com supercapacitores confeccionados utilizando outra metodologia encontrados na literatura. Assim, estes eletrodos podem também serem

empregados em novos SC's com a adição de características pseudocapacitivas, através da deposição de nanomateriais, como polímeros condutores e óxidos metálicos ou explorar o possível aumento de sua área superficial com tratamentos de superfície por plasmas reativos.

6 REFERÊNCIAS

- [1] Y. Bin Tan, J.-M. Lee, Graphene for supercapacitor applications, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 14814. doi:10.1039/c3ta12193c.
- [2] Y. Wang, Y. Song, Y. Xia, Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 5925–5950. doi:10.1039/C5CS00580A.
- [3] M. Conte, Supercapacitors Technical Requirements for New Applications, *Fuel Cells*. 10 (2010) 806–818. doi:10.1002/fuce.201000087.
- [4] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*. 157 (2006) 11–27. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.065.
- [5] Y. Xu, Z. Lin, X. Huang, Y. Liu, Y. Huang, X. Duan, Flexible solid-state supercapacitors based on three-dimensional graphene hydrogel films, *ACS Nano*. 7 (2013) 4042–4049. doi:10.1021/nn4000836.
- [6] C. Yang, L. Zhang, N. Hu, Z. Yang, H. Wei, Z.J. Xu, Y. Wang, Y. Zhang, Densely-packed graphene/conducting polymer nanoparticle papers for high-volumetric-performance flexible all-solid-state supercapacitors, *Appl. Surf. Sci.* 379 (2016) 206–212. doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.058.
- [7] R. Kotz, M. Carlen, R. Kötz, R. Kötz, M. Carlen, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta*. 45 (2000) 2483–2498. doi:10.1016/S0013-4686(00)00354-6.
- [8] Q. Ke, J. Wang, Graphene-based Materials for Supercapacitor Electrodes - A Review, *J. Mater.* 2 (2016) 37–54. doi:10.1016/j.jmat.2016.01.001.
- [9] Y. Gao, Graphene and Polymer Composites for Supercapacitor Applications: a Review, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017) 387. doi:10.1186/s11671-017-2150-5.
- [10] M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R.S. Ruoff, Graphene-Based Ultracapacitors, *Nano Lett.* 8 (2008) 3498–3502. doi:10.1021/nl802558y.
- [11] L.G.B. Camargo, C.R. de Oliveira, S. Xavier dos Santos, K.A.M.L. Cruz, Low Cost High Performance Electrodes for Supercapacitors: Graphene Oxide Nanoribbons Incorporated in Carbon Paste Electrodes, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 7 (2018) M83–M88. doi:10.1149/2.0171806jss.
- [12] Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen, Y. Chen, Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 13103–13107. doi:10.1021/jp902214f.

- [13] D.A.C. Brownson, C.E. Banks, *The Handbook of Graphene Electrochemistry*, Springer London, London, 2014. doi:10.1007/978-1-4471-6428-9.
- [14] E. Frackowiak, F. Béguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 937–950. doi:10.1016/S0008-6223(00)00183-4.
- [15] S. Roldán, D. Barreda, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 1084–1092. doi:10.1039/C4CP05124F.
- [16] V.C. Lokhande, A.C. Lokhande, C.D. Lokhande, J.H. Kim, T. Ji, Supercapacitive composite metal oxide electrodes formed with carbon, metal oxides and conducting polymers, *J. Alloys Compd.* 682 (2016) 381–403. doi:10.1016/j.jallcom.2016.04.242.
- [17] X. Wang, K. Gao, Z. Shao, X. Peng, X. Wu, F. Wang, Layer-by-Layer assembled hybrid multilayer thin film electrodes based on transparent cellulose nanofibers paper for flexible supercapacitors applications, *J. Power Sources.* 249 (2014) 148–155. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.09.130.
- [18] R. Fiz, L. Appel, A. Gutiérrez-Pardo, J. Ramírez-Rico, S. Mathur, Electrochemical Energy Storage Applications of CVD Grown Niobium Oxide Thin Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 21423–21430. doi:10.1021/acsami.6b03945.
- [19] K.S. Novoselov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science (80-.)*. 306 (2004) 666–669. doi:10.1126/science.1102896.
- [20] S. Picciarelli, Cheers Grafeno, ciao Silício! Mas... quando?, (2010). <http://meiobit.com/69984/grafeno-silicio/> (accessed January 14, 2018).
- [21] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A.K. Geim, Two-dimensional atomic crystals, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 102 (2005) 10451–10453. doi:10.1073/pnas.0502848102.
- [22] L. Gustavo, B. Machuno, A. Ricardo, R. Hermógenes, Multilayer Graphene Films Obtained by Dip Coating Technique, *Mater. Res.* 18 (2015) 775–780. doi:10.1590/1516-1439.005415.
- [23] N. Philosophie, Graphite to Graphene... in a Kitchen Blender, (2014). <http://www.naturphilosophie.co.uk/graphite-graphene-kitchen-blender/>.
- [24] G. Chen, D. Wu, W. Weng, C. Wu, Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites, *Carbon N. Y.* 41 (2003) 619–621. doi:10.1016/S0008-6223(02)00409-8.
- [25] A. Bianco, H.-M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R.H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthieux, C.R. Park, J.M.D. Tascon, J. Zhang, All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials, *Carbon N. Y.* 65

- (2013) 1–6. doi:10.1016/j.carbon.2013.08.038.
- [26] R.T. Khare, R. V Gelamo, M.A. More, D.J. Late, C.S. Rout, Enhanced field emission of plasma treated multilayer graphene Enhanced field emission of plasma treated multilayer graphene, 123503 (2015). doi:10.1063/1.4931626.
- [27] F.M.D. Pellegrino, G.G.N. Angilella, R. Pucci, Strain Effect on the Electronic Spectrum of Graphene - Beyond Two Dimensionality, in: M. Aliofkhazraei, N. Ali, W.I. Milne, C.S. Ozkan, S. Mitura, J.L. Gervasoni (Eds.), *Graphene Sci. Handb. - Electr. Opt. Prop.*, First, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2016.
- [28] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, Graphene based materials: Past, present and future, *Prog. Mater. Sci.* 56 (2011) 1178–1271. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.03.003.
- [29] C. Gómez-Navarro, R.T. Weitz, A.M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets, *Nano Lett.* 7 (2007) 3499–3503. doi:10.1021/nl072090c.
- [30] F. Wang, Y. Zhang, C. Tian, C. Girit, A. Zettl, M. Crommie, Y.R. Shen, Gate-Variable Optical Transitions in Graphene, *Science* (80-.). 320 (2008) 206–209. doi:10.1126/science.1152793.
- [31] T. Yu, Z. Ni, C. Du, Y. You, Y. Wang, Z. Shen, Raman Mapping Investigation of Graphene on Transparent Flexible Substrate: The Strain Effect, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 12602–12605. doi:10.1021/jp806045u.
- [32] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science* (80-.). 321 (2008) 385–388. doi:10.1126/science.1157996.
- [33] I.W. Frank, D.M. Tanenbaum, A.M. van der Zande, P.L. McEuen, Mechanical properties of suspended graphene sheets, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 25 (2007) 2558. doi:10.1116/1.2789446.
- [34] D.G. Papageorgiou, I.A. Kinloch, R.J. Young, Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites, *Prog. Mater. Sci.* 90 (2017) 75–127. doi:10.1016/j.pmatsci.2017.07.004.
- [35] C.K. Alexander, M.N.O. Sadiku, *Fundamentos de Circuitos Eléctricos*, 3rd ed., 2013.
- [36] R. RESNICK, D. HALLIDAY, J. WALKER, *Fundamentos da Física: Eletromagnetismo*, 8th ed., 2009.
- [37] J.D. Irwin, R.M. Nelms, *Basic engineering circuit analysis*, 10th ed., 2011. doi:10.1109/MCD.2000.857748.

- [38] W.H. Hayt, J.A. Buck, *Engineering electromagnetics*, 8th ed., Mc Graw Hill, 1981.
- [39] I. Digilente, *Defining a Capacitor*, (2014). doi:<https://learn.digilentinc.com/Documents/237>.
- [40] A.G.P. da Silva, C. Alves Júnior, Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação, *Cerâmica*. 44 (1998) 171–176. doi:10.1590/S0366-69131998000500004.
- [41] D. Hotza, Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas, *Cerâmica*. 43 (1997) 159–166. doi:10.1590/S0366-69131997000400002.
- [42] F.L.R. Mussoi, M.V.M. Villaça, *Capacitores*, (2000) 38.
- [43] Y. Tsubaki, H. Matsuura, M. Morokuma, K. Minato, Y. Nitta, *Aluminium Electrolytic Capacitor*, US 6307732 B1, 2001.
- [44] N. Bocchi, L.C. Ferracin, S.R. Biaggio, *Pilhas e Baterias: Funcionamento e Impacto Ambiental*, *Química Nov. Na Esc.* 11 (2000) 3–9.
- [45] M.J.K. Amit Kumar Mittal, *EDLCapacitors featuring carbon nano tubes*, Volume 13 (2011) 253–271.
- [46] M.F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin, R.B. Kaner, *Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors*, *Science* (80-.). 335 (2012) 1326–1330. doi:10.1126/science.1216744.
- [47] W.K. Chee, H.N. Lim, Z. Zainal, N.M. Huang, I. Harrison, Y. Andou, *Flexible Graphene-Based Supercapacitors: A Review*, *J. Phys. Chem. C*. 120 (2016) 4153–4172. doi:10.1021/acs.jpcc.5b10187.
- [48] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, *A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors*, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 797–828. doi:10.1039/C1cs15060j.
- [49] L. Nyholm, G. Nyström, A. Mihranyan, M. Strømme, *Toward flexible polymer and paper-based energy storage devices*, *Adv. Mater.* 23 (2011) 3751–3769. doi:10.1002/adma.201004134.
- [50] J.C.B. Fernandes, L.T. Kubota, G. de Oliveira Neto, *Eletrodos íon-seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos*, *Quim. Nova*. 24 (2001) 120–130. doi:10.1590/S0100-40422001000100020.
- [51] J.O. Bockris, E. Gileadi, K. Müller, *Dielectric Relaxation in the Electric Double Layer*, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 1445–1456. doi:10.1063/1.1726876.
- [52] A. Cole, *GRAPHENE SCIENCE HANDBOOK - Applications and Industrialization*, 2016.
- [53] E. Sitta, *Efeito de Cátions Alcalinos e Cinética Complexa durante a Eletro-Oxidação de*

Etileno Glicol, Universidade de São Paulo, 2012.

- [54] S. Grover, S. Goel, R.B. Marichi, V. Sahu, G. Singh, R.K. Sharma, Polyaniline All Solid-State Pseudocapacitor: Role of Morphological Variations in Performance Evolution, *Electrochim. Acta.* 196 (2016) 131–139. doi:10.1016/j.electacta.2016.02.157.
- [55] W. Chen, R.B. Rakhi, H.N. Alshareef, Morphology-dependent enhancement of the pseudocapacitance of template-guided tunable polyaniline nanostructures, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 15009–15019. doi:10.1021/jp405300p.
- [56] G. Xiong, P. He, B. Huang, T. Chen, Z. Bo, T.S. Fisher, Graphene nanopetal wire supercapacitors with high energy density and thermal durability, *Nano Energy.* 38 (2017) 127–136. doi:10.1016/j.nanoen.2017.05.050.
- [57] L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, Adjustment of electrodes potential window in an asymmetric carbon/MnO₂ supercapacitor, *J. Power Sources.* 196 (2011) 580–586. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.06.013.
- [58] B. Yao, J. Zhang, T. Kou, Y. Song, T. Liu, Y. Li, Paper-Based Electrodes for Flexible Energy Storage Devices, *Adv. Sci.* 4 (2017) 1700107. doi:10.1002/adv.201700107.
- [59] A. Eftekhari, Supercapacitors utilising ionic liquids, *Energy Storage Mater.* 9 (2017) 47–69. doi:10.1016/j.ensm.2017.06.009.
- [60] Renishaw plc., What Raman spectroscopy can tell you, (2018). <http://www.renishaw.com.br/pt/what-raman-spectroscopy-can-tell-you--25800> (accessed August 20, 2018).
- [61] B. Schrader, Infrared and Raman Spectroscopy, Method and Applications, *Vib. Spectrosc.* 11 (1996) 163. doi:10.1016/0924-2031(00)00065-5.
- [62] W. Suëtaka, Surface Infrared and Raman Spectroscopy, Springer US, Boston, MA, 1995. doi:10.1007/978-1-4899-0942-8.
- [63] C. Casiraghi, A. Hartschuh, H. Qian, S. Piscanec, C. Georgi, A. Fasoli, K.S. Novoselov, D.M. Basko, A.C. Ferrari, Raman Spectroscopy of Graphene Edges, *Nano Lett.* 9 (2009) 1433–1441. doi:10.1021/nl8032697.
- [64] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 14095–14107. doi:10.1103/PhysRevB.61.14095.
- [65] R. Beams, L. Gustavo Cançado, L. Novotny, Raman characterization of defects and dopants in graphene, *J. Phys. Condens. Matter.* 27 (2015) 083002. doi:10.1088/0953-8984/27/8/083002.
- [66] H.S. Wahab, S.H. Ali, A.M.A. Hussein, Synthesis and Characterization of Graphene by Raman Spectroscopy, 1 (2015) 130–135.

- [67] A. Niilisk, J. Kozlova, H. Alles, J. Aarik, V. Sammelselg, Raman characterization of stacking in multi-layer graphene grown on Ni, *Carbon* N. Y. 98 (2016) 658–665. doi:10.1016/j.carbon.2015.11.050.
- [68] I.D. Barcelos, Estudo de propriedades estruturais e óticas de heteroestruturas formadas por materiais bidimensionais, Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.
- [69] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 187401. doi:10.1103/PhysRevLett.97.187401.
- [70] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Phys. Rep.* 473 (2009) 51–87. doi:10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- [71] J.F. Shackelford, Introdução à ciência dos materiais para engenheiros, sexta, Pearson Education do Brasil, São Paulo, 2008.
- [72] W.D. Callister, Jr., D.G. Rethwisch, *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*, oitava, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2015.
- [73] D.R. Askeland, P.P. Phulé, *CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS*, CENGAGE Learning, São Paulo, 2008.
- [74] L.H. Van Vlack, *Princípios de Ciência dos Materiais*, Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1970.
- [75] G. Carotenuto, V. Romeo, M. Meo, P. Russo, Preparation of Electrically Conductive Graphene-Based Aerogles to Modify the Supercapacitor Electrode Surface, in: M. Aliofkhazraei, N. Ali, W.I. Milne, C.S. Ozkan, S. Mitura, J.L. Gervasoni (Eds.), *Graphene Sci. Handb. - Fabr. Methods*, first, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2016: p. 563.
- [76] S. Hofmann, *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013. doi:10.1007/978-3-642-27381-0.
- [77] C.D. Wanger, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G. E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, *Surf. Interface Anal.* 3 (1981) v–v. doi:10.1002/sia.740030412.
- [78] A.W. Wren, F.R. Laffir, N.P. Mellot, M.R. Towler, *X-ray Photoelectron Spectroscopy: Studies from Industrial & Bioactive Glass to Biomaterials.*, 2010.
- [79] U. V. Patil, A.S. Pawbake, L.G.B. Machuno, R. V. Gelamo, S.R. Jadkar, C.S. Rout, D.J. Late, Effect of plasma treatment on multilayer graphene: X-ray photoelectron spectroscopy , surface morphology investigations and work function measurements,

RSC Adv. 6 (2016) 48843–48850. doi:10.1039/C6RA03046G.

- [80] C.D. Wagner, L.E. Davis, M. V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, L.H. Gale, Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis, *Surf. Interface Anal.* 3 (1981) 211–225. doi:10.1002/sia.740030506.
- [81] G. Gao, D. Liu, S. Tang, C. Huang, M. He, Y. Guo, X. Sun, B. Gao, Heat-Initiated Chemical Functionalization of Graphene, *Sci. Rep.* 6 (2016) 20034. doi:10.1038/srep20034.
- [82] Z. Zhang, T. Zhou, M. Lu, A.W.C. Poh, S.N. Piramanayagam, Cobalt Nanomaterials: Synthesis and Characterization, in: *Nanotechnologies Life Sci.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011: pp. 587–631. doi:10.1002/9783527610419.ntls0178.
- [83] B. Bhushan, *Springer Handbook of Nanotechnology*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010. doi:10.1007/978-3-642-02525-9.
- [84] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930–933. doi:10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [85] G. Rietveld, C.V. Koijmans, L.C.A. Henderson, M.J. Hall, S. Harmon, P. Warnecke, B. Schumacher, DC conductivity measurements in the van der pauw geometry, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 52 (2003) 449–453. doi:10.1109/TIM.2003.809917.
- [86] R. Robert, S.M. Berleze, Teorema de Van der Pauw, *Rev. Bras. Ensino Física.* 29 (2007) 15–18. doi:10.1590/S1806-11172007000100005.
- [87] C.A. De Lima, DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DO HORMÔNIO PROGESTERONA EM FÁRMACOS UTILIZANDO ELETRODO DE FILME DE BISMUTO, Universidade Federal de Santa Catarina, 2017. doi:10.13140/RG.2.2.19766.60489.
- [88] Y. Xu, Z. Lin, X. Huang, Y. Liu, Y. Huang, X. Duan, Flexible Solid-State Supercapacitors Based on Three-Dimensional Graphene Hydrogel Films, *ACS Nano.* 7 (2013) 4042–4049. doi:10.1021/nn4000836.
- [89] M.D. Stoller, R.S. Ruoff, Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 1294. doi:10.1039/c0ee00074d.
- [90] J. Yun, D. Kim, G. Lee, J.S. Ha, All-solid-state flexible micro-supercapacitor arrays with patterned graphene/MWNT electrodes, *Carbon N. Y.* 79 (2014) 156–164. doi:10.1016/j.carbon.2014.07.055.

- [91] F.P. Rouxinol, R. V. Gelamo, R.G. Amici, A.R. Vaz, S.A. Moshkalev, Low contact resistivity and strain in suspended multilayer graphene, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 253104. doi:10.1063/1.3528354.
- [92] L.G.B. Machuno, FUNCIONALIZAÇÃO DE MULTICAMADAS DE GRAFENO COM PLASMAS FRIOS USANDO DIFERENTES MISTURAS GASOSAS, Universidade Federal do Triangulo Mineiro, 2018.
- [93] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7484–7539. doi:10.1039/C5CS00303B.
- [94] Y. Wang, J. Chen, J. Cao, Y. Liu, Y. Zhou, J.H. Ouyang, D. Jia, Graphene/carbon black hybrid film for flexible and high rate performance supercapacitor, *J. Power Sources.* 271 (2014) 269–277. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.08.007.
- [95] Q. Chen, Y. Meng, C. Hu, Y. Zhao, H. Shao, N. Chen, L. Qu, MnO₂-modified hierarchical graphene fiber electrochemical supercapacitor, *J. Power Sources.* 247 (2014) 32–39. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.08.045.
- [96] A.M. Lima, G.S. Faria, S. Nardecchia, Produção e caracterização de filmes finos transparentes e condutores de óxido de grafeno reduzido Production and characterization of reduced graphene oxide films as transparent and conductive contacts, *Rev. Mater.* (2017).
- [97] F.T. Johra, J.-W. Lee, W.-G. Jung, Facile and safe graphene preparation on solution based platform, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 2883–2887. doi:10.1016/j.jiec.2013.11.022.
- [98] D. Kim, V. Dhand, K. Rhee, S.-J. Park, Study on the Effect of Silanization and Improvement in the Tensile Behavior of Graphene-Chitosan-Composite, *Polymers (Basel).* 7 (2015) 527–551. doi:10.3390/polym7030527.
- [99] S.-J. Mu, Y.-C. Su, L.-H. Xiao, S.-D. Liu, T. Hu, H.-B. Tang, X-Ray Diffraction Pattern of Graphite Oxide, *Chinese Phys. Lett.* 30 (2013) 096101. doi:10.1088/0256-307X/30/9/096101.
- [100] A. Yaya, B. Agyei-Tuffour, D. Dodoo-Arhin, E. Nyankson, E. Annan, D.S. Konadu, E. Sinayobye, E.A. Baryeh, C.P. Ewels, Layered Nanomaterials-A Review, *Glob. J. Eng. Des. Technol.* (2012).
- [101] S. Some, Y. Kim, Y. Yoon, H. Yoo, S. Lee, Y. Park, H. Lee, High-Quality Reduced Graphene Oxide by a Dual-Function Chemical Reduction and Healing Process, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1929. doi:10.1038/srep01929.

- [102] H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications, *ACS Catal.* 2 (2012) 781–794. doi:10.1021/cs200652y.
- [103] Z.-H. Sheng, L. Shao, J.-J. Chen, W.-J. Bao, F.-B. Wang, X.-H. Xia, Catalyst-Free Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Thermal Annealing Graphite Oxide with Melamine and Its Excellent Electrocatalysis, *ACS Nano.* 5 (2011) 4350–4358. doi:10.1021/nn103584t.
- [104] H. Bi, J. Chen, W. Zhao, S. Sun, Y. Tang, T. Lin, F. Huang, X. Zhou, X. Xie, M. Jiang, Highly conductive, free-standing and flexible graphene papers for energy conversion and storage devices, *RSC Adv.* 3 (2013) 8454. doi:10.1039/c3ra23500a.
- [105] Sigma-Aldrich, Graphene paper, (2018). <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/900449?lang=pt®ion=BR> (accessed March 20, 2018).
- [106] Y. Meng, Y. Zhao, C. Hu, H. Cheng, Y. Hu, Z. Zhang, G. Shi, L. Qu, All-Graphene Core-Sheath Microfibers for All-Solid-State, Stretchable Fibriform Supercapacitors and Wearable Electronic Textiles, *Adv. Mater.* 25 (2013) 2326–2331. doi:10.1002/adma.201300132.
- [107] S. Mitra, S. Sampath, Electrochemical Capacitors Based on Exfoliated Graphite Electrodes, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A264. doi:10.1149/1.1773752.
- [108] C. Yang, L. Dong, Z. Chen, H. Lu, High-Performance All-Solid-State Supercapacitor Based on the Assembly of Graphene and Manganese(II) Phosphate Nanosheets, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 18884–18891. doi:10.1021/jp504741u.
- [109] P. Tang, Y. Zhao, C. Xu, K. Ni, Enhanced energy density of asymmetric supercapacitors via optimizing negative electrode material and mass ratio of negative/positive electrodes, *J. Solid State Electrochem.* 17 (2013) 1701–1710. doi:10.1007/s10008-013-2021-7.