



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação

RENATO MASSAROTO BERALDO

**SÍNTESE DE GRAFENO POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA NA FASE VAPOR PARA
ESTUDOS ELETROQUÍMICOS EM SUPERCAPACITORES**

CAMPINAS – SP

2020



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação

RENATO MASSAROTO BERALDO

**SÍNTESE DE GRAFENO POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA NA FASE VAPOR PARA
ESTUDOS ELETROQUÍMICOS EM SUPERCAPACITORES**

Dissertação apresentada à faculdade de Engenharia Elétrica e Computação da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica, na área de Energia Elétrica.

Orientador: HUDSON GIOVANI ZANIN
Este exemplar corresponde a versão final da dissertação defendida pelo aluno Renato Massaroto Beraldo e, orientado pelo Prof. Dr. Hudson Giovani Zanin.

CAMPINAS – SP

2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

B45s

Beraldo, Renato Massaroto, 1987-
Síntese de grafeno por deposição química na fase vapor para estudos eletroquímicos em supercapacitores / Renato Massaroto Beraldo. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Hudson Giovani Zanin.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Grafeno. 2. Grafeno - Propriedade elétricas. 3. Supercapacitores. 4. Óxidos metálicos. 5. Nanomateriais. I. Zanin, Hudson Giovani, 1983-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Graphene synthesis by chemical vapor deposition to electrochemical studies in supercapacitors

Palavras-chave em inglês:

Graphene

Graphene - Electrical properties

Supercapacitors

Metal oxides

Nanomaterials

Área de concentração: Energia Elétrica

Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica

Banca examinadora:

Hudson Giovani Zanin [Orientador]

Gustavo Doubek

Alfredo Carlos Peterlevitz

Data de defesa: 23-11-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Elétrica

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-6274-7797>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/6803988111100059>

COMISSÃO JULGADORA – DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Candidato: Renato Massaroto Beraldo

RA: 191549

Data de defesa: 23/11/2020

Título da Dissertação: “Síntese de Grafeno Por Deposição Química na Fase Vapor para Estudos Eletroquímicos em Supercapacitores”

Prof. Dr. Hudson Giovani Zanin (Presidente, FEEC/UNICAMP)

Prof. Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz (FEEC/UNICAMP)

Prof. Dr. Gustavo Doubek (FEC/UNICAMP)

A Ata de Defesa, com as respectivas assinaturas dos membros da Comissão Julgadora, encontra-se no SIGA (Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese) e na Secretaria de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

Dedico este trabalho aos meus pais, meus colegas de laboratório e meus amigos que sempre me incentivaram nas minhas conquistas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, o Professor Dr. Hudson G. Zanin por ter aceitado acompanhar-me neste projeto. A escolha do projeto e seu empenho foram essenciais para a minha motivação à medida que as dificuldades iam surgindo ao longo do percurso.

Expresso minha gratidão ao colaborador Professor Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz pelas orientações técnicas e pela Dra. Aline Pascon de Marque pelas orientações nas questões de nanotecnologia e auxílio em análises.

Agradeço também aos meus parceiros de laboratório por todas as instruções e conduções as boas práticas de atividades laboratoriais, bem como desfrutar do convívio deste grupo de pessoas.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código do Financiamento 001. Esta bolsa foi essencial para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos!

“O homem não teria alcançado o possível se, repetidas vezes, não tivesse tentado o impossível.” (Max Weber)

Resumo

Este trabalho teve como principal objetivo a síntese e a caracterização de eletrodos a base de grafeno monocamada decorados com pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), para estudos eletroquímicos voltado para supercapacitores. O grafeno foi sintetizado por CVD e o Nb_2O_5 foi depositado sob o filme de grafeno através do processo de *electrospray*, com tempos de deposição de três e cinco minutos. Os testes mostraram que o eletrodo com 5 minutos de deposição obteve a maior capacitância em relação ao eletrodo com 3 minutos, ao passo que os eletrodos com nióbio atingiram valores maiores do que os eletrodos de grafeno puro. A eletrodeposição resultou na distribuição dispersa de pequenos aglomerados de Nb_2O_5 , que no processo de cinco minutos apresentou mais material. Na análise de SEM os aglomerados apresentaram tamanhos de até 500 nm. Esta morfologia de estruturas pequenas favorece a troca de carga redox e causa o aumento da capacitância. Outro fator importante de sua morfologia foi a sua aderência no filme de grafeno, que pode ser analisada através das medidas de AFM. O material sintetizado teve sua análise eletroquímica feita através dos testes de voltametria cíclica, cronoamperometria, cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica. Nos voltamogramas as correntes nos eletrodos com nióbio são superiores em função da atividade eletroquímica. Os testes de cronopotenciometria apresentam curvas de carga e descarga lineares e simétricas, relacionando o comportamento capacitivo dos eletrodos, mas com variações sutis por causa da troca de cargas. A capacitância foi obtida através das curvas do teste de cronopotenciometria e o valor máximo foi atribuído ao eletrodo que tinha mais Nb_2O_5 em sua composição, atingindo o valor de $147 \mu\text{F cm}^{-2}$, seguido do valor de $67 \mu\text{F cm}^{-2}$, enquanto os eletrodos sem o material apresentaram apenas $28 \mu\text{F cm}^{-2}$. Com a espectroscopia de impedância eletroquímica, ficou evidente a redução do valor da ESR nos eletrodos com Nb_2O_5 , sendo que o valor de $1,22 \Omega$ foi medido eletrodo de 5 minutos de deposição, $1,25$ foi medido no eletrodo com 3 minutos e o valor de $3,2 \Omega$ no eletrodo sem Nb_2O_5 . A elevação dos valores condiz com os dados da literatura, em outras palavras a estrutura do grafeno pode ser melhorada com a utilização deste óxido metálico.

Abstract

The present work is focused on the synthesis and characterization of monolayer graphene-based electrodes decorated with niobium pentoxide (Nb_2O_5) for electrochemical studies related to supercapacitors. The graphene was synthesized by Chemical Vapor Deposition and the Nb_2O_5 was deposited by the electrospray process, using 3 and 5 minutes of deposition. Findings show that the electrode synthesized by 5 minutes deposition has the highest capacitance in comparison with the 3 minutes electrospray deposition electrode. Furthermore, electrodes with Nb_2O_5 presented higher specific capacitance values compared to pristine graphene electrodes. The electrospray process resulted in a disperse distribution of tiny clusters of Nb_2O_5 , and, as per expectation, the 5 minutes deposition yielded more deposited material. In SEM analysis, the clusters reached sizes of about 500 nm. Although tiny, these morphological structures promote redox charge exchange with improved the capacitance. Another important aspect is the adherence of clusters, which was proved by AFM analysis. The material as synthesized was electrochemically characterized by cyclic voltammetry, chronoamperometry, chronopotentiometry, and electrochemical impedance spectroscopy. On voltammograms, the electrodes containing Nb_2O_5 present higher current responses due to electrochemical activity. Additionally, the chronopotentiometry tests revealed linear charge and discharge curves, related to capacitive behavior, but with slight variations caused by redox reactions. The total capacitance obtained was about $147 \mu\text{F cm}^{-2}$, followed by $67 \mu\text{F cm}^{-2}$; moreover, the electrode without niobium showed areal capacitance of $28 \mu\text{F cm}^{-2}$. The equivalent series resistance (ESR) was evaluated by electrochemical impedance microscopy and exhibited a decrease related to the amount of niobium pentoxide, i.e., for 5 minutes deposition the ESR was found to be 1.22Ω ; whereas ESR was 1.25Ω for 3 minutes deposition, and electrodes without niobium presented ESR of 3.2Ω . The context about the capacitance improvements is in accordance with the literature; in other words, the graphene capacitance could be enhanced by employing this metal oxide.

Lista de figuras

Figura 1: Gráfico Ragone de relação entre energia e potência para armazenadores de energia, adaptado de [9]	17
Figura 2: Estrutura da jarra de Leyden. Adaptado de [46]	20
Figura 3: Comportamento de cargas em metal sob aplicação de um potencial elétrico.....	21
Figura 4: Representação da estrutura básica de um capacitor eletrostático. a) Placas paralelas com tensão aplicada. b) Componentes da equação 2.....	22
Figura 5: Ocorrência da permissividade dentro de um meio eletrólito a) Moléculas dispersas e desalinhadas. b) Moléculas alinhadas após a aplicação de um campo elétrico.....	23
Figura 6: Ilustração da formação da dupla camada elétrica. A direita o a camada compacta e a esquerda a camada dupla, sendo a união da camada compacta e a camada difusa.....	24
Figura 7: Vista estrutural dos componentes essenciais de um supercapacitor puramente eletrostático.....	25
Figura 8: Ilustração da estrutura de um pseudocapacitor.	26
Figura 9: Diagrama de eletrólitos mais utilizados em supercapacitores.	30
Figura 10: Gráficos gerados na análise de voltametria cíclica utilizando um potenciostato (Biologic SP-150) e um capacitor comercial MAXWELL de 5 F. a) Gráfico com valores de tensão aplicada e a corrente resultante do dispositivo. b) Gráfico utilizado para análise em voltametria cíclica.....	33
Figura 11: Gráficos de voltametria cíclica. A) Voltamograma de um capacitor ideal. b) Voltamograma de um supercapacitor real.	34
Figura 12: Voltamograma de comparação para atividade de EDL e pseudocapacitiva, reproduzido com permissão da referência [125].	34
Figura 13: Gráfico de um teste de cronopotenciometria com o capacitor MAXWELL.	36
Figura 14: Gráfico de impedância para exemplo, reproduzido com permissão da referência [77].	37
Figura 15: Relação de transmitância em função do número de camadas. A) relação da transmitância na faixa da luz visível. b) Comparação do grau de cores com o número de camadas. Adaptado de [147].	39
Figura 16: Fluxo dos métodos de síntese de grafeno. Em direção ao método <i>top-down</i> se tem uma quantidade de grafite, simbolizando o material a ser reduzido. Em direção ao método <i>bottom-up</i> tem se átomos de carbono, que formarão a estrutura do grafeno. Adaptado de [162].	41

Figura 17: Vista interna de zona de reações. A seta acima do tubo indica o sentido do fluxo, onde o gás metano sofre a dissociação e o átomos de carbono se aglomeram na superfície do cobre, as moléculas de H ₂ são evacuadas do sistema.	44
Figura 18: Ilustração esquemática da estrutura total. a) tubulação de gases H ₂ e CH ₄ com os controladores de massa em vermelho. b) Sistema de sensoriamento de vácuo e flange de acoplamento ao tubo de quartzo. c) Tubo de quartzo. d) Região de aquecimento do forno, amostras dentro do tubo de quartzo. e) Tubulação de vácuo.....	45
Figura 19: Fotos da estrutura total do forno CVD. a) Estrutura geral. b) Sistema de controle de gases. c) Bomba mecânica de vácuo.	46
Figura 20: Foto da estrutura de aquecimento do forno e posição das amostras.	47
Figura 21: Ilustração do processo de crescimento com a atuação da temperatura e dos gases.	48
Figura 22: Fluxo de operações para transferência do grafeno para o aço inox.	49
Figura 23: Ilustração da estrutura utilizada no processo de electrospray. a) Reservatório que contém a solução. b) Seringa. c) Nuvem cônica da dispersão das partículas. d) Disco rotativo. e) Posição dos eletrodos.	50
Figura 24: Figura 8: Ilustração dos elementos internos do conjunto de encapsulamento CR2032 utilizado para o teste.	51
Figura 25: Espectro Raman da estrutura de grafeno monocamada sintetizada	54
Figura 26: Microscopia de varredura eletrônica da amostra de grafeno sintetizada. a) Ranhuras recorrentes do processo de recozimento. b) Ilustração lateral da superfície do substrato contendo grafeno em sua superfície. c) Região contendo orientações diversas dos grãos de cobre.....	54
Figura 27: Espectroscopia Raman do grafeno após a sua transferência para o substrato de aço inox	55
Figura 28: Microscopia eletrônica de varredura (a/b) da estrutura do após o processo de eletrodeposição de pentóxido de nióbio. (a) Amostra sob três minutos de exposição. (b) Amostra sob cinco minutos de exposição.....	56
Figura 29: Conjugado de <i>clusters</i> isolado	56
Figura 30: Microscopia de força atômica da estrutura após o processo de eletrodeposição de pentóxido de nióbio. (a) Vista superior da superfície do substrato de silício contendo filme de grafeno e <i>cluster</i> de pentóxido de nióbio. (b) Vista em perspectiva evidenciado a altura dos <i>clusters</i>	57
Figura 31: Espectroscopia Raman do substrato de aço inox contendo grafeno e pentóxido de nióbio. Gráfico interno relacionado a deconvolução dos picos.....	58

Figura 32: Análise de XPS do composto sintetizado a) Região de energias do carbono. b) região de energia do pentóxido de nióbio. c) região de energias de oxigênio.....	59
Figura 33: Voltametria cíclica do dispositivo a).	60
Figura 34: Voltametria cíclica do dispositivo b).	60
Figura 35: Voltametria cíclica do dispositivo c).	61
Figura 36: Voltamogramas dos três dispositivos a), b) e c com diferentes taxas de varredura. Gráfico d) comparação dos valores de corrente entre os três dispositivos com 100 mV s^{-1}	62
Figura 37: Cronoamperometria dos três dispositivos.	63
Figura 38: Cronopotenciometria dos três dispositivos a), b) e c). Gráfico d) Comparação entre os três dispositivos com corrente de teste de $10 \mu\text{A}$	64
Figura 39: Análise dos valores de capacitância entre os dispositivos a), b) e c) em função da corrente aplicada nos testes de cronopotenciometria.	65
Figura 40: Espectroscopia de impedância eletroquímica dos três dispositivos a), b) e c). Gráfico d) Comparação do valor de ESR entre os três dispositivos.	66

Figura A1: Peças de união padrão KF-25. a) anel de Viton® e anel metálico. b) montagem do anel de vedação. c) vista das peças a serem unidas. d) peças unidas com a presilha aberta. e) união conectada com a presilha fixada.	80
Figura A2: Peças do circuito entre o tubo e a bomba de vácuo. a) Flange de fixação no tubo de quartzo e anel de Teflon®. b) Flange com anel encaixado. c) Conjunto total do flange de fixação com O'ring de Viton® e flange de aperto. d) Válvula SP25 Edwards.....	81
Figura A3: Ilustração do conjunto de acoplamento do circuito de gases ao tubo de quartzo através da derivação em formato T.....	82
Figura A4: Fotos das peças que constituem o sistema de controle de gases. a) Válvula esfera de duas vias ¼" Swagelok SS-43S4. b) Mangueira flexível com ponta de tubulação de ¼". c) Derivação de três vias. d) Saída dos controladores de massa conectada na derivação de três vias. e) Conjunto rosca, porca e anéis de vedação para tubulação de ¼" antes da fixação. f) Conjunto após o aperto pela rosca e a porca.	83

Lista de Tabelas

Tabela 1: Relação de porcentagem de análise de XPS	59
--	----

Lista de siglas

ESD – Energy storage device

UPS – Uninterruptible power supply

EDL – Electric double layer

AC – Activated carbon

SWCNT – Single wall carbon nano tube

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

ESR – Equivalent series resistance

GNR – Graphene nano ribbons

GO – Graphene oxide

rGO – reduced Graphene oxide

BLG – Bi-layer graphene

FLG – Few layers graphene

HOPG – Highly oriented pyrolytic graphite

CVD – Chemical vapor deposition

PMMA – Poly(methyl methacrylate)

SEM – Scanning electron microscopy

AFM – Atomic force microscopy

XPS – X-ray photoelectron spectroscopy

REO – Região de evolução de oxigênio

REH – Região de evolução de hidrogênio

Sumário

Capítulo 1	16
1.1 Introdução	16
1.2. Capacitores e Supercapacitores.	20
1.2.1. Capacitores	20
1.2.2. Supercapacitores de Dupla Camada Elétrica	23
1.2.3. Pseudocapacitores	25
1.2.4. Eletrodos a base de carbono e decoração.	26
1.2.5. Pentóxido de Nióbio	28
1.2.6. Eletrólitos	29
1.2.7. Separador	31
1.2.8. Caracterização Eletroquímica de Supercapacitores	31
1.2.9. Voltametria cíclica	33
1.2.10. Cronoamperometria	35
1.2.11 Cronopotenciometria/Carga e Descarga Galvanostática	35
1.2.12. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	37
1.3. Grafeno	38
1.3.1. Síntese	40
Capítulo 2: Procedimento Experimental	45
2.1 Síntese de Grafeno	45
2.2. Transferência.	48
2.3. Decoração.	49
2.4. Caracterizações <i>ex situ</i>	51
2.5. Caracterizações eletroquímicas.	51
Capítulo 3: Resultados	53
3.1. Caracterização dos materiais	53
3.1.1. Grafeno	53
3.1.2. Grafeno com Nb ₂ O ₅	55
3.2. Caracterização eletroquímica	59
Capítulo 4: Conclusão	68
Capítulo 5: Trabalhos Futuros	70
Referências	71
Apêndice A: Detalhes Estruturais do Forno CVD	80

Capítulo 1

1.1. Introdução

A energia é essencial para o desenvolvimento e funcionamento da sociedade moderna, fazendo com que grande parte da economia global seja atribuída à matriz energética, que ainda é muito dependente dos combustíveis fósseis [1]. No entanto, em função do seu impacto ambiental, custo de extração e possível esgotamento, outros meios de obtenção de fontes de energia ecologicamente viáveis vêm sendo desenvolvidos. As fontes de energia renováveis como eólica e solar apresentam demanda de potência satisfatória, apesar disso, possuem intermitências e variações, pois dependem das condições climáticas. Para auxiliar na eficiência destas fontes de energia e o mesmo tempo viabilizar outras fontes, há a necessidade de utilização de dispositivos armazenadores de energia (ESD, sigla do inglês, *energy storage devices*), na qual estes fornecem energia durante a falta de luz solar ou vento, melhoram a qualidade da potência gerada e servem como auxiliar para demandas espontâneas de maior potência [2]. Os dispositivos armazenadores de energia também são essenciais em eletrônicos portáteis, veículos elétricos e sistemas de energia sem interrupção (UPS, sigla do inglês, *uninterrupted power supply*), utilizado por exemplo em hospitais, bancos e aeroportos. Portanto, tais dispositivos devem atuar como fontes eficientes, acessíveis e confiáveis. Em virtude da crescente demanda por estes dispositivos, os avanços têm sido direcionados para a densidade de energia e potência. Atualmente os ESDs mais utilizados são as baterias, porém, possuem alguns aspectos desfavoráveis como, impacto ambiental, curta vida útil de 500~2000 ciclos e densidade de potência de 50–200 W/kg [3]. Uma tecnologia complementar e possível melhoria para estas limitações seria a utilização de supercapacitores eletroquímicos, que possuem longa vida útil (>100.000 ciclos) e demanda superior de densidade de potência ($\cong 100.000$ W/kg). Embora os atributos dos supercapacitores sejam atraentes, as suas desvantagens em relação a densidade de energia e tensão de operação não o torna um substituto das baterias, entretanto pode ser amplamente empregado como dispositivo auxiliar [4], ou até mesmo ser utilizado na hibridização dos elementos de uma bateria, formando capacitores híbridos [5].

A comparação entre a capacidade de ciclos, densidade de energia e potência se torna a distinção mais efetiva entre estes dois dispositivos. A Figura 1 mostra um gráfico Ragone que faz a comparação da performance dos dispositivos mais utilizados, em escala logarítmica relacionando a densidade de potência e energia. Os esforços destinados ao progresso dos

armazenadores de energia têm como objetivo atingir valores próximos ao canto superior direito do gráfico Ragone. Entre as baterias e supercapacitores, os supercapacitores vem se destacando como o dispositivo mais promissor para esta busca por avanços, predominante da alta capacidade de potência, altas taxas de carga e descarga, ciclabilidade custo de produção e técnica de síntese [6–8].

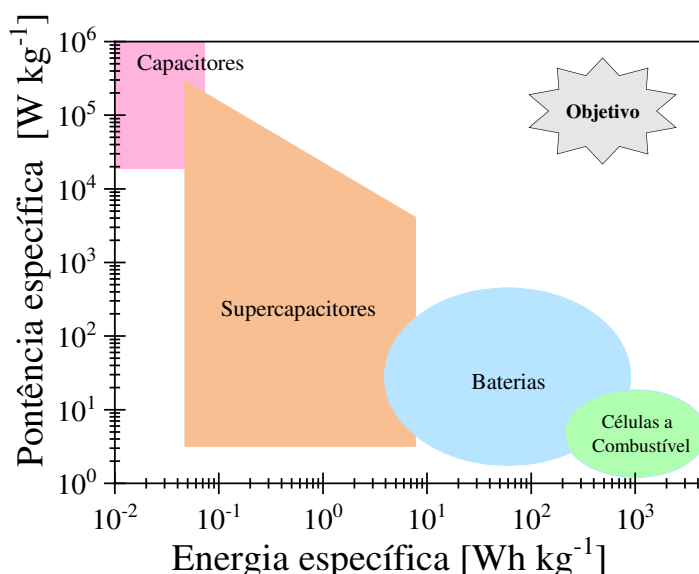


Figura 1: Gráfico Ragone de relação entre energia e potência para armazenadores de energia, adaptado e reproduzido sob permissão de referência [9].

Em particular, os esforços e desenvolvimento dos supercapacitores tem sido destinado para o aumento sua densidade de energia, que essencialmente é relacionada ao aumento de sua tensão de operação e a sua capacitância específica, em razão a energia que segue a fórmula $E=0.5 \times CV^2$, onde C é a capacitância e V a tensão de operação. Para o aumento da tensão, o envolvimento da seleção de eletrólitos não aquosos e líquidos iônicos vem sendo a pretensão devido a capacidade de aplicação de elevadas voltagens, > 4 V, ao passo que os eletrólitos aquosos limitam os valores de tensão de operação [10]. Para o aumento da capacitância é designado o estudo de eletrodos com matérias de área superficial elevada, sendo os materiais a base de carbono os mais populares, por exemplo o carvão ativado com valores de $1000\sim 3500$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e fornece por volta de 300 F g^{-1} [11,12]. Mas apesar de sua área superficial, os processos físicos de armazenamento de cargas na estrutura porosa do eletrodo são limitados, ou seja, são dependentes da formação da dupla camada elétrica (EDL do inglês, *electric double layer*) na interface eletrodo-eletrólito, atribuído a um processo puramente eletrostático ou processo não

faradaico. Com uma área superficial mais elevada a capacitância específica aumenta desde que os íons do eletrólito possam acessar [12].

Para aumentar a capacitância total do dispositivo, têm sido investigados materiais como polímeros e óxidos metálicos por apresentarem um fenômeno denominado pseudocapacitivo. Este processo pseudocapacitivo é na verdade um processo faradaico sem pico definido em voltamogramas eletroquímicos. Tais processos são de fato reações de oxirredução e não EDL [13]. Os óxidos metálicos possuem valores de capacitância específica atualmente por volta de 600 a 2000 F g⁻¹, com isso se tornam excelentes materiais para a formação de eletrodos em supercapacitores, possibilitando a hibridização com elementos a base de carbono e a formação de compósitos [14]. Os materiais pseudocapacitivos possuem baixa condutividade e eletrodos só com estes elementos podem restringir somente a reações faradaicas, levando ao desempenho eletroquímico e tempo de vida de forma ineficiente [15,16]. Portanto a combinação das propriedades dos materiais a base de carbono com óxidos metálicos se tornou uma área de pesquisa bem relevante.

O grafeno, monocamada de grafite, é um material especial para plataforma de estudos 2D, uma vez que tem inúmeras propriedades interessantes e pode representar de alguma forma uma pequena região no espaço de um material 3D. Neste estudo acadêmico, o grafeno foi escolhido como o material a base de carbono e a plataforma para receber um óxido metálico. Desde a sua identificação em 2004, o grafeno passou a ter interesse em inúmeras aplicações em sensores, transistores, filtros, dentre inúmeras aplicações [17]. O crescente interesse pelo grafeno se dá ao fato de suas características (ver seção 3). A combinação de suas formidáveis propriedades física, mecânica e química, fizeram com que materiais a base de grafeno se tornassem atrativos para diversas áreas e destacaremos aqui a área de armazenadores de energia eletroquímica. Nesta área destaca-se a formação de compósitos [18,19], baterias de íons de lítio [20] e supercapacitores [21–24]. Teoricamente a capacitância específica somente EDL do grafeno monocamada é de 21 μF cm⁻² tendo equivalência de 550 F g⁻¹ [25][26], entretanto o comportamento capacitivo do grafeno puro em situações práticas atinge valores por volta de 200 F g⁻¹ [24]. Portanto ainda permanecem as necessidades de melhorias no desempenho eletroquímico.

Neste trabalho o grafeno foi escolhido por ser uma estrutura planar 2D, ao contrário do aspecto estrutural dos outros alótropos de carbono, por exemplo, nanotubos alinhados ou emaranhados, pois sua morfologia complexa pode conter inúmeras interconexões elétricas e a

formação de poros [27–29]. Quando os óxidos metálicos são colocados nestes tipos de estrutura, podem afetar a compreensão da condutividade do material a base de carbono, se o óxido metálico está contribuindo para a área superficial ou se está contribuindo para atividade pseudocapacitiva e qual tipo de sorção ocorreu. Outro fator se atribui a condutividade do grafeno, pois na composição do eletrodo, quanto maior a condutividade dos materiais, melhor será seu desempenho. Com os resultados desta combinação, fica evidente a futura otimização para muitas outras estruturas a base de grafeno, que potencialmente são estudadas em supercapacitores nas classificações 1D (fibras e fios), 2D (filmes finos) e 3D (esponjas) [30].

Após a descoberta da atividade pseudocapacitiva no dióxido de rutênio, muitos outros óxidos começaram a ser estudados, por exemplo, MnO_2 , IrO_2 , WO_3 , Co_3O_4 , TiO_2 , Fe_3O_4 , NiO , e Nb_2O_5 [31–34]. O pentóxido de nióbio tem sido um material eletroquímico interessante desde 1980, pois nesta data foi observado a intercalação de íons de lítio de uma solução de 1 M de LiClO_4 , que produziu uma ampla reação faradáica nos picos de voltametria cíclica e este fenômeno mostrou notável contribuição de armazenamento de carga superficial (>80%) [35]. Existem vários tipos cristalinos de pentóxido de nióbio, no entanto a estrutura que demonstra mais efetividade é a ortorrômbica-T [36]. Desde então muitos estudos foram empregados para utilização deste óxido metálico em supercapacitores com eletrodos híbridos a base de carbono *e. g.* carvão ativado (AC, sigla do inglês, *activated carbon*) [37], *carbon black* [38], nanotubos de carbono [39] [40], carbono *hollow shell* [41]. Materiais a base de grafeno também, tais como óxido de grafeno reduzido [42], grafeno tipo *holey* [43], grafeno tipo *free-standing* [44] e filmes de múltiplos flocos de grafeno [45]. Além de suas aplicações para melhorias houve um incentivo vindo da empresa CBMM, que dispôs o material para a realização de pesquisas e aporte financeiro em diversos laboratórios do mundo (o que não foi o caso em nosso laboratório ainda). Para uma compreensão mais efetiva, se faz necessária a abordagem de conceitos mais detalhados sobre supercapacitores, portanto os próximos capítulos apresentam aspectos essenciais e uma breve abrangência cronológica da evolução dos dispositivos até chegar nos supercapacitores atuais.

Em suma, este trabalho teve como objetivo construir uma estrutura para síntese de grafeno, a síntese de grafeno em si e o *electrospray* do pentóxido de nióbio para formação de eletrodos para supercapacitores eletroquímicos. Uma investigação detalhada das propriedades do material e do eletrodo são apresentadas na seção 3. Na sequência apresentamos um pouco sobre o que são os capacitores e o porquê da utilização destes materiais que escolhemos.

1.2. Capacitores e Supercapacitores

1.2.1. Capacitores

O capacitor surgiu por volta de 1745 no experimento da jarra de Leyden. Este experimento foi feito basicamente com uma jarra de vidro (meio dielétrico), envolvida por folhas de metal (eletrodos) na parte interna e externa, a folha interna possui pequeno fio metálico ligado a uma haste, onde ele atinge a parte externa da jarra. A haste era ligada a uma fonte de carga eletrostática e então carregada, ao se conectar a folha externa com a haste através de um fio metálico ocorria a descarga elétrica [46]. A ilustração toda pode ser vista com mais detalhes na Figura 2.

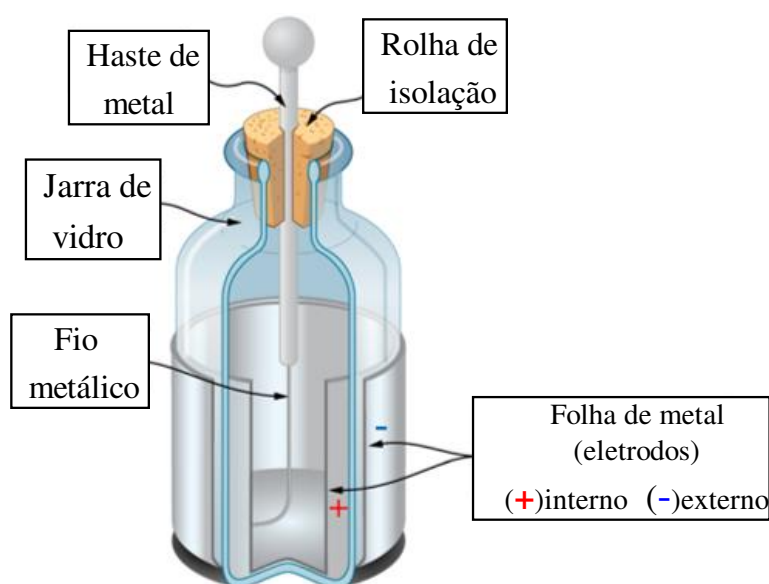


Figura 2: Estrutura da jarra de Leyden. Adaptado de [47]

Em 1920, com a utilização de um eletrólito entre os eletrodos, o capacitor demonstrou maior capacidade de carga, sendo então denominado como capacitor eletrolítico [48]. As cargas contidas no eletrólito se alinham conforme a aplicação de um campo elétrico, aumentando o acúmulo de cargas no dispositivo [48]. Em 1957 a empresa General Electric patenteia um novo tipo de capacitor, chamado de capacitor eletroquímico. Este utilizava eletrodos porosos a base de carbono e o fenômeno da formação da dupla camada elétrica na interface entre o eletrodo e o eletrólito aquoso (processo não faradaico) [49]. Em 1971 a empresa NEC (Nippon Electronic Company), inicia a comercialização dos capacitores eletroquímicos, denominados supercapacitores, para o fornecimento de energia reserva em memória de computadores [50].

Em 1990, um grupo liderado por Brain Evans Conway, desenvolveu o conceito de pseudocapacitância, onde reações redox altamente reversíveis (processo faradaico) ocorriam na interface eletrodo-eletrólito, contribuindo para o aumento da energia nos dispositivos supercapacitores [51].

Uma visão mais detalhada sobre a estruturas e tipos de supercapacitores será apresentada desde os capacitores até os supercapacitores em ordem cronológica.

Os metais possuem uma grande quantidade de elétrons (cargas negativas) livres em seu meio, podendo se mover com facilidade, no entanto ele é eletricamente neutro. Quando aplicamos uma força elétrica, os elétrons são conduzidos ao lado oposto da força aplicada devido a lei de Coulomb, resultando no acúmulo de elétrons como mostra a Figura 3, até que se atinja o valor de tensão em Volts, da força elétrica aplicada.

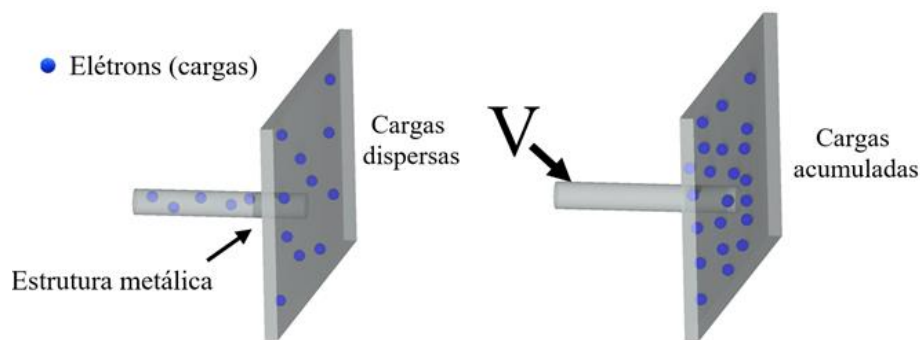


Figura 3: Comportamento de cargas em um metal sob aplicação de um potencial elétrico.

Se colocarmos outra parte metálica próxima, de forma paralela a uma determinada distância e aplicar uma tensão, ela sofrerá a ação das cargas acumuladas na extremidade, causando um campo elétrico entre as duas placas, conforme mostra a Figura 4-(a). O campo elétrico e o acúmulo de cargas resultam na capacitância C , dada pela divisão da quantidade de cargas Q sob o potencial aplicado V , onde Q a quantidade de cargas dada em Coulombs, resultando na equação 1.

$$C = \frac{Q}{V} \quad [1]$$

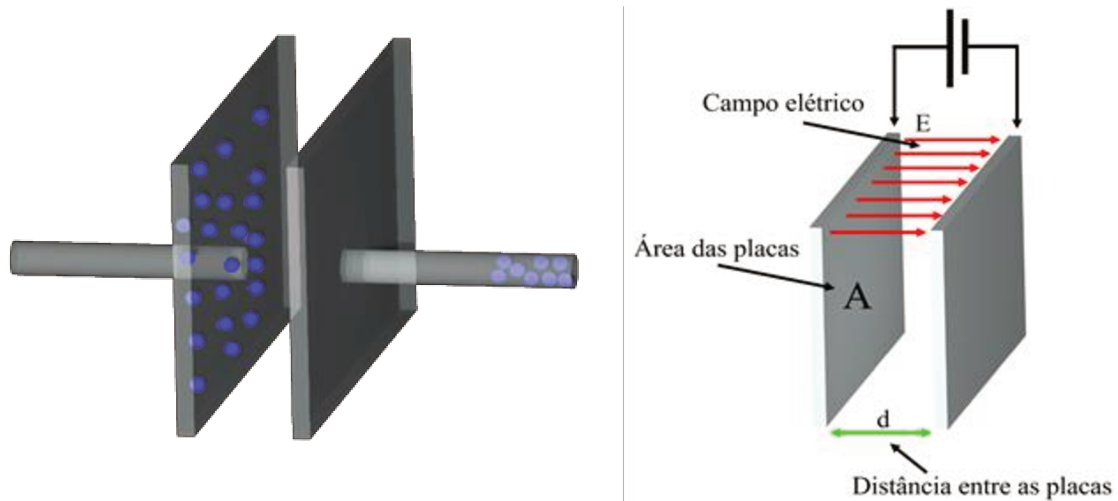


Figura 4: Representação da estrutura básica de um capacitor eletrostático. a) Placas paralelas com tensão aplicada. b) Componentes da equação 2.

Na Figura 4-b está a placas paralelas ao capacitor eletrostático, onde a capacitância C também pode ter obtida através da equação 2, pois a capacitância é proporcional à área das placas A e a permissividade, mas inversamente proporcional à distância d entre elas. A variável ϵ_0 está relacionada a permissividade vácuo ($8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N.m}^2$) ϵ_r é a permissividade relativa do meio dielétrico (material entre as placas), na qual esta propriedade se refere a sua capacidade de se alinhar ao campo elétrico aplicado, as vezes denominada como constante eletrostática κ . No caso do capacitor de placas paralelas, se o dielétrico for o próprio ar, o valor de ϵ_r é igual a 1.

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \frac{A}{d} \quad [2]$$

Se um material que possa ser induzido pelo campo elétrico entre as duas placas for substituído pelo ar, podemos então aumentar a capacidade de cargas do dispositivo. Como exemplo é a utilização de um eletrólito, conforme mostra a Figura 5. Na Figura 5-(a) as cargas ficam dispersas sem a presença de um campo elétrico e ao aplicarmos campo elétrico elas se alinham (Figura 5-(b)), este processo resulta no acúmulo de cargas além das cargas existentes no eletrodo, formando então o capacitor eletrolítico [52].

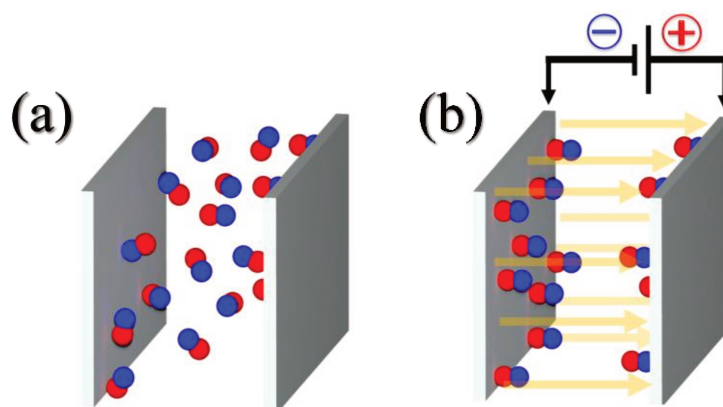


Figura 5: Ocorrência da permissividade dentro de um meio eletrólito a) Moléculas dispersas e desalinhadas. b) Moléculas alinhadas após a aplicação de um campo elétrico.

Os supercapacitores possuem mecanismos de armazenamento de carga similar aos modelos anteriores (baseado no acúmulo de cargas sob a aplicação de um potencial elétrico em seus eletrodos), porém com a presença da formação da dupla camada elétrica em eletrodos de elevada área superficial e/ou ocorrência de reações de oxirredução em eletrodos contendo óxidos metálicos, ambos comportamentos ocorrem na interface eletrodo-eletrólito. Com base nestes dois mecanismos, os supercapacitores são subdivididos em supercapacitores de dupla camada elétrica, pseudocapacitores híbridos, onde um eletrodo utiliza a dupla camada elétrica e o outro as reações de oxirredução.

1.2.2. Supercapacitores de Dupla Camada Elétrica

Os supercapacitores são classificados pelo seu mecanismo de armazenamento de energia. Os supercapacitores de dupla camada elétrica possuem este nome em função do fenômeno responsável pelo acúmulo de cargas. A existência deste fenômeno foi inicialmente proposta por Helmholtz em 1853. Fazendo experimento com colóides, ele notou que quando um eletrodo era submerso em um eletrólito, produzia duas camadas de cargas polarizadas. A primeira era formada na superfície do eletrodo, com as cargas livres de seu material e a segunda era formada por cargas de sinal oposto do eletrólito (íons solvatados) [53]. Em 1913 Gouy e Chapman propuseram uma teoria chamada de camada difusa e explicam a capacitância gerada pela dupla camada elétrica [53]. Em 1924 Otton Stern apresenta o conceito da capacitância total C_{total} da dupla camada elétrica, obtido através da equação 3 com a camada compacta C_{compacta} e a camada difusa C_{difusa} [54]. A Figura 6 mostra um exemplo da formação da camada de Helmholtz à esquerda e a direita a camada difusa (Gouy-Chapman) e a de Stern.

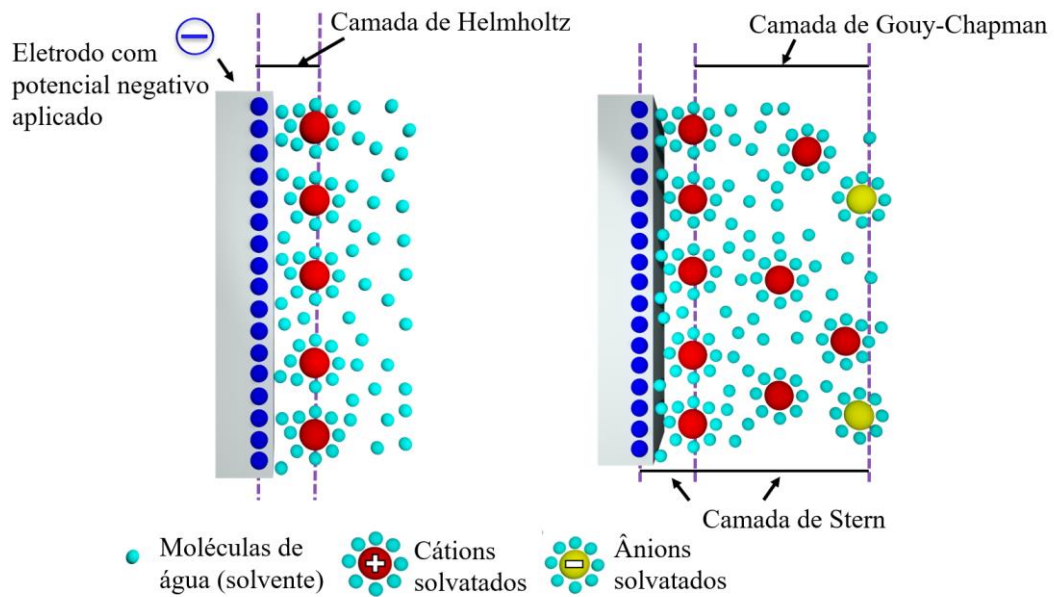


Figura 6: Ilustração da formação da dupla camada elétrica. À direita a camada compacta e à esquerda a camada dupla, sendo a junção da camada compacta e a camada difusa.

$$\frac{1}{C_{Total}} = \frac{1}{C_{compacta}} + \frac{1}{C_{difusa}} \quad [3]$$

A capacitância do supercapacitor é diretamente proporcional à área da superfície do material ativo (equação 2). Nos supercapacitores o eletrodo é formado por um coletor de corrente e o material ativo. O coletor de corrente é o material condutor responsável por coletar e conduzir a corrente elétrica do material ativo para os sistemas externos, sendo uma fonte de tensão ou circuito elétrico de aplicação, ele também é necessário para acondicionar o material ativo [55]. O material ativo é o elemento designado à capacitância não faradáica, constituído de materiais à base de carbono e faradáicas constituído de óxidos metálicos. O modelo de supercapacitor de dupla camada elétrica é mostrado na Figura 7, onde a porosidade do material ativo apresenta uma quantidade de cargas acumuladas em função do espaço gerado. Se comparamos as áreas geométricas de superfícies planas e porosas, a quantidade de cargas seria muito inferior no caso plano. A Figura 7 também mostra uma linha tracejada no centro do dispositivo, onde corresponde a membrana inerte porosa. O material desta membrana é geralmente de celulose e faz parte da estrutura do supercapacitor, pois tem a finalidade de isolar os eletrodos, permitindo a passagem das cargas do eletrólito. Portanto a estrutura essencial do supercapacitor é constituída pelo par de eletrodos (coletor de corrente + material ativo) positivo e negativo, eletrólito e membrana separadora.

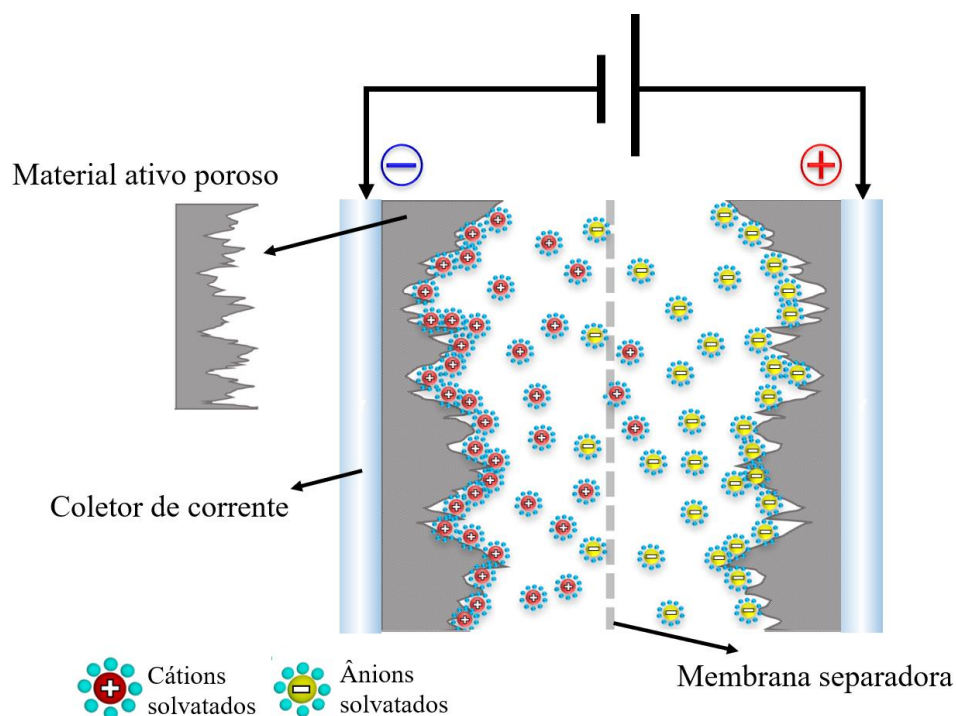


Figura 7: Vista estrutural dos componentes essenciais de um supercapacitor puramente eletrostático.

A capacitância total do dispositivo é obtida pela fórmula atribuída da associação em série de dois capacitores, onde cada eletrodo corresponde a um capacitor, como mostra a equação 4 [56].

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\text{ânodo}}} + \frac{1}{C_{\text{cátodo}}} \quad [4]$$

1.2.3. Pseudocapacitores

Em 1971, a descoberta atividade eletroquímica baseada nos prótons do eletrólito na superfície do RuO_2 , possibilitou o reconhecimento de um novo tipo de capacitância, na qual foi denominada de pseudocapacitância e envolvia reações redox reversíveis de transferência de cargas, conhecidas como reações faradaicas [57]. O mecanismo de armazenamento de carga então ocorre quando íons estão eletroquimicamente adsorvidos na superfície ou próximos da superfície de um material juntamente com troca de carga faradáica [58]. Este tipo de capacitância ocorre na interface eletrodo-eletrólito, mas todo o material ativo do eletrodo sofre reação faradáica, que resulta numa capacitância superior aos capacitores de dupla camada elétrica, pois seu armazenamento de carga se situa apenas na superfície [59]. A Figura 8 mostra um supercapacitor com material ativo composto por filme de RuO_2 , utilizando o eletrólito

H₂SO₄, ao aplicarmos um potencial nos eletrodos, a transferência de cargas se inicia, impactando no armazenamento. Os cátions do eletrólito são atraídos para o catodo, gerando espécies reduzidas e os ânions são atraídos pelo anodo, gerando espécies oxidadas [60].

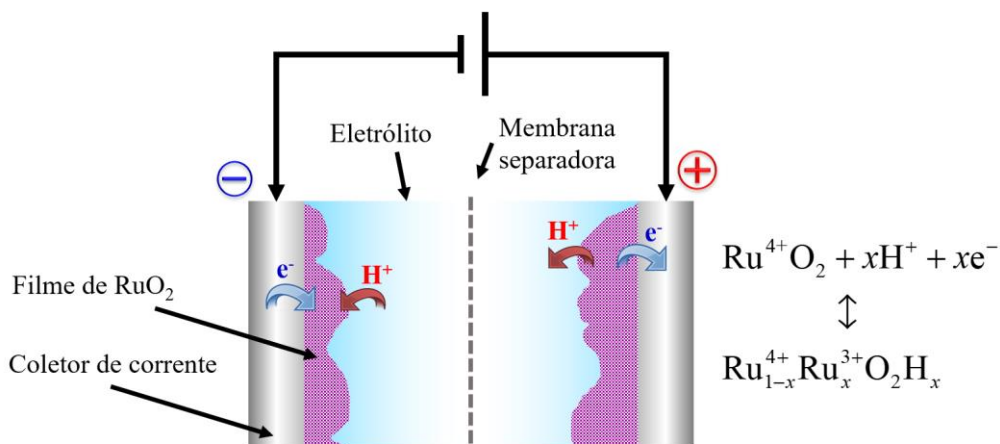


Figura 8: Ilustração da estrutura de um pseudocapacitor.

A capacitância aumenta em função da relação entre a extensão da aceitação de carga (ΔQ) com a mudança de potencial, de modo que a derivada dQ/dV é igual a capacitância [61]. O fenômeno de pseudocapacitância foi descoberto através do RuO₂, porém outros materiais como, NiO, Co₃O₄, MnO₂ e V₂O₅ apresentaram comportamento semelhante ao RuO₂, sendo mais baratos e com melhor compatibilidade ecológica [62]. Outros tipos de atividade pseudocapacitiva também ocorrem, tais como a intercalação de íons de lítio utilizando o pentóxido de nióbio e a *doping* e *de-doping* que ocorre nos polímeros [63]. Não trataremos estes últimos aqui pois trataremos apenas dos processos relacionados ao Nb₂O₅ decorando o grafeno.

1.2.4. Eletrodos a base de carbono e decoração.

Nos capacitores tipo EDL, o carvão ativado é extensamente usado nos supercapacitores devido ao seu custo baixo, escalabilidade e facilidade de aplicação como pós, fibras, espumas, tintas, compósitos, folhas bem como sua excelente resposta eletroquímica [64,65]. Sua quantidade de poros lhe atribui valores de área superficial entre 1000 a 3500 m²/g, sendo um dos fatores mais vantajosos a sua utilização [66]. Os valores atingem 120 F/g com carvão ativado de carvão vegetal e valores de 200 a 400 F/g com carvão ativado feito de biomassa [6]. Ainda assim o carvão ativado necessita de aprimoramentos para elevar os valores de capacitância, cuja demanda por mais energia é crescente. Para isso o material deve superar

algumas características como sua afinidade em eletrólitos orgânicos, que atinge por volta de 100 F g^{-1} , enquanto os eletrólitos aquosos correspondem a aproximadamente 200 F g^{-1} [64]. Outra limitação se direciona ao controle dos poros que liga diretamente a sua área superficial, este controle ainda algo trabalhoso a se obter, mas uma vez obtido é plenamente reproduzível e escalonável [67,68] Tendo em vista algumas limitações, outros alótropos de carbono vem sendo estudados e mostram grande potencial.

Descobertos em 1991, os nanotubos de carbonos são estruturas classificadas como 1D, por possuírem apenas uma dimensão com tamanho abaixo de 100 nanômetros (termo adotado pela IUPAC para nanoestruturas que contem em sua dimensão ao menos uma direção abaixo de 100 nm [69]), formando um cilindro de parede composta por átomos de carbono ligados em formato hexagonal através de ligação sp^2 , possui o diâmetro de 0,5 a 15 nm quando é formado por apenas uma parede (SWCNT, sigla do inglês, *single wall carbon nano tube*) e diâmetros abaixo de 15 até 100 nm para múltiplas camadas (MWCNT do inglês *multi wall carbon nanotube*) [70]. Devido a sua condutibilidade elétrica é de 10^2 a 10^6 S cm^{-1} , área superficial de 200 a $900 \text{ m}^2/\text{g}$ e densidade de 0,8 a $2,6 \text{ g/cm}^3$, se tornou um material atrativo para a produção de supercapacitores, exibindo valores de capacitância entre 4 a 137 F/g com MWCNT e 180 F/g com SWCNT [71]. A versatilidade dos nanotubos também contribui na aplicação de supercapacitores, possibilitando dispositivos flexíveis [72] e transparentes [73]. Além da atuação como eletrodos puramente eletrostáticos, outra característica importante dos nanotubos é a sua afinidade para ser decorado com óxidos metálicos como MnO_2 (247 F/g), NiO (622 F/g) e Co_3O_4 (712 F/g) [74], polímeros [75] e formação de compósitos para pseudocapacitores com elevada capacitância como exemplificado [76].

Em 2004, após a comprovação da existência de uma estrutura gráfica de apenas um átomo de espessura, o grafeno, pode-se então atribuir a existência do primeiro material 2D (termo adotado pela IUPAC para nanoestruturas que contem em sua dimensão duas direções abaixo de 100 nm), formado por uma rede de carbono ligados através da ligação sp^2 , esta rede de carbono assume a estrutura denominada de filme, camada ou floco [77]. As propriedades demonstradas como: condutividade de aproximadamente 10^8 S/m [78], área superficial de $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ [79] e densidade $2,26 \text{ g/cm}^3$ [80]; indicaram que tais materiais poderiam ser úteis para o desenvolvimento de supercapacitores. Embora sua área superficial tenha um elevado valor, a sua capacitância atinge valores de $21 \mu\text{F/cm}^2$ [81]. Considerando filme de grafeno perfeito, os resultados seriam de 550 F/g, porém técnicas que possibilitem esta perfeição de filme ainda estão pendentes, fazendo com que os valores reais sejam inferiores [82,83]. Para se ter um

capacitor de 1 g de grafeno seria necessário que seu eletrodo tivesse uma área relativa a um campo de futebol, deste modo, um filme de grafeno CVD não se mostra muito efetivo para montagem de eletrodos. Por outro lado grafeno se torna algo de interesse em supercapacitores devido aos materiais derivados (óxido de grafeno reduzido [84] e óxido de grafeno [85]) decorrente de sua funcionalização ou tratamento [86]. Adicionalmente e como no caso dos nanotubos, o grafeno também demonstra a capacidade de ser decorado com óxidos metálicos e esta característica serviu como base de estudos em eletrodos, no caso deste trabalho, servindo como plataforma de estudos eletroquímicos resultantes da sorção do pentóxido de nióbio.

1.2.5. Pentóxido de Nióbio

Entre variedade de óxidos metálicos, o pentóxido de nióbio tem se identificado como um candidato promissor [87]. O pentóxido de nióbio possui algumas fases cristalinas, por exemplo TT-Nb₂O₅ (pseudo-hexagonal), H-Nb₂O₅ (monoclínico) M-Nb₂O₅ e T-Nb₂O₅ (ortorrômbico), sendo que a última foi a que mais se destacou como descritos nas referências que seguem [88,89]. Resultados interessantes foram reportados por Dunn et. al., que apresentou o material na forma de mesoestruturas ou nanocristais, elucidando que por causa de suas vias cristalográficas e canais abertos da interconexão com NbO_x, conduz a redução de barreiras de energia e melhora a transferência de carga na estrutura [90]. Kong et. al. apontaram que estrutura cristalina permite excepcionalmente o transporte rápido de forma iônica e eletrônica, e sugeriram também que as suas propriedades dependem do tamanho das partículas, sendo que partículas menores apresentam maior eficiência do que em um filme mesoporoso contínuo [91]. Mediante a todas estas análises no pentóxido de nióbio, concluíram que o processo de armazenamento de carga é um processo rápido de interação de íons, na superfície do material (área superficial interna entre as camadas adjacentes e superfície externa), conduzindo assim para a um conceito de reação de pseudo-intercalação de íons de lítio [88], na qual é um tipo de pseudocapacitância denominada de intercalação H⁺ [36]. Após as descobertas iniciais, testes com eletrólitos inorgânicos foram realizados e constataram atividade pseudocapacitiva de reações de oxirredução [27,28,92]. Estudos recentes apresentaram valores de capacitância de 400 F g⁻¹ [93] e densidade 20 Wh g⁻¹ [94], porém a sua condutividade de $\sim 3 \times 10^{-6}$ S cm⁻¹ e *band gap* de ~ 3.65 eV o torna um material que careça de esforços para melhorias [95].

Uma das possibilidades de melhorar a utilização do pentóxido do nióbio se destina a junção de elementos mais condutivos. Os materiais a base de carbono são muito utilizados na

formação de compósitos, devido a sua condutividade e as propriedades pseudocapacitivas [37,87,90,96–98].

1.2.6. Eletrólitos

O eletrólito é um isolante eletrônico e um condutor iônico que serve para formação da dupla camada elétrica [56]. A faixa de temperatura que o eletrólito pode suportar interfere nas condições de trabalho do supercapacitor, juntamente com o limiar de tensão elétrica suportada pelo eletrólito, que associa a capacidade de tensão de operação do dispositivo. O eletrólito deve favorecer alta: condutividade iônica, tensão de trabalho, temperatura de operação e estabilidade química; e baixa toxicidade. Depois do eletrodo, o elemento mais estudado no supercapacitor é o eletrólito, onde em 2018 foram publicados 1680 artigos relacionados aos eletrodos e 1120 artigos relacionados aos eletrólitos [99]. Um conceito ainda bastante discutido na literatura é o seu mecanismo de interação com o poro e/ou superfície do material do eletrodo, sendo que alguns estudos afirmam que a maior capacitância é obtida quando o tamanho o íon solvatados ou não coincide com o tamanho do poro do eletrodo, assim maximizando a área acessível [100]. Outros estudos mostram que poros menores que o tamanho do íon contribui para o desempenho dos dispositivos, melhorando acessibilidade [101]. Um ponto importante é que íons grandes ocupam mais espaço, logo a densidade de carga na interface eletrodo-eletrólito é maior quando se utilizar íons pequenos. Desta forma, a capacitância da dupla camada elétrica pode ser calculada a partir da equação 5, onde ε é a permissividade do material e r_i é o raio do íon solvatado [81].

$$C = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon}{r_i} \quad [5]$$

Outro aspecto relacionado às propriedades dos eletrólitos se refere a sua concentração, onde esta última é uma função da capacitância. Porém para cada tipo de eletrólito e cada tipo de eletrodo interagem em uma combinação peculiar [102].

Muitos eletrólitos são utilizados atualmente, conforme mostra a Figura 9, comumente classificados por seu estado físico, entretanto os mais utilizados são os aquosos e os orgânicos, incluindo a recente atenção dos líquidos iônicos e os do tipo WISE (do inglês *water-in-salt*, o que literalmente significa água no sal) [99].

Os eletrólitos aquosos são constituídos de água como solvente e tem as vantagens de ter elevada condutividade, íons pequenos, fácil infiltração em microporos e baixo custo, atuando com solutos do tipo ácido, alcalino e neutro [103], sendo que geralmente o H_2SO_4 e KOH são os mais estudados em supercapacitores [104–106].

Óxidos metálicos geralmente exibem capacitância mais elevada em meio a eletrólitos alcalinos, tendo uma corrosão muito baixa comparado aos eletrólitos ácidos [107]. A desvantagem dos eletrólitos aquosos é a sua tensão de decomposição (1,23 V) e a sua temperatura (0 a 100 °C), limitando o desempenho do supercapacitor [108].

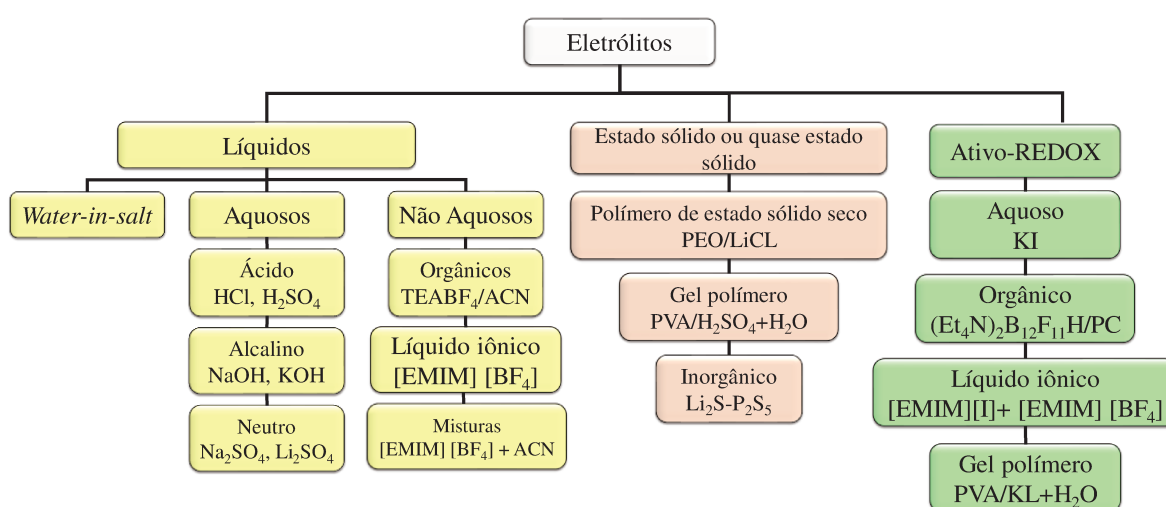


Figura 9: Diagrama de eletrólitos mais utilizados em supercapacitores, reproduzido com a permissão da referência [109].

Nos eletrólitos orgânicos, solvente e soluto são compostos orgânicos, no caso dos solventes, como ácido pirúvico ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$), ácido crotônico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$), dimetilformamida ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$), anidrido acético ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$) e acetonitrila ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) são os mais utilizados [110]. Dentre os cátions mais utilizados estão Me_4N^+ , Et_4N^+ , Bu_4N^+ , Me_3EtN e entre os ânions estão ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- e AsF_6^- [110]. De modo geral, os eletrólitos mais reportados na literatura para óxidos metálicos são PC, ACN, EC–DEC, EC–DMC, EC–EMC, EC–DMC–EMC, e EC–DMC–DEC [56]. Estes compostos conseguem trabalhar em tensões de operação de até 4 V e a capacidade de operação em uma faixa de temperaturas maiores (-40 a 100 °C) devido a estabilidade eletroquímica dos compostos [111]. As moléculas deste tipo de eletrólito são maiores, portanto, os eletrodos necessitam de poros maiores que os usados em eletrólitos aquosos, comprometendo a área superficial do eletrodo [112]. Contudo, esta classe de eletrólitos apresenta algumas desvantagens, pois tem um transporte de íons menos eficiente ainda são mais

caros, inflamáveis, tóxicos, necessitam de equipamentos complexos para a utilização e com sérios problemas de incompatibilidade ecológica [110].

O eletrólito Li_2SO_4 foi selecionado para este trabalho e suas justificativas serão discutidas a seguir. O Li_2SO_4 foi selecionado por demonstrar sua janela de potencial de 1,5 V [113,114], fato esse essencial para o aumento da energia do dispositivo (eq. 8). O mecanismo responsável pelo valor da decomposição ainda não é totalmente confirmado, mas estudos assumem que a forte solvatação dos íons de Li^+ no eletrodo negativo e a solvatação dos íons de SO_4^{2-} no eletrodo positivo podem modificar o valor de evolução de oxigênio e hidrogênio para valores maiores [115]. Seu caráter neutro ($\text{pH} \approx 6,4$) o torna um material barato, ecológico e favorece o desenvolvimento de dispositivos com coletor de corrente leve e barato, pois a corrosão de eletrólitos ácidos e alcalinos demanda a utilização de matérias mais resistentes, que ainda continua sendo um desafio [114,116,117]. Portanto este eletrólito tem se identificado como o mais promissor em relação a sua energia e aspectos ecológicos [56].

1.2.7. Separador

Os avanços na área dos supercapacitores possuem mais destaques para melhorias nos eletrodos, ao passo que os separadores possuem muito pouco interesse, no entanto eles podem influenciar negativamente na performance dos supercapacitores, afetando a resistência da célula (conjunto formado pelo par de eletrodos, eletrólito e separador) [110]. O separador é utilizado para evitar o contato direto entre os eletrodos, promovendo a máxima proximidade, isolamento elétrica e ao mesmo tempo deve facilitar o transporte de íons do eletrólito [56]. Deve apresentar resistência química no caso de corrosão que pode ser causada pelo eletrólito, deve ter resistência mecânica, no caso dos supercapacitores flexíveis e não aumentar sua espessura ao ser imerso no eletrólito, aumentando o distanciamento entre os eletrodos [118]. Os separadores a base de celulose, cerâmica e fibra de vidro foram os pioneiros, porém hoje em dia os mais utilizados são a base de polímeros, devido ao seu baixo custo, flexibilidade e porosidade [112]. Nesse trabalho o que utilizamos é a base de celulose (papel fino).

1.2.8. Caracterização Eletroquímica de Supercapacitores

A principal função dos supercapacitores está associada ao armazenamento de cargas sob a aplicação de um potencial elétrico, porém o dispositivo apresenta as seguintes propriedades físicas relacionadas a seu desempenho;

- Tensão;
- Corrente;
- ESR (sigla do inglês, *equivalent series resistance*).
- Capacitância;
- Energia;
- Potência;

Embora o dispositivo (termo utilizado tanto para supercapacitor final ou célula capacitiva) apresente estas propriedades, o parâmetro crucial para o supercapacitores se refere a quantidade de energia, potência e capacitância que pode ser fornecida a cada grama, centímetro quadrado ou centímetro cúbico do material ativo utilizado no eletrodo, resultando em valores específicos como é adotado na literatura [119].

A análise do comportamento eletroquímico geralmente é feita em sistemas de três eletrodos e dois eletrodos [120], entretanto iremos abordar apenas sistema de dois eletrodos neste trabalho. O sistema de dois eletrodos utiliza os metais do coletor de corrente como eletrodos de trabalho, permite analisar o dispositivo já em um invólucro similar ao utilizado nos processos de manufatura e pode ser utilizado no arranjo simétrico. Devido à variedade de tipos de materiais para eletrodos em supercapacitores, há uma série de combinações entre eles que são agrupadas em três tipos de conjunto, adotados como simétricos, assimétricos e híbridos [121]. O arranjo simétrico é feito de dois eletrodos iguais, com o mesmo material e quantidade, já os assimétricos são formados por eletrodos de diferentes materiais ou até mesmo diferentes quantidades, ao passo que o arranjo de eletrodos híbridos é constituído da combinação com eletrodos de supercapacitores e eletrodos de baterias [122]. Outro ponto importante se dá ao fato que as características e propriedades não podem ser obtidas através de apenas um único teste, dessa maneira iremos utilizar a voltametria cíclica, cronoamperometria, carga e descarga galvanostática (cronopotenciometria) e espectroscopia de impedância eletroquímica. As técnicas são complementares e são utilizadas com base na literatura [60,119,123–127].

1.2.9. Voltametria cíclica

Este teste é geralmente o teste inicial para análise de supercapacitores e consiste nos seguintes tópicos:

- Um potencial controlado e variante no tempo é aplicado na célula capacitiva e é alternado linearmente entre dois níveis extremos de tensão, limitando para a faixa de potencial de interesse, como mostra a Figura 10-(a) no gráfico em azul. O gráfico também contém o detalhe que mostra o sinal aplicado no formato de pequenos degraus que se referem a taxa de variação transiente da voltagem (para dois eletrodos) ou potencial (para três eletrodos).
- A rapidez com que o potencial ou a voltagem mudam em função do tempo é geralmente dada em milivolts por segundo (mV/s), comumente denominada de *scan rate* (do inglês, taxa de varredura) e o potencial aplicado é denominado de *voltage window* (do inglês, janela de voltagem).
- Quando a varredura inicia, a corrente gerada é instantaneamente gravada no voltamograma, podendo assim dar um resultado da quantidade de carga do dispositivo, potencial de operação e reação eletroquímica que ocorre para o acúmulo de cargas, conforme mostra a Figura 10(b).

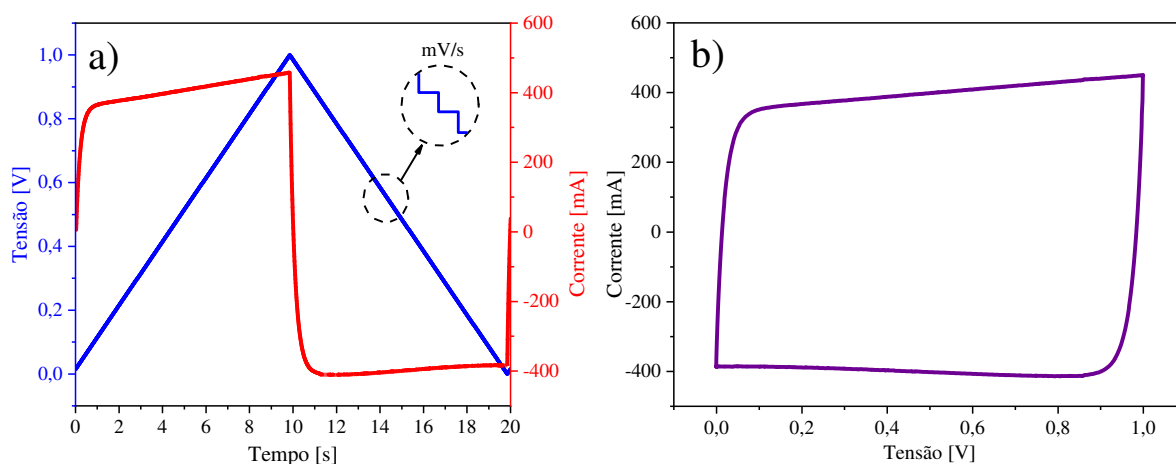


Figura 10: Gráficos gerados na análise de voltametria cíclica utilizando um potenciostato (Biologic SP-150) e um capacitor comercial MAXWELL de 5 F. a) Gráfico com valores de tensão aplicada e a corrente resultante do dispositivo. b) Gráfico utilizado para análise em voltametria cíclica.

- É possível efetuar testes com diferentes valores taxas de varredura caracterizando o desempenho do supercapacitor.
- No caso de um supercapacitor com EDL, seu gráfico gerado em uma voltametria cíclica teria a forma de um retângulo perfeito, como mostra a Figura 11-(a), porém a resistência dos materiais internos (eletrólito, separador, material ativo e coletor de corrente) resulta na

ESR em um capacitor real. A ESR causa o “arredondamento” na primeira curva de carga e descarga e a atividade de materiais eletroativos causa sua inclinação na curva, além de causar a resistência faradáica R_F (como mostra a circuito equivalente Figura 11-(b)). Valores elevados de taxa de varredura também podem contribuir para o arredondamento da curva, devido a tempo insuficiente para os íons do eletrólito acessarem os poros do material ativo.

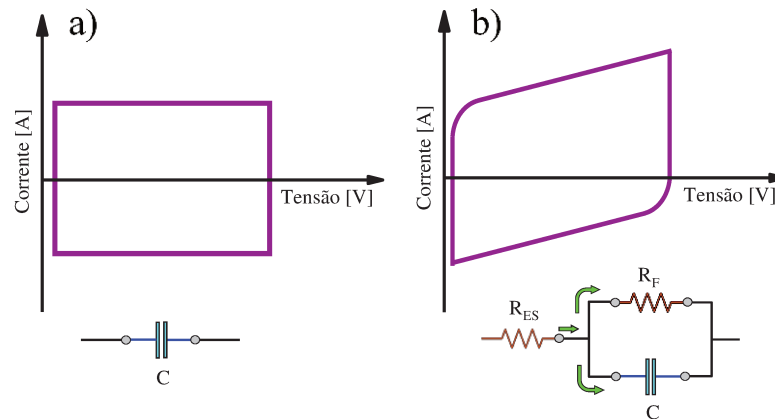


Figura 11: Gráficos de voltametria cíclica. A) Voltamograma de um capacitor ideal. b) Voltamograma de um supercapacitor real.

- Os materiais eletroativos apresentam picos evidentes de corrente capacitiva nos gráficos de uma voltametria cíclica utilizando um sistema de três eletrodos, já num sistema de dois eletrodos, os picos dos materiais eletroativos causam uma elevação na corrente capacitava resultante, conforme a Figura 12 [128].

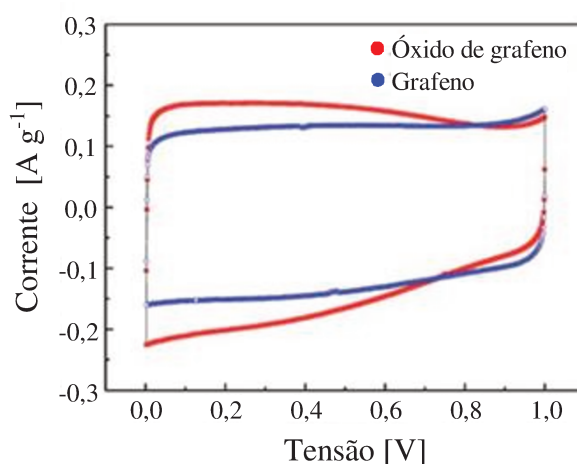


Figura 12: Voltamograma de comparação para atividade de EDL e pseudocapacitiva, reproduzido com permissão da referência [128].

1.2.10. Cronoamperometria

Esta técnica consiste na aplicação de uma variação abrupta de potencial de um estado em equilíbrio para um estado desejado e durante esta variação a corrente é analisada em função do tempo, podendo assim expor a taxa de descarga do dispositivo e se há uma possível corrente residual [129][130]. Como num sistema capacitivo ao aplicarmos um potencial, a corrente será máxima e a tensão mínima no instante inicial, com o passar do tempo a corrente tende a zero e a tensão do capacitor tende à voltagem da fonte. Em um supercapacitor que possui armazenamento de carga de apenas de forma eletrostática, espera-se este mesmo comportamento, no entanto, em um supercapacitor com sistema de armazenamento de carga que contém reações faradaicas, ocorrerá o decaimento da corrente de forma mais lenta[60]. Mesmo depois de um tempo prologando os valores de corrente não estiverem o mais próximo de zero possível, há então uma corrente residual no sistema e esta corrente está atribuída a elementos com níveis resistivos que promovem o consumo da corrente [131] .

1.2.11 Cronopotenciometria/Carga e Descarga Galvanostática

Usualmente é um tipo de análise após a voltametria cíclica e constitui os seguintes tópicos.

- Uma corrente constante controlada é aplicada, carregando e descarregando a célula capacitiva entre dois valores de tensão estabelecidos. A voltagem que a célula capacitiva atinge é gerado em um gráfico em função do tempo, como mostra a Figura 13 em azul, informando quão rápido o processo de carga ocorre. Diferente da voltametria cíclica, na cronopotenciometria aplica uma corrente e mede a tensão.
- O valor de corrente utilizado corresponde à taxa que o dispositivo será carregado/descarregado e de acordo com o tipo mecanismo de armazenamento de energia, a carga e descarga de tensão nos capacitores eletroquímicos aumenta ou diminui com o tempo. [121].
- Neste processo um gráfico do potencial que o dispositivo atinge é gerado em função do tempo como mostra a figura 4 em vermelho, embora a corrente não tenha utilidade, ela foi adicionada ao gráfico para auxílio na compreensão.
- Quando a corrente de carga é invertida ou interrompida, ocorre uma queda na tensão do dispositivo chamada de IR_{drop} [132].

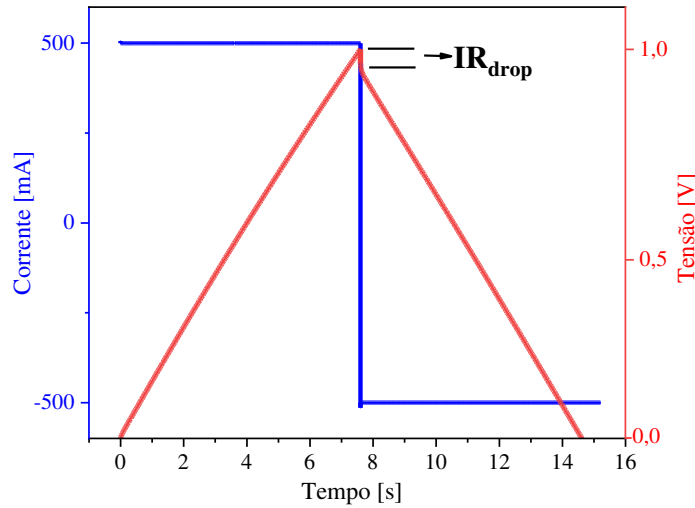


Figura 13: Gráfico de um teste de cronopotenciometria com o capacitor MAXWELL.

- Como resultado da proporção direta da relação entre tensão e tempo de um supercapacitor puramente eletrostático, um gráfico simétrico triangular é gerado nos valores de carga e descarga. A partir desta linearidade é possível obter o valor de capacitância da célula através da corrente de descarga e descontando a R_{ES} , conforme mostra a equação 6. Δt é atribuído à variação no tempo, ΔV a variação na tensão e i a corrente utilizada na análise [133][134].

$$C_{cell} = i \frac{\Delta t}{\Delta V - (IR_{drop})} \quad [6]$$

- No caso dos dispositivos que não apresentem a linearidade, por exemplo, alguns pseudocapacitores, então a capacitância pode ser obtida pela equação 7.

$$C_{cell} = \frac{2.i.\int Vdt}{V^2 \Big|_{V_i}^{V_f} - (IR_{drop})} \quad [7]$$

- Após a obtenção dos valores de capacitância da célula, deve-se normalizar a capacitância do material, dividindo a capacitância da célula pelo valor da massa, área ou volume de material ativo dos dois eletrodos, resultando na capacitância específica.
- Com os valores de capacitância específica, a energia específica do dispositivo pode ser obtida através da equação 8.

$$E = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2 \quad [8]$$

1.2.12. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

É uma técnica que aplica um sinal senoidal geralmente com amplitude entre 5 a 10 mV, em várias faixas de frequência, comumente para supercapacitores fica entre 10 mHz até 100 kHz [135–138], em uma voltagem desejada, sendo que o valor adotado na literatura se situa nas regiões do platô da voltametria cíclica [137,139]. Como a aplicação do sinal é feita através do controle da voltagem fixa, a corrente a corrente gerada é analisada em função da defasagem. Na prática se avalia a resposta em frequência do dispositivo. A impedância é obtida da razão entre voltagem do sinal aplicado entre a corrente do sinal gerado, esta razão resulta em um número complexo atribuído ao valor da frequência usado. Os números complexos gerados podem ser então exibidos no gráfico de Nyquist, que expressa a magnitude dos valores reais associados a componente resistiva e os valores imaginários associados a componente capacitiva (ou indutiva) [121]. Com a obtenção da impedância gerada pelo dispositivo, é possível analisar a ESR, caracterizar as propriedades da interface eletrodo-eletrólito dos dispositivos, compreender o mecanismo de armazenamento de carga da EDL [131,140] ou pseudocapacitivo [141][142] e determinar a resistência de transferência de cargas [136]. As diferentes frequências aplicadas são capazes de separar diferentes processos físico-químicos que ocorrem em escala de tempo diferentes. Em baixas frequências há um tempo para a difusão ou reações eletroquímicas lentas para prosseguir em resposta da polarização da célula, já em altas frequências, a variação do sinal pode ocorrer mais rápido que a resposta eletroquímica [143]. Como exemplo a Figura 14 mostra um gráfico de impedância de um dispositivo contendo MnO_2 e grafeno, é possível notar o aumento da impedância com a quantidade de MnO_2 que é depositada no eletrodo, o gráfico também mostra o valor da ESR associado a ponto inicial das curvas [144].

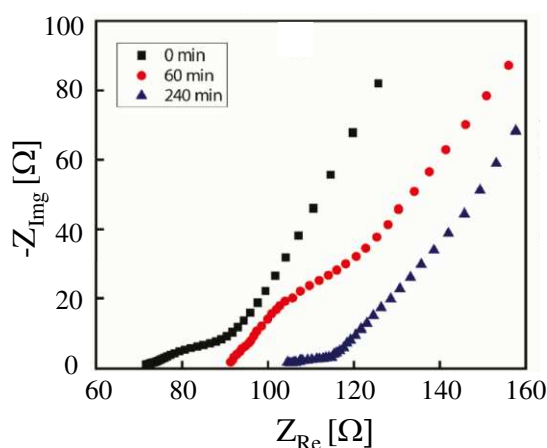


Figura 14: Gráfico de impedância para exemplo, reproduzido com permissão da referência [144].

1.3. Grafeno

A obtenção do grafeno gerou um estopim e foi difícil descrever de fato qual seria a sua área de abrangência. Inicialmente a mobilidade de portadores de carga foi analisada logo na descoberta, pois, Geim e Novoselov haviam feito testes e publicado no artigo que lhe renderam o prêmio Nobel em 2010. O valor obtido foi de $10.000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [77], resultando em um valor elevado, comparado com o principal material utilizado na indústria microeletrônica, o silício, que apresenta valores de $1.500 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Em 2008 Geim reportou valores de $200.000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, mais tarde, Kirill Bolotin na universidade de Columbia, obteve um valor de $250.000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ esfriando uma folha de grafeno a 5 K, sustentada por um fino par de pilares [145].

Em temperatura ambiente, a vibração dos átomos de grafeno resulta em uma resistividade elétrica de $1 \mu\Omega.\text{cm}$, que corresponde a valor 35% menor do que o do cobre. O cobre é conhecido como o material de menor resistividade na temperatura ambiente [146].

As propriedades mecânicas do grafeno são surpreendentes e essa é uma das razões pela qual ele se destaca, não só como um elemento isolado, mas também em outras condições, como um agente de reforço para compósitos. A estabilidade das ligações sp^2 em formato hexagonal é a razão de suas propriedades mecânicas. Assumindo que um filme de grafeno tenha espessura de 0.335 nm de espessura, este filme apresenta uma tensão de ruptura de 340 N/m onde corresponde ao módulo de Young de 1 TPa ($\pm 0,1$) [147]. Comprando com a faixa de valores de metais e ligas que varia entre 45 a 407 GPa [148].

O controle térmico é um dos fatores de maior desafio no cenário atual da indústria microeletrônica, optoeletrônica e dispositivos fotônicos. A remoção do calor de forma eficiente se torna uma questão crítica em seu desempenho. O silício comumente utilizado sofre uma redução de sua condutividade térmica em função de seu tamanho, de *bulk* para nanoestruturas, sendo assim um processo que necessita de um material adequado. Entre os metais e semicondutores o grafeno apresenta a condutividade térmica extremamente alta, com valores de 2000 W/mK a 5000 W/mK [149] podendo ser útil no avanço do controle térmico, por exemplo, podendo ser essencial no design de uma nova geração de circuitos integrados. O comportamento da condutividade térmica do grafeno é explicado pelo espalhamento fônons-fônons fracos, resultando em um valor alto do caminho livre médio de aproximadamente 775 nm [150].

A espessura de um filme de grafeno de apenas uma única camada é muito fina e chega a ser transparente, tendo a transmitância da luz que o atravessa no valor de 97,7%. Essa

transmitância é afetada com o aumento no número de camadas, que vai diminuindo conforme mostra a Figura 15 [151].

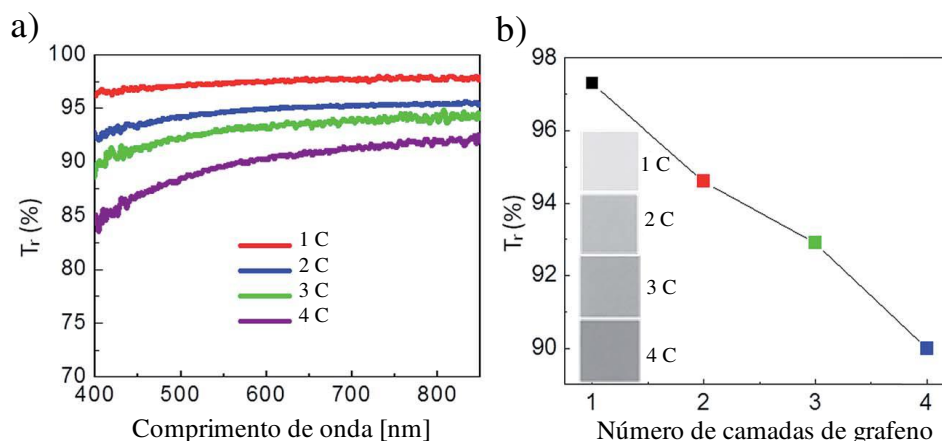


Figura 15: Relação de transmitância em função do número de camadas. A) relação da transmitância na faixa da luz visível. b) Comparação do grau de cores com o número de camadas. Adaptado de e reproduzido sob permissão da referência [151].

Suas propriedades estruturais em relação à superfície não demonstram particularidades, mas são importantes, principalmente para a elaboração de dispositivos armazenadores de energia, onde a maioria dos fenômenos de carga ocorrerão na superfície. Embora o grafeno seja considerado perfeitamente plano, picos e vales ocorrem devido à flutuação térmica. A sua área superficial possui teoricamente o valor de $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ e valores medidos por técnicas de adsorção ficam entre 270 e $1550 \text{ m}^2/\text{g}$ [152]. Outro aspecto é a energia de superfície, que é de $46,7 \text{ mJ}/\text{m}^2$ e relaciona o ângulo de contato que a água forma em sua superfície [153], tendo o valor de 92° como ângulo de contato [154]. Esta propriedade é a capacidade da superfície de molhar, que é denominada molhabilidade e isso traz informações sobre a interação de moléculas com a superfície em meio aquoso. A sua molhabilidade é altamente afetada pelo substrato e publicações mostram que a superfície pode variar de hidrofóbica até hidrofílica [155]. A capacidade de adsorção de sua superfície é bem variada, cada região entre as ligações químicas dos átomos de carbono fornece diferentes comportamentos [156]. Em um estudo de simulação focado na adsorção de metais de transição (Sc, Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu, Pd e Pt) na superfície do grafeno, mostra que ocorre a adsorção química (formação de ligações químicas entre os metais e o grafeno) e adsorções físicas [157] e outro estudo mostra a adsorção de outros (H, F, Cl, Br e I,) [158].

O grafeno demonstra ser um material inerte e estável, e por isso é resistente contra ácidos e bases, mesmo o ácido fluorídrico, um dos mais fortes que existe [159]. Possui total

impermeabilidade para gases [160] e fluídos [161]. Com base nestes aspectos, ele vem sendo estudado para ser um material de cobertura e proteção para ações corrosivas [162]. Todas estas propriedades fazem dele candidato muito promissor para aplicação em eletrodos para aplicações diversas incluindo supercapacitores. Trataremos a seguir como se obtém este material.

1.3.1. Síntese

Antes de sua descoberta do grafeno, havia alguns estudos na busca de sua síntese/existência, por exemplo sua produção via deposição química na fase vapor, resultando em um material grafítico de até 100 camadas [163]. Entretanto, somente após a sua descoberta em 2004 que a atenção para os estudos de sua síntese se tornou portador de um potencial interesse. Este interesse se deu em função de suas propriedades inéditas e exclusivas, capacidade de junção com outros materiais e estruturas, versatilidade para aplicações e variedade de materiais derivados, como GNR (*graphene nano ribbons*), GO (*graphene oxide*), rGO (*reduced graphene oxide*) BLG (*bi-layer graphene*) e FLG (*few layers graphene*) [164].

Hoje em dia, apesar do rápido desenvolvimento nos métodos de síntese do grafeno, ainda estamos nos passos iniciais e um método de produção em massa de alta qualidade permanece escasso, assim limitando a potencial implementação do grafeno em escala industrial. A fim de ser sucessivamente aplicado na indústria, o grafeno deve ser produzido em um custo competitivo em relação aos materiais atuais. O custo atual é de 60 dólares por polegada quadrada e necessita atingir um valor menor do que 1 dólar por polegada quadrada [165]. Este é o maior desafio, onde o processo de síntese deve seguir os parâmetros como custo efetivo, alta confiabilidade, escalabilidade, rendimento por produção e impacto ambiental.

Com o crescente interesse por sua síntese, vários métodos surgiram e através de termos utilizados na nanotecnologia os métodos foram classificados como *top-down* (destruição) e *bottom-up* (construção). No método *top-down* a obtenção do grafeno é feita através da quebra e/ou redução de estruturas a base de carbono, como o grafite, até se chegar ao grafeno, resultando tipos de grafeno em pó, flocos ou suspensão em meio aquoso. Um exemplo seria obtenção de um lápis de madeira através de um enorme troco de árvore. No método *bottom-up*, o grafeno é obtido através da criação. Os átomos de carbono são extraídos de fontes precursoras e então direcionados para uma estrutura de sustentação, no caso a superfície de um substrato onde ocorrerá a aglomeração controlada dos átomos, resultando na formação do grafeno [166].

A Figura 16 mostra os tipos de sínteses mais comuns e quais são suas técnicas. Cada método resulta em aspectos como, custo, qualidade e tipo de grafeno (com substrato (*supported*) e sem substrato (*suspension*)).

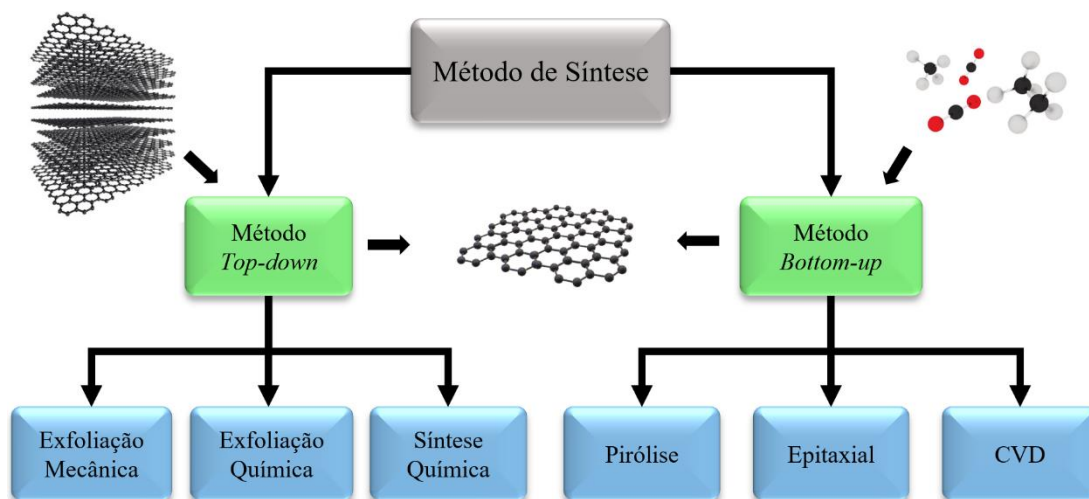


Figura 16: Fluxo dos métodos de síntese de grafeno. Em direção ao método *top-down* se tem uma quantidade de grafite, simbolizando o material a ser reduzido. Em direção ao método *bottom-up* tem se átomos de carbono, que formarão a estrutura do grafeno. Adaptado de [166].

No método de produção via *top-down* o primeiro método a ser descrito é chamado de exfoliação mecânica, que fora o método utilizado na descoberta. Este método consiste basicamente na “escamação” de grafite, no caso o grafite HOPG (sigla do inglês, *highly oriented pyrolytic graphite*). Com apenas uma fita adesiva e o grafite, é possível através de repetidas vezes chegar em um tamanho de grafeno de apenas poucas camadas, rendendo flocos de grafeno com dezenas de micrometros ou menos, limitando a técnica no aspecto de escalabilidade e rendimento [167]. A exfoliação química ocorre através da intercalação de ácido sulfúrico, devido à força de van der Waals fraca, o ácido sulfúrico penetra entre as camadas do grafite, facilitando o processo de exfoliação [152]. O método de síntese química é feito através de soluções contendo ácidos fortes ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{KMnO}_4$) para oxidar o grafite, se transformando em GO, aumentando assim o seu espaçamento interplanar. No grafite puro o espaçamento interplacar varia de 3,34 a 5,26 Å, após 1 hora de seu espaçamento muda para 7,35 Å e após 24 horas até três vezes mais o valor do grafite puro. Em seguida o GO é colocado em banho de ultrassom com DMF e água deionizada na proporção de 9:1, causando um distanciamento planar ainda maior, formando camadas de grafeno individuais suspensas na solução. Estas camadas dispersas estão na forma de óxido de grafeno e para se obter o grafeno é necessário promover a redução química, a redução é feita através da utilização de Etilenodiamina ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$) junto com um surfactante ou polímero para produzir um coloide

homogêneo de grafeno. Este método produz uma grande quantidade de grafeno, porém, seus aspectos negativos resultam na imperfeição do grafeno, como defeitos em sua estrutura e o resto de reagentes, alterando a sua pureza. Outro fator é a utilização de reagentes para o processo, que o torna não amigável ecologicamente. Em resumo, a produção via *top-down* pode resultar em quantidades adequadas, porém é carente de um controle de qualidade, tamanho do filme e uniformidade, pois seus resultados geram flocos de grafeno sempre distintos [168].

Em relação método *bottom-up*, o processo requer estruturas capazes de conter todos os elementos que irão participar da síntese em variadas condições de temperatura, pressão e estabilidade dos parâmetros e na maioria dos casos, estas estruturas possuem um elevado custo. O processo de pirolise é feito a partir de uma mistura com etanol e sódio em condições solvotérmicas, a solução alcoólica de metal fica saturada de alcóxido metálico e em pressões de 10^{-2} Bar o álcool livre é encapsulado no alcóxido metálico em estruturas de clatratos, em seguida passa por um processo de pirólise, formando um arranjo de folhas de grafeno, no passo final a solução é levada ao banho de ultrassom para separação das folhas em folhas de grafeno monocamada [169]. O método epitaxial se refere a um tipo de síntese que forma um filme monocristalino sob um substrato também monocristalino, seu nome vem do grego, onde epi significa acima e taxi significa deposição de maneira ordenada. O grafeno é formado através da decomposição térmica do carbeto de silício (SiC) na proporção 1:1 em sua estrutura, o rompimento das ligações químicas ocorre em função da elevada energia térmica causada pelo aumento da temperatura, os átomos de silício na superfície evaporam, restando uma superfície rica em átomos de carbono. Estes aglomerados de átomos formam estruturas como o grafeno epitaxial (nome dado ao grafeno sintetizado neste processo), grafeno interfacial (que fica com qualidade baixa devido a quantidade átomos de carbono ligados aos átomos de silício), grafeno de duas camadas e grafeno de poucas camadas, ao final do processo com a elevação da temperatura até 1300 °C e a obtenção de um filme de apenas uma camada de grafeno [170]. Neste processo o grafeno não pode ser transferindo, limitando a sua aplicação. Embora através de uma fina camada de níquel, o processo pode ser feito e o grafeno pode ser transferido [171].

O método por deposição química na fase de vapor tem sido um dos mais visados para atingir a produção em escala comercial, devido principalmente a sua qualidade, escalabilidade e custo. Este método será mais detalhado, já que será o método para obtenção do grafeno deste trabalho. O método por *chemical vapor deposition* (CVD) se iniciou em 1880 com a deposição de metais em filamentos de lâmpadas, para aumentar a vida útil. Em 1920 tiveram início as deposições de metais na fase de gás e em 1970 o método se expande como um método para

recobrimento de superfícies [172]. Em 1974, ocorreu a obtenção de um filme de carbono sobre a superfície do níquel através da decomposição térmica da liga NiC, embora o método CVD não foi utilizado, os resultados foram úteis nas pesquisas seguintes, onde o resultado do carbono sobre o níquel orientaria novas aplicações [173]. Devido ao sucesso na síntese de nanotubos de carbono, através do método de CVD, em 2006, com a utilização uma fonte de precursora de carbono, no caso cânfora ($C_{10}H_{16}O$) e níquel, resultando no grafeno planas de poucas camadas (PFLG) [174]. A cânfora sofre a sublimação durante a reação e isso não favorecia o controle dos crescimentos, mas em 2008, através de outras fontes de carbono, o processo se tornaria mais adequando. A fonte de carbono foi o gás metano (CH_4), resultando em um grafeno de apenas uma cada, mas com área muito pequena de 5 mm^2 , levando a necessidade para novos testes [175]. Outros metais de transição foram estudados, como, Ru, Ir, Pt, Co, Pd e Re [176], entretanto, o cobre demonstrou ter menor solubilidade dos átomos de carbono e melhor ação catalítica para o processo, favorecendo sua qualidade e um filme de 1 cm^2 [177].

Uma descrição básica do processo se dá pela seguinte forma: o processo de síntese é feito sob 400 mTorr em média, utilizando um tubo de quartzo cilíndrico como câmara de reação. Esta câmara possui uma entrada de gases em uma extremidade e na outra um sistema de bombeamento a vácuo. O meio da câmara é a região de reação e onde o substrato de cobre é colocado, esta região é aquecida por uma estrutura resistências que envolve toda a circunferência do tubo, podendo atingir $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Uma fonte precursora de carbono em forma de gás é ativada na entrada, por exemplo, o gás metano e então quando as moléculas passam pela zona de reação, elas sofrem a dissociação e os átomos de carbono começam a se aglomerar na superfície do substrato de cobre, formando um filme de grafeno. Após a dissociação formam-se moléculas de hidrogênio que seguem o fluxo do bombeamento de vácuo. A Figura 17 mostra a estrutura da câmara com corte para visualização da parte internam, na zona de reação é possível ver as moléculas de metano passando pela zona de reação, seguindo um fluxo orientado pela seta acima.

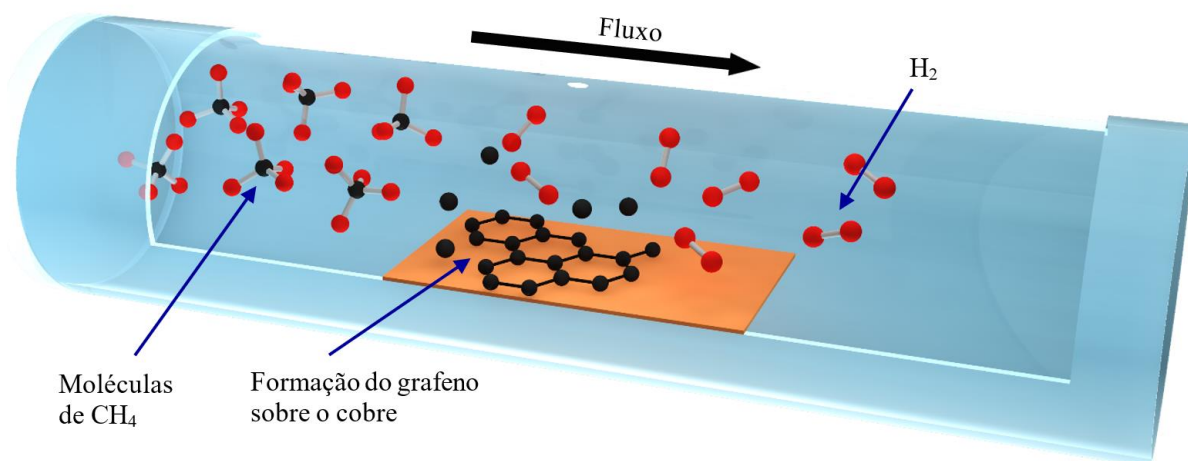


Figura 17: Vista interna de zona de reações. A seta acima do tubo indica o sentido do fluxo, onde o gás metano sofre a dissociação e o átomos de carbono se aglomeram na superfície do cobre, as moléculas de H_2 são evacuadas do sistema.

Capítulo 2

Procedimento Experimental

2.1 Síntese de Grafeno

Para realizar a síntese do grafeno, foi necessário estruturar um forno que trabalhe em regime de pressão subatmosférica (*e.g.* vácuo) com valores em torno de 100 mTorr, que possua a capacidade de atingir temperaturas por volta de 1000 °C e possua um sistema de entrada de gases com controladores de fluxo de massa. O esquema é mostrado na Figura 18 com o forno aberto.

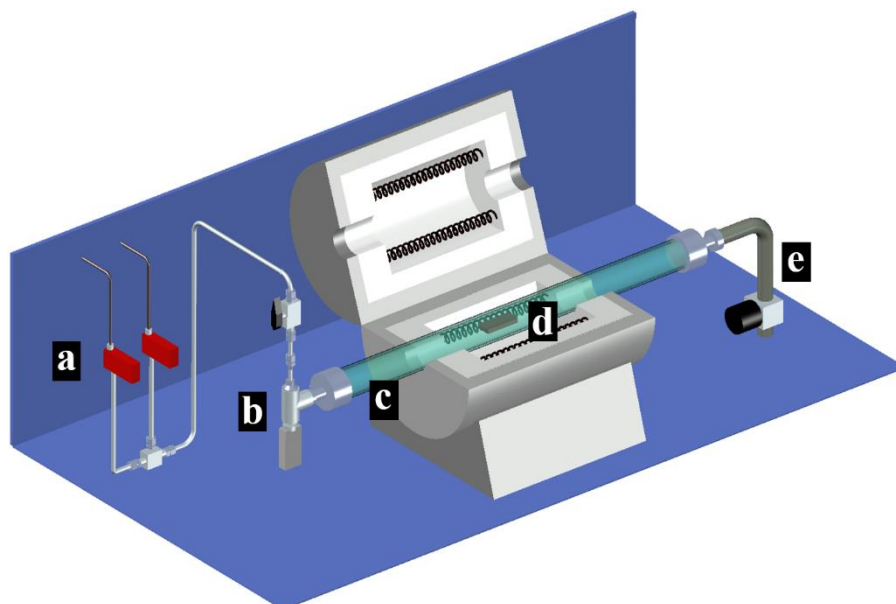


Figura 18: Ilustração esquemática da estrutura total. a) tubulação de gases H_2 e CH_4 com os controladores de massa em vermelho. b) Sistema de sensoriamento de vácuo e flange de acoplamento ao tubo de quartzo. c) Tubo de quartzo. d) Região de aquecimento do forno, amostras dentro do tubo de quartzo. e) Tubulação de vácuo.

Foi utilizado um forno Jung, modelo LT93010 com tubo de quartzo de 60 mm de diâmetro, 1,5 m de comprimento e 5 mm de parede. Um sistema de flanges foi desenvolvido para efetuar atuação do vácuo e a estanqueidade do sistema, conforme na Figura 19-(a). Uma bomba mecânica Edwards modelo RV8 (Fig. 19-(c)) foi instalada em uma das extremidades do forno, utilizando conexões de sistemas a vácuo, um sistema contendo uma válvula para abrir e fechar a saída de gases. Após as adequações e checagem do sistema de vácuo, na outra extremidade do tubo, foi instalada uma linha de entrada de gases, uma para H_2 e outra para CH_4 (Figura 19-(b)), através dos controladores Horiba Z500, finalizando a junção das 3 estruturas essenciais para o processo [177,178]. Os detalhes a respeito das conexões estão no apêndice A.



Figura 19: Fotos da estrutura total do forno CVD. a) Estrutura geral. b) Sistema de controle de gases. c) Bomba mecânica de vácuo.

Após a desenvolvimento das estruturas, o processo de síntese do grafeno é iniciado. Primeiramente são utilizadas folhas de cobre (Gelon - *copper foil for lithium battery*) de 15 μm , 99,9% de pureza, com rugosidade $\leq 3,0 \mu\text{m}$ (Rz) e policristalino. As folhas são cortadas em discos de 16 mm de diâmetro e passam por um processo de limpeza de pequenas impurezas, tais como, micro poeiras e óxidos que podem conter na superfície do cobre, pois seu armazenamento e contato com o ar promove a indevida presença de impurezas [179]. O processo se inicia com uma remoção de óxidos nativos CuO e CuO₂, através da imersão das amostras em solução de 15% de HCl por 1 minuto, seguido de enxague com água deionizada e banho de ultrassom para limpeza orgânica por 30 minutos, com a finalização de banho de ultrassom durante 10 minutos em isopropanol [180]. As amostras são colocadas no forno, bem no centro, chamado de zona de reações, como mostra a Figura 20.



Figura 20: Foto da estrutura de aquecimento do forno e posição das amostras.

O sistema foi fechado mantido em vácuo para remoção de quaisquer partículas, por 30 minutos. O fluxo de H_2 foi iniciado a uma taxa de 8 sccm e foi mantido durante todo o processo. Após a limpeza da câmara o forno foi ativado para 300 °C para um processo de limpeza durante 20 minutos, com o aquecimento, os óxidos restantes são removidos da superfície com o auxílio do fluxo de H_2 . Antes de iniciar o crescimento do grafeno, o cobre passa por um processo de recozimento a 1000 °C, durante 40 minutos, conforme na parte inferior da Figura 21, este processo faz com que o material policristalino forme grãos maiores e diminua a rugosidade da superfície [181].

Após o recozimento, a temperatura é mantida a 1000 °C e o gás metano liberado a uma vazão de 1,3 sccm por 40 minutos, tempo estimado para formar o filme de grafeno sob a área das folhas de cobre [176]. Após todo esse processo, o forno é desligado e resfriado, no caso através de duas ventoinhas, fazendo com que o resfriamento seja em média de 100 °C por minuto, até 500 °C, evitando assim a atividade da superfície gerada pelas altas temperaturas

[182]. Após o resfriamento, a síntese do grafeno é finalizada e em seguida as amostras são submetidas ao processo de transferência, descrito a seguir.

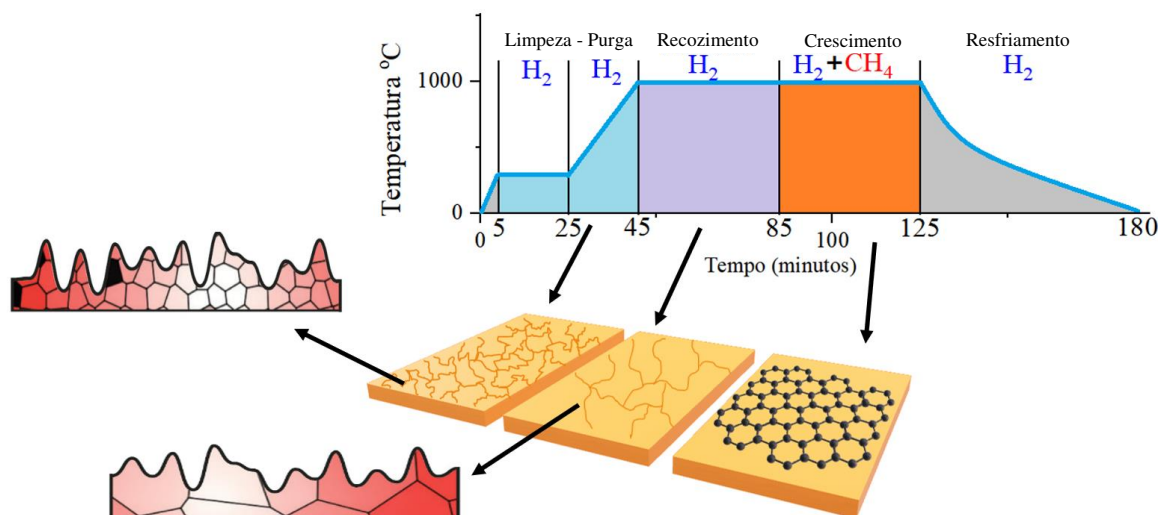


Figura 21: Ilustração do processo de crescimento com a atuação da temperatura e dos gases.

2.2. Transferência

O cobre utilizado para a síntese não tem estabilidade eletroquímica para suportar o regime de operação dos capacitores em meio aquoso (*e.g.* cobre é corroído), portanto foi necessário efetuar a transferência para um material que possua uma resistência satisfatória aos testes eletroquímicos, no caso o espaçador de aço inox (AISI 304) de 16 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. A técnica para a remoção do grafeno sobre a superfície é a técnica conhecida pela terminologia do inglês *fishing transfer*.

O processo de transferência é ilustrado na Figura 22. A etapa (a) consiste na cobertura de um filme de PMMA utilizando o processo de *spin coating*, na qual por meio da rotação da amostra utilizando um equipamento chamado *spin coater* o PMMA pode ser distribuído de maneira uniforme, assim protegendo o grafeno de interesse e removendo apenas o grafeno irregular da parte inferior. O PMMA precisa ser aquecido a 150 °C por 10 minutos, para secar e enrijecer de forma confiável para a proteção, mostrado na figura (b), em seguida imerso em uma solução contendo de 1:3 de ácido nítrico (HNO_3), por 3 minutos, assim removendo os resquícios de grafeno que se formam na parte de baixo do cobre, conforme a etapa (c). Na etapa (d) é feita a corrosão do cobre através da imersão na solução contendo 30 g de $CuSO_4$, 100 ml

de HCl e 100 ml de água deionizada. Após um período de aproximadamente 4 horas o cobre é corroído restando apenas o PMMA e o grafeno na superfície da solução. Algumas impurezas ou resquícios de cobre permanecem na amostra, portanto é necessário o enxague da amostra por 30 vezes em água deionizada, conforme a etapa (e). O grafeno já está sem o substrato de cobre e somente com o PMMA suspenso na superfície da água, que através de uma imersão do novo substrato por baixo do filme de PMMA+grafeno e possível “pescar” o filme e depositar na superfície do novo substrato ilustrado na etapa, no caso elevar o substrato imerso por baixo do filme que está flutuando na solução (f). Após a adesão no espaçador, resta apenas a remoção do filme de PMMA em um banho de acetona de um dia para o outro (g) [183].

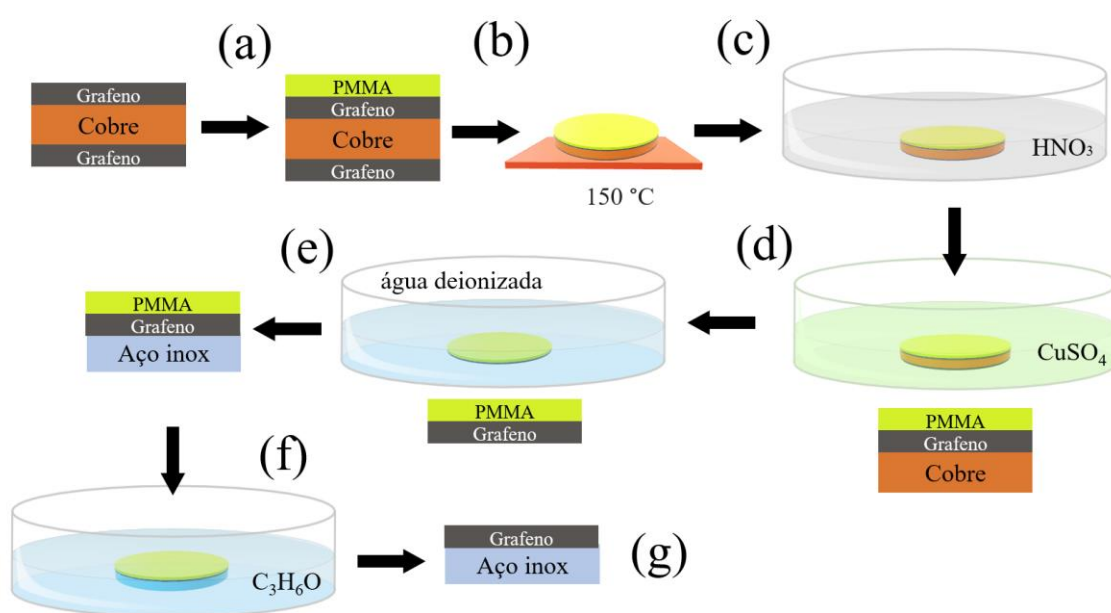


Figura 22: Fluxo de operações para transferência do grafeno para o aço inox.

2.3. Decoração

Após a confecção do eletrodo contendo o aço inox e grafeno, ele passa pelo processo de decoração com Nb_2O_5 através de sistema de *electrospray*, como mostra a Figura 23. O eletrodo é colocado em um equipamento que possui um campo elétrico de 31 kV entre o disco rotativo e a seringa, a seringa é ligada a um reservatório que contém a 20 ml de isopropanol e 5 mg de Nb_2O_5 . Esta combinação é utilizada para promover a dispersão dos Nb_2O_5 e promover seu fluxo pela seringa. A técnica se baseia na dispersão das nanopartículas dispersas através do campo elétrico, elas são direcionadas para o eletrodo e seu tamanho limitado pelo limite de Rayleigh, assim formando o cone de Taylor. Os eletrodos são fixados no disco rotativo a 3500 rpm, para garantir que não haja aglomerações indevidas na superfície dos eletrodos e uma distribuição

uniforme [27]. O tempo em que o potencial é aplicado entre a seringa e o eletrodo determina a quantidade de material que será depositado no eletrodo. Foram utilizados dois tempos, de 3 minutos e 5 minutos. Após a deposição do material o eletrodo passa por um aquecimento de 650 °C por 60 minutos no mesmo forno CVD, com um fluxo de 100 sccm de N₂. Após o período de 60 minutos de aquecimento, o resfriamento natural é iniciado e dura aproximadamente 24 horas [28].

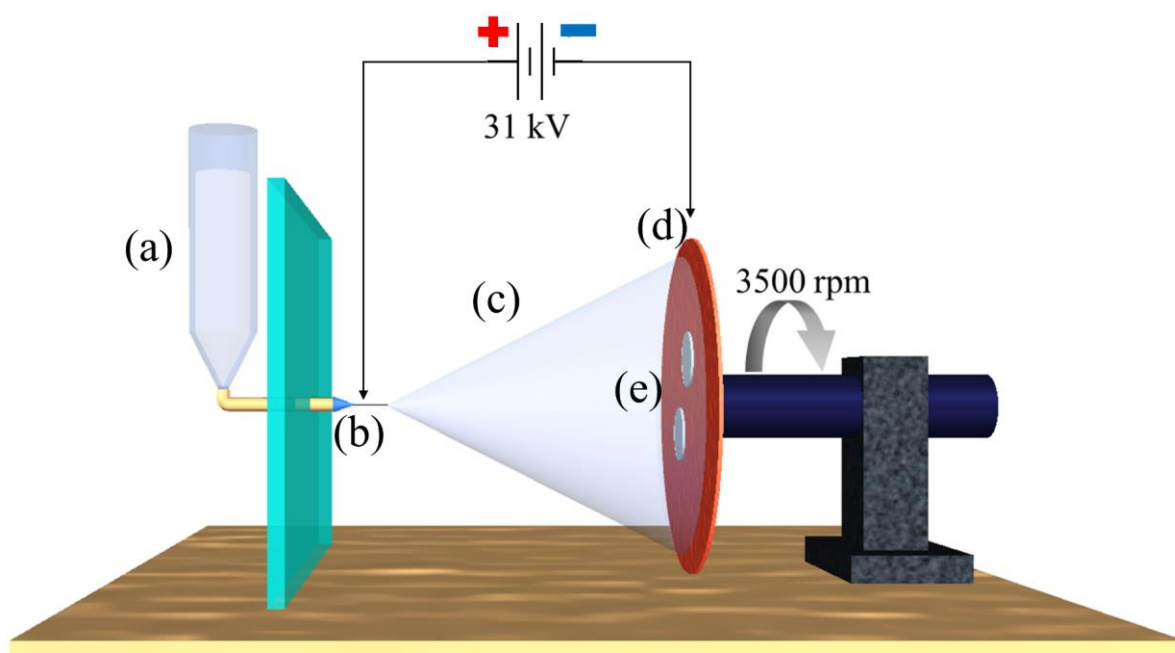


Figura 23: Ilustração da estrutura utilizada no processo de electrospray. a) Reservatório que contém a solução. b) Seringa. c) Nuvem cônica da dispersão das partículas. d) Disco rotativo. e) Posição dos eletrodos.

2.4. Caracterizações *ex situ*.

O grafeno isolado foi analisado através da espectroscopia Raman utilizando o equipamento InVia do fabricante Renishaw, com o laser Ar⁺ 488 nm (2,54 eV) e o grafeno contendo nióbio foi analisado através do laser He-Ne 632,8 nm (1,96 eV). Para efetuar o foco, foi utilizada uma lente de 100 X do microscópio Leica DM IRB. A calibração do Raman foi realizada depois do pico do Si (111) em 520 cm⁻¹. Os dados de aquisição foram analisados através da subtração da linha de base, juntamente com a decomposição dos picos utilizando as funções de distribuição Gaussianas e Lorentzianas. A intensidade dos picos de forma geral, foi normalizada pelo pico 2D, tanto nas amostras com grafeno e amostras com pentóxido de nióbio. Seguindo a análise por espectroscopias, a espectroscopia de fotoelétrons de raios-x foi efetuada através do

equipamento Specs GmbH, contribuído para a análise das características químicas do composto sintetizado.

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) foi utilizada para obter informações sobre o aspecto morfológico das estruturas e da superfície do material, utilizando o equipamento FEI Nanolab 200. A microscopia de força atômica também foi empregada através do equipamento Multimode 8, com sondas ScanAsyst Air do fabricante Bruker, para complementar as informações estruturais dos materiais sintetizados.

2.5. Caracterizações eletroquímicas

Os estudos eletroquímicos foram feitos utilizando o sistema simétrico de dois eletrodos, com o encapsulamento CR2032 *coin cell*, formado pelo conjunto de elementos mostrados na Figura 24. Este conjunto é composto pela tampa superior, espaçador, membrana separadora de espaçador, mola de pressão e capa inferior. Os espaçadores de aço inox atuam como coletores de corrente e sustentam o material ativo (grafeno + pentóxido de nióbio), formando assim o eletrodo de análise. Foi utilizada membrana de celulose 30 μm de espessura TF4030 do fabricante Nippon Kodoshi Corporation e encharcada com 60 μL de eletrólito com solução de 1 M de Li_2SO_4 . Figura 24 também mostra o arranjo dos eletrodos face a face e o detalhe da célula unitária do pentóxido de nióbio na fase T-ortorrômbica.

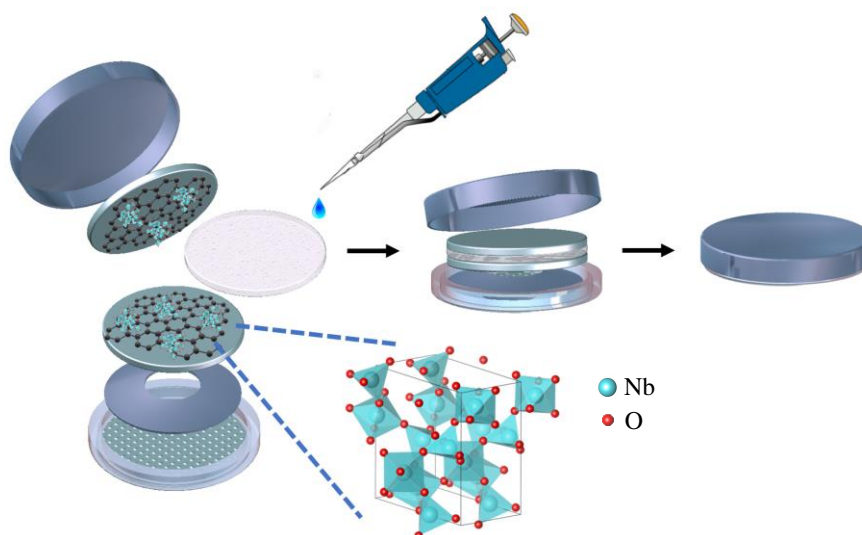


Figura 24: Ilustração dos elementos internos do conjunto de encapsulamento CR2032 utilizado para o teste.

Após a montagem do dispositivo, o potenciostato Biologic SP-150 foi utilizado para fazer a análise de voltametria cíclica, cronoamperometria, cronopotenciometria e

espectroscopia de impedância eletroquímica (ver seção 1.2.8). As análises voltametria para obter os valores de janela de potencial que os dispositivos podem atingir foram feitas com taxa de varredura 10 mV s^{-1} com a variação de potencial de 0,4 a 1,1 V, após a obtenção dos valores foram feitos os testes em diferentes taxas de varredura com valores de 1, 10, 50 e 100 mV s^{-1} . Em seguida a cronoamperometria foi efetuada para analisar a corrente de fuga e servir também como informação adicional para análise da janela de potencial, utilizando a faixa de potencial de 0,4 a 1,1 V. Após a confirmação da janela de potencial, a cronopotenciometria foi aplicada com a janela de 0 a 0,6 V e valores de corrente para carga e descarga galvanostática de 1, 5, 10, 20, 25 e $35 \mu\text{A}$. Para cálculo da capacitância específica foi utilizada a área dos 2 eletrodos da célula capacitiva, dividindo a capacitância obtida por 4 cm^2 (cada eletrodo possui área de 2 cm^2). Por último, para obter informações sobre a ESR e processos capacitivos, foi utilizada a impedância de espectroscopia eletroquímica, também na faixa de 0,4 a 1,1 V, com amplitude do sinal de 10 mV_P e faixa de frequência de 100 kHz a 10 MHz.

Capítulo 3

Resultados

Neste capítulo serão apresentadas as caracterizações do grafeno e do pentóxido de nióbio como material e eletrodos para supercapacitores, contrastando sempre que possível com a literatura. A análise qualitativa do grafeno puro foi realizada nos quesitos estruturais, antes e após o processo de transferência de substratos, ao passo que seus resultados eletroquímicos foram somente nos substratos de aço inox. Em seguida, a apresentação dos resultados da decoração do grafeno com Nb_2O_5 foram direcionados as suas características estruturais e suas propriedades eletroquímicas.

3.1. Caracterização dos materiais

3.1.1. Grafeno

Inicialmente foi feita a análise das amostras sintetizadas sobre o substrato de cobre através da espectroscopia Raman, visando sua efetiva contribuição qualitativa, não destruição da amostra e praticidade de operação. Como as amostras ficam na mesma região de reações (durante o processo de crescimento, dentro do forno), dentro do forno, elas possuem sempre o mesmo perfil. Para investigar o grafeno, foi utilizado laser 633 nm (1,95 eV). A Figura 25 mostra o espectro Raman do filme sintetizado sobre o substrato de cobre. Através do auxílio da espectroscopia Raman é possível verificar se o processo de síntese resultou na formação do filme de grafeno monocamada [184]. Dessa forma, a Figura 25 apresenta os picos principais do grafeno monocamada, como 2D, G, D, confirmando o sucesso do processo de síntese.

O primeiro pico a ser descrito é resultado de um processo de espalhamento Raman de segunda ordem, que ocorre devido ao modo vibracional A_{1g} que corresponde ao estiramento dos hexágonos do grafeno no plano é atribuído ao pico 2D em 2680 cm^{-1} [185]. Na primeira ordem Raman, tem-se o segundo pico evidente que está relacionado ao modo vibracional E_{2g} . Tal modo vibracional é visto em um pico forte e único centrado em 1580 cm^{-1} , conhecido como pico G [3]. De acordo com estudos realizados por Tuinstra e Koenig, [F. Tuinstra and J. L. Koenig, J. Composite Materials 4, 492 (1970).] [F. Tuinstra and J. L. Koenig, J. Chem. Phys. 53, 1126 (1970)] o modo vibracional E_{2G} ocorre na primeira zona de Brillouin, bem na região de cruzamento entre as ramificações dos fônons iLO e iTO . Os picos mais sutis, como o que ocorre por volta de 2450 cm^{-1} está relacionado a combinação de um fônion D e um fônion

longitudinal acústico D'', chamado de D+D'' [186], seguido dos picos D em 1350 cm^{-1} associado a defeitos na rede cristalina do grafeno [185]. Os resultados obtidos também mostraram que a razão dos picos I_{2D} e I_G que foi de 2,87, evidenciando o perfil de um filme monocamada, uma vez que o valor desta razão deve ser maior ou igual a 2 [187].

Em seguida, a microscopia de varredura eletrônica contribui para análises através da obtenção de imagens da estrutura, podendo assim dar resultados relacionados ao aspecto morfológico do material. A Figura 26 mostra a imagem do resultado, contendo ocorrência de ranhuras destacadas pela linha verde (detalhe (a)), que indica o final do platô topológico do cobre [188]. A ilustração no detalhe (b) da Figura 26, mostra a vista lateral da amostra, na qual a ranhura também pode ser associada ao contorno de grãos, sem causar a divisão do filme de grafeno [189]. Estas ranhuras ocorrem em função do recozimento do cobre, sua estrutura policristalina sofre alterações quando atinge a temperatura de 1000 °C , formando grãos de diversas orientações e tamanhos. Outra forma de contorno de grão pode ser notada por listras retas representadas pelas setas amarelas (detalhe (c)) [190].

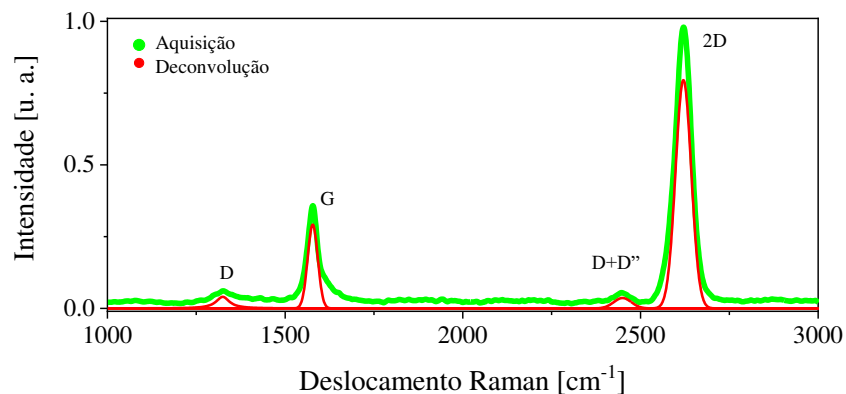


Figura 25: Espectro Raman da estrutura de grafeno monocamada sintetizada

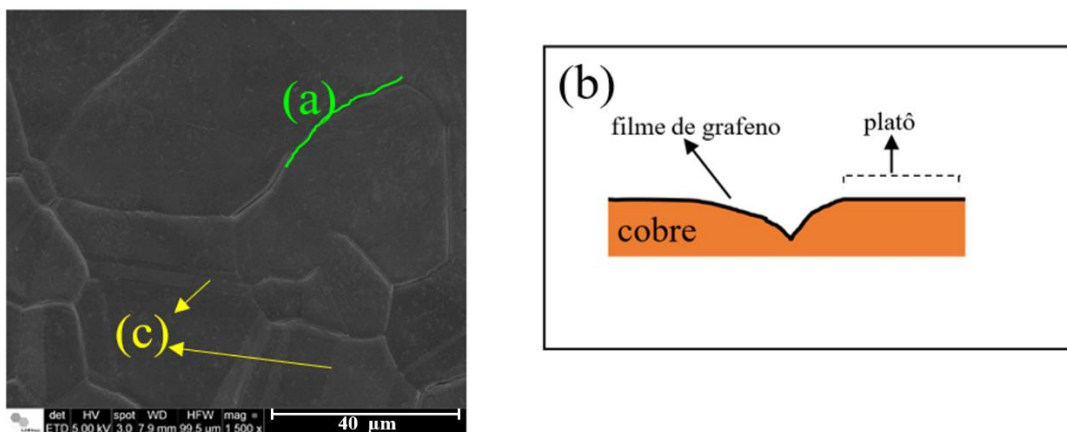


Figura 26: Microscopia de varredura eletrônica da amostra de grafeno sintetizada. a) Ranhuras recorrentes do processo de recozimento. b) Ilustração lateral da superfície do substrato contendo grafeno em sua superfície. c) Região contendo orientações diversas dos grãos de cobre.

Após o processo de transferência sobre aço inox, descrito em detalhes na seção 2.2, a espectroscopia Raman foi utilizada novamente, para certificar que o filme foi devidamente transferido, conforme a Figura 27.

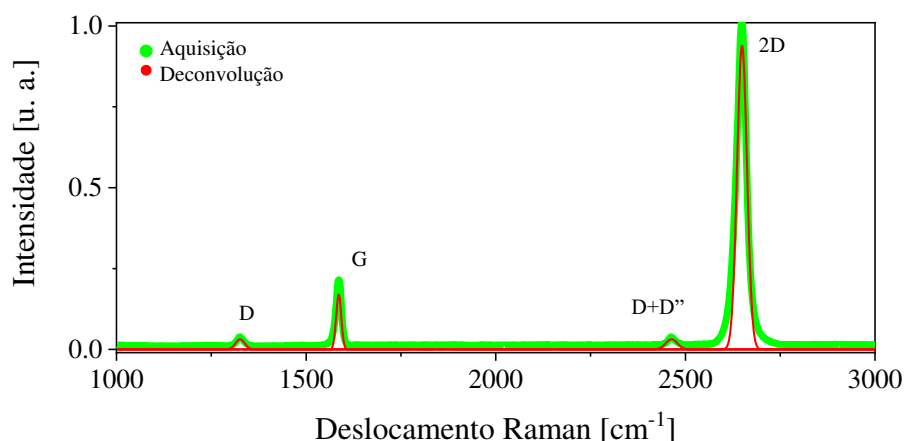


Figura 27: Espectroscopia Raman do grafeno após a sua transferência para o substrato de aço inox

Com estes dados foi possível concluir que o filme de grafeno suportou muito bem o processo de transferência com poucas ou indetectáveis mudanças no espectro Raman, o que é ideal para o processo de análise eletroquímica e para a deposição do Nb_2O_5 .

3.1.2. Grafeno com Nb_2O_5

Após a deposição de Nb_2O_5 no grafeno, foi feita análise de SEM e AFM, para obter informações sobre a qualidade da deposição, quantidade de aglomerados, tamanho e distribuição. As imagens de microscopia eletrônica de varredura da Figura 28 mostram o resultado da efetiva adsorção de aglomerados de pentóxido de nióbio no filme de grafeno, com diferentes tempos de exposição ao processo de *electrospray*. Nesse contexto, a Figura 28-(a) representa 3 minutos de exposição, a Figura 28-(b) 5 minutos e a Figura 29 trata-se de um zoom em um destes pontos para evidenciar os aglomerados de nanopartículas de Nb_2O_5 . Pode-se concluir aqui que o tempo de *electrospray* aumenta a densidade populacional destes aglomerados. No tempo aplicado neste estudo, fica evidente que não há formação de filme coalescido ou contínuo. Aqui, vê-se apenas uma distribuição uniforme de particulados e que estes por sua vez, estão agrupados em algumas dezenas de partículas. As Figuras 30-(a) e 30-(b) apresentam a varredura de uma sonda de microscopia de força atômica, mostrando regiões com pontos claros relacionados aos pequenos aglomerados de nióbio. O resultado da microscopia de força atômica é coerente com o de microscopia eletrônica de varredura, no que se refere à distribuição de particulados. Adicionalmente, a microscopia de força atômica

evidencia a adsorção dos aglomerados no filme de grafeno, já que este tipo de microscopia poderia remover os aglomerados analisados e não geraria a imagem com estruturas fixas (i. e. indicaria linhas onde a ponteira do *cantilever* tocou e se a aderência fosse muito baixa arrastaria).

Com estes dados foi possível concluir que ao lançar o Nb_2O_5 na superfície do grafeno, os aglomerados permanecem aderidos. Em outras palavras, o grafeno suporta a transferência para outro substrato/coletor de corrente e a deposição de particulados de Nb_2O_5 realizada pelo electrospray, sem ser afetado.

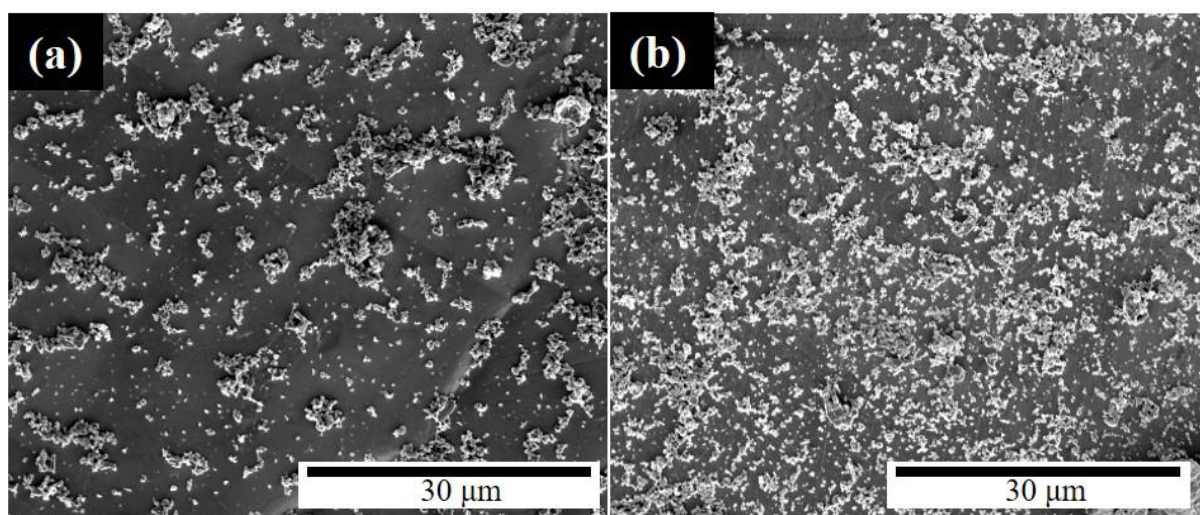


Figura 28: Microscopia eletrônica de varredura (a/b) da estrutura após o processo de eletrodeposição de pentóxido de nióbio. (a) Amostra sob três minutos de eletrodeposição. (b) Amostra sob cinco minutos de eletrodeposição.

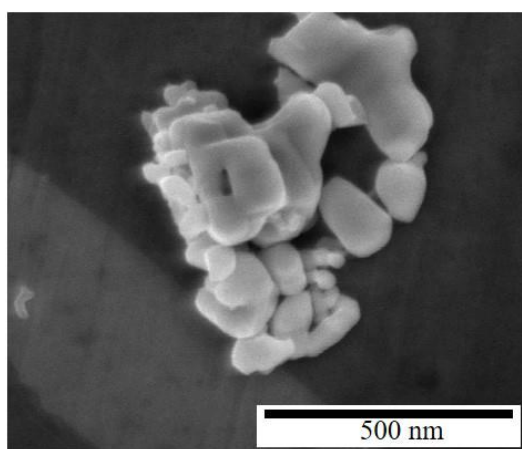


Figura 29: Conjugado de *clusters* isolado

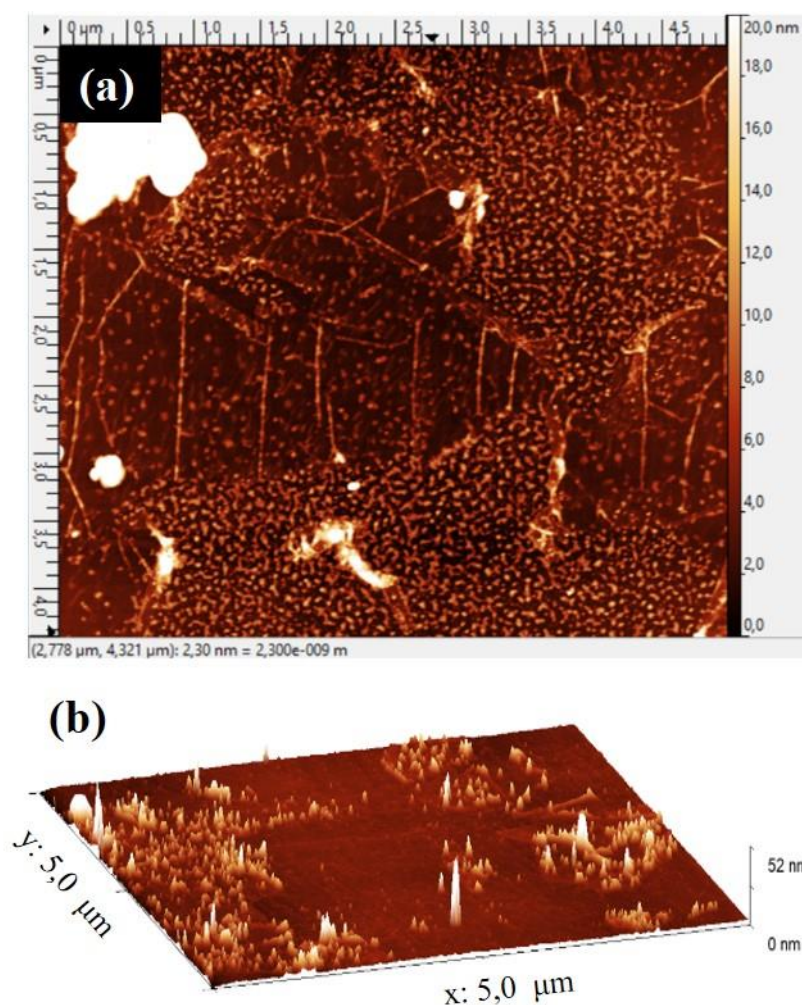


Figura 30: Microscopia de força atômica da estrutura após o processo de eletrodeposição de pentóxido de nióbio. (a) Vista superior da superfície do substrato de silício contendo filme de grafeno e *clusters* de pentóxido de nióbio. (b) Vista em perspectiva evidenciado a altura dos *clusters*.

A análise por espectroscopia Raman foi utilizada para complementação dos dados e avaliar a possível sorção química, na qual podem ocasionar novas ligações químicas entre os materiais utilizados, no caso o carbono e o pentóxido de nióbio. Como mostra a Figura 31, há a ocorrência dos picos característicos do grafeno e pentóxido de nióbio apenas, enfatizado que o tipo de sorção ocorrida foi do tipo física, no caso sem a formação de ligação química entre os elementos ocasionando atração eletrostática ou por van der Waals. No gráfico interno da Figura 31 designa-se a região de picos relacionados ao pentóxido de nióbio e foi deconvoluída para analisar sua fase e estrutura cristalina, na qual os picos 237, 266, 465, 625, 676 e 993 cm^{-1} são destacados, comprovando a estrutura monoclinica com traços de estruturas ortorrômbricas [191][27]. Os picos 237 e 266 cm^{-1} são empregados ao modo vibracional T_{3u} e o pico 237 cm^{-1} se atribui a vibração do tipo dobramento entre Nb-O-Nb [27]. A banda na região de 465 cm^{-1} é

referente ao modo vibracional T_{2g} [192]. Os picos 625 e 676 cm^{-1} são relacionados modo óptico transversal e o pico em 993 cm^{-1} se refere as vibrações de estiramento Nb-O [193].

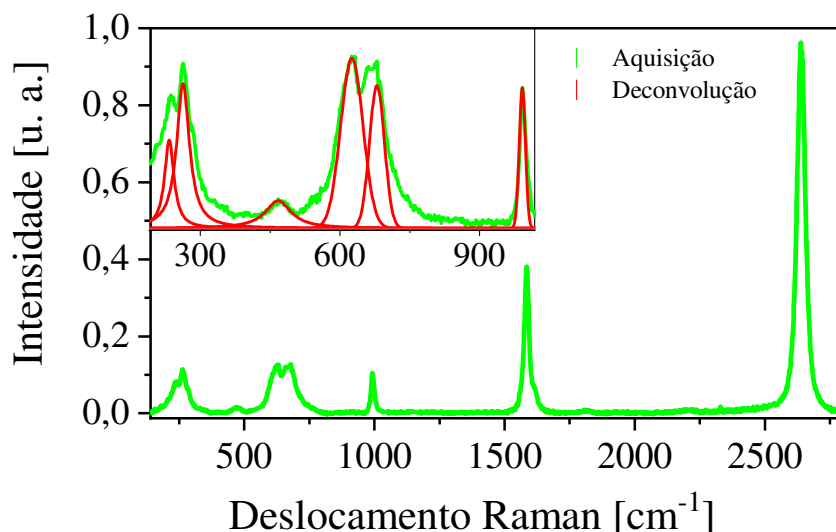


Figura 31: Espectroscopia Raman do substrato de aço inox contendo grafeno e pentóxido de nióbio. Gráfico interno relacionado a deconvolução dos picos.

Para complementar os dados obtidos, a análise de XPS foi utilizada para explorar a efetiva composição atômica do compósito, bem como a eficiência dos processos. Inicialmente tomamos o espectro da estrutura do grafeno separado, analisando a existência dos picos com energias de 285,8, 287,8 e 288,9 eV. Tais energias são associadas às moléculas C-O, C=O e C-O=C. Além disso, a porcentagem obtida para cada molécula foi de 22,7, 1,9 e 5,5%, conforme pode ser visto pela Figura 32-(a) [194]. Na Figura 32-(b) foi possível observar uma porção de $Nb^{4+}(NbO_2)$ nas energias em 205,6 e 208,1 eV, apresentando contribuições de 4,5 e 4,3% respectivamente devido ao pico $Nb3d_{5/2}$ e $Nb3d_{3/2}$ [195]. Outros dois picos relacionados ao pentóxido de nióbio ocorrem nas energias 206,5 e 209,5 eV, ocasionados pelo $Nb3d_{3/2}$ [195]. A região analisada apresenta também uma quantidade de oxigênio quimicamente ligado aos outros elementos do compósito, tais como, Nb-O, C=O e C-O, resultando em picos nas energias em 529,4, 531,4 e 533,2 eV, com contribuições de 14,2, 71,5 e 14,3%, de acordo com a Figura 31-(c) [196]. A relação de todos os dados referente aos espectros está contida na tabela 1, possibilitando a análise dos dados obtidos. A relativamente pequena imprecisão presente nos resultados não afeta a evidente presença dos óxidos encontrados.

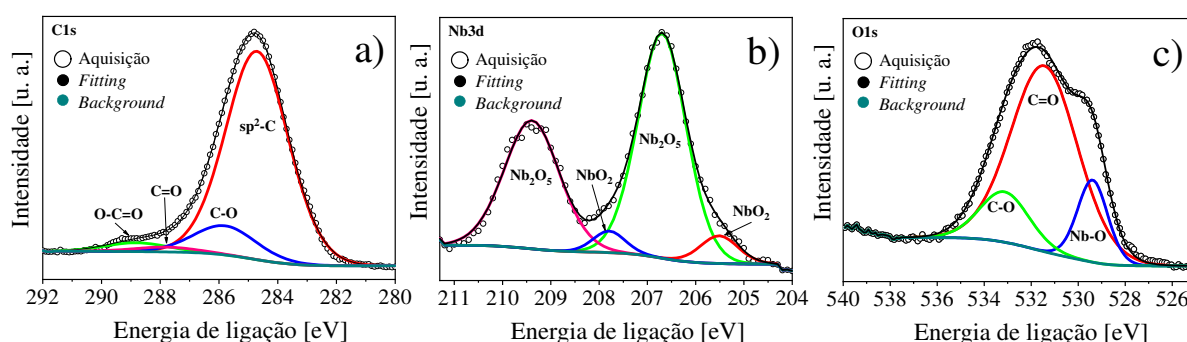


Figura 32: Análise de XPS do compósito sintetizado a) Região de energias do carbono. b) região de energia do pentóxido de níbio. c) região de energias de oxigênio.

Tabela 1: Relação de porcentagem de análise de XPS

		Energia de ligação [eV]	Contribuição [%]	Composição
Nb 3d	Nb 3d _{5/2}	205,6	4,5	NbO ₂
	Nb 3d _{3/2}	206,8	46,7	Nb ₂ O ₅
	Nb 3d _{5/2}	208,1	4,3	NbO ₂
	Nb 3d _{3/2}	209,5	44,4	Nb ₂ O ₅
C 1s		284,6	82,9	C=C
		285,8	11,6	C-O
		287,8	1,9	C=O
		288,9	3,5	O-C=O
O 1s		529,4	14,2	Nb-O
		531,4	71,5	C=O
		533,2	14,3	C-O

3.2. Caracterização eletroquímica

Após a análise geral sobre a estrutura do compósito, foram realizados testes de desempenho eletroquímico dos materiais como eletrodos para dispositivos capacitores. Foram elaborados três dispositivos para análise e comparação, o primeiro denominado a), contendo apenas grafeno, o segundo denominado b), contendo o eletrodo exposto ao *electrospray* durante três minutos e por último o dispositivo c) com cinco minutos. O detalhamento de cada um destes eletrodos é apresentado na seção 2.5. Inicialmente foi utilizada a voltametria cíclica afim de obter a melhor janela de potencial e as correntes nominais do dispositivo.

Inicialmente, para definir a melhor janela de potencial do dispositivo utiliza-se uma taxa de varredura de 10 mV s^{-1} , como pode ser visto nas Figuras 33, 34 e 35. Nesse ponto, é relevante ressaltar a importância do uso de taxas de varredura baixas. Quando o assunto é voltametria

cíclica para dispositivos capacitores, a resposta de corrente esperada para o voltamograma é um semi-retângulo. Isso deve-se ao fato de que a corrente de um capacitor é consequência de uma exponencial dependente da constante de tempo $-t/RC$. Dessa forma, a voltametria apresentará um período transitório seguido de um platô de corrente para tempos não maiores que poucos segundos de teste. Variações dessa resposta podem indicar problemas ou processos referentes a outros sistemas, diferentes do que é objeto de estudo no atual trabalho. Tendo em vista essa abordagem, altos valores de varredura na voltametria cíclica podem omitir processos eletroquímicos indesejáveis, como reações faradaicas e o desgaste do dispositivo devido ao desprendimento de oxigênio nas regiões de REO (reações de evolução de oxigênio) e REH (reações de evolução de hidrogênio) por conta de tensões de trabalho indevidas.

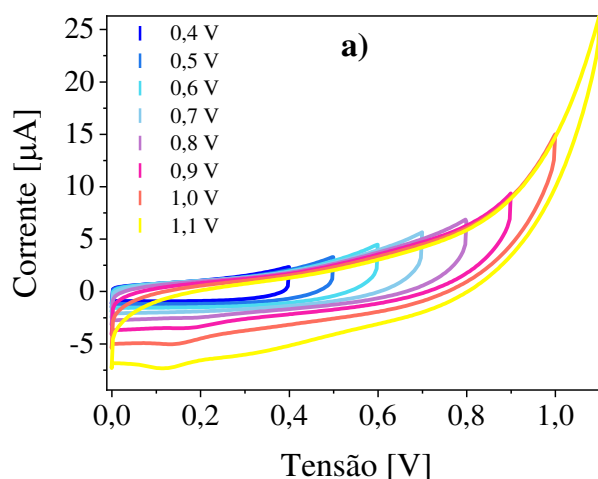


Figura 33: Voltametria cíclica do dispositivo a), contendo apenas grafeno.

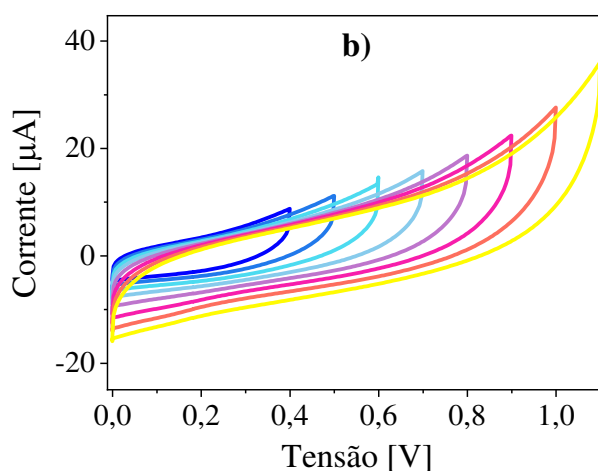


Figura 34: Voltametria cíclica do dispositivo b), contendo eletrodeposição de 3 minutos.

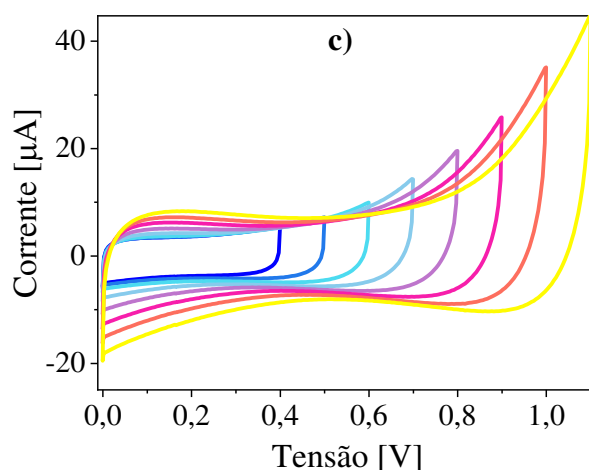


Figura 35: Voltametria cíclica do dispositivo c), contendo eletrodeposição de 5 minutos.

É notável que o grafeno como depositado no eletrodo possui a menor resposta de corrente e menor janela de potencial. A resposta para isso está na ausência de funcionalização do carbono. No caso das Figuras 34 e 35, observa-se um ganho considerável de corrente de 2 μA para 10 μA , na região de 0,2 V, quando em comparação com o grafeno sem decoração do material. Aqui fica clara a influência da deposição do Nb_2O_5 na melhoria da resposta eletroquímica do grafeno como eletrodo para capacitores. Além desse ganho de corrente, o dispositivo c) torna-se mais estável eletroquimicamente e obtém a melhor janela de potencial entre os dispositivos testados, sendo esta 0,6 V.

Conforme pode ser visto na Figura 36, os dispositivos a), b) e c) são comparados utilizando-se diferentes taxas de varredura como 1, 10, 50 e 100 mV s^{-1} . Para todos os casos obtém-se respostas semi-retangulares mesmo para as altas taxas de varredura de 100 mV s^{-1} para dispositivos utilizando grafeno. A quantidade de carga dos dispositivos é totalmente dependente da taxa de varredura, portanto testes com quatro tipos de varreduras são efetuados nos dispositivos, com o propósito de informar a relação entre taxa de varredura e corrente.

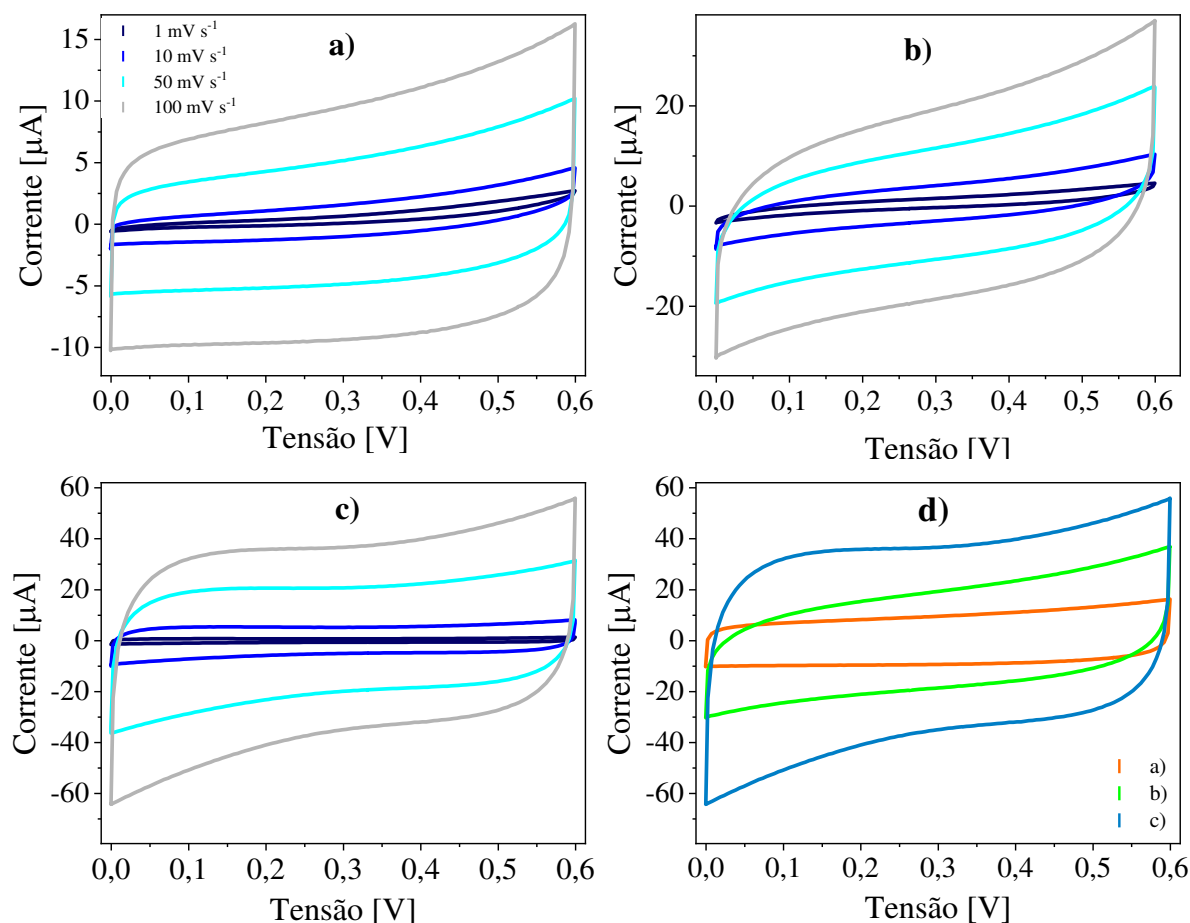


Figura 36: Voltamogramas dos três dispositivos a), b) e c) com diferentes taxas de varredura. Gráfico d) comparação dos valores de corrente entre os três dispositivos com 100 mV s^{-1}

A quantidade de material depositado elevou o valor de corrente juntamente com a diminuição da resistência. Nota-se na Figura 36, o perfil do gráfico da voltametria em b) apresenta uma inclinação sutil, além de prosseguir com o aumento de carga ser causar uma curva inicial, ambos fatores relacionados a resistência [60,138]. Um gráfico de voltametria com alta taxa de varredura de 100 mV s^{-1} foi feito para comparar a quantidade de carga entre cada dispositivo na Figura 36-(d), esta análise viabiliza distinguir a quantidade de carga com a quantidade de material depositando na síntese do compositivo, constatando aumento de carga em função do tempo de exposição no processo de eletrodeposição. Observa-se na Figura 36-(d) que ao dobrar a taxa de varredura, dobra-se a corrente, mostrando uma relação linear entre elas. Pode-se concluir de fato, que há um notável aumento da carga armazenada e entregue no dispositivo evidente no registro de corrente nas curvas voltamétricas (Figuras 33, 34 e 35). A relação do aumento de carga esta atribuída a atividade faradaica do pentóxido de nióbio que ocorre na interface eletrodo/eletrolito, embora haja uma resistência como no perfil da

voltametria de 100 mV s^{-1} para o capacitor b) em relação ao a) e no caso de c), o aumento da corrente é de aproximadamente quatro vezes na região de platô em relação ao dispositivo a).

Através dos testes de cronoamperometria, foi possível analisar que os valores de tensão acima de $0,6 \text{ V}$ geram uma corrente de fuga na qual o dispositivo deveria apresentar o mais próximo de zero possível, fato esse referente a carga que o dispositivo não atinge para tais potenciais, gerando uma corrente de consumo, conforme apresentado na Figura 37 [60]. Em suma, utiliza-se a técnica de cronoamperometria para identificar a janela de potencial de célula com o menor valor de corrente, evitando assim testes que possam causar quebras nas moléculas do eletrólito, *i. e.* o desprendimento de oxigênio ou evolução de hidrogênio [197]. Tal quebra é irreversível e não pode ser utilizada do ponto de vista prático, além de destruir a célula no curto prazo ao longo de sua carga e descarga.

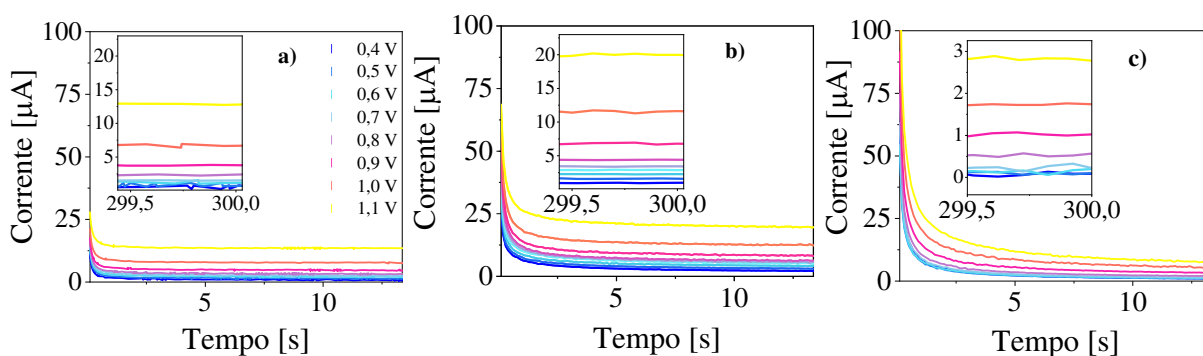


Figura 37: Cronoamperometria dos três dispositivos.

Os testes de carga e descarga na Figura 38 apresentam os perfis de carregamento de 1 a 40 μA (corrente escolhida de acordo com CV, como descrito no procedimento experimental seção 2.5). A resposta a este teste também se refere à quantidade de carga entre cada dispositivo, visando à relação de quão demorada curva de subida e descida ocorre, sendo que a mesma corrente o processo mais curto reflete a menor capacidade de carga. O dispositivo b) não atinge o potencial de $0,6 \text{ V}$ com a corrente de 1 μA e o dispositivo a) não atinge o potencial de $0,6 \text{ V}$ com valores de corrente de 1 e 5 μA . Isso ocorre pois o limite de carga é atingido, além de haver uma resistência elevada na qual consome a corrente aplicada, impedindo que os dispositivos obtenham o mesmo potencial da fonte. A corrente de carga no c) não demonstra linearidade, comumente este tipo de comportamento está associado aos fatores pseudocapacitivos do óxido metálico, assim atribuído seu mecanismo de carga pseudocapacitância do óxido metálico [22, 23].

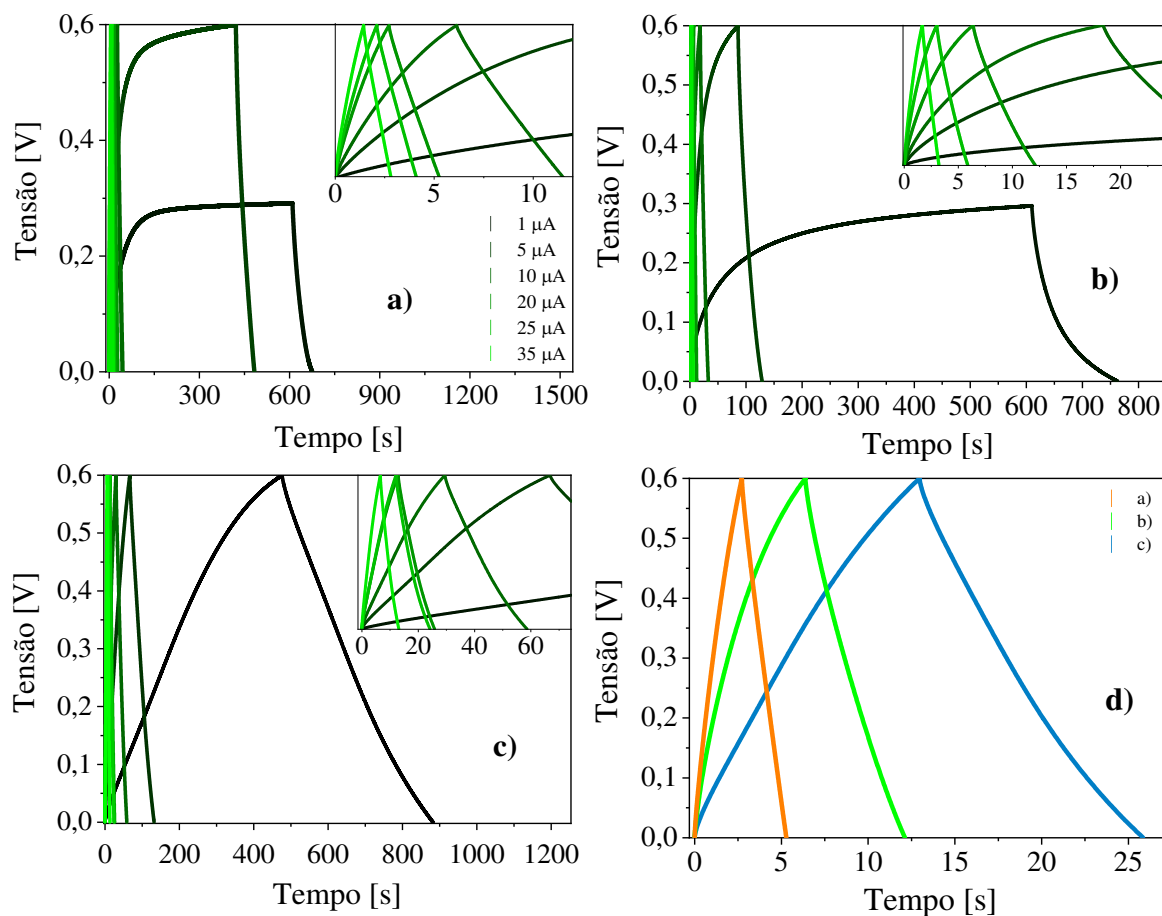


Figura 38: Cronopotenciometria dos três dispositivos a), b) e c). Gráfico d) Comparação entre os três dispositivos com corrente de teste de 10 μA .

A curva de descarga está diretamente associada à magnitude dos valores de corrente obtidos na voltametria cíclica, ao passo que para valores de corrente elevados são relacionados a um tempo maior da curva de descarga. Esta comparação pode ser notada na Figura 38-(d), onde a corrente utilizada para o teste foi no valor de 10 μA nos três dispositivos.

Após a análise dos resultados da carga e descarga, suas curvas de descarga são utilizadas para o cálculo da capacitância específica dos dispositivos, como mostra a Figura 39. Em ambos gráficos ocorre a diminuição da capacitância em função da magnitude da taxa de varredura ou corrente aplicada no teste, fato esse ocasionado pela formação da dupla camada elétrica [198]. A capacitância nos dispositivos se torna elevada à medida que a quantidade de pentóxido de nióbio foi adicionado, evidenciando a adição de material ativo para a contribuição de carga. Entre os dispositivos a) e b) na Figura 39 para correntes altas o processo não sofre muita variação, ao passo que com a diminuição da corrente a possibilidade das reações redox ocorrem, ocasionando a diferença dos valores.

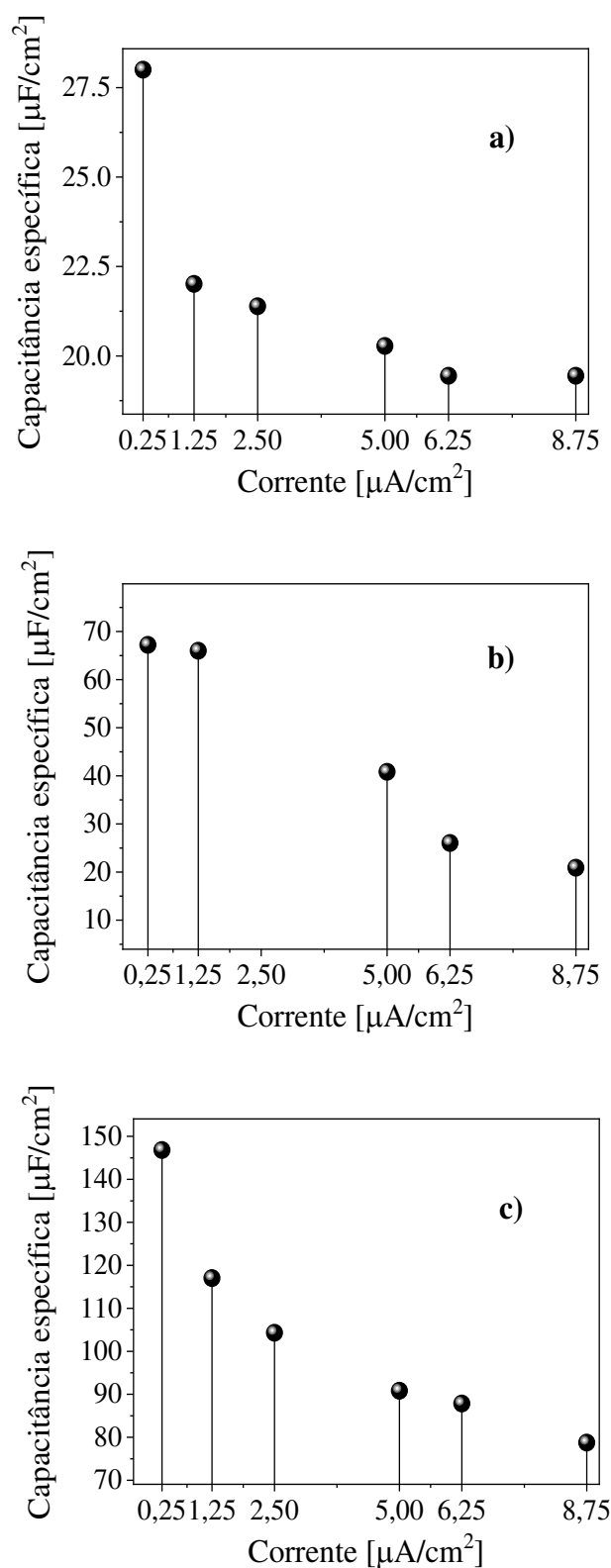


Figura 39: Análise dos valores de capacitância entre os dispositivos a), b) e c) em função da corrente aplicada nos testes de cronopotenciometria.

Os resultados de impedância mostram a relação impedância complexa (capacitiva) e a impedância real (resistiva) presente nos capacitores, representados na Figura 40. O dispositivo

a) tende a formar um semicírculo quando os valores de frequência diminuem. Sua impedância real tende a aumentar com a elevação da tensão, mesmo isento de materiais eletroativos, apresentando uma resistividade superior aos demais dispositivos, podendo ser atribuída ao tipo de encapsulamento utilizado ou uma elevada distância entre os eletrodos, tal distância pode ocorrer devido ao material ativo ser muito fino, no entanto esta resistência não foi demonstrada na cronoamperometria. O dispositivo b) aparenta ser menos resistivo, mas mantém sua curva para resistência real aumentando em função do potencial aplicado. No dispositivo c) a impedância real é inferior, ao passo que sua impedância complexa aparenta uma elevação. Neste cenário temos que a resistividade é reduzida com o aumento de material, entretanto para valores maiores que 0,6 V se inicia uma tendência a valores reais, esta tendência possivelmente está associada ao caso pseudocapacitivo, a resistência faradaica é um recíproco relacionado da transferência de carga dependente dos valores de potencial no sistema [198,199], na qual o aumento do potencial ocasiona reações redox reversíveis, fornecendo energia incidente para a transferência de carga entre os elementos eletroativos, neste caso há o consumo de energia para tais reações que contribuem para o aumento de valores na parte imaginária do gráfico, ou seja, a resposta de frequência é alterada no plano complexo e essa energia não é utilizada para a formação da dupla camada elétrica [92,200,201]. O valor da ESR pode ser atribuído pelo ponto inicial da curva de impedância [202–204], como discutido anteriormente, a presença de materiais eletroativos no eletrodo interfere na resultante resistiva do sistema e como mostra a Figura 40-(d) também influencia na ESR.

Com estes resultados concluímos que o *electrospray* de Nb_2O_5 foi benéfico aos capacitores aumentando a capacitância e a energia armazenada com ligeiro efeito na ESR.

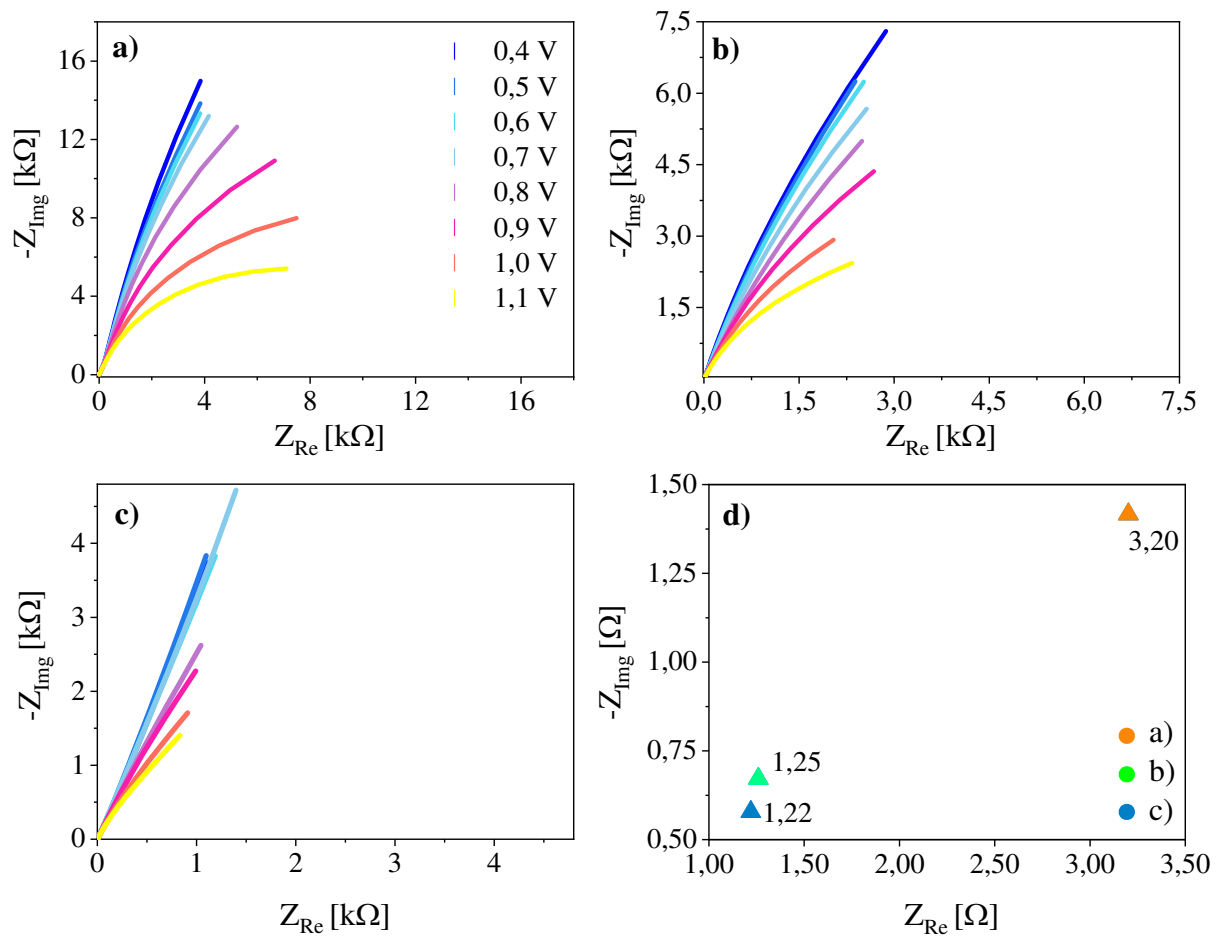


Figura 40: Espectroscopia de impedância eletroquímica dos três dispositivos a), b) e c). Gráfico d) Comparação do valor de ESR entre os três dispositivos.

Capítulo 4

Resultados

Em suma, este trabalho contou com o projeto e a montagem de um sistema para síntetização de amostras por processo CVD, o que compreendeu o emprego de um forno tubular, acoplado a um sistema de bombeamento de gases. O sistema de bombeamento foi composto por uma bomba mecânica de dois estágios possibilitando alcançar vácuo de 100 mTorr. O sistema CVD também foi equipado com um dispositivo de alimentação de gases, ou melhor, controladores de fluxo de massa e as caracterizações *ex situ* demonstraram o resultado de um filme de grafeno monocamada. Seguido da decoração via *electrospray* que apresentou o espalhamento e aderência de aglomerados de pentóxido de nióbio, contribuindo assim para a montagem dos eletrodos. Além disso, o grafeno puro e o grafeno decorado foram comparados através dos testes eletroquímicos, e um ganho de corrente de 150% foi observado no eletrodo que passou pelo processo de eletrodeposição por três minutos comparado ao grafeno puro. Já, comparando o eletrodo com cinco minutos de deposição, obteve um aumento de 400% na corrente. É válido mencionar que neste trabalho não foram testadas quantidades superiores de pentóxido de nióbio ou até mesmo quanto deste material pode ser utilizado, uma vez que se trata de um material resistivo e se tornaria alvo de outra ocasião de estudos. O aumento da sua quantidade irá resultar em aspectos resistivos, prejudicando o acúmulo de carga no dispositivo [27].

Embora este óxido metálico não possua condutividade elétrica e porosidade, pequenos aglomerados são capazes apresentar um comportamento eletroquímico favorável para a elevação da capacitância em eletrodos a base de carbono, se comparamos com material em quantidades brutas de pentóxido de nióbio. A elevação da capacitância possivelmente ocorreu em função de rápidas reações de oxidação na interface eletrodo-eletrólito, ocasionando a pseudocapacitância. Podendo assim compreender que além da intercalação de íons que ocorrem em potenciais maiores que 1,5 V, ocorre também fenômenos que contribuem para o aumento da capacitância. Os valores mudam conforme a quantidade de material depositado, o que possibilita a compreensão quantitativa da atuação do material. Outro fator relevante se refere a sua aderência na estrutura de carbono, que ocorreu através do processo de *electrospray* para a decoração, uma vez que este método foi utilizado com sucesso também para decorar nanotubos de carbono, conforme citações [27][28]. Dessa forma foi mostrado que além de ser um ótimo material de base para estudos eletroquímicos e um recurso para ciência básica, o grafeno, neste

trabalho constatou que pode ser decorado com pentóxido de nióbio, material este que é uma riqueza natural do Brasil, muito pouco explorado, podendo ser destinando ao estudo para armazenadores de novas energias.

Capítulo 5

Trabalhos Futuros

- Com base na estrutura de grafeno e nióbio apresentada neste trabalho, podem ser utilizadas outras estruturas de grafeno que são mais simples de sintetizar e com tamanhos maiores, e.g. óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido.
- Aprimoramento das técnicas de *electrospray* para reduzir o tamanho dos aglomerados, seguindo a referência [91], onde o tamanho de 20 nm apresenta a melhor performance eletroquímica.
- Elaboração de estruturas intercaladas, com mais níveis contendo grafeno, pentóxido de nióbio.
- Tratamento dos aglomerados de nióbio por plasma com diferentes gases, como O₂ e N₂.
- Análises do comportamento eletroquímico de aglomerados de nióbio envolvidos com um filme monocamada de grafeno.
- Crescimento de grafeno utilizando níquel como substrato, podendo assim evitar o processo de transferência do grafeno, na qual o crescimento pode ser utilizado no mesmo equipamento CVD que foi montado para a produção do grafeno utilizado nesta dissertação.

Referências

- [1] N. Abas, A. Kalair, N. Khan, *Futures* 69 (2017) 31–49.
- [2] S. Wang, (n.d.).
- [3] A. Tyagi, R. Gupta, (2015).
- [4] J. Libich, J. Máca, J. Vondrák, O. Čech, M. Sedlaříková, *J. Energy Storage* 17 (2018) 224–227.
- [5] B. Akinwolemiwa, G.Z. Chen, *J. Braz. Chem. Soc.* 29 (2018) 960–972.
- [6] J.H. Choi, C. Lee, S. Cho, G.D. Moon, B. su kim, H. Chang, H.D. Jang, *Carbon N. Y.* 132 (2018) 16–24.
- [7] P. Simon, Y. Gogotsi, *Mater. Sustain. Energy A Collect. Peer-Reviewed Res. Rev. Artic. from Nat. Publ. Gr.* (2010) 138–147.
- [8] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 797–828.
- [9] S. Kulandaivalu, Y. Sulaiman, *Energies* 12 (2019).
- [10] E. Mourad, L. Coustan, P. Lannelongue, D. Zigah, A. Mehdi, A. Vioux, S.A. Freunberger, F. Favier, O. Fontaine, *Nat. Mater.* 16 (2017) 446–454.
- [11] J.D. Buckley, D.D. Edie, *Carbon-Carbon Materials and Composites*, 1993.
- [12] L. Jiang, Z. Ren, S. Chen, Q. Zhang, X. Lu, H. Zhang, G. Wan, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1–9.
- [13] B. Viswanathan, *Energy Sources* (2017) 315–328.
- [14] W. Zhou, K. Zhou, J. Jia, *Lms (Chapter 2)* (2016) 377–416.
- [15] Y.F. Ke, D.S. Tsai, Y.S. Huang, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 2122–2127.
- [16] C.C. Hu, K.H. Chang, M.C. Lin, Y.T. Wu, *Nano Lett.* 6 (2006) 2690–2695.
- [17] M.C. Ş, F.P.O.G.Ă. Cean, L.M.Ă.G.Ş. An, C. Socaci, S. Pruneanu, 13 (2019) 23–32.
- [18] J.R. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, *Polymer (Guildf)*. 52 (2011) 5–25.
- [19] D.G. Papageorgiou, I.A. Kinloch, R.J. Young, *Carbon N. Y.* 95 (2015) 460–484.
- [20] G. Wang, X. Shen, J. Yao, J. Park, *Carbon N. Y.* 47 (2009) 2049–2053.
- [21] Q. Li, M. Horn, Y. Wang, J. MacLeod, N. Motta, J. Liu, *Materials (Basel)*. 12 (2019).
- [22] J. Zhu, A.S. Childress, M. Karakaya, A. Srivastava, Y. Lin, A.M. Rao, R. Podila, (2016).
- [23] D.A.C. Brownson, C.E. Banks, *Chem. Commun.* 48 (2012) 1425–1427.
- [24] Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen, Y. Chen, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 13103–13107.
- [25] Y. Shao, M.F. El-Kady, L.J. Wang, Q. Zhang, Y. Li, H. Wang, M.F. Mousavi, R.B. Kaner, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 3639–3665.
- [26] Q. Li, N. Mahmood, J. Zhu, Y. Hou, S. Sun, *Nano Today* 9 (2014) 668–683.
- [27] R. Vicentini, D.M. Soares, W. Nunes, B. Freitas, L. Costa, L.M. Da Silva, H. Zanin, J.

- Power Sources 434 (2019) 226737.
- [28] R. Vicentini, W. Nunes, B.G.A. Freitas, L.M. Da Silva, D.M. Soares, R. Cesar, C.B. Rodella, H. Zanin, *Energy Storage Mater.* 22 (2019) 311–322.
 - [29] L. Kong, C. Zhang, S. Zhang, J. Wang, R. Cai, C. Lv, W. Qiao, L. Ling, D. Long, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 17962–17970.
 - [30] Q. Ke, J. Wang, *J. Mater.* 2 (2016) 37–54.
 - [31] D. Zu, H. Wang, S. Lin, G. Ou, H. Wei, S. Sun, H. Wu, *Nano Res.* 12 (2019) 2150–2163.
 - [32] B.-A. Mei, B. Li, J. Lin, L. Pilon, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A3237–A3252.
 - [33] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, B. Dunn, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14925–14931.
 - [34] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3184–3190.
 - [35] K.K. Upadhyay, G. Cha, H. Hildebrand, P. Schmuki, T.M. Silva, M.F. Montemor, M. Altomare, *Capacitance Response in an Aqueous Electrolyte of Nb₂O₅ Nanochannel Layers Anodically Grown in Pure Molten O-H₃PO₄*, 2018.
 - [36] J. Come, V. Augustyn, J.W. Kim, P. Rozier, P.-L. Taberna, P. Gogotsi, J.W. Long, B. Dunn, P. Simon, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A718–A725.
 - [37] C.H. Lai, D. Ashby, M. Moz, Y. Gogotsi, L. Pilon, B. Dunn, *Langmuir* 33 (2017) 9407–9415.
 - [38] M. Wei, K. Wei, M. Ichihara, H. Zhou, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 980–983.
 - [39] L. Wang, X. Bi, S. Yang, *Adv. Mater.* 28 (2016) 7672–7679.
 - [40] X. Wang, G. Li, Z. Chen, V. Augustyn, X. Ma, G. Wang, B. Dunn, Y. Lu, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 1089–1093.
 - [41] S. Zhang, J. Wu, J. Wang, W. Qiao, D. Long, L. Ling, *J. Power Sources* 396 (2018) 88–94.
 - [42] L. Yan, G. Chen, S. Sarker, S. Richins, H. Wang, W. Xu, X. Rui, H. Luo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 22213–22219.
 - [43] H. Sun, L. Mei, J. Liang, Z. Zhao, C. Lee, H. Fei, M. Ding, J. Lau, M. Li, C. Wang, X. Xu, G. Hao, B. Papandrea, I. Shakir, B. Dunn, Y. Huang, X. Duan, *Science* (80-.). 356 (2017) 599–604.
 - [44] L. Kong, C. Zhang, J. Wang, W. Qiao, L. Ling, D. Long, *ACS Nano* 9 (2015) 11200–11208.
 - [45] P. Nagaraju, R. Vasudevan, A. Alsalme, A. Alghamdi, M. Arivanandhan, R. Jayavel, *Nanomaterials* 10 (2020).
 - [46] Poonam, K. Sharma, A. Arora, S.K. Tripathi, *J. Energy Storage* 21 (2019) 801–825.
 - [47] G.S. Gudavalli, T.P. Dhakal, *Simple Parallel-Plate Capacitors to High-Energy Density Future Supercapacitors: A Materials Review*, Elsevier Inc., 2018.
 - [48] J. Ho, T.R. Jow, S. Boggs, *IEEE Electr. Insul. Mag.* 26 (2010) 20–25.
 - [49] J.R. Miller, P. Simon, *Science* (80-.). 321 (2008) 651–652.

- [50] L. Zhang, X. Hu, Z. Wang, F. Sun, D.G. Dorrell, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81 (2018) 1868–1878.
- [51] B.E. Conway, *Proc. Int. Power Sources Symp.* (1991) 319–327.
- [52] C.J. Kaiser, *The Capacitor Handbook*, 2003.
- [53] S.Z. Inamuddin, Mohammad Faraz Ahmer, Abdullah M. Asiri, *Electrochemical Capacitors: Theory, Materials and Applications*, 2018.
- [54] M. Notarianni, J. Liu, K. Vernon, N. Motta, *Beilstein J. Nanotechnol.* 7 (2016) 149–196.
- [55] Y. Huang, Y. Li, Q. Gong, G. Zhao, P. Zheng, J. Bai, J. Gan, M. Zhao, Y. Shao, D. Wang, L. Liu, G. Zou, D. Zhuang, J. Liang, H. Zhu, C. Nan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 16572–16580.
- [56] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7484–7539.
- [57] S. Trasatti, G. Buzzanca, *J. Electroanal. Chem.* 29 (1971) 4–8.
- [58] V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1597–1614.
- [59] L.L. Mattos, 53 (2016) 1689–1699.
- [60] A. Noori, M.F. El-Kady, M.S. Rahmanifar, R.B. Kaner, M.F. Mousavi, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 1272–1341.
- [61] Y. Jiang, J. Liu, *Energy Environ. Mater.* 2 (2019) 30–37.
- [62] W.H. Low, P.S. Khiew, S.S. Lim, C.W. Siong, E.R. Ezeigwe, *J. Alloys Compd.* 775 (2019) 1324–1356.
- [63] Z. Wu, L. Li, J.M. Yan, X.B. Zhang, *Adv. Sci.* 4 (2017).
- [64] L.L. Zhang, X.S. Zhao, (2009) 2520–2531.
- [65] E. Frackowiak, *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (2006) 1074–1082.
- [66] S. Ahmed, A. Ahmed, M. Rafat, *J. Saudi Chem. Soc.* 22 (2018) 993–1002.
- [67] P. Simon, T. Brousse, F. Favier, *Supercapacitors Based on Carbon or Pseudocapacitive Materials*, 2017.
- [68] G. Sethia, A. Sayari, *Carbon N. Y.* 99 (2016) 289–294.
- [69] F. Trotta, A. Mele, *Nanosponges* (2019) 1–26.
- [70] Y.T. Ong, A.L. Ahmad, S.H.S. Zein, S.H. Tan, *Brazilian J. Chem. Eng.* 27 (2010) 227–242.
- [71] J. Li, X. Cheng, A. Shashurin, M. Keidar, *Graphene* 01 (2012) 1–13.
- [72] I.B. Dogru, M.B. Durukan, O. Turel, H.E. Unalan, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 26 (2016) 232–236.
- [73] T. Chen, H. Peng, M. Durstock, L. Dai, *Sci. Rep.* 4 (2014) 1–7.
- [74] Y. Liu, Z. Zeng, J. Wei, *Front. Nanosci. Nanotechnol.* 2 (2016) 78–85.
- [75] K.D. Fong, T. Wang, S.K. Smoukov, *Sustain. Energy Fuels* 1 (2017) 1857–1874.

- [76] N. Muralidharan, E. Teblum, A.S. Westover, D. Schauben, A. Itzhak, M. Muallem, G.D. Nessim, C.L. Pint, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1–9.
- [77] I.V.G. and A.A.F. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, 306 (2016) 666–669.
- [78] M. Park, J. Kim, H. Song, S. Kim, M. Jeon, *Sensors (Switzerland)* 18 (2018) 11–15.
- [79] F. Bonaccorso, L. Colombo, G. Yu, M. Stoller, V. Tozzini, A.C. Ferrari, R.S. Ruoff, V. Pellegrini, *Science* (80-.). 347 (2015).
- [80] Q. Li, T. Wang, D. Havas, H. Zhang, P. Xu, J. Han, J. Cho, G. Wu, *Adv. Sci.* 3 (2016) 1–9.
- [81] J. Xia, F. Chen, J. Li, N. Tao, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 505–509.
- [82] H. Huang, L. Xu, Y. Tang, S. Tang, Y. Du, *Nanoscale* 6 (2014) 2426–2433.
- [83] T. Kuila, A.K. Mishra, P. Khanra, N.H. Kim, J.H. Lee, *Nanoscale* 5 (2013) 52–71.
- [84] G.K. Maron, J.H. Alano, B. da Silveira Noremberg, L. da Silva Rodrigues, V. Stolojan, S.R.P. Silva, N.L. Villarreal Carreño, *J. Alloys Compd.* 836 (2020).
- [85] N. Taştaltın, Y. Zirek, M. Şan, C. Taştaltın, S. Karakuş, A. Kilislioğlu, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* 116 (2020).
- [86] B. Zhao, J. Song, P. Liu, W. Xu, T. Fang, Z. Jiao, H. Zhang, Y. Jiang, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 18792–18798.
- [87] S. Ouendi, C. Arico, F. Blanchard, J.L. Codron, X. Wallart, P.L. Taberna, P. Roussel, L. Clavier, P. Simon, C. Lethien, *Energy Storage Mater.* 16 (2019) 581–588.
- [88] V. Augustyn, J. Come, M.A. Lowe, J.W. Kim, P.L. Taberna, S.H. Tolbert, H.D. Abruña, P. Simon, B. Dunn, *Nat. Mater.* 12 (2013) 518–522.
- [89] R. Kodama, Y. Terada, I. Nakai, S. Komaba, N. Kumagai, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A583.
- [90] E. Lim, C. Jo, H. Kim, M.H. Kim, Y. Mun, J. Chun, Y. Ye, J. Hwang, K.S. Ha, K.C. Roh, S. Yoon, J. Lee, *ACS Nano* 9 (2015) 7497–7505.
- [91] L. Kong, X. Liu, J. Wei, S. Wang, B. Bin Xu, D. Long, F. Chen, *Nanoscale* 10 (2018) 14165–14170.
- [92] F. Idrees, J. Hou, C. Cao, F.K. Butt, I. Shakir, M. Tahir, F. Idrees, *Electrochim. Acta* 216 (2016) 332–338.
- [93] A.A. Lubimtsev, P.R.C. Kent, B.G. Sumpter, P. Ganesh, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 14951–14956.
- [94] E. Lim, H. Kim, C. Jo, J. Chun, K. Ku, S. Kim, H.I. Lee, I.S. Nam, S. Yoon, K. Kang, J. Lee, *ACS Nano* 8 (2014) 8968–8978.
- [95] J.K. Dash, L. Chen, M.R. Topka, P.H. Dinolfo, L.H. Zhang, K. Kisslinger, T.M. Lu, G.C. Wang, *RSC Adv.* 5 (2015) 36129–36139.
- [96] Z. Chen, V. Augustyn, J. Wen, Y. Zhang, M. Shen, B. Dunn, Y. Lu, *Adv. Mater.* 23 (2011) 791–795.

- [97] Z. Fan, J. Yan, T. Wei, L. Zhi, G. Ning, T. Li, F. Wei, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 2366–2375.
- [98] C.H. Kim, B.H. Kim, *J. Power Sources* 274 (2015) 512–520.
- [99] B. Pal, S. Yang, S. Ramesh, V. Thangadurai, R. Jose, *Nanoscale Adv.* 1 (2019) 3807–3835.
- [100] H. Zhou, S. Zhu, M. Hibino, I. Honma, *J. Power Sources* 122 (2003) 219–223.
- [101] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.L. Taberna, *Science* (80-.). 313 (2006) 1760–1763.
- [102] A. Bello, F. Barzegar, M.J. Madito, D.Y. Momodu, A.A. Khaleed, T.M. Masikhwa, J.K. Dangbegnon, N. Manyala, *RSC Adv.* 6 (2016) 68141–68149.
- [103] R. Ramachandran, S. Fajardo, García-Galvan, F. R., V. Barranco, J.C. Galvan, S.F. Batlle, *Intech i* (2016) 13.
- [104] C. Li, W. Wu, P. Wang, W. Zhou, J. Wang, Y. Chen, L. Fu, Y. Zhu, Y. Wu, W. Huang, *Adv. Sci.* 6 (2019) 1–8.
- [105] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak, *Adv. Mater.* 26 (2014) 2219–2251.
- [106] K. Fic, G. Lota, M. Meller, E. Frackowiak, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5842–5850.
- [107] J. Zhang, Y. Cui, P.G. Shan, (2018).
- [108] M. He, K. Fic, E. Frackowiak, P. Novák, E.J. Berg, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 623–633.
- [109] S. Sundriyal, H. Kaur, S.K. Bhardwaj, S. Mishra, K.H. Kim, A. Deep, *Coord. Chem. Rev.* 369 (2018) 15–38.
- [110] Y. Ding, Z. Zhang, *Nanoporous Metals for Advanced Energy Technologies*, 2016.
- [111] J. Yan, Y. Sun, L. Jiang, Y. Tian, R. Xue, L. Hao, W. Liu, B. Yi, *J. Renew. Sustain. Energy* 5 (2013).
- [112] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, D. Sun, X. Han, J. Qiao, J. Zhang, *Electrolytes for Electrochemical Supercapacitors*, 2016.
- [113] Q. Gao, L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 9611–9617.
- [114] P. Ratajczak, K. Jurewicz, F. Béguin, *J. Appl. Electrochem.* 44 (2014) 475–480.
- [115] K. Fic, A. Płatek, J. Piwek, J. Menzel, A. Ślesieński, P. Bujewska, P. Galek, E. Frackowiak, *Energy Storage Mater.* 22 (2019) 1–14.
- [116] L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1275–1278.
- [117] X. Sun, X. Zhang, H. Zhang, D. Zhang, Y. Ma, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 2597–2603.
- [118] B.K. Kim, S. Sy, A. Yu, J. Zhang, (n.d.).
- [119] S. Zhang, N. Pan, (2015) 1–19.

- [120] V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Béguin, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2499–2506.
- [121] S. Ratha, A.K. Samantara, *SPRINGER BRIEFS IN MATERIALS Supercapacitor: Instrumentation, Measurement and Performance Evaluation Techniques*, n.d.
- [122] J. Cherusseri, D. Pandey, J. Thomas, *Batter. Supercaps* (2020).
- [123] H.A. Andreas, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A5047–A5053.
- [124] L.M. Da Silva, R. Cesar, C.M.R. Moreira, J.H.M. Santos, L.G. De Souza, B.M. Pires, R. Vicentini, W. Nunes, H. Zanin, *Energy Storage Mater.* 27 (2020) 555–590.
- [125] E.E. Storage, Aiping Yu, Victor Chabot, and JiuJun Zhang, n.d.
- [126] J. Xie, P. Yang, Y. Wang, T. Qi, Y. Lei, C.M. Li, *J. Power Sources* 401 (2018) 213–223.
- [127] F. Béguin, E. Frackowiak, *Supercapacitors*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013.
- [128] B. Xu, S. Yue, Z. Sui, X. Zhang, S. Hou, G. Cao, Y. Yang, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2826–2830.
- [129] T.D. Strong, (2004).
- [130] D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L.M. Peter, J. Robinson, *Instrum. Methods Electrochem.* (2010) 42–75.
- [131] A.J. Bard, *JOHN WILEY SONS, INC* (2000).
- [132] M.A. Scibioh, B. Viswanathan, *Characterization Methods for Supercapacitors*, 2020.
- [133] S. Roldán, D. Barreda, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 1084–1092.
- [134] A. Laheäär, P. Przygocki, Q. Abbas, F. Béguin, *Electrochem. Commun.* 60 (2015) 21–25.
- [135] V. S. Bagotsky, A. M. Skundin, Y. M. Volfkovich, *Electrochemical Power Sources*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2014.
- [136] P. Navalpotro, M. Anderson, R. Marcilla, J. Palma, *Electrochim. Acta* 263 (2018) 110–117.
- [137] E. Barsoukov, (2005).
- [138] T.S. Mathis, N. Kurra, X. Wang, D. Pinto, P. Simon, Y. Gogotsi, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019).
- [139] M.E. Orazem, John Wiley Sons, InCohn Wiley Sons Inc (2008).
- [140] H.D. Yoo, J.H. Jang, J.H. Ryu, Y. Park, S.M. Oh, *J. Power Sources* 267 (2014) 411–420.
- [141] E. Frackowiak, M. Meller, J. Menzel, D. Gastol, K. Fic, *Faraday Discuss.* 172 (2014) 179–198.
- [142] K.M. Košiček, K. Kvastek, V. Horvat-Radošević, *Electrochim. Acta* 195 (2016) 77–84.
- [143] A. Oz, S. Hershkovitz, N. Belman, E. Tal-Gutelmacher, Y. Tsur, *Solid State Ionics* 288 (2016) 311–314.

- [144] G. Yu, L. Hu, M. Vosgueritchian, H. Wang, X. Xie, J.R. McDonough, X. Cui, Y. Cui, Z. Bao, *Nano Lett.* 11 (2011) 2905–2911.
- [145] R.F. Service, *Science* (80-.). 324 (2009) 875–878.
- [146] J.H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, M.S. Fuhrer, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 206–209.
- [147] F. Memarian, A. Fereidoon, M. Darvish Ganji, *Superlattices Microstruct.* 85 (2015) 348–356.
- [148] D.G. Papageorgiou, I.A. Kinloch, R.J. Young, *Prog. Mater. Sci.* 90 (2017) 75–127.
- [149] Z. Yan, D.L. Nika, A.A. Balandin, *IET Circuits, Devices Syst.* 9 (2015) 4–12.
- [150] S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E.P. Pokatilov, D.L. Nika, A.A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C.N. Lau, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 1–4.
- [151] P.K. Nayak, *Nanoscale Adv.* 1 (2019) 1215–1223.
- [152] C.N.R. Rao, A.K. Sood, K.S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 48 (2009) 7752–7777.
- [153] S. Wang, Y. Zhang, N. Abidi, L. Cabrales, *Langmuir* 25 (2009) 11078–11081.
- [154] J.F. Dai, G.J. Wang, L. Ma, C.K. Wu, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 40 (2015) 60–71.
- [155] L.A. Belyaeva, G.F. Schneider, *Surf. Sci. Rep.* 75 (2020).
- [156] B.F. MacHado, P. Serp, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 54–75.
- [157] L. Hu, X. Hu, X. Wu, C. Du, Y. Dai, J. Deng, *Phys. B Condens. Matter* 405 (2010) 3337–3341.
- [158] Y. Tang, Z. Yang, X. Dai, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 2441–2447.
- [159] R.K. Singh Raman, A. Tiwari, *Jom* 66 (2014) 637–642.
- [160] J.S. Bunch, S.S. Verbridge, J.S. Alden, A.M. Van Der Zande, J.M. Parpia, H.G. Craighead, P.L. McEuen, *Nano Lett.* 8 (2008) 2458–2462.
- [161] T.H. Tight, *Science* (80-.). 335 (2012) 442–444.
- [162] O. Leenaerts, B. Partoens, F.M. Peeters, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 10–13.
- [163] K. Yan, L. Fu, H. Peng, Z. Liu, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 2263–2274.
- [164] X.J. Lee, B.Y.Z. Hiew, K.C. Lai, L.Y. Lee, S. Gan, S. Thangalazhy-Gopakumar, S. Rigby, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 98 (2019) 163–180.
- [165] M. Aliofkhazraei, N. Ali, W.I. Milne, C.S. Ozkan, S. Mitura, J.L. Gervasoni, N. Ali, W.I. Milne, C.S. Ozkan, S. Mitura, J.L. Gervasoni, *Graphene Science Handbook*, CRC Press, 2016.
- [166] J.M. Tour, *Chem. Mater.* 26 (2014) 163–171.
- [167] J.H. Warner, *Introduction*, Elsevier Inc., 2013.
- [168] G. Eda, Y.Y. Lin, S. Miller, C.W. Chen, W.F. Su, M. Chhowalla, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 10–13.

- [169] M. Choucair, P. Thordarson, J.A. Stride, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 30–33.
- [170] H. Huang, S. Chen, A.T.S. Wee, W. Chen, *Graphene Prop. Prep. Characterisation Devices* (2014) 3–26.
- [171] Z.Y. Juang, C.Y. Wu, C.W. Lo, W.Y. Chen, C.F. Huang, J.C. Hwang, F.R. Chen, K.C. Leou, C.H. Tsai, *Carbon N. Y.* 47 (2009) 2026–2031.
- [172] R. Haubner, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 41 (2013) 22–34.
- [173] J.C. Shelton, H.R. Patil, J.M. Blakely, *Surf. Sci.* 43 (1974) 493–520.
- [174] P.R. Somani, S.P. Somani, M. Umeno, *Chem. Phys. Lett.* 430 (2006) 56–59.
- [175] L.G. De Arco, Y. Zhang, A. Kumar, C. Zhou, 8 (2009) 135–138.
- [176] Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 2329–2339.
- [177] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, *Science* (80-.). 324 (2009) 1312–1314.
- [178] S. Chaitoglou, E. Pascual, E. Bertran, J.L. Andujar, 2016 (2016).
- [179] M.S. Kim, J.M. Woo, D.M. Geum, J.R. Rani, J.H. Jang, *AIP Adv.* 4 (2014).
- [180] S.M. Kim, A. Hsu, Y.H. Lee, M. Dresselhaus, T. Palacios, K.K. Kim, J. Kong, *Nanotechnology* 24 (2013).
- [181] G.D. Kwon, E. Moyen, Y.J. Lee, Y.W. Kim, S.H. Baik, D. Pribat, (n.d.).
- [182] B. Sempere Nomen, TDX (Tesis Dr. En Xarxa) (2017).
- [183] F.C. Rufino, *Transistores De Efeito De Campo Baseados Em Micro Fitas De Grafeno Definidas Por Fotolitografia E Corrosão Por Plasma De Oxigênio*, 2019.
- [184] A.C. Ferrari, D.M. Basko, *Nat. Nanotechnol.* 8 (2013) 235.
- [185] J.E. Proctor, D.A.M. Armada, A. Vijayaraghavan, *An Introduction to Graphene and Carbon Nanotubes*, CRC Press, 2017.
- [186] S. Roscher, R. Hoffmann, O. Ambacher, *Anal. Methods* 11 (2019) 1180–1191.
- [187] V.T. Nguyen, H.D. Le, V.C. Nguyen, T.T.T. Ngo, D.Q. Le, X.N. Nguyen, N.M. Phan, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 4 (2013).
- [188] T.T. Pham, T.H. Huynh, Q.H. Do, T.K.V. Ngo, *Mater. Chem. Phys.* 224 (2019) 286–292.
- [189] A. Gergely, *Corros. Rev.* 36 (2018) 155–225.
- [190] G.D. Kwon, E. Moyen, Y.J. Lee, Y.W. Kim, S.H. Baik, D. Pribat, *Mater. Res. Express* 4 (2017) 015604.
- [191] R. Brayner, F. Bozon-Verduraz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1457–1466.
- [192] A.A. McConnell, J.S. Aderson, C.N.R. Rao, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 32 (1976) 1067–1076.
- [193] B.X. Huang, K. Wang, J.S. Church, Y.S. Li, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2571–2577.
- [194] F.T. Johra, J.W. Lee, W.G. Jung, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 2883–2887.

- [195] M. Aufray, S. Menuel, Y. Fort, J. Eschbach, D. Rouxel, B. Vincent, J. Nanosci. Nanotechnol. 9 (2009) 4780–4785.
- [196] C. Dong, X. Wang, X. Liu, X. Yuan, W. Dong, H. Cui, Y. Duan, F. Huang, RSC Adv. 6 (2016) 81290–81295.
- [197] K.B. Oldham, J.C. Myland, A.M. Bond, Electrochemical Science and Technology, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2011.
- [198] B.E. Conway, in: Electrochem. Supercapacitors, Springer US, Boston, MA, 1999, pp. 1–9.
- [199] K.C. Tsay, L. Zhang, J. Zhang, Electrochim. Acta 60 (2012) 428–436.
- [200] D.D. MacDonald, Electrochim. Acta 51 (2006) 1376–1388.
- [201] S.N. Victoria, S. Ramanathan, Electrochim. Acta 56 (2011) 2606–2615.
- [202] B.A. Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn, L. Pilon, J. Phys. Chem. C 122 (2018) 194–206.
- [203] H. Kelly-Holmes, Advert. as Multiling. Commun. 45 (2016) 1–206.
- [204] J. Gamby, P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, M. Chesneau, J. Power Sources 101 (2001) 109–116.

Apêndice A

Detalhes Estruturais do Forno CVD

Após a seleção dos elementos iniciais, a operação seguinte se destinou a conexão entre eles, a princípio no circuito de conexão entre a bomba e o forno, que no caso se refere ao tubo de quartzo. A bomba possui um padrão de conexão tipo KF-25, como mostra a Figura A1, portanto todas as peças e conexões até o tubo foram neste padrão. Este tipo de conexão é formado um conjunto de dois anéis, sendo um de metal e um de Viton[®], conforme a Figura A1-(a) e A1-(b), onde este anel fica entre os bicos de acoplamento, conforme a Figura A1-(c) (estes anéis devem possuir uma fina camada de graxa de vácuo, além de estarem livres de quaisquer tipos de impurezas). A união dos bicos, sejam eles nas mangueiras flexíveis de aço inox ou nas peças, é feita por uma presilha, conforme as figuras A1-(d) e A1-(e).

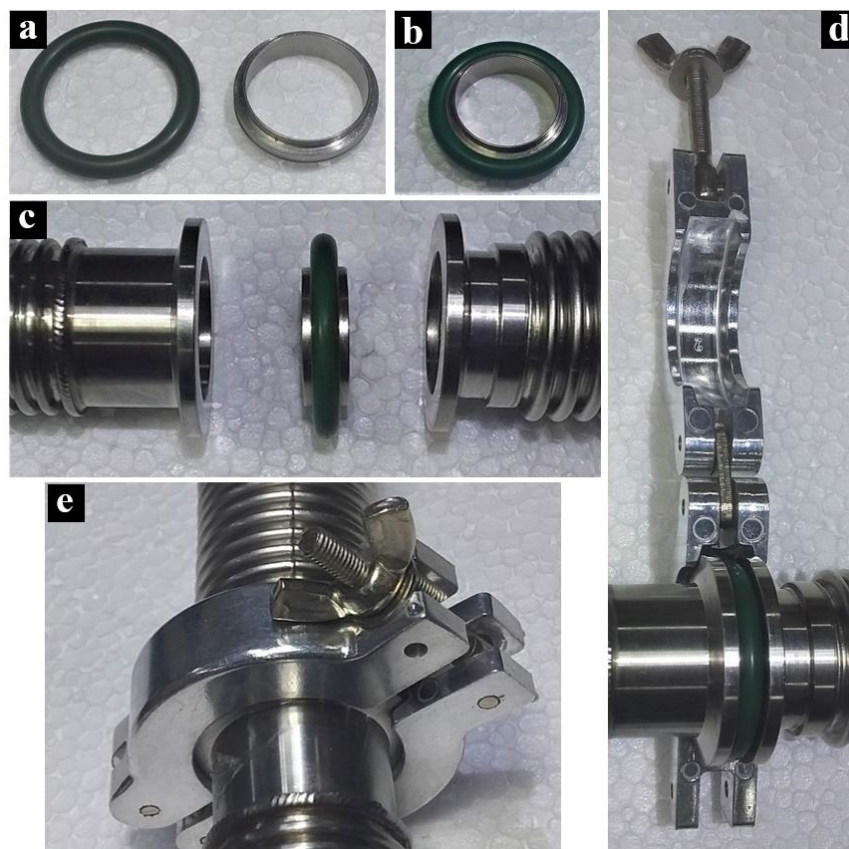


Figura A41: Peças de união padrão KF-25. a) anel de Viton[®] e anel metálico. b) montagem do anel de vedação. c) vista das peças a serem unidas. d) peças unidas com a presilha aberta. e) união conectada com a presilha fixada.

O circuito da tubulação entre a bomba e o tubo, conta com uma válvula manual SP25 Edwards (Figura A2-(d)) e a conexão do tubo de quartzo ao circuito contou com um flange desmontável, capaz de promover a vedação do sistema e permitir a inserção das amostras. Sendo assim o

circuito entre a bomba e o tubo é finalizado. A válvula é colocada a fim de controlar um nível de vácuo gradativo dentro do tubo, pois quanto as amostras estiverem lá dentro, a sucção da bomba é forte o bastante para mover as amostras. As Figura A2-(a) e A2-(b) mostram o flange de aço inox usinado para o encaixe no tubo, nota-se um anel de Teflon® na imagem, que serve para evitar o contato direto entre o quartzo e o metal, pois ocasiona uma série de micro estilhaços na borda do tubo com o passar do tempo. A Figura A2-(c), mostra todo o conjunto necessário para a fixação no tubo, constituído pelo flange que é conectado a mangueira e envolve o tubo, anel tipo *O'ring* de Viton® e o flange de aperto, onde os parafusos são inseridos nos furos para a fixação das peças.

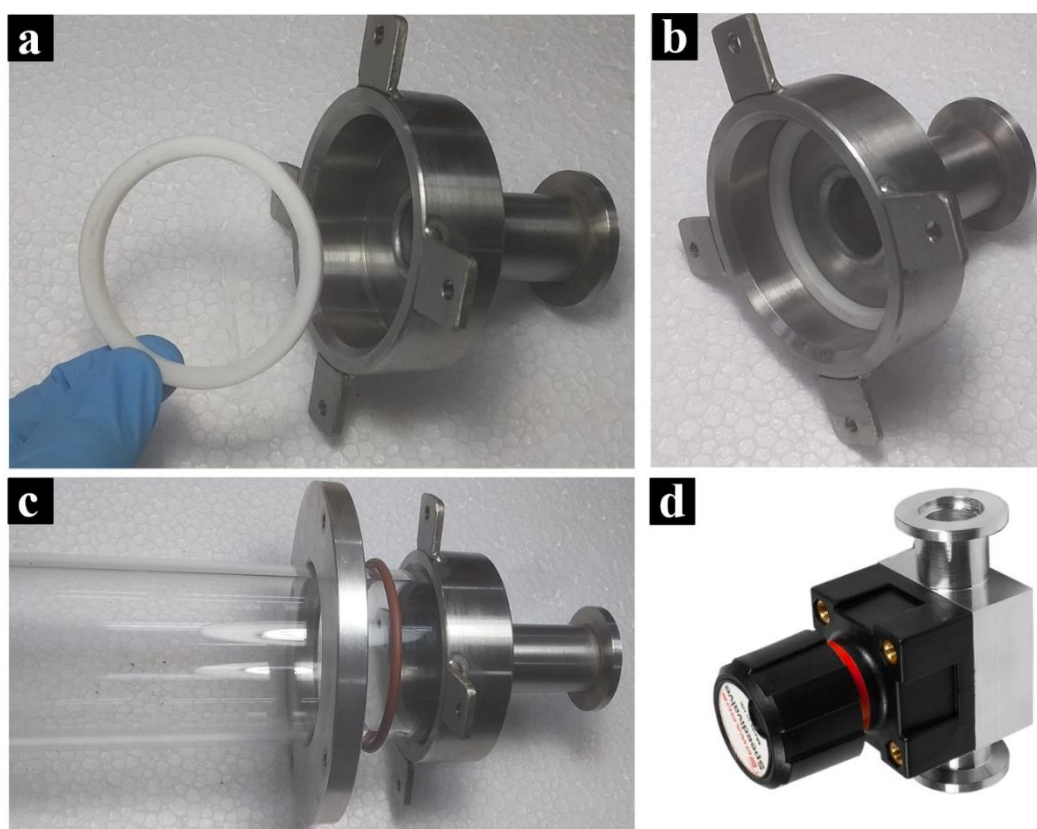


Figura A42: Peças do circuito entre o tubo e a bomba de vácuo. a) Flange de fixação no tubo de quartzo e anel de Teflon®. b) Flange com anel encaixado. c) Conjunto total do flange de fixação com O'ring de Viton® e flange de aperto. d) Válvula SP25 Edwards.

Portanto, o circuito é finalizado com a bomba, uma válvula de controle e uma mangueira flexível de aço inox até o flange do tubo de quartzo.

O passo seguinte no processo foi relacionado acoplamento do circuito de controle de gases ao tubo de quartzo, começando pelo flange da extremidade oposta a que foi conectada o sistema de vácuo. O flange do tubo então é conectado a uma peça de derivação com mais duas

conexões, conforme a peça (a) da Figura A3, e nesta derivação em formato T são conectados o sensor que é conectado diretamente pelo padrão da conexão, na parte inferior e a linha de controle de gases, na parte superior seguindo dos adaptadores.

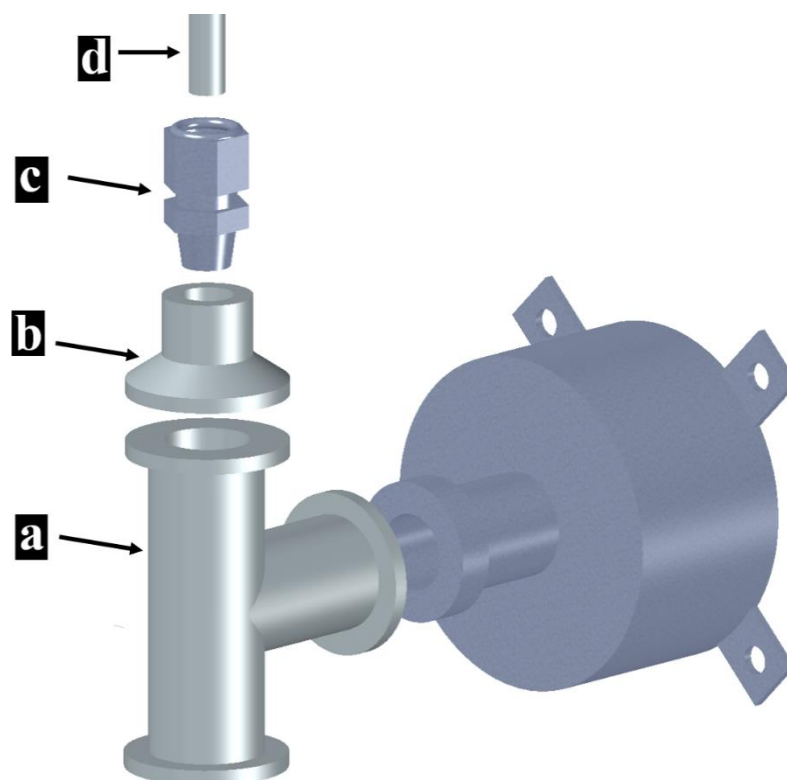


Figura 43: Ilustração do conjunto de acoplamento do circuito de gases ao tubo de quartzo através da derivação em formato T.

Para conectar o circuito de controle de fluxo de massa, houve a necessidade de utilizar adaptadores, devido a tubulação ser em outro padrão de conexão. O conjunto de adaptadores é formado por um adaptador que tem o padrão KF-25 em uma extremidade e uma rosca fêmea de 1/4" no padrão NPT, conforme o item (b) da Figura A3 e o outro que possui uma rosca macho de 1/4" no padrão NPT com entrada para tubulação 1/4" OD Swagelok®, conforme o item (c) da Figura A3. O item (d) da Figura A3 se refere a tubulação de 1/4", e partindo desta tubulação, foi adicionada uma válvula esfera de duas vias de 1/4" Swagelok SS-43S4(Figura A4-(a)) para isolar o sistema. Este isolamento favorece a divisão de toda estrutura em blocos menores, onde estes blocos são submetidos aos testes de vazamento e que serão descritos posteriormente. A conexão restante se destina da válvula esfera até a os controladores de fluxo de massa, fechando o circuito de controle de gases. Neste circuito foi utilizada uma mangueira de inox flexível com extremidades para o padrão 1/4", conforme a Figura A4-(b). Esta mangueira é conectada a uma

derivação de três vias, como mostra a Figura A4-(c) e as outras pontas desta derivação são conectadas diretamente na saída dos controladores de fluxo de massa, conforme a figura A4-(d). A tubulação utilizada no circuito de controle dos gases é composta por uma tubulação inox de 1/4", e para este tipo de tubulação foi utilizado sistema de fixação 1/4" OD Swagelok®, propositalmente devido aos bicos de saída dos controladores de massa já possuírem este padrão de conexão, conforme as Figuras A4-(e) e A4-(f). A Figura A4-(e) também mostra com detalhes como são as peças responsáveis pela fixação e vedação da tubulação, composta pela porca e duas anilhas de compressão, que são comprimidas no momento do torque sobre a porca, mantendo a estanqueidade adequada para os níveis de vácuo.

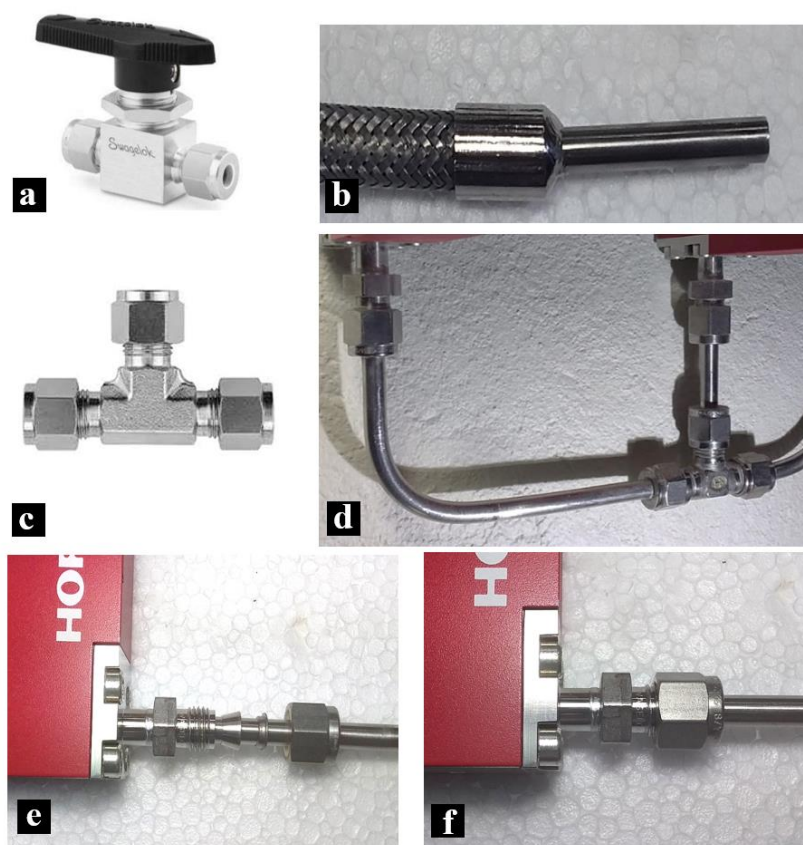


Figura A4: Fotos das peças que constituem o sistema de controle de gases. a) Válvula esfera de duas vias 1/4" Swagelok SS-43S4. b) Mangueira flexível com ponta de tubulação de 1/4". c) Derivação de três vias. d) Saída dos controladores de massa conectada na derivação de três vias. e) Conjunto rosca, porca e anéis de vedação para tubulação de 1/4" antes da fixação. f) Conjunto após o aperto pela rosca e a porca.