

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE E DA COMPOSIÇÃO DO
ELETRÓLITO NO DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DE MONOCAMADA DE
GRAFENO EM BATERIA DE ÍONS DE LÍTIO**

JOSÉ ETIMÓGENES DUARTE VIEIRA SEGUNDO

CAMPINA GRANDE

AGOSTO, 2017

JOSÉ ETIMÓGENES DUARTE VIEIRA SEGUNDO

**INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE E DA COMPOSIÇÃO DO
ELETRÓLITO NO DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DE MONOCAMADA DE
GRAFENO EM BATERIA DE ÍONS DE LÍTIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

ORIENTADOR: PROF. DR. EUDÉSIO OLIVEIRA VILAR

CAMPINA GRANDE

AGOSTO, 2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

V658i Vieira Segundo, José Etimógenes Duarte.
Influência da densidade de corrente e da composição do Eletrólito no desempenho eletroquímico de Monocamada de Grafeno em Bateria de Íons de Lítio / José Etimógenes Duarte Vieira Segundo. – Campina Grande, 2017.
84 f. : il. color.

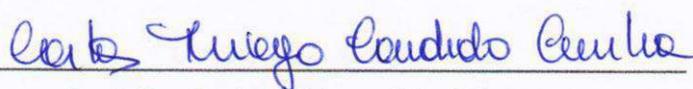
Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.
"Orientação: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar".
Referências.

1. Grafeno. 2. Bateria de Íons de Lítio. 3. Capacidade Irreversível. 4. Eficiência Coulômbica. I. Vilar, Eudésio Oliveira. II. Título.

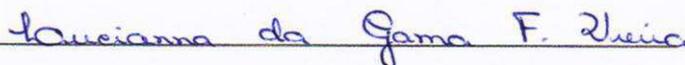
CDU 66.02(043)

**INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE E DA COMPOSIÇÃO DO
ELETRÓLITO NO DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DE MONOCAMADA DE
GRAFENO EM BATERIA DE ÍONS DE LÍTIO**

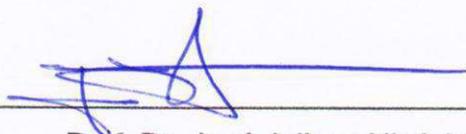
Tese Aprovada em: 31 / 08 / 17



Prof. Dr. Carlos Thiago Cândido Cunha
Examinador Externo
UAEMA – UFCG



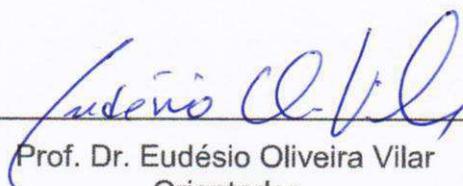
Prof^a Dr^a Lucianna da Gama Fernandes Vieira
Examinador Externo
UAEMA - UFCG



Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves
Examinador Interno
UAEQ – UFCG



Prof. Dr. José Nilton Silva
Examinador Interno
UAEQ – UFCG



Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar
Orientador
UAEQ – UFCG

AGRADECIMENTOS

A Deus, aos deuses, aos astros e todas as formas superiores de energia; toda gratidão por tudo que conquistei até hoje;

Aos meus pais, Etimógenes Vieira (*in memorian*) e Iramar Dias, que nunca mediram esforços em se tratando de educação e por lutarem para que pudesse realizar meus sonhos;

Aos meus irmãos, João Neto e Thalyta, e demais familiares, por vibrarem com minhas vitórias e me apoiarem em todas as decisões;

Aos amigos, que são muitos e não posso nomear todos, pelos momentos de diversão e por compartilharmos a vida;

À Mariaugusta, por acompanhar de perto todo esse processo, compreender meus momentos e por todo amor compartilhado;

Ao Professor Eudésio Oliveira Vilar, pela orientação pessoal e profissional durante toda a vida acadêmica;

Aos que compõem o Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq), pela companhia diária;

Ao Prof. Jackson Guedes e a Bruno Guedes (NEPEM-UFPB), para realização da microscopia de força atômica;

Ao Dr. Miguel Flores (CETENE-PE) pela realização da microscopia Raman;

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química;

À Maricé e Suyan, sempre muito atenciosas e dispostas a ajudar, na Secretaria do Programa;

Aos membros da Banca Examinadora, por aceitarem o convite de avaliar-me e pela colaboração com suas sugestões;

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

“Sê feliz, fica tranquilo, contenta-te com o que a vida te oferece”.

Provérbio tailandês

RESUMO

Para satisfazer aplicações industriais e o crescente consumo de combustíveis fósseis, têm-se realizado várias pesquisas sobre o desenvolvimento de materiais e tecnologias para o armazenamento de energia de forma sustentável e renovável. O grafeno é um material que despertou interesse de estudos recentes devido às suas excelentes propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas. Em uma bateria de íons de lítio, o grafeno supera as limitações de capacidade do grafite, comumente usado como material anódico. Neste trabalho, estudou-se o uso de monocamada de grafeno como ânodo em uma bateria de íons de lítio para verificar a influência da densidade de corrente e da composição do eletrólito no desempenho eletroquímico do material. A densidade de corrente foi aplicada em três níveis diferentes: 3, 5 e 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. O eletrólito testado foi LiPF_6 1M em etilenocarbonato/dietilcarbonato (50/50v) (EC-DEC), etilmetilcarbonato (EMC) ou propilenocarbonato (PC). As análises de microscopia de força atômica e Raman exibiram uma monocamada de grafeno uniforme sobre a superfície do substrato. Os espectros de impedância eletroquímica da célula descarregada foram analisados para investigar a cinética do processo de eletrodo nos diferentes eletrólitos. Os resultados mostraram um processo controlado pela transferência de carga, mas com grande contribuição da difusão de íons de lítio. Na caracterização eletroquímica, os melhores resultados foram obtidos para o eletrólito EC-DEC. A capacidade irreversível no 1º ciclo variou de 11,39 a 77,47%, em função da densidade de corrente aplicada, e maior capacidade de descarga foi de 21 575 mAh/g, para 3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Com a aplicação dessa mesma densidade de corrente, a eficiência coulômbica média foi de 67,12% e a capacidade de descarga sofreu redução de 87,90%, ao longo de 20 ciclos. Os resultados obtidos confirmaram o grande potencial do grafeno para aplicação em sistemas de armazenamento de energia.

Palavras-chave: grafeno, bateria de íons de lítio, capacidade irreversível, eficiência coulômbica.

ABSTRACT

To satisfy industrial applications and the growing consumption of fossil fuels, researches have been performed on the development of materials and technologies for energy storage in a renewable and sustainable way. Graphene is a material that has interested recent studies due to its excellent physical-chemical, mechanical, thermal, electrical and optical properties. In a lithium-ion battery, graphene overcomes the capacity limitations of graphite, commonly used as anode material. In this work, monolayer graphene using as anode was studied in a lithium-ion battery to verify the influence of current density and electrolyte composition on the electrochemical performance of electrode material. Current density was applied in three different levels: 3, 5 and 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. The electrolyte tested was LiPF_6 1M in ethylene carbonate/diethyl carbonate (50/50v) (EC-DEC), ethyl methyl carbonate (EMC) or propylene carbonate (PC). AFM and Raman microscopy analysis exhibited a uniform monolayer graphene over substrate surface. The EIS spectra of discharged cell were analyzed to investigate the kinetics of electrode process in different electrolytes. Results showed a process controlled by charge transfer but with great contribution of lithium-ion diffusion in case of EC-DEC solvent. Irreversible capacity in the 1st cycle ranged from 11.39 to 77.47%, as function of applied current density, and the highest discharge capacity was 21,575 mAh/g, for 3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. With application of this current density value, the average coulombic efficiency was 67.12% and the discharge capacity was reduced by 87.90% over 20 cycles. Results confirmed the great potential of graphene for application in energy storage systems.

Keywords: graphene, lithium-ion battery, irreversible capacity, coulombic efficiency.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1.	Propriedades do Grafeno	16
2.2.	Métodos de Síntese.....	20
2.2.1.	Esfoliação Mecânica	22
2.2.2.	Colagem Anódica.....	23
2.2.3.	Clivagem Ultrassônica	25
2.2.4.	Crescimento epitaxial sobre SiC	25
2.2.5.	Deposição Química em Fase Vapor (Chemical Vapor Deposition – CVD)	26
2.2.6.	Desenrolamento de Nanotubos de Carbono.....	27
2.2.7.	Redução Térmica.....	29
2.2.8.	Redução Química	30
3.	ESTADO DA ARTE	33
3.1.	Aplicações do Grafeno	33
3.2.	Baterias de íons de lítio	35
3.3.	Grupos de pesquisa no Brasil	39
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1.	Materiais.....	45
4.2.	Métodos.....	46
4.2.1.	Microscopia de Força Atômica e Raman Confocal	46
4.2.2.	Montagem da célula.....	46
4.2.3.	Perfis de Carga/Descarga e Eficiência vs nº de ciclos	48
4.2.4.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	48
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1.	Microscopia de Força Atômica	50
5.2.	Microscopia Raman Confocal.....	51
5.3.	Determinação da capacidade irreversível no 1º ciclo	53
5.3.1.	LiPF ₆ 1M em EC-DEC.....	53

5.3.2. LiPF ₆ 1M em EMC	56
5.3.3. LiPF ₆ 1M em PC	58
5.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	60
5.5. Determinação da Eficiência Coulômbica	62
5.6. Teste com carga de LED	66
6. CONCLUSÕES	68
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
ANEXOS.....	81
Anexo A – Fichas de Dados dos Eletrólitos	82
Anexo B – Cálculo da Capacidade Específica	83
Anexo C – Produção Científica	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mãe de todas as formas de gráficas Grafeno como um material de construção 2D para materiais de carbono de todas as outras dimensionalidades. Pode ser embrulhado para formar fulerenos (0D), enrolado para formar nanotubos (1D) ou empilhado para formar grafite (3D)..... 17

Figura 2. Elétrons em um sólido são restritos a certas faixas, ou bandas, de energia. Em um isolante ou semicondutor, um elétron ligado a um átomo pode se libertar somente se ele recebe energia suficiente para pular o “*gap*”, mas no grafeno a diferença é infinitesimal. Esta é a principal razão pela qual os elétrons do grafeno podem mover-se muito fácil e rapidamente..... 18

Figura 3. Relação entre as propriedades do grafeno e suas aplicações em soluções de energia..... 19

Figura 4. Filmes de grafeno. (A) Fotografia (em luz branca normal) de um floco de grafeno multicamada com espessura de ~3 nm no topo de uma amostra de Si oxidado. (B) Imagem de microscopia de força atômica de uma área de 2x2 μm deste floco perto de sua borda. Superfície SiO_2 (região mais escura); 3 nm de altura acima da superfície do SiO_2 (região mais clara). (C) Imagem microscopia de força atômica de uma camada de grafeno. (D) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um dos dispositivos experimentais. (E) vista esquemática do dispositivo em (D). ... 23

Figura 5. Prensa para ligação anódica. Um disco de silício é colocado no interior da prensa entre as formas côncava e convexa. A placa da base é aquecida. 24

Figura 6. Processos de síntese, ataque e de transferência de filmes de grafeno modelados em larga escala. (a) síntese de filmes de grafeno estampados em camadas finas de níquel. (b) Processo de ataque usando FeCl_3 (ou ácidos) e transferência de filmes de grafeno usando um carimbo de PDMS (dimetil

polissiloxano) (c) Ataque usando uma solução de fluoreto de hidrogênio tamponado. RT: temperatura ambiente (~25°C). 27

Figura 7. Mecanismo proposto para intercalação e desenrolamento de nanotubo de carbono multicamada (MWNT). Representação tridimensional (acima) e vista em corte transversal (abaixo) dos estágios iniciais. 28

Figura 8. Formação de nanofita de grafeno. (a) Representação da descompactação gradual de uma parede de um nanotubo de carbono para formar uma nanofita. (b) Mecanismo químico proposto de descompactação de um nanotubo. 29

Figura 9. Imagem de microscopia de força atômica de plaquetas de óxido de grafite após a deposição em uma lâmina de silício com uma camada de SiO₂ epitaxial de 300nm (A). Modelo molecular tridimensional de óxido de grafite, mostrando uma folha de carbono enrugada com grupos funcionais –OH e –COOH (carbono = cinza, oxigênio = vermelho, hidrogênio = branco) (B). Dispersão de óxido de grafite em água (C)..... 31

Figura 10. Esquema mostrando a via química para a síntese de dispersões aquosas de grafeno. 1. Oxidação de grafite (blocos pretos) a óxido de grafite (blocos de cor mais clara) com maior distância entre as camadas. 2. Esfoliação de óxido de grafite em água por sonicação para obter colóides de óxido de grafeno (GO) que são estabilizados por repulsão eletrostática. 3. Conversão controlada de colóides de GO para produzir colóides de grafeno através de desoxigenação por redução de hidrazina. 31

Figura 11. Grafeno preparado por diferentes métodos: (a) Grande cristal de grafeno preparado pela técnica Scotch-tape em um *wafers* de óxido de silício. (b) Imagem da esquerda: suspensão de microcristais obtidos por clivagem de ultrassônica de grafite em clorofórmio. Imagem da direita: tais suspensões podem ser impressas em vários substratos. (c) As primeiras pastilhas de grafeno estão agora disponíveis como filmes policristalinos de uma a cinco camadas cultivadas em Ni e transferidos para

um *wafer* de Si (d) Estado-da-arte de um *wafer* de SiC coberto por uma monocamada de grafite (indicado por "1"). Camadas duplas e triplas também estão indicadas ("2" e "3"). (e) Representação da descompactação gradual da parede de um nanotubo de carbono para formar uma nanofita..... 32

Figura 12. Ilustração esquemática de uma bateria de lítio recarregável. 36

Figura 13. Evolução do número de linhas de pesquisa no Brasil associadas ao grafeno. 40

Figura 14. Distribuição das linhas de pesquisa em grafeno por Estado. 41

Figura 15. Distribuição das linhas de pesquisa em grafeno por área de conhecimento. 41

Figura 16. Publicações de pesquisadores brasileiros relacionadas ao grafeno nos últimos anos. 42

Figura 17. Áreas de conhecimento das publicações de grafeno de 2010 a 2015. ... 43

Figura 18. Publicações de grafeno no Brasil, divididas por Estado, de 2010 a 2015. 43

Figura 19. Número de publicações de patentes até 2013 vs nacionalidade..... 44

Figura 20. Monocamada de grafeno/(SiO₂/Si) (1 cm x 1 cm). 45

Figura 21. Imagem da câmara de vácuo. 46

Figura 22. Fluxograma de montagem da célula eletroquímica. 47

Figura 23. Materiais utilizados na montagem da célula eletroquímica.	47
Figura 24. Imagem esquemática da célula eletroquímica conectada ao potenciostato.	48
Figura 25. Microscopia de força atômica da amostra de grafeno. (a) Centro (3,5 x 3,5 µm); (b) Borda (3,5 x 3,5 µm); (c) região intermediária (13,5 x 13,5 µm).	50
Figura 26. Imagens de microscopia Raman de amostra de grafeno	51
Figura 27. Espectros de Raman confocal de amostra de grafeno.....	52
Figura 28. (a) Evolução temporal do potencial e (b) Perfis de carga e descarga em função da capacidade; $I = 3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; Eletrólito: EC-DEC.	54
Figura 29. (a) Evolução temporal do potencial e (b) Perfis de carga e descarga em função da capacidade; $I = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; Eletrólito: EC-DEC.	54
Figura 30. (a) Evolução temporal do potencial e (b) Perfis de carga e descarga em função da capacidade; $I = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; Eletrólito: EC-DEC.	55
Figura 31. (a) Evolução temporal do potencial e (b) Perfis de carga e descarga em função da capacidade; $I = 3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; Eletrólito: EMC.	56
Figura 32. (a) Evolução temporal do potencial e (b) Perfis de carga e descarga em função da capacidade; $I = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; Eletrólito: EMC.	57
Figura 33. (a) Evolução temporal do potencial e (b) Perfis de carga e descarga em função da capacidade; $I = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; Eletrólito: EMC.	57

Figura 34. (a) Evolução temporal do potencial e (b) Perfis de carga e descarga em função da capacidade; $I = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; Eletrólito: PC.	58
Figura 35. (a) Evolução temporal do potencial para demais densidades de corrente; Eletrólito: PC.....	58
Figura 36. Ilustração de um Diagrama de Nyquist.....	60
Figura 37. Circuito elétrico equivalente ao processo eletroquímico.....	60
Figura 38. Diagrama de Nyquist para o eletrodo de grafeno, em 0V. Estado descarregado.....	61
Figura 39. Evolução temporal do potencial; $I = 3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	63
Figura 40. Eficiência coulômbica da célula ao longo de 20 ciclos; $I = 3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	63
Figura 41. Perfis de carga/descarga em função da capacidade; $I = 3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; Eletrólito: EC-DEC.....	64
Figura 42. Performance de ciclo da célula expressa em termos da capacidade reversível e eficiência; $I = 3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	65
Figura 43. Evolução temporal do potencial (a) e performance de ciclo expressa em termos da capacidade reversível e eficiência; $I = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	66
Figura 44. Evolução temporal do potencial; $I = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	66
Figura 45. Curva de carga da célula eletroquímica.	67

Figura 46. Imagens da conexão entre a célula e o LED (a) aceso e (b) apagado.... 67

LISTA DE SÍMBOLOS

η	Eficiência coulômbica, %
C	Capacidade específica reversível, $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
C_{dl}	Capacitância da dupla camada elétrica, F
EC-DEC	Eletrólito LiPF_6 1M em etileno-carbonato/dietil-carbonato (50/50) (v/v)
EMC	Eletrólito LiPF_6 1M em etilmetilcarbonato
E_{we}	Potencial do eletrodo, V vs Li/Li^+
I	Densidade de corrente aplicada, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
LIB	<i>Lithium ion battery</i>
PC	Eletrólito LiPF_6 1M em propileno carbonato
Q_C	Capacidade específica de carga, $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
Q_D	Capacidade específica de descarga, $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
$Q_{irrev(1)}$	Capacidade irreversível no 1º ciclo, %
R_{ct}	Resistência à transferência de carga, Ohm
R_{el}	Resistência do eletrólito, Ohm
SEI	Interface sólido-eletrólito
t	Tempo de aplicação da corrente elétrica, min ou h
Z_w	Impedância de Warburg, $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1/2}$

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação de diferentes métodos de preparação de grafeno.....	21
Tabela 2. Capacidades específicas para baterias de íons de lítio com diferentes materiais.....	39
Tabela 3. Capacidade irreversível no 1º ciclo. Eletrólito: LiPF ₆ 1M em EC-DEC.....	55
Tabela 4. Capacidade irreversível no 1º ciclo. Eletrólito: LiPF ₆ 1M em EMC.....	57
Tabela 5. Capacidade irreversível no 1º ciclo. Eletrólito: LiPF ₆ 1M em PC.....	59
Tabela 6. Parâmetros do sistema eletroquímico obtidos por ajuste ao circuito equivalente: $R_{el} + (C_{dl}/R_{ct} + Z_w)$	61

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda do consumo de energia mundial exige o desenvolvimento de sistemas e dispositivos de alto desempenho que possibilitem um consumo mais eficiente, além de evitar danos ao meio ambiente e esgotamento de recursos em longo prazo. Diante disso, crescem os esforços em pesquisa e desenvolvimento de novos materiais para utilização em sistemas de armazenamento de energia. Materiais à base de carbono têm sido o foco de diversos estudos recentes visando aplicações eletroquímicas, em virtude de suas propriedades, estrutura e abundância juntamente com o fato de serem ambientalmente benignos. Dentre esses materiais destaca-se o grafeno, alótropo mais recente do carbono.

O grafeno é um material que consiste de uma folha plana de átomos de carbono, formando uma camada monoatômica. Sua estrutura eletrônica resulta em propriedades que traduzem uma resistência mecânica maior que a do aço, mobilidade eletrônica mais elevada que o silício, condutividade térmica mais alta que o cobre, área superficial maior do que a observada para o grafite e ainda um material mais leve do que tantos outros.

Baterias são dispositivos de armazenamento de energia que convertem a energia química liberada numa reação de oxirredução em energia elétrica. Quando são recarregáveis, podem armazenar e liberar energia por um longo período de tempo. Hoje em dia, há um grande interesse em estudos que sejam relacionados ao seu projeto e/ou materiais de fabricação devido à enorme possibilidade de aplicações industriais em que podem ser empregadas. Devido ao mecanismo reversível de extração/inserção dos íons Li^+ , a seleção do material de fabricação dos eletrodos é de extrema importância no projeto de uma bateria.

Apesar de uma bateria armazenar uma grande quantidade de energia, a descarga não pode ser feita de forma rápida devido à sua densidade de potência relativamente pequena. A utilização do grafeno como um material integrante dos eletrodos de uma bateria pode solucionar as limitações das baterias e, além disso, resultam em sistemas de menores dimensões e mais leves, com elevada densidade de energia e potência.

O objetivo do trabalho foi a utilização de monocamada de grafeno como material anódico, numa bateria de íons de lítio. Amostras de grafeno foram submetidas a análises de microscopia de força atômica e Raman, para verificar a distribuição do material ativo sobre o substrato. A caracterização eletroquímica foi realizada por meio da aplicação de diferentes níveis de densidade de corrente nos ciclos de carga e descarga, variando-se também a composição do eletrólito.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Propriedades do Grafeno

O grafeno foi descoberto em 2004 pelos pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov da Universidade de Manchester (Novoselov *et al.*, 2004), trabalho que lhes rendeu o Nobel de Física em 2010. O termo grafeno foi adotado em 1962, a partir da junção de grafite com o sufixo *-eno*, devido à dupla ligação existente. Consiste de uma monocamada plana de átomos de carbono, organizados em células hexagonais com átomos hibridizados na forma sp^2 , resultando em um elétron livre por átomo de carbono no orbital p e tornando o grafeno um material utilizável em várias aplicações.

Essa estrutura única fornece ao grafeno várias propriedades superiores, tais como altas condutividades elétricas e térmicas, boa transparência, boa resistência mecânica, flexibilidade inerente e enorme área superficial específica (Sun *et al.*, 2011).

Antes de ser descoberto, o grafeno era considerado um material puramente teórico, que só servia para explicar a formação das outras formas alotrópicas do carbono, como ilustrado na Figura 1, pois se acreditava que sua estrutura não seria estável.

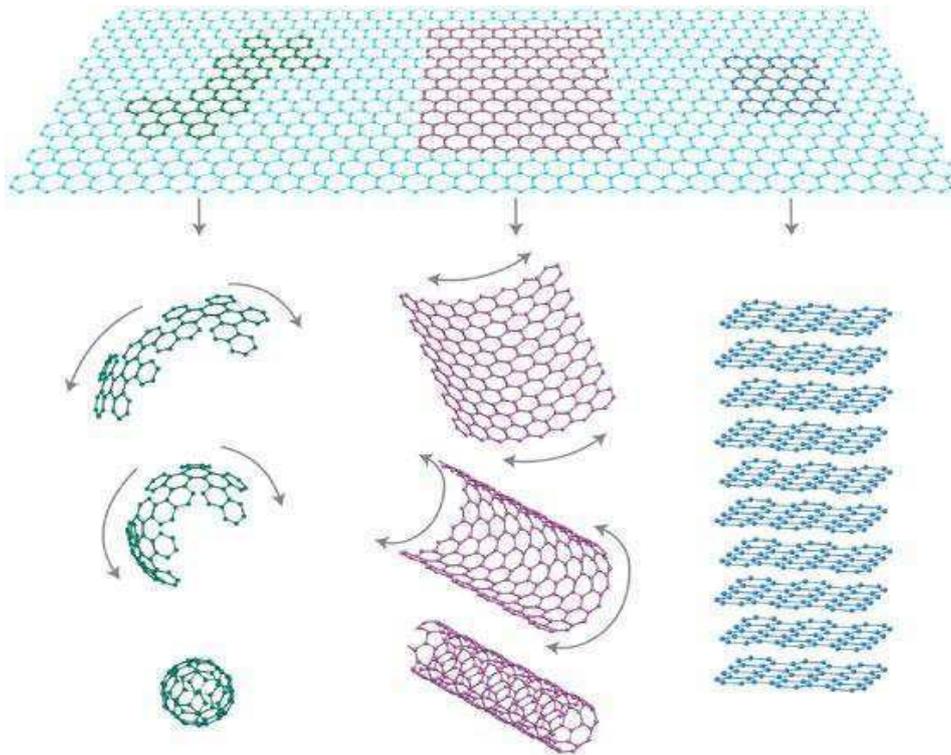


Figura 1. Mãe de todas as formas de gráficas Grafeno como um material de construção 2D para materiais de carbono de todas as outras dimensionalidades. Pode ser embrulhado para formar fullerenos (0D), enrolado para formar nanotubos (1D) ou empilhado para formar grafite (3D). Fonte: Geim e Novoselov (2007).

A superfície sem defeitos ou altamente cristalina do grafeno aparenta ser quimicamente inerte. A superfície do grafeno puro normalmente interage com outras moléculas via adsorção física (π - π interações). Para permitir que a superfície do grafeno seja mais reativa, são geralmente introduzidos defeitos ou grupos funcionais de superfície. Por exemplo, a dopagem química, com átomos como B e N e a introdução de grupos funcionais, tais como carboxila, carbonila e grupos amina pode ajustar as propriedades de superfície e as propriedades eletrônicas do grafeno (XU *et al.*, 2013).

A condutividade elétrica (até $2 \cdot 10^4$ S/cm) e a mobilidade eletrônica ($2 \cdot 10^5$ cm²/V.s, o que é mais de 100 vezes superior à do silício) elevadas na monocamada de grafeno resultam de uma pequena massa efetiva. Uma vez que a estrutura eletrônica de uma monocamada de grafeno sobrepõe dois pontos cônicos na zona

de Brillouin, como esquematizado na Figura 2, os portadores de carga podem ser entendidos como elétrons “sem massa” ou férmions de Dirac.

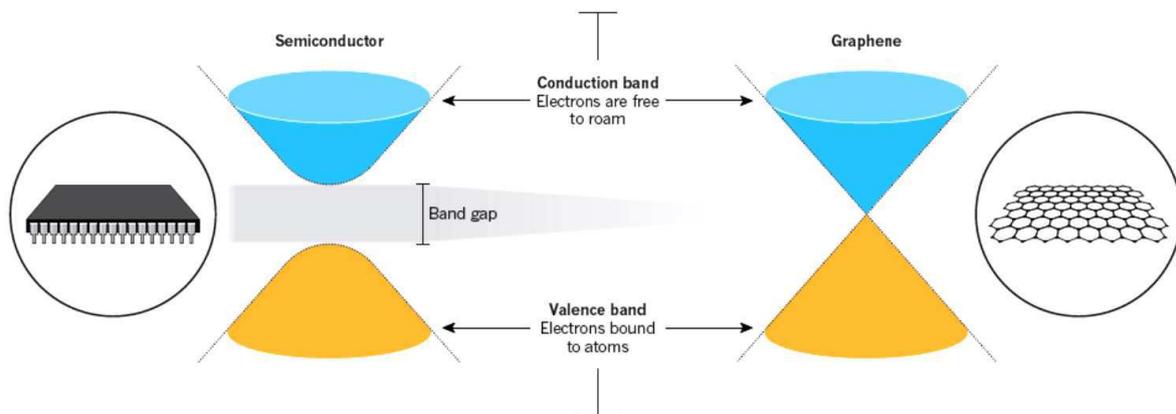


Figura 2. Elétrons em um sólido são restritos a certas faixas, ou bandas, de energia. Em um isolante ou semicondutor, um elétron ligado a um átomo pode se libertar somente se ele recebe energia suficiente para pular o “gap”, mas no grafeno a diferença é infinitesimal. Esta é a principal razão pela qual os elétrons do grafeno podem mover-se muito fácil e rapidamente. Fonte: PELOW (2013).

Assim, os elétrons em uma única camada de grafeno comportam-se como partículas sem massa, deslocando-se a uma velocidade de aproximadamente 10^6 m/s. É o material mais fino já conhecido e o mais forte já medido no universo (Chen *et al.*, 2010), tem um módulo de Young extremamente elevado (1 TPa) e a maior resistência intrínseca (aproximadamente 130 GPa) já medida (WEI e KIVIOJA, 2013).

A condutividade térmica do grafeno em temperatura ambiente pode atingir 5000 W/m.K (para comparação, a do cobre é 400 W/m.K), o que sugere usos potenciais para gerenciamento térmico em uma variedade de aplicações. Apresenta área superficial muito elevada ($2600 \text{ m}^2/\text{g}$), muito maior do que as áreas superficiais do grafite ($10 \text{ m}^2/\text{g}$) e nanotubos de carbono ($1300 \text{ m}^2/\text{g}$). Estas propriedades notáveis tornam o grafeno promissor em aplicações como materiais polímero-compósito, foto-eletrônicos, transistores de efeito de campo, sistemas eletromecânicos, sensores e sondas, armazenamento de hidrogênio e sistemas de energia eletroquímica (HOU *et al.*, 2011).

Em relação às propriedades ópticas, o grafeno apresenta uma transparência quase total. Pode absorver uma fração de 2,3% da luz (WEI e KIVIOJA, 2013). Suas propriedades ópticas estão fortemente relacionadas com suas propriedades eletrônicas bem como a sua estrutura eletrônica de baixa energia, onde bandas cônicas se encontram no ponto de Dirac. O sistema de grafeno exibe comportamento que permite a sintonia de propriedades ópticas ultrarrápidas (YAO, 2013).

Todas essas propriedades fazem do grafeno um material que pode ser utilizado em aplicações que vão desde materiais poliméricos a sensores, transistores, dispositivos eletrônicos portáteis e sistemas de armazenamento de energia eletroquímica. A Figura 3 relaciona as propriedades deste material com suas diversas aplicações.

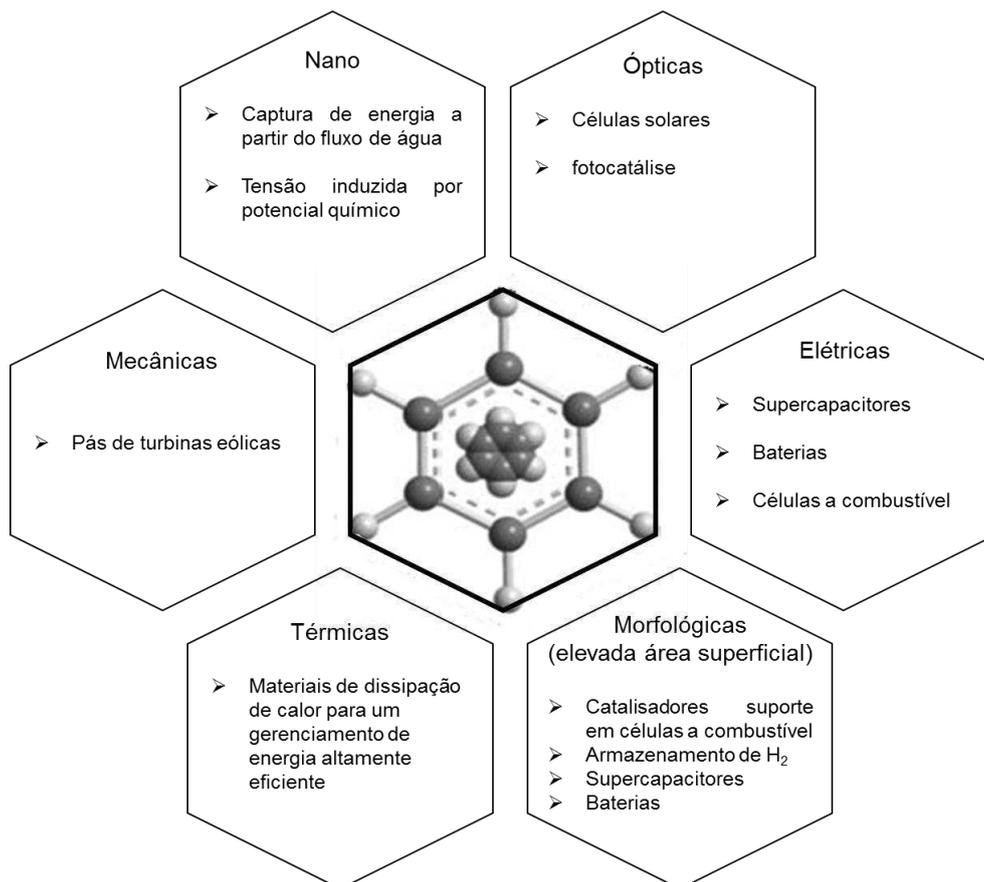


Figura 3. Relação entre as propriedades do grafeno e suas aplicações em soluções de energia. Fonte: Adaptado de WEI e KIVIOJA (2013).

2.2. Métodos de Síntese

A partir da sua descoberta, juntamente com o desenvolvimento científico, diversos métodos para produção de grafeno foram desenvolvidos e são continuamente aperfeiçoados. Em função da qualidade do produto desejado e da aplicação a que se destina, um ou mais métodos podem ser utilizados. A Tabela 1 agrupa informações de alguns métodos físicos, tal como esfoliação mecânica, e métodos químicos, como a redução química do óxido de grafite e a deposição química em fase vapor (CVD).

Tabela 1. Comparação de diferentes métodos de preparação de grafeno. Fonte: Adaptado de CHEN *et al.* (2010).

Métodos de Preparação	Materiais de partida	Técnicas de operação	Vantagens	Desvantagens	Sugestões
Esfoliação mecânica	HOPG (grafite pirolítico altamente orientado)	Scotch-tape	Simplicidade, elevada qualidade estrutural e eletrônica	Delicado, demorado, baixo rendimento	Pesquisa fundamental
Crescimento epitaxial sobre SiC	4H-/6H – SiC wafer	Dessorção térmica de Si do substrato de SiC sob alta temperatura (>1000°C) e UHV (<i>ultrahigh vácuo</i>)	Produção em larga-escala, qualidade elevada	Temperatura e custo elevados, não uniforme, baixo rendimento	Pesquisa básica e eletrônicos à base de grafeno
Crescimento epitaxial CVD	Hidrocarbonetos (tal como CH ₄)	Deposição química em fase vapor sob alta temperatura	Produção em grande escala, Boa qualidade, uniforme,	Temperatura e custo elevados, processo complicado, baixo rendimento	Pesquisa básica e eletrônicos à base de grafeno
Redução química do óxido de grafite	Grafite	Esfoliação e oxidação do grafite, subsequente redução do óxido de grafite esfoliado	Alto rendimento, baixo custo, excelente processabilidade	Defeitos estruturais, perturbações da estrutura eletrônica do grafeno	Compósitos, eletrônicos, optico-eletrônicos e potenciais dispositivos tecnologicamente viáveis
Esfoliação em fase líquida	Grafite	Dispersão e esfoliação de grafite em solventes orgânicos	Direto, simples, produção em larga escala e de baixo custo, prático	Demorado, impuro	Dispositivos eletrônicos, eletrodos transparentes e compósitos condutores
Desenrolamento de nanotubos de carbono	Nanotubos de carbono	Solução baseada na ação oxidativa de permanganato de potássio e ácido sulfúrico, ou ataque por plasma	Direto, simples, produção em larga escala e de baixo custo, alta qualidade (ataque por plasma)	Processo complicado e lento	Eletrônicos e compósitos

A seguir, os métodos são descritos resumidamente.

2.2.1. Esfoliação Mecânica

Em 2004, o grafeno foi obtido por separação mecânica de folhas de grafeno em camadas individuais a partir de pequenas placas de 1mm de espessura de grafite pirolítico altamente orientado (Novoselov *et al.*, 2004). Primeiramente, foram preparadas plataformas de 5 μm de profundidade no topo das plaquetas de HOPG usando ataque químico seco em plasma de oxigênio. A superfície das plataformas foi então pressionada contra uma camada fotorresistiva de 1 μm de espessura sobre um substrato de vidro para colar as plataformas à camada fotorresistente. Em seguida, usando fita adesiva repetidamente foi feita uma descamação de flocos de grafite das plataformas.

Alguns flocos foram capturados pela superfície de um disco de silício/óxido de silício. Esta abordagem mostrou ser altamente confiável e permitiu preparar filmes multicamadas de grafeno de até 10 μm . Foram estudados mais de 60 dispositivos contendo apenas uma, duas, ou três camadas de grafeno. Todos os dispositivos exibiram propriedades eletrônicas essencialmente idênticas, características de um semimetal 2D, com exceção dos dispositivos de camadas mais espessas, com propriedades semelhantes ao grafite (3D). Observou-se que os filmes foram equivalentes a um semimetal bidimensional com uma pequena sobreposição entre as bandas de valência e condução, apresentando elétrons com mobilidade de aproximadamente $10^3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, em temperatura ambiente. Esta técnica produz amostras de grafeno que são praticamente livres de defeitos de cristal, porém a escala deste processo é muito difícil para produção em massa.

A Figura 4 mostra exemplos das películas preparadas, incluindo monocamada de grafeno.

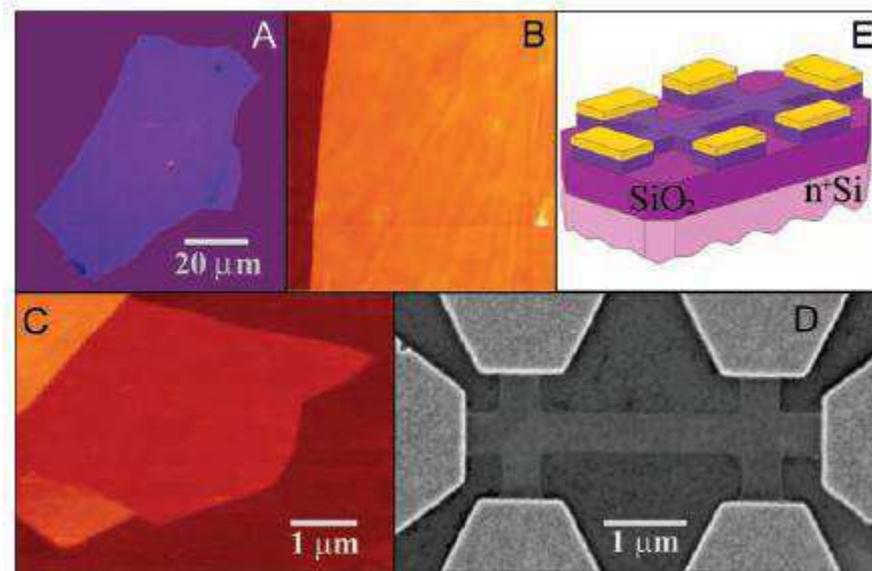


Figura 4. Filmes de grafeno. (A) Fotografia (em luz branca normal) de um floco de grafeno multicamada com espessura de ~ 3 nm no topo de uma amostra de Si oxidado. (B) Imagem de microscopia de força atômica de uma área de $2 \times 2 \mu\text{m}$ deste floco perto de sua borda. Superfície SiO_2 (região mais escura); 3 nm de altura acima da superfície do SiO_2 (região mais clara). (C) Imagem microscopia de força atômica de uma camada de grafeno. (D) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um dos dispositivos experimentais. (E) vista esquemática do dispositivo em (D).

Fonte: NOVOSELOV *et al.* (2004).

2.2.2. Colagem Anódica

Outro tipo de método de esfoliação mecânica baseia-se no conceito de colagem anódica. É um método simples, barato e rápido que foi desenvolvido para superar as limitações da esfoliação mecânica, que são principalmente o tamanho da amostra e a produção em grande escala. Grafite pode ser colada em borossilicato ou qualquer substrato potencialmente isolante com condutividade iônica e, em seguida, fragmentada para deixar uma ou poucas camadas de grafeno sobre o substrato, identificadas opticamente e com espectroscopia Raman. Aplicando-se uma diferença de potencial (1,2-1,7 kV) a uma interface aquecida de Pirex/Si, promove-se um contato muito íntimo entre o substrato e o silício, que se traduz na formação de ligações químicas permanentes e irreversíveis na interface. Em altas temperaturas (200-400°C), o Na_2O no Pirex se decompõe em íons O_2^- e Na^+ . Os íons Na^+ ,

menores, migram através do substrato de vidro sob a influência do campo elétrico aplicado em direção ao cátodo. Os íons de oxigênio estáticos criam um espaço de carga negativa na superfície do vidro e um elevado campo eletrostático com o silício positivamente carregado. Este campo resulta num contato atômico muito íntimo entre o substrato e silício e na formação de ligações $Si - O - Si$ (SHUKLA *et al.*, 2009).

Na Figura 5 é mostrado um esquema para colagem anódica. O ânodo de grafite é disposto sobre a amostra e o cátodo em contato a parte traseira do substrato de Pirex. O substrato de vidro com o grafite montado sobre ele é aquecido de modo a que a temperatura na interface seja de cerca de $200^{\circ}C$. Com a temperatura estabilizada, a diferença de potencial é aplicada. Após a colagem, o grafite é removido deixando várias áreas de ligação na superfície do vidro. Estas áreas são esfoliadas usando fita adesiva resultando em áreas transparentes que correspondem a uma, duas ou três camadas de grafeno (COLLART *et al.*, 2005).

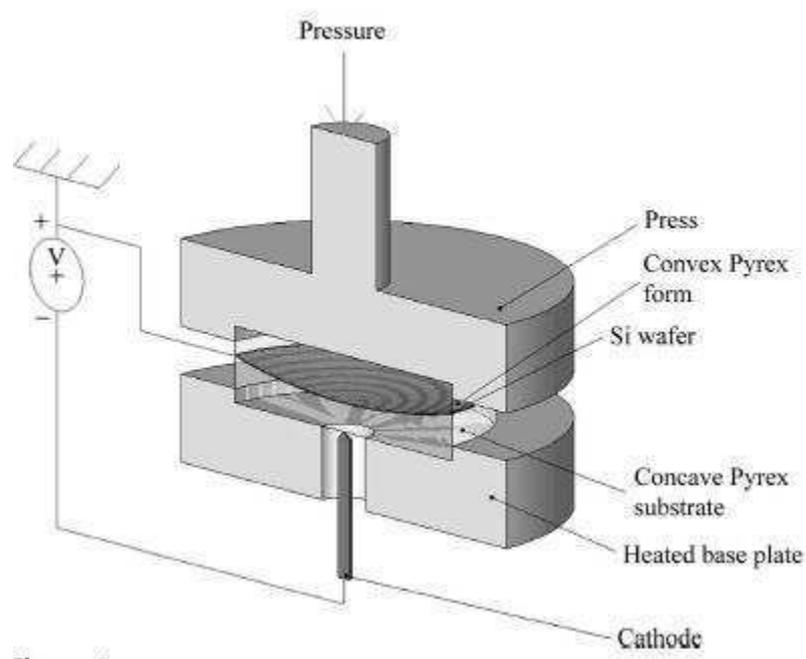


Figura 5. Prensa para ligação anódica. Um disco de silício é colocado no interior da prensa entre as formas côncava e convexa. A placa da base é aquecida. Fonte: COLLART *et al.* (2005).

2.2.3. Clivagem Ultrassônica

É um método que foi desenvolvido para dispersar grafite em soluções de surfactante em água com o auxílio de ultrassons. Isso resulta num processo de esfoliação em larga escala para se obter grandes quantidades de grafeno multicamadas (com menos de cinco camadas) e menores quantidades de monocamada de grafeno. Os flocos esfoliados são estabilizados e a reagregação é evitada por repulsão eletrostática devido aos íons moleculares de surfactante adsorvidos. As dispersões são razoavelmente estáveis e podem ser usadas para formar películas finas por filtração a vácuo. A caracterização dos filmes por espectroscopia Raman e de infravermelho sugerem a ausência de defeitos ou óxidos sobre o grafeno. Estes filmes são razoavelmente condutores e semitransparentes. Prevê-se que as suas propriedades podem ser significativamente melhoradas pela remoção do surfactante (HERNANDEZ *et al.*, 2009).

É um método versátil, que pode ter ampliação de escala que e pode ser usado para depositar grafeno numa variedade de substratos que não são válidos para outros métodos. Além disso, pode ser usado para produzir compósitos ou filmes à base de grafeno, um requisito essencial para muitas aplicações, tais como transistores de película fina, eletrodos transparentes condutores para substituição do óxido de índio-estanho ou para energia fotovoltaica (HERNANDEZ *et al.*, 2008). O sucesso da clivagem ultrassônica depende da escolha apropriada de solventes e de agentes tensoativos, bem como a frequência sônica, amplitude e tempo (KHAN *et al.*, 2010; COLEMAN, 2009).

2.2.4. Crescimento epitaxial sobre SiC

O sucesso de técnicas empregadas para microeletrônica à base de silício inspirou a investigação dessas técnicas para a fabricação e processamento de materiais à base de grafeno. Com esta abordagem, o grafeno é produzido na terminação de Si de um mono-cristal de H-SiC por dessorção térmica de Si, que produz uma folha de grafeno com espessura de 2 a 3 camadas (BERGER *et al.*, 2004; OHTA *et al.*, 2006).

Nesse método, a preparação da superfície é feita por oxidação ou ataque de H₂. Em seguida, as amostras são aquecidas por bombardeamento de elétrons em vácuo ultra-alto (pressão 1×10^{-10} Torr) até 1000°C. Depois, são aquecidas a temperaturas que variam de 1250 a 1450°C por 1-20 min. Sob estas condições, camadas finas de grafite são formadas, com a espessura da camada determinada predominantemente pela temperatura. Os filmes resultantes são eletricamente contínuos. Medidas de magneto-condutância revelam claramente propriedades de elétrons 2D, incluindo grande anisotropia e alta mobilidade. Estes resultados fornecem ampla evidência de que o sistema grafite/SiC poderia fornecer uma plataforma para novos dispositivos de portadores de carga balísticos perfeitamente integrados baseados em grafeno epitaxial nano-modelado, de grande vantagem para nanoeletrônica (BERGER *et al.*, 2006).

2.2.5. Deposição Química em Fase Vapor (Chemical Vapor Deposition – CVD)

A deposição química em fase vapor é uma técnica que permite a deposição de filmes finos de vários materiais em diferentes substratos, a partir de uma fase gasosa, como resultado de várias reações químicas. É a técnica mais utilizada para crescer os mais diversos materiais cerâmicos, metálicos ou semicondutores. O crescimento de grafenos por CVD pode ser dividido em duas etapas: pirólise dos precursores até obtenção do carbono e formação da estrutura grafítica através dos átomos de carbono previamente dissociados (HOLZ, 2012).

Monocamadas de grafeno com alta qualidade estrutural foram obtidas por deposição química, pela primeira vez, em fase vapor de baixa pressão de etileno sobre uma superfície aquecida de Ir (111) (COURAUX *et al.*, 2008). Também podem ser preparadas em superfícies metálicas, na maioria das vezes através decomposição térmica de hidrocarbonetos ou de segregação de superfície de átomos de C a partir do metal. Dessa forma, o grafeno pode ser sintetizado sobre Co (0001) (VAARI *et al.*, 1997), Ni (111) (GAMO *et al.*, 1997), Pt (111) (LAND *et al.*, 1992; UETA *et al.*, 2004; STARR *et al.*, 2006), Pd (111) (OSHIMA e NAGASHIMA, 1997), Ru (0001) (MARCHINI *et al.*, 2007), ou Ir (111) (GALL *et al.*, 2004; N'DYAIE *et al.*, 2006; MAKARENKO *et al.*, 2007).

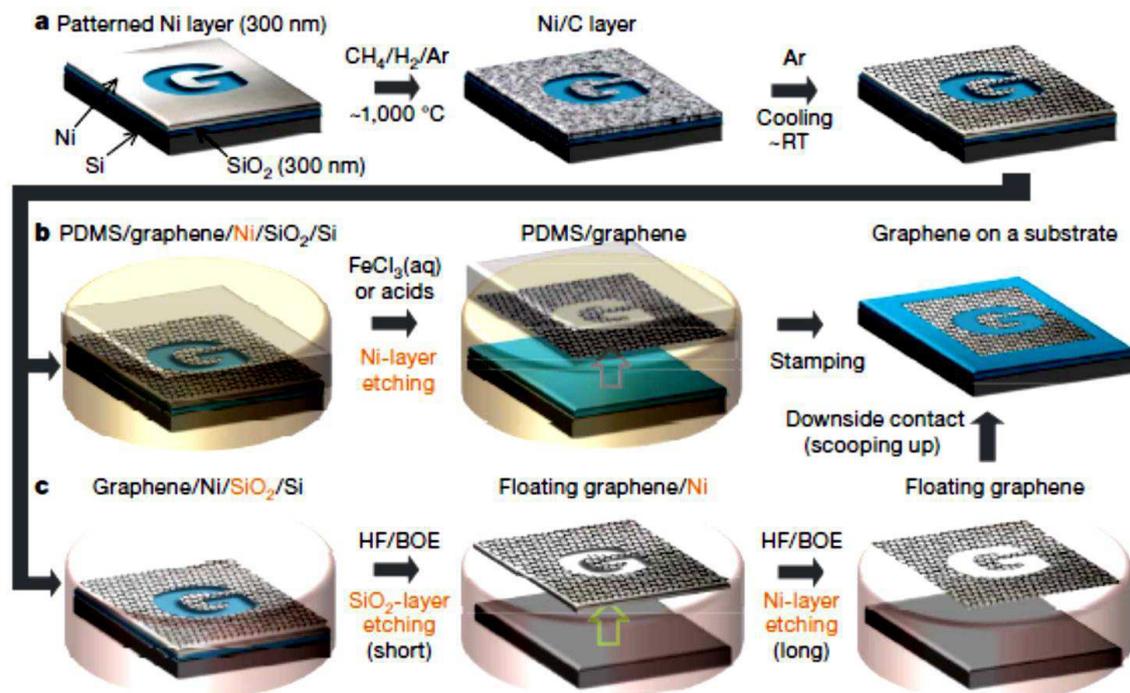


Figura 6. Processos de síntese, ataque e de transferência de filmes de grafeno modelados em larga escala. (a) síntese de filmes de grafeno estampados em camadas finas de níquel. (b) Processo de ataque usando FeCl_3 (ou ácidos) e transferência de filmes de grafeno usando um carimbo de PDMS (dimetil polissiloxano) (c) Ataque usando uma solução de fluoreto de hidrogênio tamponado. RT: temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$). Fonte: KIM *et al.* (2009).

2.2.6. Desenrolamento de Nanotubos de Carbono

Neste processo, amônia solvatada de íons Li^+ é eletrostaticamente atraída para os nanotubos de carbono multicamada (MWCNTs) com carga negativa, como mostrado na Figura 7. A intercalação simultânea de Li e NH_3 expande o espaço entre as camadas quase ao dobro e a tensão rompe as paredes. Após tratamento com HCl, os tubos são esfoliados e desordenados. Após um tratamento térmico ocorre a esfoliação, em conjunto com alguma recristalização de planos de grafite, produzindo nanofitas, tais como a idealização mostrada no lado direito da Figura 7 (MARQUÉZ *et al.*, 2009).

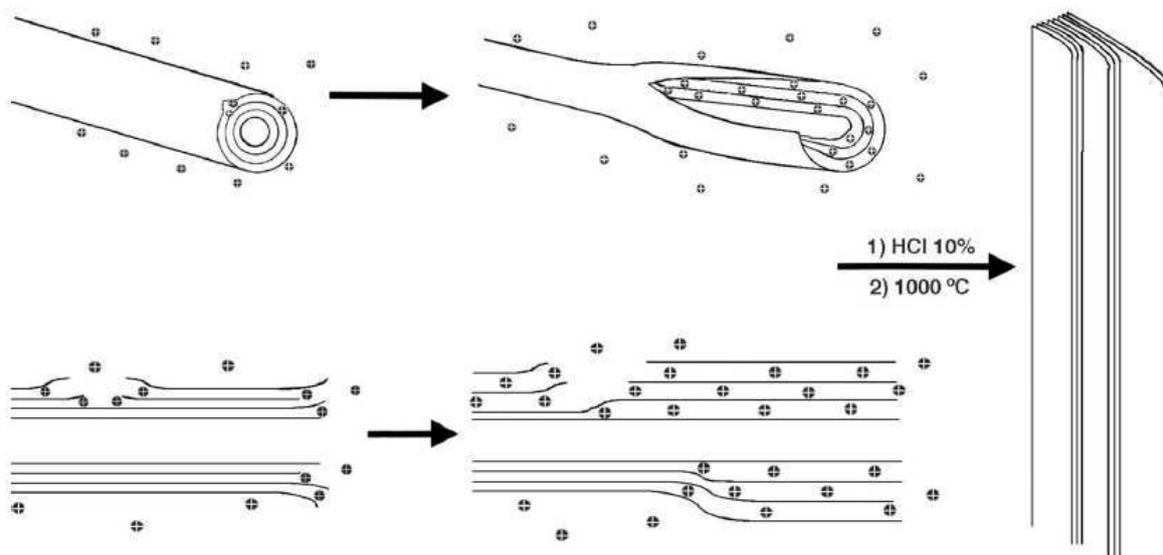


Figura 7. Mecanismo proposto para intercalação e desenrolamento de nanotubo de carbono multicamada (MWNT). Representação tridimensional (acima) e vista em corte transversal (abaixo) dos estágios iniciais. Fonte: MÁRQUEZ *et al.* (2009).

Pode-se obter nanofitas oxidadas através da suspensão de MWCNTs em ácido sulfúrico concentrado seguida de tratamento com KMnO_4 . Após o isolamento, as nanofitas resultantes são solúveis em água, etanol e outros solventes polares orgânicos. O primeiro passo no processo proposto é a formação de manganato de éster (2, Figura 8b), e após outra oxidação obtém-se a diona (3, Figura 8b), na forma desidratada. A justaposição das cetonas distorce os β,γ -alcenos (3, Figura 8b), tornando-os mais propensos para o próximo ataque de permanganato. À medida que o processo continua a tensão induzida por justaposição sobre os β,γ -alcenos diminui porque há mais espaço para projeção da carbonila; no entanto, a tensão do ângulo de ligação induzida pelo alargamento do furo torna os β,γ -alcenos cada vez mais reativos (4, Figura 8b). Assim, uma vez que uma abertura tenha sido iniciada, a sua abertura é reforçada em relação a um tubo fechado, ou a um local fechado no mesmo tubo. As cetonas podem ser ainda convertidas, através das suas formas protonadas, a ácidos carboxílicos que vão alinhar as bordas das nanofitas. Finalmente, o alívio da tensão do ângulo de ligação quando o nanotubo se abre para a fita de grafeno (5, Figura 8b) retarda ainda mais a formação diona (KOSYNKIN *et al.*, 2009).

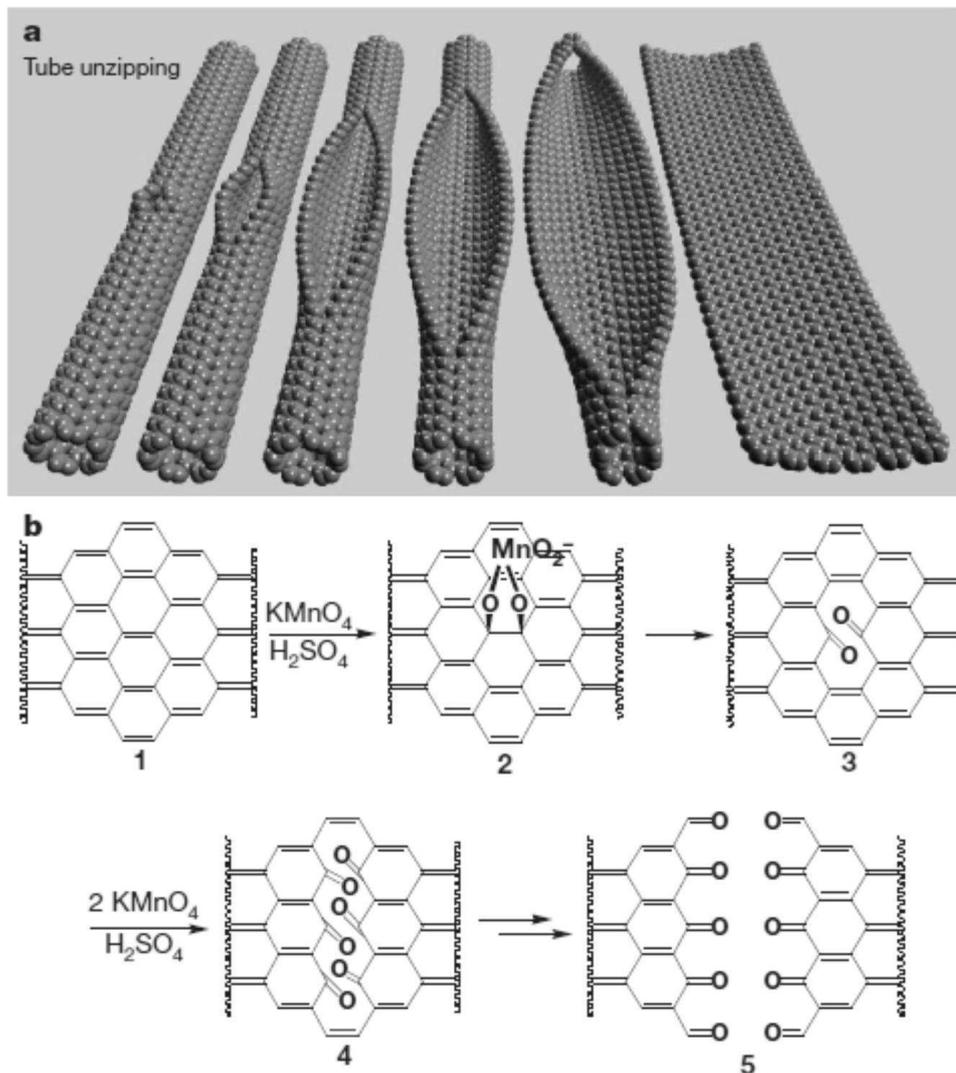


Figura 8. Formação de nanofita de grafeno. (a) Representação da descompactação gradual de uma parede de um nanotubo de carbono para formar uma nanofita. (b) Mecanismo químico proposto de descompactação de um nanotubo. Fonte: KOSYNKIN *et al.* (2009).

2.2.7. Redução Térmica

Nesta técnica, flocos de grafite são tratados em uma solução oxidante de ácido sulfúrico, ácido nítrico, e clorato de potássio por mais de 96h. Os pré-requisitos fundamentais que permitem a preparação de grandes volumes de folhas de grafeno individuais são a oxidação completa de grafite e o aquecimento extremamente rápido do óxido de grafite. A oxidação completa é monitorada por raios-X e difração de elétrons. Para esfoliação térmica, o óxido de grafite seco é disposto num tubo de

quartzo e purgado com argônio. O aquecimento rápido ($> 2000 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) divide o óxido de grafite em folhas individuais. Os indicadores de um processo de esfoliação térmica bem sucedido são um aumento de volume de 500 a 1000 vezes, após o tratamento térmico rápido, e um aumento de área superficial na faixa de 700 a 1500 m^2/g .

O mecanismo de esfoliação é devido principalmente à expansão do CO_2 que evolui para os interstícios entre as folhas de grafeno durante o aquecimento rápido. Quando a taxa de decomposição local de hidroxila e epóxido excede a taxa de difusão dos gases envolvidos, a pressão entre as camadas aumenta. Se a pressão entre as camadas exceder as forças de van der Waals que as ligam, o óxido de grafite se divide em folhas individuais (SCHNIEPP *et al.*, 2006) .

2.2.8. Redução Química

Sabe-se que a formação de óxido de grafeno envolve a reação de grafite com oxidantes fortes tais como ácido sulfúrico, ácido nítrico, clorato de potássio e permanganato de potássio. A introdução de grupos funcionais contendo oxigênio, por oxidação completa resulta no aumento do espaçamento entre as camadas de grafite, possibilitando posteriormente a obtenção do grafeno (ZHANG *et al.*, 2010a).

Superfícies de SiO_2 a 150°C são revestidas por pulverização e o óxido de grafite pode ser reduzido quimicamente utilizando hidrazina. A condutividade aumenta após a exposição à hidrazina devido à desoxigenação de óxido de grafite para criar ligações $\text{C} - \text{C}$ e $\text{C} = \text{C}$. Embora esta reação pouco provavelmente resulte numa estrutura perfeita de grafeno, são estabelecidas ligações duplas de carbono suficiente para criar vias condutoras que levam ao aumento na condutividade. Através da adição de $-\text{OH}$ e grupos $-\text{COOH}$ por oxidação química, o sistema π da grafite-mãe é desfeito. Este por sua vez, reduz as forças de van der Waals que prendem as folhas de grafeno e permite que elas sejam dispersas em água. Este método de pulverização pode ser utilizado para se obter folhas de grafeno de qualquer densidade de cobertura desejada, com grande uniformidade e um rendimento de quase 100%. Este processo pode ser dimensionado para folhas de depósito sobre certo número de substratos, de qualquer tamanho, e até mesmo para eletrodos-padrão. Isso é uma vantagem significativa em relação aos métodos

mecânicos que têm um rendimento muito baixo de folhas de grafeno individuais distribuídas aleatoriamente. O método de pulverização tem o potencial para a deposição em larga escala de grafeno para uso em dispositivos eletrônicos (GILJE *et al.*, 2007).

As Figuras 9 e 10 mostram imagens do óxido de grafite e a representação esquemática do processo, respectivamente.

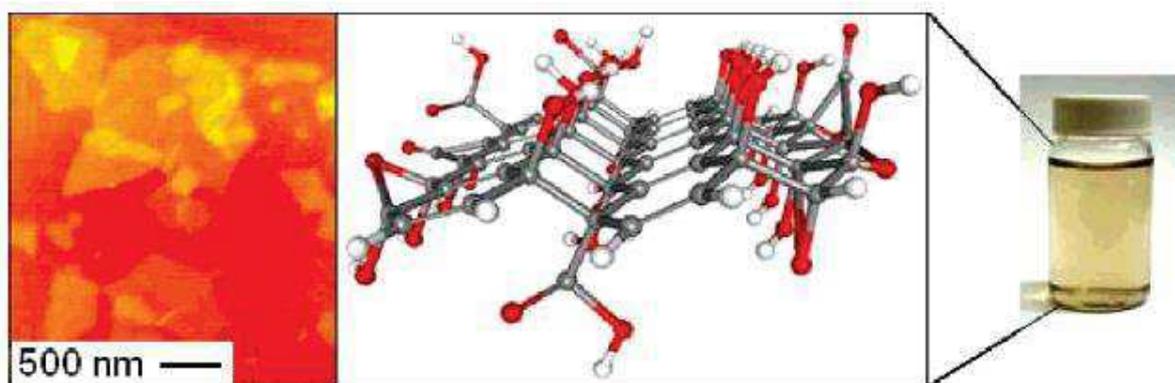


Figura 9. Imagem de microscopia de força atômica de plaquetas de óxido de grafite após a deposição em uma lâmina de silício com uma camada de SiO₂ epitaxial de 300nm (A). Modelo molecular tridimensional de óxido de grafite, mostrando uma folha de carbono enrugada com grupos funcionais –OH e –COOH (carbono = cinza, oxigênio = vermelho, hidrogênio = branco) (B). Dispersão de óxido de grafite em água (C). Fonte: GILJE *et al.* (2007).

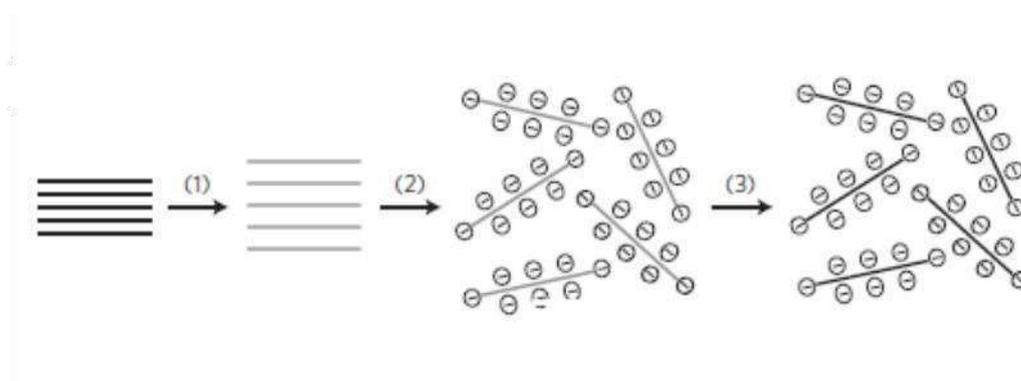


Figura 10. Esquema mostrando a via química para a síntese de dispersões aquosas de grafeno. 1. Oxidação de grafite (blocos pretos) a óxido de grafite (blocos de cor mais clara) com maior distância entre as camadas. 2. Esfoliação de óxido de grafite

em água por sonicação para obter colóides de óxido de grafeno (GO) que são estabilizados por repulsão eletrostática. 3. Conversão controlada de colóides de GO para produzir colóides de grafeno através de desoxigenação por redução de hidrazina. Fonte: LI *et al.* (2008).

A Figura 11 mostra algumas amostras de grafeno obtidas através de diferentes metodologias.

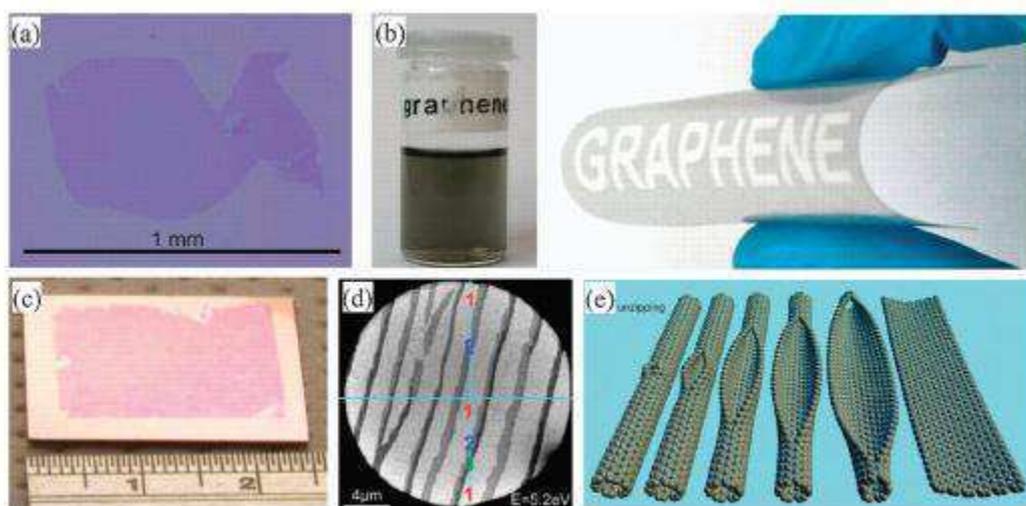


Figura 11. Grafeno preparado por diferentes métodos: (a) Grande cristal de grafeno preparado pela técnica Scotch-tape em um *wafer* de óxido de silício. (b) Imagem da esquerda: suspensão de microcristais obtidos por clivagem de ultrassônica de grafite em clorofórmio. Imagem da direita: tais suspensões podem ser impressas em vários substratos. (c) As primeiras pastilhas de grafeno estão agora disponíveis como filmes policristalinos de uma a cinco camadas cultivadas em Ni e transferidos para um *wafer* de Si (d) Estado-da-arte de um *wafer* de SiC coberto por uma monocamada de grafite (indicado por "1"). Camadas duplas e triplas também estão indicadas ("2" e "3"). (e) Representação da descompactação gradual da parede de um nanotubo de carbono para formar uma nanofita. Fonte: YAN *et al.* (2012).

3. ESTADO DA ARTE

3.1. Aplicações do Grafeno

Como já explicado, o grafeno pode ser produzido por diferentes métodos que têm variação entre si no que diz respeito à fabricação, o grafeno tem grande vantagem em aplicações eletroquímicas, devido principalmente aos seus atributos atóxicos e propriedades condutoras, além de ambientalmente benéfico.

De forma crescente, a sociedade moderna depende de avanços nas comunicações sem fios. A espinha dorsal de sistemas sem fio é o uso de transistores de radiofrequência que são capazes de amplificar os sinais e fornecer ganho eletrônico em altas frequências. Infelizmente, essas habilidades degradam com frequência cada vez maior (SCHWIERZ, 2011). Transistores fabricados à base de grafeno podem melhorar o desempenho nas aplicações de radiofrequência, devido à elevada mobilidade eletrônica observada no grafeno (VELIGURA *et al.*, 2011). Resultados significativos podem ser observados tanto em frequências elevadas como em temperaturas criogênicas, ampliando a faixa de operação em relação a dispositivos convencionais (WU *et al.*, 2011).

A implementação vantajosa do grafeno como um substrato de sensor tem sido amplamente relatada, abrangendo a detecção de uma grande variedade de analitos, incluindo numerosas moléculas biológicas, gases e vários compostos orgânicos e inorgânicos de aplicações eletroquímicas relacionadas à detecção e à energia (BROWNSON *et al.*, 2012). Como por exemplo, biossensores para detecção de glicose (WANG *et al.*, 2009a), maltose (ZENG *et al.*, 2010), frutose (ZHOU *et al.*, 2013), dopamina (MALLESHA *et al.*, 2011), ácido úrico (SUN *et al.*, 2013), ácido ascórbico (WU *et al.*, 2012), aminoácidos (GE *et al.*, 2012) e DNA (ZHOU *et al.*, 2009).

São as propriedades condutoras, transparentes e autônomas que fazem do grafeno um material bastante favorável para detecção eletroquímica. Os métodos mais convenientes para a fabricação de sensores eletroquímicos baseados em grafeno envolvem a preparação da dispersão de grafeno em solvente com ou sem o auxílio de aditivos, seguida por moldagem da dispersão resultante na superfície do disco do eletrodo. Além da simplicidade e baixo custo deste método, os aditivos

funcionais para os biossensores à base de grafeno podem trazer vantagens adicionais, como a força da membrana, seletividade iônica e atividade eletroquímica aprimoradas (FANG e WANG, 2013).

Os supercapacitores são uma classe de dispositivos eletroquímicos para armazenamento e liberação de energia rápida e reversivelmente. Um supercapacitor de alto desempenho deve ter alta densidade de energia (1-10 Wh/kg, determinada por sua capacitância e tensão), elevada densidade de potência ($10^3 - 10^5$ W/kg, determinada pela tensão e resistência interna) e ciclo de vida ultralongo (> 100.000 ciclos). Assim, os supercapacitores agem como complementos perfeitos para baterias ou células a combustível, e suas cooperações são consideradas fontes de alimentação promissoras para aplicações versáteis, como automóveis ambientalmente corretos, órgãos artificiais, eletrônicos portáteis de alto desempenho etc (SUN *et al.*, 2011).

Devido às suas propriedades, o uso do grafeno e materiais à base de carbono para fabricação de eletrodos destinados ao armazenamento de energia eletroquímica tem sido amplamente relatada (ZHANG *et al.*, 2010b; OAKES *et al.*, 2013; MORITA *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2010; TAN e LEE, 2013). Eletrodos de grafeno podem aumentar de 20 a 30% a capacitância de supercapacitores. O fato de o material possuir uma elevada área superficial possibilita uma maior capacidade de armazenamento de íons dos eletrólitos utilizados para fabricação do dispositivo (ZANG *et al.*, 2014). Além disso, filmes de grafeno ultrafinos e transparentes para possuem transparência óptica, morfologia homogênea, e um comportamento de dupla camada elétrica ideal para aplicações em capacitores (YU *et al.*, 2010).

A atenção dada ao grafeno para aplicações foto-eletroquímicas visa o aproveitamento das excelentes propriedades do grafeno para abrir novas oportunidades em sistemas foto-eletroquímicos de próxima geração. Com base na estrutura única do grafeno e excelentes propriedades, a aplicação de grafeno em combinação com materiais semicondutores apresenta a possibilidade de possuir simultaneamente excelente adsorvidade, transparência, condutividade e controlabilidade, o que poderia facilitar o desempenho fotoeletroquímico efetivo (CHEN *et al.*, 2013). Ao longo dos últimos anos, muito trabalho tem sido direcionado ao projeto e preparo de novos materiais à base de grafeno para explorar suas aplicações foto-eletroquímicas como eletrodos condutores transparentes ou

materiais ativos em células solares (WANG *et al.*, 2008; SONG *et al.*, 2011), fotocatalisadores para degradação de poluentes (XIANG *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2010c), produção de hidrogênio fotocatalítico (AN e YU, 2011; YEH *et al.*, 2010) e redução fotocatalítica de CO₂ em combustíveis (IZUMI, 2013; TU *et al.*, 2012).

Diversos trabalhos relatam as vantagens do uso do grafeno ou nanocompósitos de grafeno como material de eletrodo em baterias de íons de lítio (LIU *et al.*, 2011; ZHOU *et al.*, 2010; WINTER *et al.*, 1998; LIAN *et al.*, 2010), exibindo uma maior capacidade reversível e um desempenho cíclico muito melhor quando comparados a eletrodos de grafite (BROWNSON e BANKS, 2010). Maiores informações sobre os materiais, critérios de projeto e vantagens das LIB's (*lithium ion battery*) são fornecidas na seção seguinte.

3.2. Baterias de íons de lítio

A bateria de íons de lítio é considerada uma das baterias mais úteis em equipamentos eletrônicos portáteis, devido à sua alta tensão, alta densidade de energia, ciclo de vida longo e boa compatibilidade ambiental. No entanto, com o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, especialmente em veículos elétricos, existem demandas contínuas para baterias com densidades de energia e potência mais elevada e maior ciclo de vida. Por outro lado, a LIB é reconhecida como uma bateria com inserção / excitação de Li⁺ nos dois eletrodos durante os processos de carga/descarga. Assim, o desempenho de uma LIB depende fortemente das estruturas e propriedades dos seus eletrodos (SUN *et al.*, 2011).

Tipicamente, uma bateria é composta por dois eletrodos, imersos num eletrólito, conectados a uma fonte externa de corrente/potencial. Numa bateria de íons de lítio ocorre um mecanismo reversível durante um ciclo de carga e descarga, ilustrado na Figura 12 e detalhado a seguir:

- Na carga, é aplicada uma corrente elétrica (ou potencial) e íons de lítio são extraídos do material catódico:



- Os íons de lítio difundem através do eletrólito e são inseridos no material anódico;

- Na descarga, ocorre o procedimento inverso. Aplica-se uma corrente (ou potencial) de mesma intensidade, porém de sinal contrário, e os íons são extraídos do ânodo, difundem no eletrólito e são inseridos no cátodo:

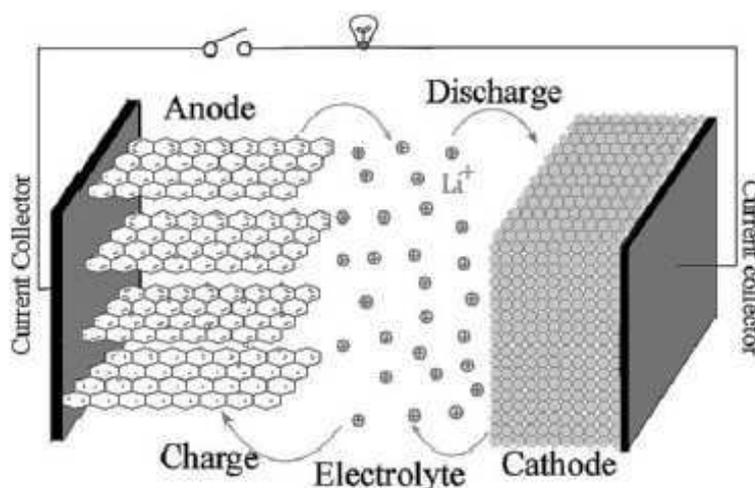
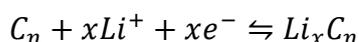


Figura 12. Ilustração esquemática de uma bateria de lítio recarregável. Fonte: LIANG e ZHI (2009).

Comparadas a outras baterias, exibem vantagens como elevada densidade de energia, alta voltagem de célula e bom desempenho de ciclo. Isto explica porque baterias de íons de lítio recebem atenção em níveis fundamental e aplicado e representam 63% dos valores de vendas mundiais em baterias portáteis (ZHOU, 2007). Algumas vantagens e desvantagens são descritas por Cheekati (2011):

Vantagens

- São muito mais leves do que outras baterias de energia equivalente;
- Alta tensão de circuito aberto em comparação com baterias aquosas (como a de chumbo-ácido, hidreto de níquel-metal e níquel-cádmio). Isso é benéfico porque aumenta a quantidade de energia que pode ser transferida numa corrente mais baixa;
- Podem ser fabricadas em uma grande variedade de formas e tamanhos, adaptando-se de forma eficiente aos dispositivos que elas alimentam;

- São ambientalmente seguras, pois não há lítio metálico livre.

Desvantagens

- A carga de uma bateria forma depósitos dentro do eletrólito que inibem o transporte de íons. Ao longo do tempo, a capacidade da célula diminui. O aumento da resistência interna reduz a capacidade da célula de liberar corrente. Altos níveis de carga e temperaturas elevadas também aceleram a perda de capacidade;
- A resistência interna é alta em comparação com as demais químicas recarregáveis. A resistência interna aumenta com o número de ciclo e tempo de uso. O aumento da resistência interna faz com que a tensão nos terminais caia sob a carga, o que reduz a liberação máxima de corrente. Eventualmente, aumentar a resistência significa que a bateria não pode mais funcionar por um período adequado;
- Se forem superaquecidas ou sobrecarregadas podem sofrer ruptura da célula. Em casos extremos, isso pode levar à combustão. Para reduzir esses riscos, os pacotes de bateria de íon de lítio contêm circuitos de segurança que desligam a bateria quando a sua tensão está fora do alcance seguro de 3 - 4,2 V por célula;
- Estas características de segurança aumentam os custos em comparação com as baterias de níquel-hidreto metálico.

O íon lítio é altamente reativo e pode reagir com a água no eletrólito formando gás hidrogênio e hidróxido de lítio. Então, o eletrólito orgânico e um empacotamento com selagem eficiente são empregados em baterias de íons de lítio para minimizar a possibilidade de reações perigosas (YANG, 2013).

Segundo Lundgren *et al.* (2017), as baterias de íons Li^+ de última geração usam eletrólitos tipicamente constituídos por sais de Li com ânions inorgânicos fluorados (LiPF_6 , LiBF_4) que se dissolvem em solventes orgânicos como ésteres dialquil-carbônicos ou ésteres carboxílicos. Também há muitas vezes ingredientes em concentrações muito pequenas (ppm) que são chamados de aditivos. O papel dos aditivos é de preservar a segurança das células como transportadores redox ou

retardantes de chama, para auxiliar a química da formação interfacial, e também servem como segredos comerciais únicos de cada fabricante. A formulação desses eletrólitos de última geração é resultado da consideração de vários requisitos:

- Alta condutividade iônica e baixa condutividade eletrônica;
- Baixa temperatura de saturação e baixa pressão de vapor;
- Capacidade de molhar o separador de poliolefina cuja estrutura porosa geralmente é lipofílica;
- Inércia para outras partes de células como substratos, aglutinantes, coletores de corrente;
- Alta segurança;
- Baixa toxicidade e
- Baixo custo.

O material anódico utilizado nestas baterias é geralmente grafite, que apresenta limitações na capacidade específica, uma vez que cada seis átomos de carbono podem hospedar somente um íon de lítio por formação de um composto de intercalação, LiC_6 . Outros compostos (como Sn, Sb, Si, Ge, SnO_2 , Co_3O_4) foram sugeridos por possuírem maiores capacidades de armazenamento de lítio que o grafite via formação de ligas com lítio ou através de reações reversíveis com íons de lítio. A maior desvantagem desses materiais como ânodos é a grande variação de volume durante o processo de carga/descarga que causa pulverização do eletrodo, resultando em pobre reversibilidade (LIANG e ZHI, 2009).

Uma alternativa para superar esse problema seria o uso de um material com maior área superficial, que resultaria num dispositivo com maior capacidade de armazenamento de íons de lítio. Recentemente, um novo tipo de material de carbono, grafeno (ou nanofolhas de grafeno, GNS) pode ser um ânodo alternativo potencial para aplicações em LIB, como mostrado na Tabela 2 (LIU *et al.*, 2011). Além de apresentar essa característica superior ao grafite, o grafeno também tem a vantagem de melhores propriedades eletrônicas e condutoras, o que resulta em baterias de maior capacidade, com densidade de energia e potência mais elevadas, menores, mais leves e com melhor performance de ciclo.

Tabela 2. Capacidades específicas para baterias de íons de lítio com diferentes materiais. Fonte: LIU *et al.* (2011).

Ânodo	Capacidade Específica (mAh/g)
Grafite	372
Grafeno/SnO ₂	765-810
Grafeno/Nanotubos de carbono	730
Nanofolhas de grafeno	650

3.3. Grupos de pesquisa no Brasil

Para se ter uma ideia das pesquisas relacionadas ao grafeno no Brasil, foi realizado um levantamento na página do Diretório de Grupos de Pesquisa do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Ao se buscar o termo “grafeno” no campo “grupo de pesquisa”, foram encontrados apenas dois grupos, da Comissão Nacional de Energia Nuclear. Um grupo é sediado em Minas Gerais, no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN; e o outro em São Paulo, no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. Quando a busca do termo “grafeno” foi feita no campo “linha de pesquisa” obteve-se 32 resultados. E buscando “grafeno” por “palavra-chave” esse número aumenta para 97.

De posse desses resultados, foi possível analisar a evolução da criação dessas linhas de pesquisa no país. Através da Figura 12, pode-se observar o aumento no número de linhas de pesquisa associadas ao grafeno, em função do ano de criação, desde a primeira em 1974, na Unicamp, até a trigésima segunda, em 2015. Todas elas possuem trabalhos que abrangem desde a iniciação científica até trabalhos de doutorado.

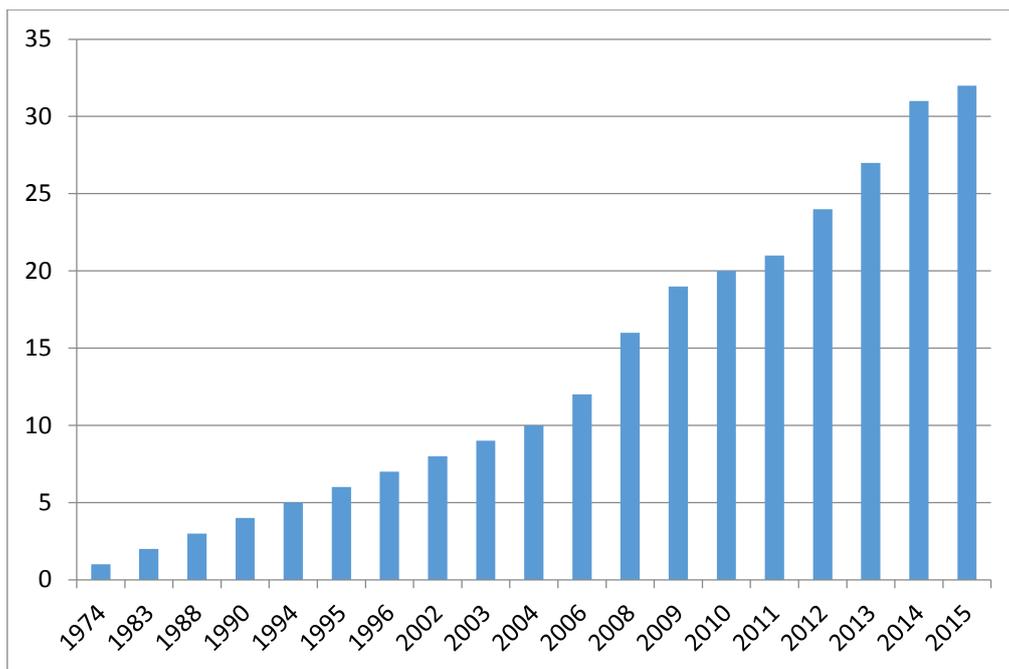


Figura 13. Evolução do número de linhas de pesquisa no Brasil associadas ao grafeno. Fonte: Diretório dos Grupos de Pesquisa – CNPq (Acessado em novembro de 2015).

Também é possível analisar a distribuição dessas linhas de pesquisa em função do estado da instituição em que foram criadas, como mostrado na Figura 13, e da área de conhecimento (Figura 14). Dentre as 32 linhas de pesquisa, o estado que detém o maior índice é Minas Gerais (25%), seguido de São Paulo (21,9%). E com relação à área de conhecimento, a grande maioria está cadastrada como pertencente à Física.

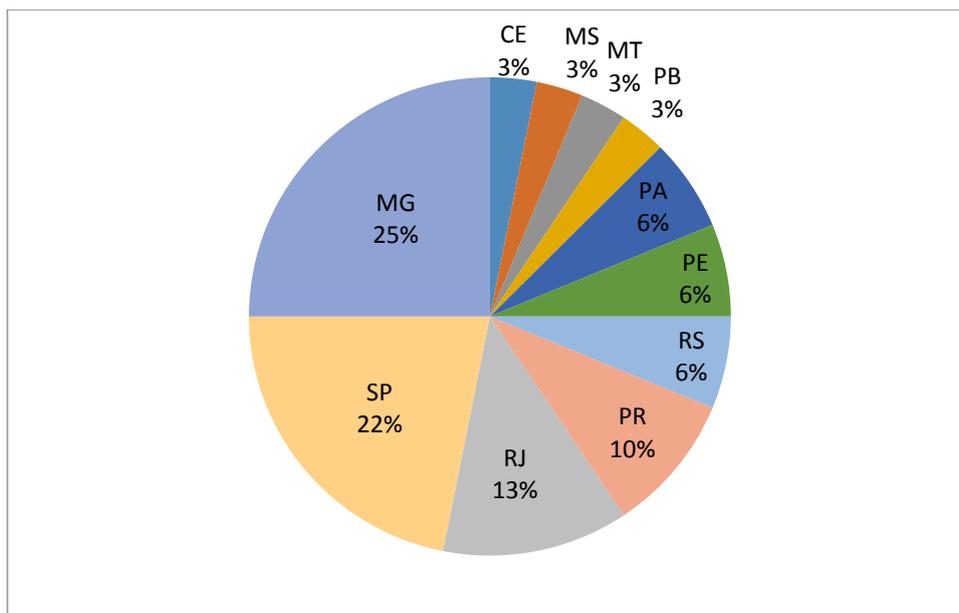


Figura 14. Distribuição das linhas de pesquisa em grafeno por Estado. Fonte: Diretório dos Grupos de Pesquisa – CNPq (Acessado em novembro de 2015).

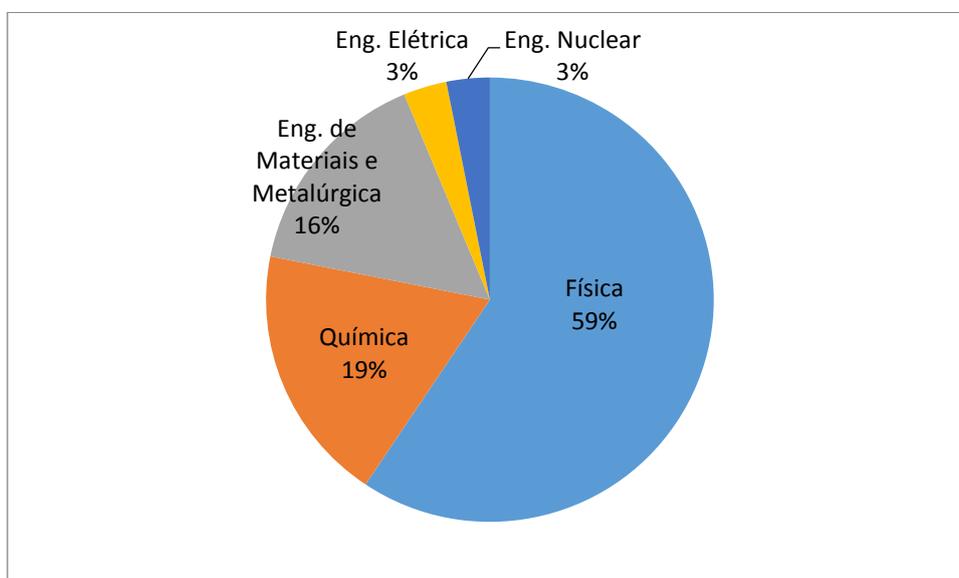


Figura 15. Distribuição das linhas de pesquisa em grafeno por área de conhecimento. Fonte: Diretório dos Grupos de Pesquisa – CNPq (Acessado em novembro de 2015).

Uma pesquisa realizada no portal *Web of Science*, com o termo “grafeno” no campo “título”, resultou em 526 publicações de pesquisadores de instituições brasileiras em periódicos nacionais e internacionais, desde 2010 (ano da primeira publicação registrada) a 2015. O aumento do número dessas publicações ao longo dos anos pode ser visto na Figura 15 e a distribuição desse resultado nas diversas áreas de conhecimento está representada na Figura 16.

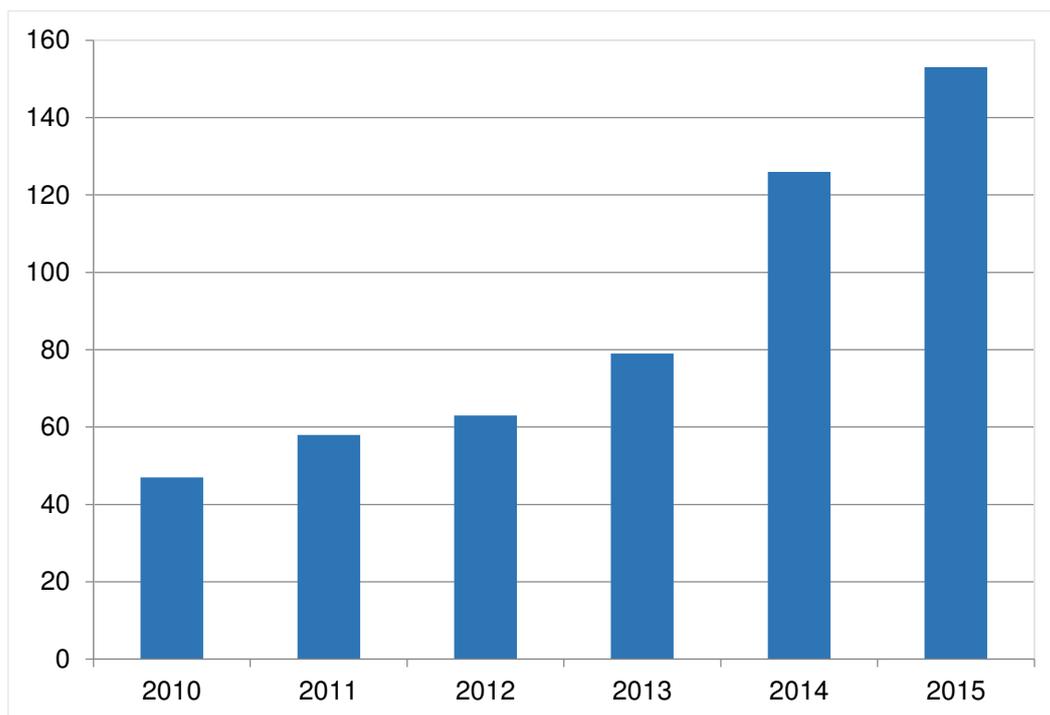


Figura 16. Publicações de pesquisadores brasileiros relacionadas ao grafeno nos últimos anos. Fonte: *Web of Science* (Acessado em maio de 2016).

Quando essas publicações foram filtradas em função do estado da instituição à qual o autor principal pertence, foi encontrada a distribuição percentual mostrada na Figura 17.

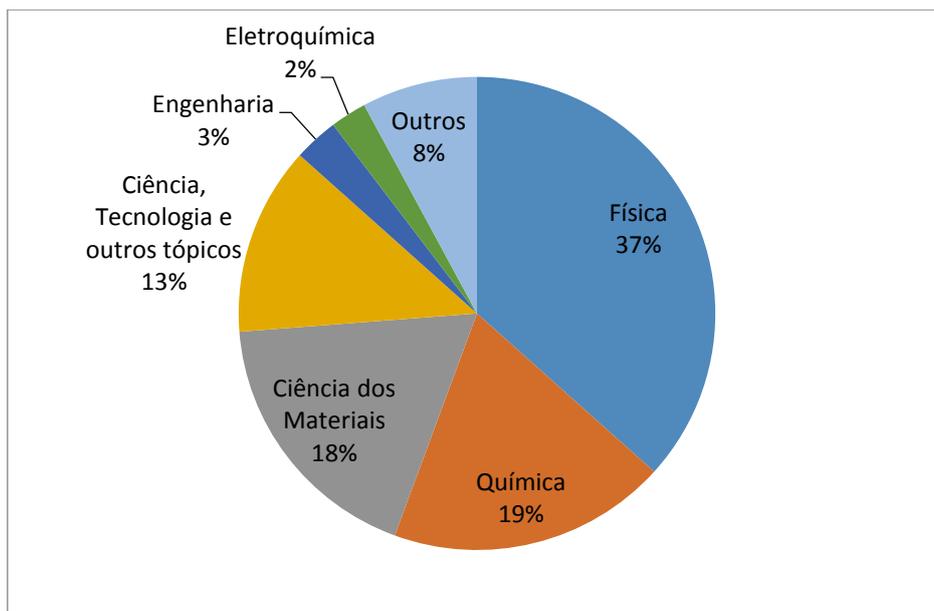


Figura 17. Áreas de conhecimento das publicações de grafeno de 2010 a 2015.

Fonte: *Web of Science* (Acessado em maio de 2016).

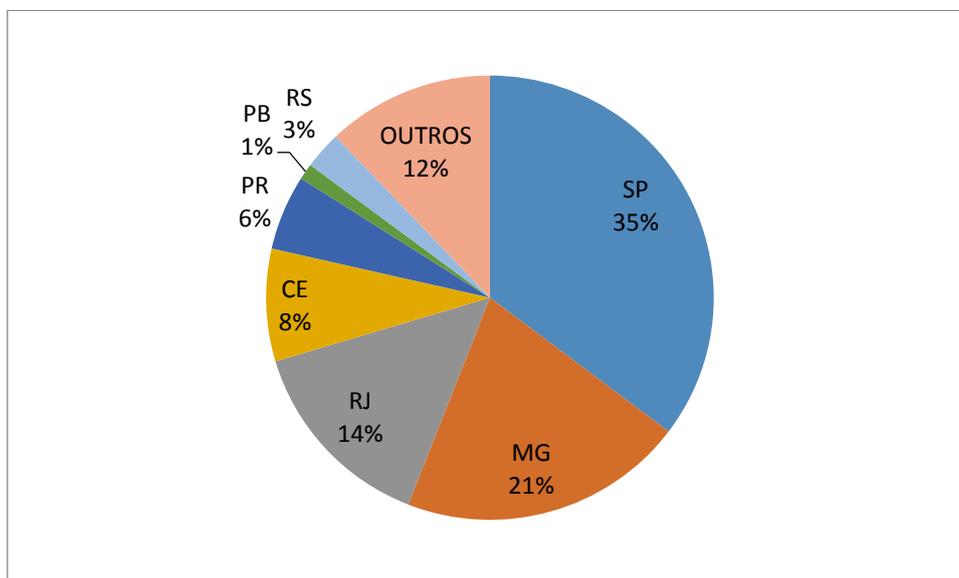


Figura 18. Publicações de grafeno no Brasil, divididas por Estado, de 2010 a 2015.

Fonte: *Web of Science* (Acessado em maio de 2016).

Os índices mais expressivos foram encontrados para os estados de São Paulo (35%) e Minas Gerais (20%), e a Física é área de conhecimento que detém

um maior percentual de publicações (37%). Esses resultados estão de acordo com os das Figuras 13 e 14, relacionados à busca por grupos e linhas de pesquisa.

Apesar do grande número de Universidades que possuem grupos com linhas de pesquisas em grafeno, e das publicações dos últimos anos, as pesquisas são recentes, e ainda pouco distribuídas e exploradas no país, fazendo com que Instituições internacionais liderem a quantidade de publicações e depósitos de patentes relacionadas ao tema, como é mostrado na Figura 18.

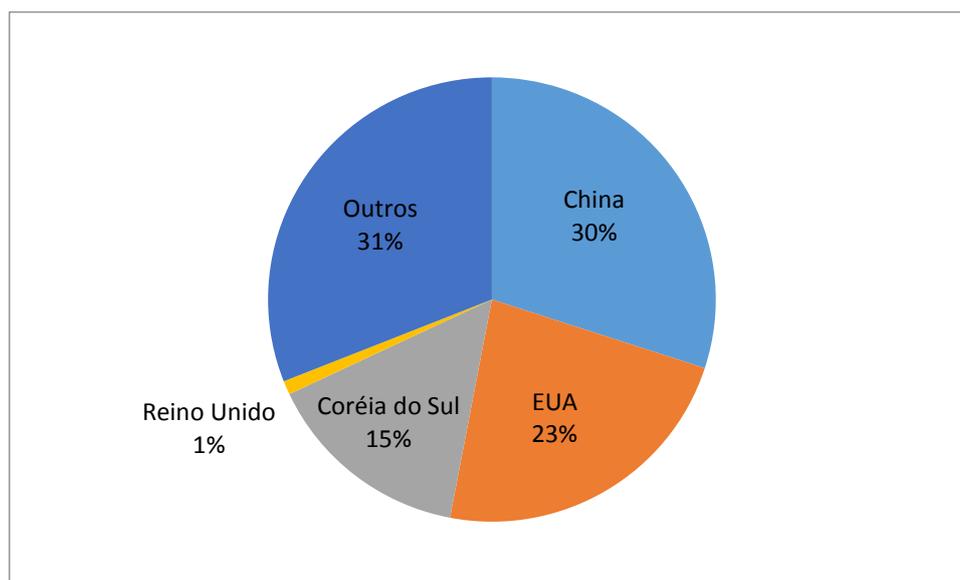


Figura 19. Número de publicações de patentes até 2013 vs nacionalidade. Fonte: WEI e KIVIOJA (2013).

O desenvolvimento de pesquisas relacionadas ao grafeno pode promover a difusão de conhecimento técnico-científico numa área promissora, uma vez que as principais utilizações do grafeno concentram-se em sistemas de geração e armazenamento de energia. Além do mais, pode também despertar a motivação em ampliar investigações a respeito deste material e possibilitar estudos de outra natureza. Juntamente com os fatos citados, ainda existe a possibilidade de acompanhar uma tendência observada nos maiores centros de pesquisa internacionais, elevando cada vez mais a qualidade das pesquisas desenvolvidas no Brasil.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

O material sob estudo consistiu de monocamada de grafeno (0,345 nm) sobre substrato de SiO₂/Si (Graphenea[®]). A Figura 20 mostra imagens das amostras.

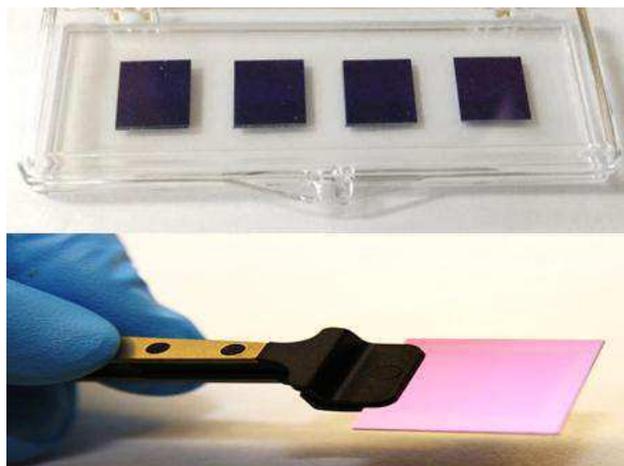


Figura 20. Monocamada de grafeno/(SiO₂/Si) (1 cm x 1 cm).

O eletrólito testado foi o hexafluorostato de lítio (LiPF₆) 1M em três diferentes solventes: etilenocarbonato/dietilcarbonato (EC-DEC) (50/50) (v/v), etilmetilcarbonato (EMC) e propilenocarbonato (PC). Fichas de dados encontram-se no Anexo A.

A amostra de grafeno/SiO₂/Si foi utilizada como ânodo e como cátodo foi utilizada uma fita de lítio metálico. Uma membrana de polietileno (3 mm) foi usada como separador e as conexões elétricas foram feitas com placas de cobre.

As amostras de grafeno, a fita de lítio e os eletrólitos foram todos adquiridos comercialmente (Aldrich[®]).

4.2. Métodos

4.2.1. Microscopia de Força Atômica e Raman Confocal

Análises de microscopia foram realizados visando verificar a distribuição da monocamada de grafeno sobre o substrato de SiO_2/Si .

Os ensaios de microscopia de força atômica foram realizados no Núcleo de Estudos e Pesquisas em Materiais (NEPEM – UFPB). Foi usado um Scanning Probe Microscope SPM-9600 (Shimadzu). As amostras do eletrodo de grafeno foram analisadas antes da montagem da célula e dos demais experimentos.

As análises de microscopia Raman foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), por meio de um espectrômetro alpha 300-R (Wi-Tec). Foram analisadas amostras antes da montagem da célula e depois de serem utilizadas.

4.2.2. Montagem da célula

A célula a ser testada foi montada em uma câmara de vácuo, sob atmosfera de argônio, como mostrado na Figura 21.



Figura 21. Imagem da câmara de vácuo.

Nas Figuras 22 e 23, respectivamente, são apresentados o fluxograma de montagem da célula e imagens dos materiais utilizados.

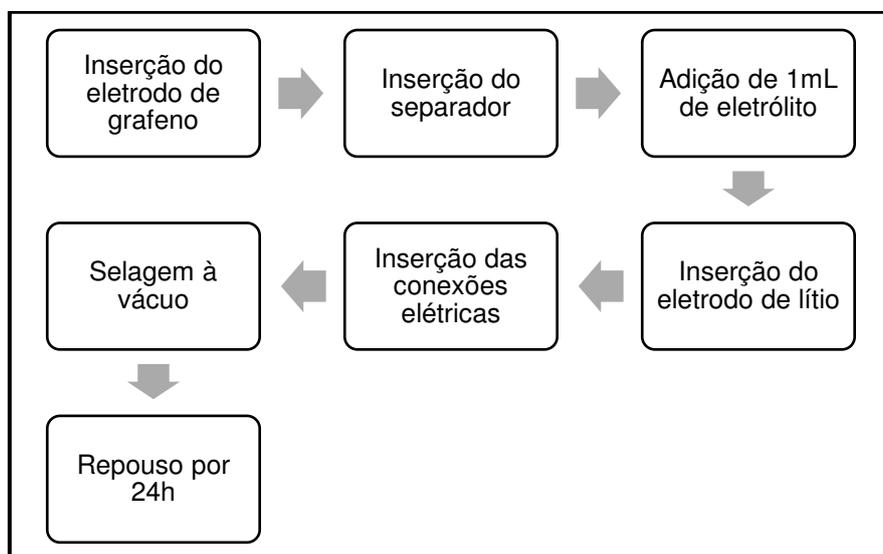


Figura 22. Fluxograma de montagem da célula eletroquímica.

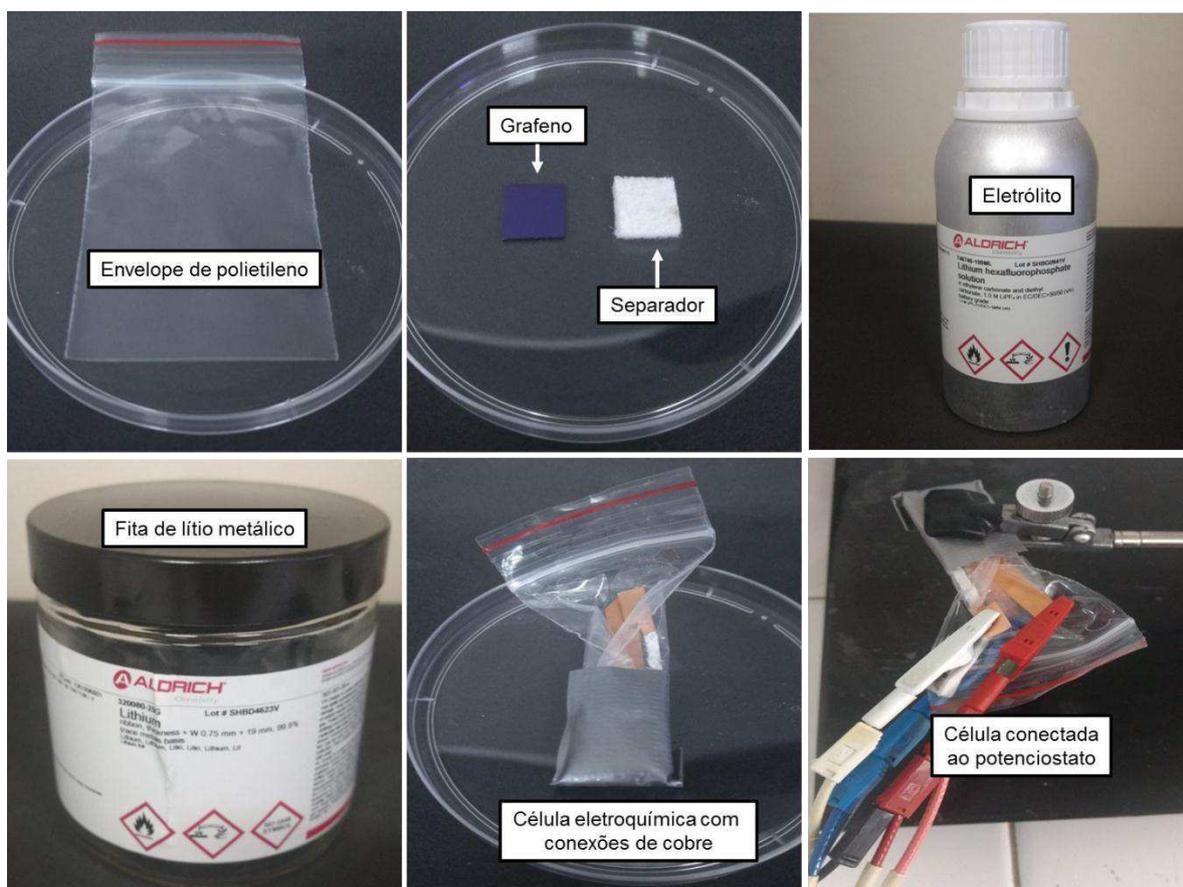


Figura 23. Materiais utilizados na montagem da célula eletroquímica.

A célula foi então conectada a um potenciostato SP-150 (Bio-Logic Science Instruments), como na Figura 24.



Figura 24. Imagem esquemática da célula eletroquímica conectada ao potenciostato.

4.2.3. Perfis de Carga/Descarga e Eficiência vs nº de ciclos

Os perfis de carga/descarga, bem como todas as demais curvas obtidas para caracterizar o desempenho da célula, foram obtidos com o potenciostato SP-150. Realizaram-se ensaios em três diferentes densidades de corrente: 3, 5 e 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, na faixa de potencial de 0 – 0,4V.

As curvas de eficiência vs nº de ciclos, capacidade vs nº de ciclos, capacidade vs potencial também foram obtidas nessas mesmas condições.

4.2.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Visando o estudo do comportamento eletroquímico dos materiais, a técnica de impedância eletroquímica pode ser utilizada para determinação de parâmetros relacionados ao processo eletroquímico, como para estabelecer um modelo eletrônico da dupla camada eletroquímica para transferência de elétrons e transferência de massa.

O potenciostato SP-150 também foi usado para se obter espectros de impedância eletroquímica. A faixa de frequência foi de 100kHz – 10 mHz, com amplitude de 10 mV. Todos os ensaios foram realizados no potencial de 0V, o que corresponde ao estado descarregado do eletrodo.

O ajuste das curvas para obtenção dos parâmetros característicos foi feito pela ferramenta Z-Fit, que acompanha o *software* do equipamento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Microscopia de Força Atômica

Foram analisadas três diferentes áreas da amostra: centro, borda e uma região intermediária entre elas, como mostrado na Figura 25.

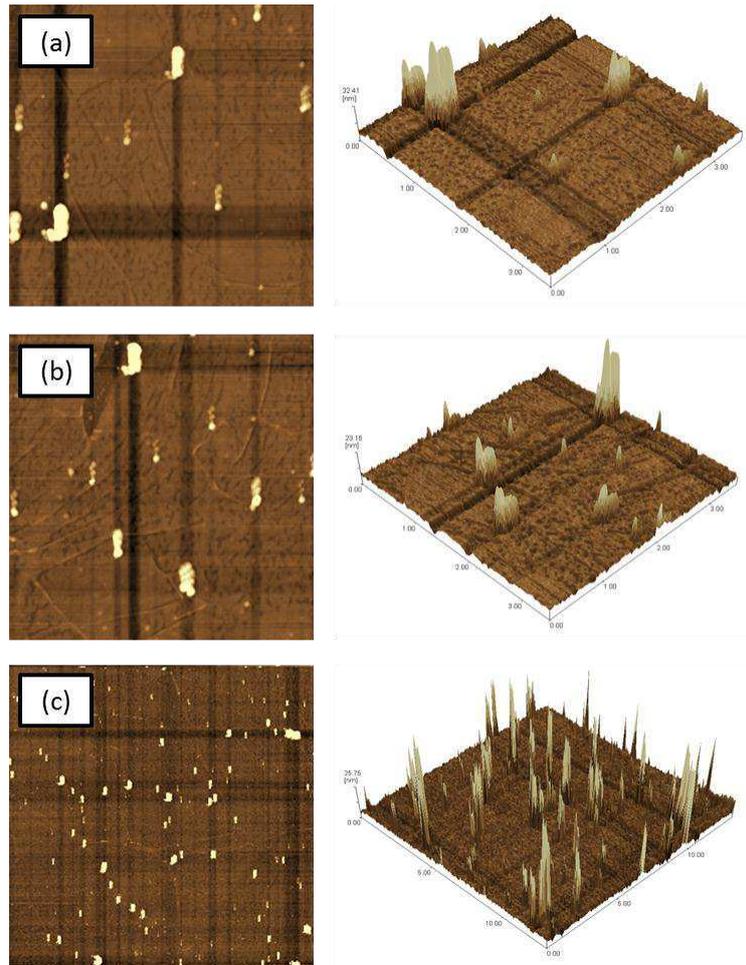


Figura 25. Microscopia de força atômica da amostra de grafeno. (a) Centro ($3,5 \times 3,5 \mu\text{m}$); (b) Borda ($3,5 \times 3,5 \mu\text{m}$); (c) região intermediária ($13,5 \times 13,5 \mu\text{m}$).

As imagens de microscopia de força atômica mostram uma camada de grafeno uniformemente distribuída sobre a superfície do substrato de óxido de silício/silício. Os pontos brilhantes são impurezas sobre a superfície do substrato, uma vez que a altura desses pontos é muito superior à espessura da camada de grafeno fornecida pelo fabricante ($0,345 \text{ nm}$).

5.2. Microscopia Raman Confocal

Na Figura 26, os pontos mais brilhantes representam maior intensidade de grafeno e como é possível observar pela escala de medida, há uma menor concentração de grafeno na amostra após a realização dos testes eletroquímicos. Isso pode ser resultado de dano na monocamada de grafeno devido tanto à realização dos testes, como pelo tempo em que a amostra permaneceu em contato com o eletrólito até a desmontagem da célula.

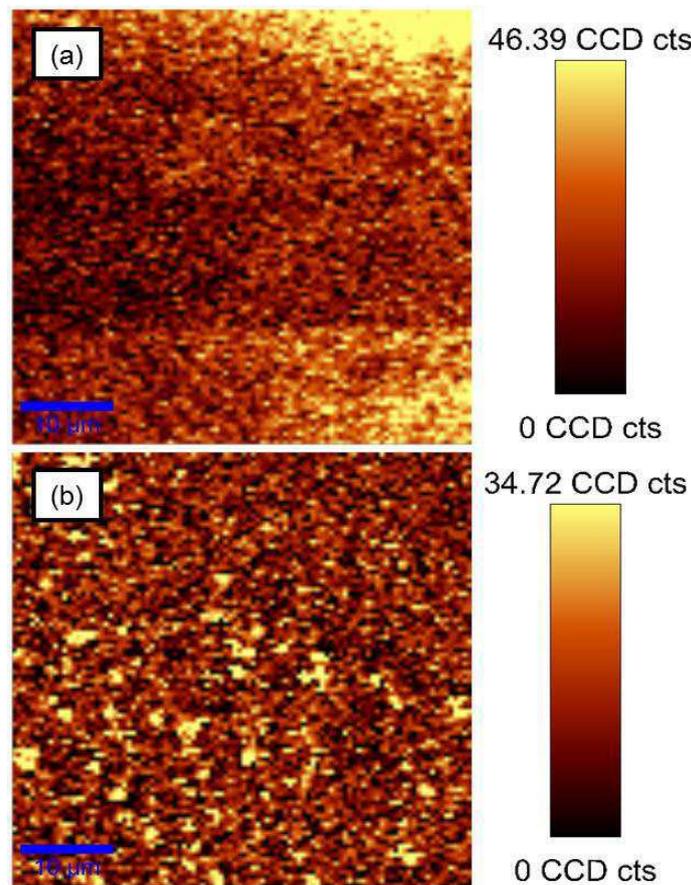


Figura 26. Imagens de microscopia Raman de amostra de grafeno
(a) antes e (b) após utilização.

Na Figura 27, são identificados picos relacionados ao grafeno. O pico D, de mais baixa frequência, em 1350 cm^{-1} , é relativo aos defeitos na estrutura do grafeno. O pico G, de frequência maior, em 1580 cm^{-1} , é associado a fônons ópticos entre dois átomos distintos de uma célula unitária, o que caracteriza a hibridização sp^2 . Os demais picos são relativos ao substrato de silício ($300, 521$ e 900 cm^{-1}) (LEITE, 2011).

Como a camada de silício (525 μm) é muito mais espessa que a de grafeno (0,345 nm), há uma grande diferença de intensidade nos picos. Aumentando o tempo de aquisição do sinal pode-se aumentar a intensidade dos picos de grafeno, mas o sinal torna-se saturado para o silício e limita a detecção de grafeno.

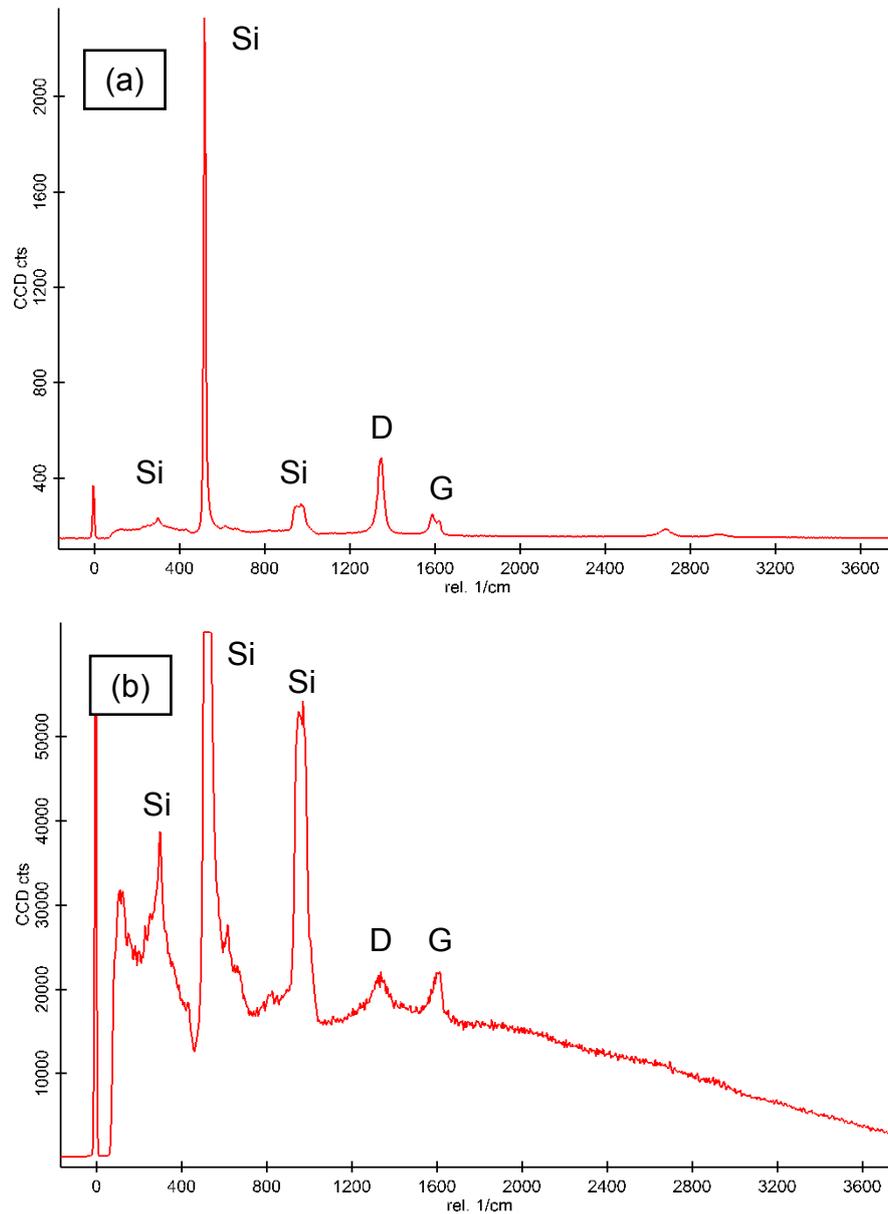


Figura 27. Espectros de Raman confocal de amostra de grafeno (a) antes e (b) após utilização.

5.3. Determinação da capacidade irreversível no 1º ciclo

A capacidade irreversível é determinada calculando-se a diferença entre as capacidades de carga e descarga (ZHONG, 2013):

$$Q_{irrev(1)} = Q_C - Q_D \quad (1)$$

Aqui, essa variável será expressa em percentual, com relação à capacidade de carga:

$$Q_{irrev(1)} = \frac{Q_C - Q_D}{Q_C} \cdot 100\% \quad (2)$$

Em seguida são apresentados os resultados para os três diferentes eletrólitos testados.

5.3.1. LiPF₆ 1M em EC-DEC

Para a densidade de corrente de 3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, como se pode observar na Figura 28.a, o potencial atinge o limite superior de 0,4 V em aproximadamente 25 min (durante a carga) e em seguida cai até o limite inferior de 0 V, durante a descarga. Através da Figura 28.b, pode-se então obter a diferença entre as capacidades de carga e descarga. Nas figuras de 28 a 30 e na Tabela 3, estão reunidos os resultados para os demais valores de densidade de corrente. Nos demais valores de I , Figuras 29 e 30, o potencial de 0,4V foi atingido mais rapidamente, devido a uma maior taxa de transferência de carga. Consequentemente, a descarga ocorre numa velocidade maior e isso resulta numa capacidade de descarga bem inferior à de carga, fator determinante pra explicar os valores mais elevados da capacidade irreversível.

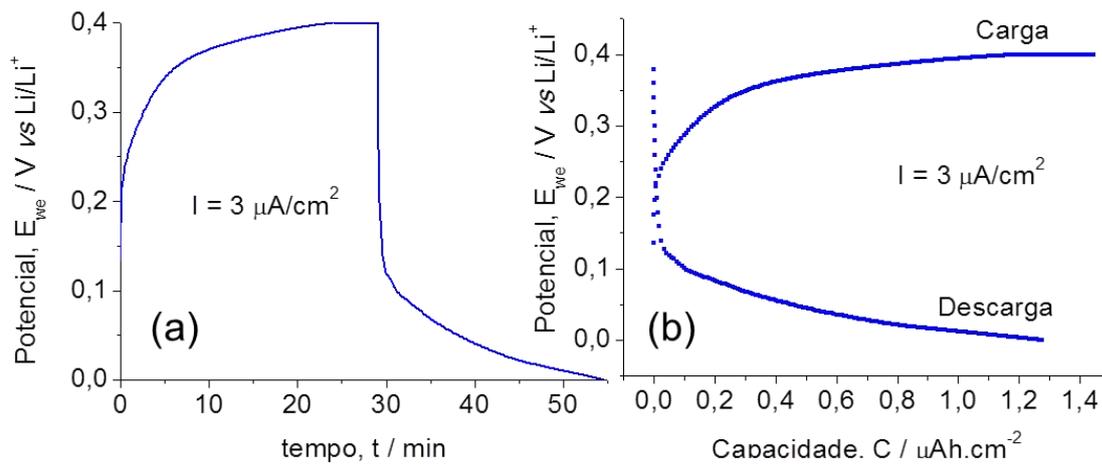


Figura 28. (a) Evolução temporal do potencial e (b) Perfis de carga e descarga em função da capacidade; $I = 3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; Eletrólito: EC-DEC.

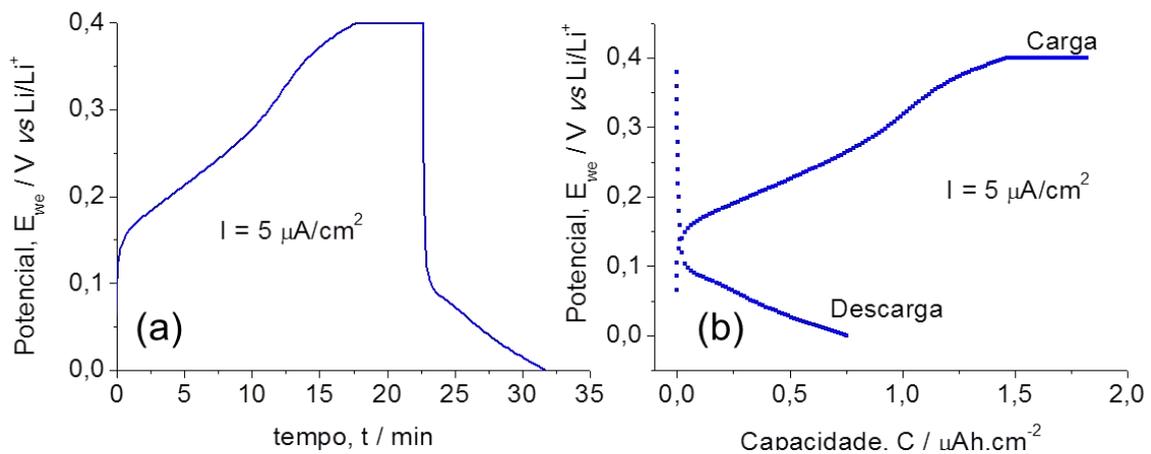


Figura 29. (a) Evolução temporal do potencial e (b) Perfis de carga e descarga em função da capacidade; $I = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; Eletrólito: EC-DEC.

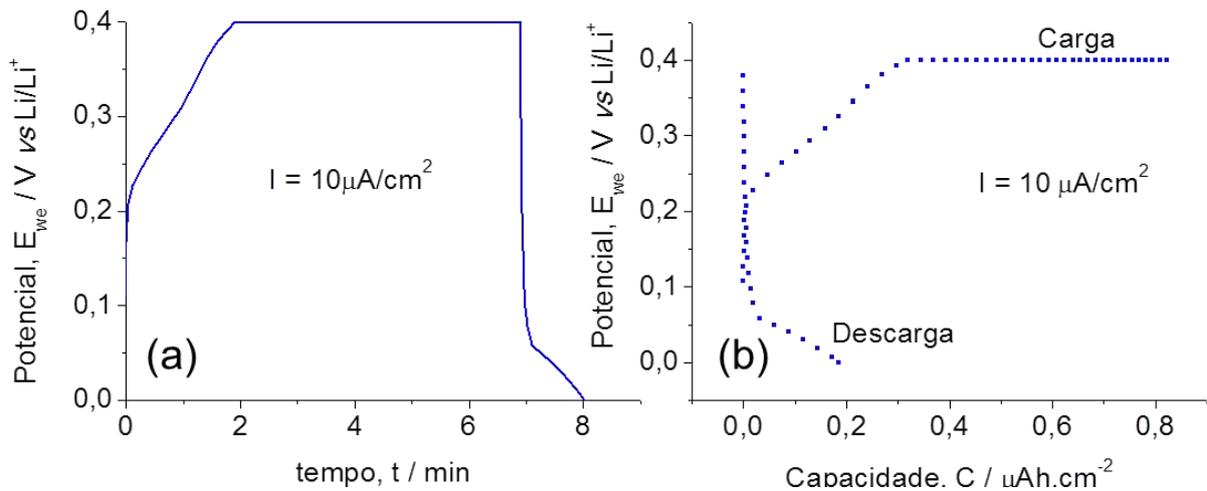


Figura 30. (a) Evolução temporal do potencial e (b) Perfis de carga e descarga em função da capacidade; $I = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; Eletrólito: EC-DEC.

Tabela 3. Capacidade irreversível no 1º ciclo. Eletrólito: LiPF_6 1M em EC-DEC.

I ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Q_C ($\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Q_D ($\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$Q_{D\text{média}}$ (mAh/g)*	$Q_{\text{irrev}(1)}$ (%)
3	1,440	1,276	21 575	11,39
5	1,820	0,753	12 732	58,63
10	0,821	0,185	3 127	77,47

Os valores para capacidade de descarga concordam com os resultados encontrados por Yao (2013), que utilizou uma monocamada de grafeno (2 cm de diâmetro) sobre substrato de SiO_2/Si e obteve uma capacidade de descarga no 1º ciclo de aproximadamente $1 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$, quando foi aplicada uma densidade de corrente de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Para o cálculo de Q_D em (mAh/g) admitiu-se que a densidade do grafeno estivesse compreendida entre 1,5 e $2,0 \text{ g}/\text{cm}^3$ (YANG, 2013) e o resultado nas Tabelas de 3 a 5 são capacidades médias de descarga. Os cálculos detalhados encontram-se no Anexo B. Os resultados mostram valores de capacidade bem superiores aos encontrados para nanofolhas de grafeno como material anódico: 626 mAh/g (LIU *et al.*, 2011); 650 mAh/g (WANG *et al.*, 2009b);

1264 mAh/g (LIAN *et al.*, 2010) ou 1020 mAh/g, para o compósito nanofolha de grafeno/Fe₃O₄ (ZHOU *et al.*, 2010).

5.3.2. LiPF₆ 1M em EMC

Para esse eletrólito, os resultados estão apresentados nas Figuras de 31 a 33. Para a o menor valor de densidade de corrente, 3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, o potencial não atingiu o limite superior de 0,4V e não se mantém constante durante a carga. Em aproximadamente 45 minutos é iniciada a etapa de descarga, que tem seu fim em aproximadamente 2h e num potencial de 0,167V. Como a diferença de potencial entre as etapas de carga e descarga é pequena, observada na Figura 31.b, as capacidades são bem próximas, resultando numa perda de capacidade irreversível desprezível. Porém, não é um resultado que possa ser comparado com os demais por não atender aos parâmetros estabelecidos de potencial. Para 5 e 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, é observada uma flutuação no potencial, fazendo com que este atinja mas não se mantenha em 0,4V. Além disso, em nenhum dos casos, foi possível atingir o limite inferior de potencial pré-estabelecido. Como mostrado na Figura 33.a, o tempo para se atingir o potencial máximo é bem maior que no caso anterior. Na Tabela 4, são mostrados os valores de capacidade irreversível.

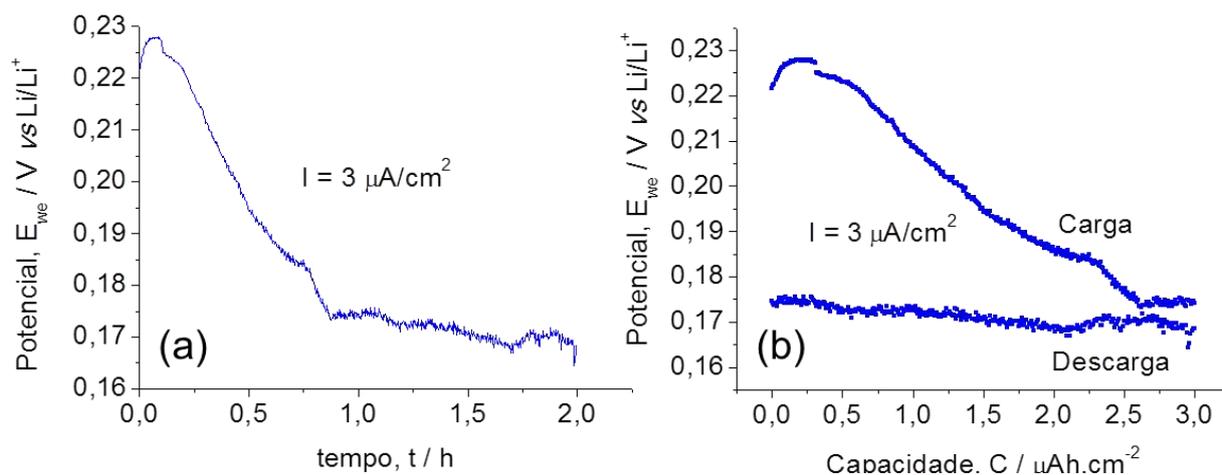


Figura 31. (a) Evolução temporal do potencial e (b) Perfis de carga e descarga em função da capacidade; $I = 3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; Eletrólito: EMC.

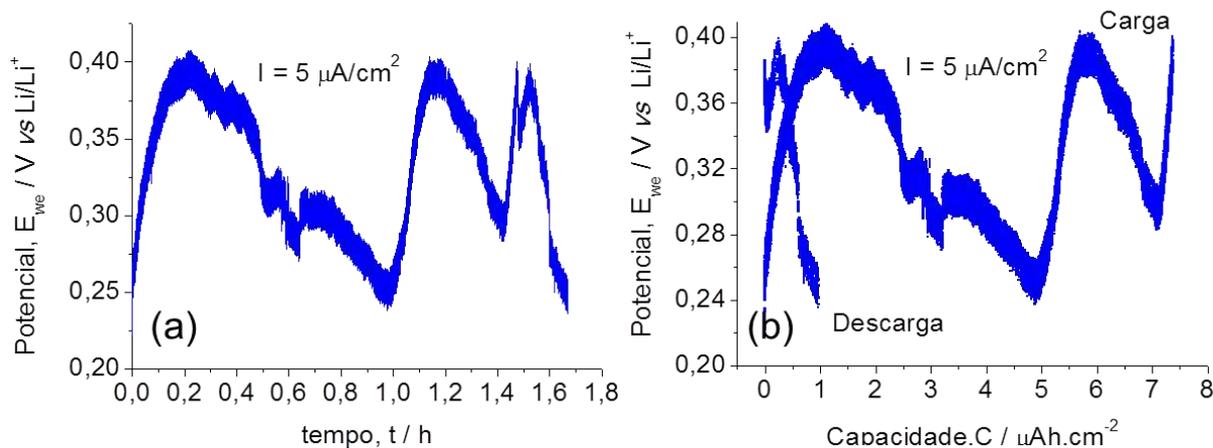


Figura 32. (a) Evolução temporal do potencial e (b) Perfis de carga e descarga em função da capacidade; $I = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; Eletrólito: EMC.

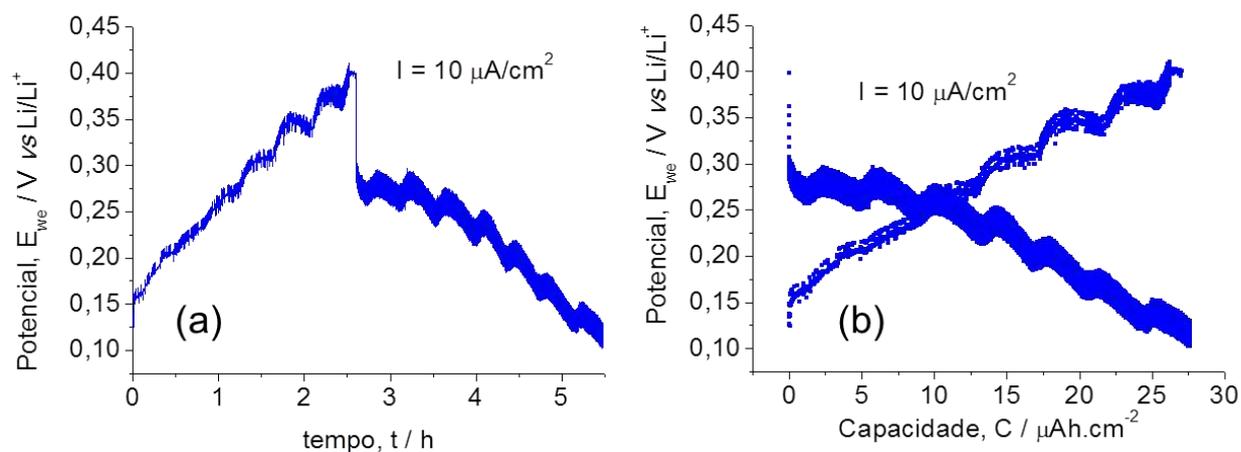


Figura 33. (a) Evolução temporal do potencial e (b) Perfis de carga e descarga em função da capacidade; $I = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; Eletrólito: EMC.

Tabela 4. Capacidade irreversível no 1º ciclo. Eletrólito: LiPF_6 1M em EMC.

I ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Q_C ($\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Q_D ($\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Q_D (mAh/g)*	$Q_{\text{irrev}(1)}$ (%)
3	3	3	50 700	0
5	7,47	1,02	17 200	86,35
10	27,1	27,3	46 200	0

5.3.3. LiPF₆ 1M em PC

O último eletrólito testado mostrou resultados coerentes apenas para 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, como mostrado na Figura 34, porém o potencial máximo atingido foi de 0,27V. A descarga resultou numa capacidade bem menor, levando a capacidade irreversível a atingir 78%, como mostrado na Tabela 5. Os demais valores de densidade de corrente não foram suficientes para fazer com que o potencial atingisse aproximação do limite superior estabelecido e também não foi possível completar o ciclo – a descarga não ocorreu, como mostrado na Figura 35.

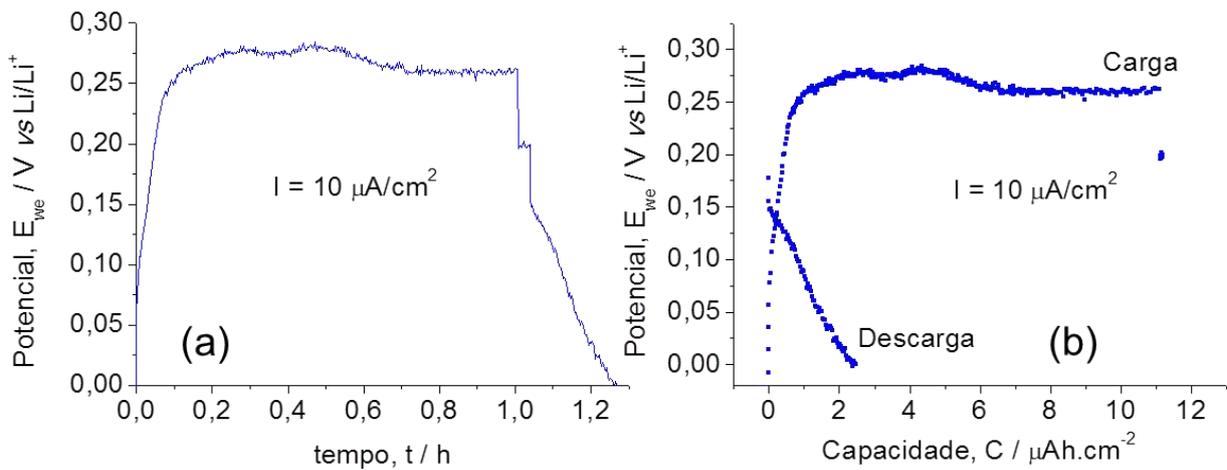


Figura 34. (a) Evolução temporal do potencial e (b) Perfis de carga e descarga em função da capacidade; $I = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; Eletrólito: PC.

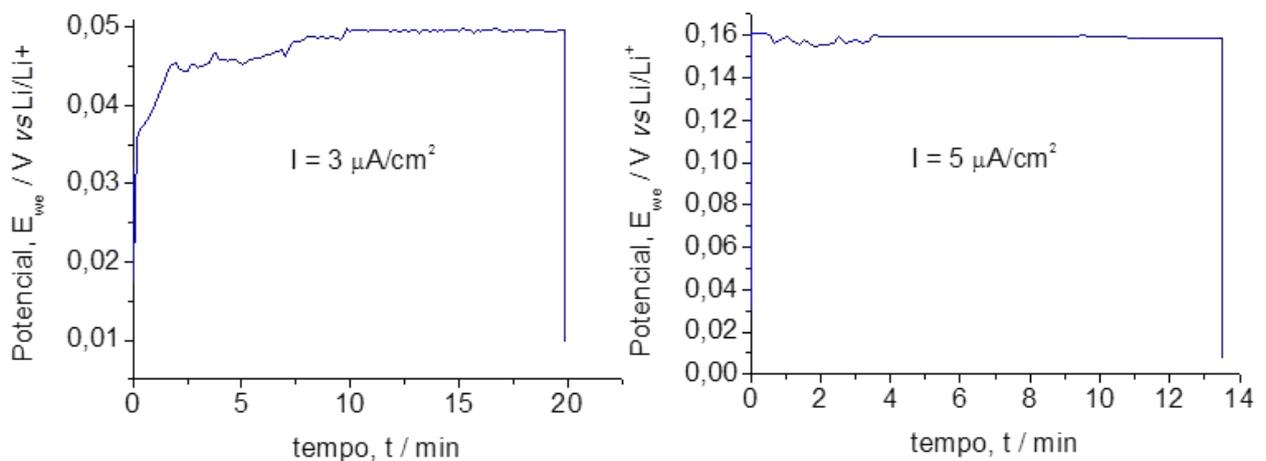


Figura 35. (a) Evolução temporal do potencial para demais densidades de corrente; Eletrólito: PC.

Tabela 5. Capacidade irreversível no 1º ciclo. Eletrólito: LiPF₆ 1M em PC.

I (μA.cm ⁻²)	Q _C (μAh.cm ⁻²)	Q _D (μAh.cm ⁻²)	Q _D (mAh/g)*	Q _{irrev(1)} (%)
3	0,81	-	-	-
5	1,1	-	-	-
10	11,2	2,47	41800	77,95

Os melhores resultados para o eletrólito EC-DEC se devem ao fato desse solvente atuar em benefício do processo eletroquímico. Como explicado por Cheekati (2011), os solventes orgânicos se decompõem facilmente nos ânodos durante o carregamento. No entanto, quando solventes orgânicos apropriados são utilizados como eletrólito, o solvente se decompõe no carregamento inicial e forma uma camada sólida chamada de interface eletrólito-sólido (SEI – *solid electrolyte interface*), que é eletricamente isolante, mas proporciona uma condutividade iônica suficiente, além de ser mecanicamente robusto ao longo dos ciclos e inibir a formação de dendritos no eletrodo. A interface também evita a decomposição do eletrólito após a segunda carga.

O eletrólito mais popular atualmente usado em baterias de íons de lítio por fabricantes e pesquisadores é LiPF₆ dissolvido em uma mistura binária ou ternária de EC e carbonatos lineares como DMC, DEC e EMC pois segundo Zhou (2007):

- EC tem uma alta constante dielétrica, fornecendo uma alta condutividade iônica e não co-intercalar com íons de lítio, o que provocaria expansão da matriz do eletrodo e consequente esfoliação;
- Os carbonatos lineares diminuem a viscosidade do eletrólito e têm uma boa capacidade de penetração em separadores à base de poliolefina;
- Sua presença favorece a formação de um filme de interface eletrólito-sólido estável na superfície do eletrodo.

Com poucas exceções, etileno carbonato (EC) é quase um componente indispensável devido à sua função na formação do SEI (LUNDGREN *et al.*, 2017).

5.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A resposta do sistema é um Diagrama de Nyquist, mostrado esquematicamente na Figura 36. Em regiões de alta frequência, a resposta do sistema é um semicírculo, cuja interseção com o eixo horizontal é relativo à resistência do eletrólito. O semicírculo na região de médias frequências indica a resistência ao processo de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito. E a inclinação da reta na região de baixas frequências representa o termo Z_w , impedância de Warburg, que é devido ao processo de difusão dos íons de lítio no eletrodo (CHEEKATI, 2011). Para obtenção desses parâmetros foi realizado um ajuste da curva a um circuito elétrico equivalente (YAO, 2013), mostrado na Figura 37, por meio da ferramenta *Z Fit*.

Os espectros gerados por esta análise são mostrados na Figura 38 e os parâmetros obtidos através do ajuste são mostrados na Tabela 6.

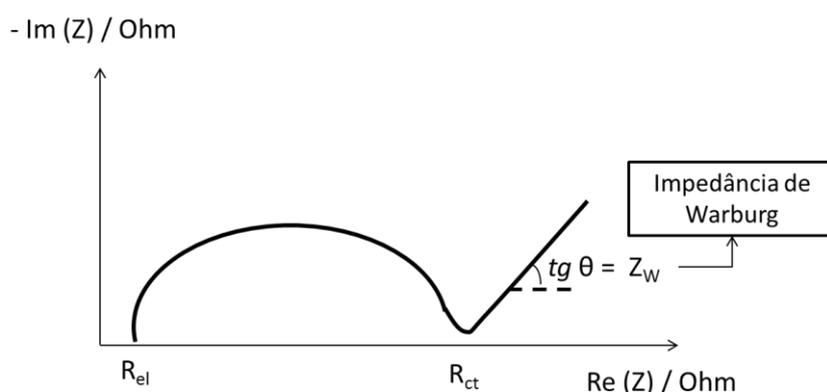


Figura 36. Ilustração de um Diagrama de Nyquist. Fonte: Adaptado de CHEEKATI (2011).

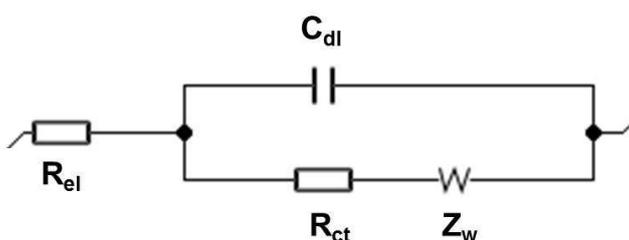


Figura 37. Circuito elétrico equivalente ao processo eletroquímico.

Onde:

R_{el} : resistência do eletrólito;

C_{dl} : capacitância da dupla camada elétrica;

R_{ct} : resistência à transferência de carga e

Z_w : termo relacionado ao processo difusivo.

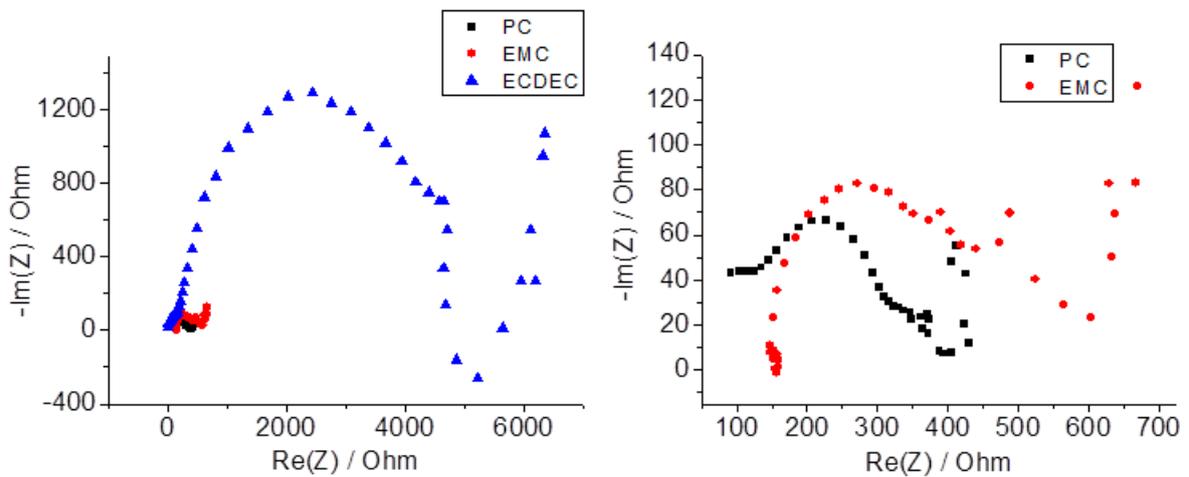


Figura 38. Diagrama de Nyquist para o eletrodo de grafeno, em 0V. Estado descarregado.

Tabela 6. Parâmetros do sistema eletroquímico obtidos por ajuste ao circuito equivalente: $R_{el} + (C_{dl}/R_{ct} + Z_w)$.

	R_{el} (Ohm)	C_{dl} (10^6 F)	R_{ct} (Ohm)	Z_w (Ohm.s ^{-1/2})
EC-DEC	492,4 ± 0,213	6,31 ± 0,003	5270 ± 0,395	126,4 ± 0,023
EMC	172,1 ± 0,250	20,98 ± 0,143	290,9 ± 0,433	47,43 ± 0,086
PC	135,2 ± 0,367	0,454 ± 0,005	207,9 ± 0,437	58,66 ± 0,184

Como é possível observar na Figura 38, os semicírculos têm diferentes ordens de grandeza. Para o eletrólito EC-DEC, há uma maior contribuição do

processo de transferência de carga entre o eletrólito e o material ativo. Já no caso da utilização do PC e do EMC, a resistência do eletrólito e à transferência de carga são aproximadamente equivalentes.

Os resultados da Tabela 6 podem ser compreendidos pelo fato de que a espectroscopia de impedância foi realizada no estado descarregado do material, antes de qualquer carga. Assim, ainda não havia ocorrido a formação do *SEI* e por isso a resistência à transferência de carga é de maior grandeza em todos os casos.

A formação do *SEI* ocorre no carregamento inicial e isso resulta em uma considerável capacidade irreversível. Contudo, ao longo dos ciclos, esse filme adquire estabilidade e facilita a condutividade iônica na superfície do eletrodo, fazendo com que a resistência à transferência de carga diminua gradualmente ao longo dos ciclos e o eletrodo tenha um melhor desempenho eletroquímico, como explicado por Wang (2012).

No que diz respeito ao processo difusivo, os resultados de Z_W na Tabela 6 mostram que há os íons lítio se difundem com maior facilidade para caso do eletrólito EC-DEC, mesmo antes da formação do *SEI* no primeiro carregamento da célula. É de se esperar que a contribuição do processo difusivo seja ainda mais significativa com o aumento do número de ciclos, devido à estabilidade do filme formado na superfície do grafeno.

5.5. Determinação da Eficiência Coulômbica

Como os melhores resultados foram encontrados com a utilização do LiPF_6 1M em etilcarbonato/dietilcarbonato (EC-DEC), os demais experimentos foram realizados utilizando-se apenas este eletrólito.

A eficiência coulômbica é determinada pela razão entre as capacidades de descarga e carga (ZHONG, 2013):

$$\eta = \frac{Q_D}{Q_C} \cdot 100\% \quad (3)$$

Na Figura 39 é mostrada a evolução do potencial ao longo de 20 ciclos, através da aplicação de $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e na Figura 40, a eficiência calculada em cada um dos ciclos. O que pode ser observado, pela Figura 39 é que os limites de potencial são atingidos mais lentamente nos primeiros ciclos e ao longo da repetição dos

ciclos se leva menos tempo para se alcançar os valores máximo e mínimo. Pela Figura 40, excluindo-se os pontos de grande flutuação, nota-se uma tendência do aumento da eficiência coulômbica à medida que os ciclos se repetem.

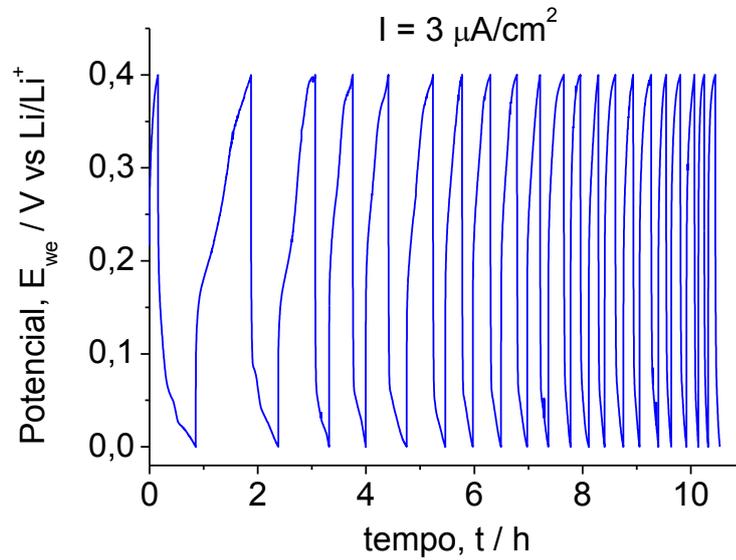


Figura 39. Evolução temporal do potencial; $I = 3 \mu A/cm^2$.

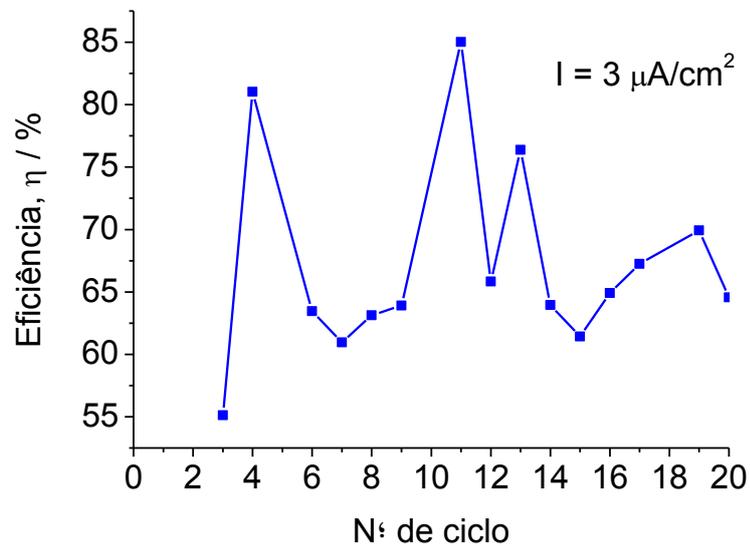


Figura 40. Eficiência coulômbica da célula ao longo de 20 ciclos; $I = 3 \mu A/cm^2$.

Por meio da Figura 41, que apresenta o potencial em função das capacidades de carga e descarga, pode-se ver que as curvas para o primeiro ciclo são diferentes das demais, resultado também obtido por Lian *et al.* (2010). Curvas de carga/descarga exibem grande histerese, o que é característico de amostras de grafeno. O platô que se forma em aproximadamente 0,09V é devido à formação do SEI na superfície ativa da amostra, que é devido à decomposição do eletrólito, formação compostos orgânicos de lítio e geração da capacidade irreversível. Nos ciclos seguintes, o platô some e a curva é mais suave, o que pode ser atribuído à inserção de Li^+ no grafeno com a proteção do filme SEI. O SEI formado no primeiro ciclo atua como protetor da superfície, reduzindo a reversibilidade das reações. Ao longo dos ciclos, a reversibilidade aumenta e a capacidade diminui (LI *et al.*, 2014), fato que pode ser observado na Figura 42.

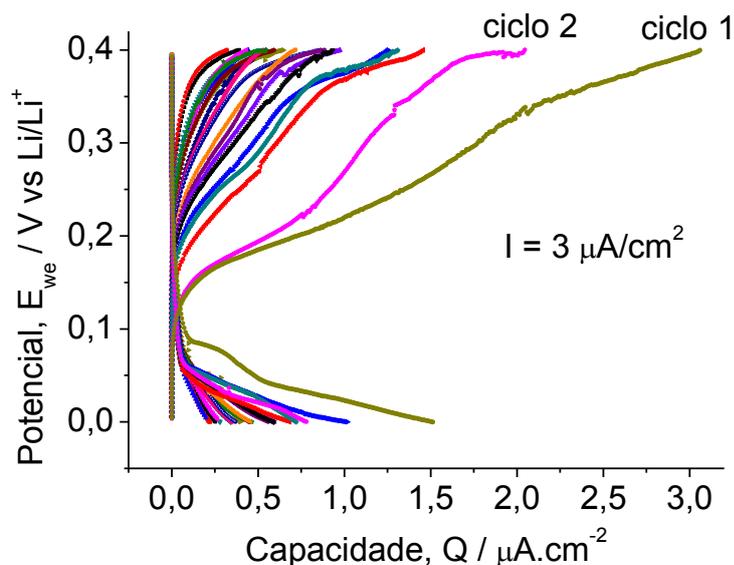


Figura 41. Perfis de carga/descarga em função da capacidade; $I = 3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; Eletrólito: EC-DEC.

A grande perda de capacidade irreversível de ânodo baseado em grafeno no primeiro ciclo também foi relatada por muitos grupos na faixa de 50 ~ 80%. Os possíveis motivos podem ser atribuídos a (i) área de superfície específica maior; (ii) defeitos da estrutura; (iii) grupos funcionais e (iv) SEI. A redução da perda de

capacidade irreversível para materiais anódicos baseados em grafeno seria a questão mais importante para sua aplicação em LIBs (LIU *et al.*, 2011).

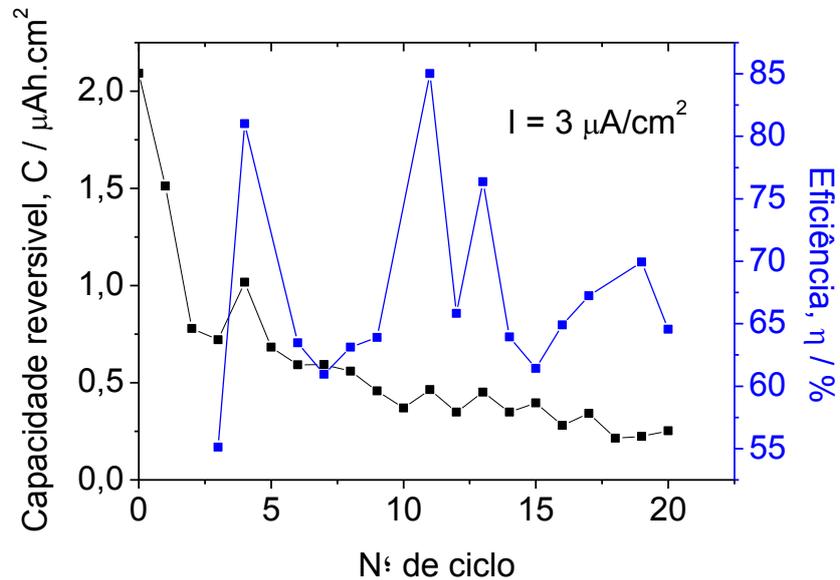


Figura 42. Performance de ciclo da célula expressa em termos da capacidade reversível e eficiência; $I = 3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Os demais valores aplicados de densidade de corrente não resultaram em uma boa ciclagem. No caso da densidade de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, o potencial de 0,4V não foi atingido, resultando em pobres capacidades reversíveis e baixas eficiências de ciclo (Figura 43). Quando foram aplicados $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, não se obteve uma repetição dos ciclos, como é apresentado na Figura 44.

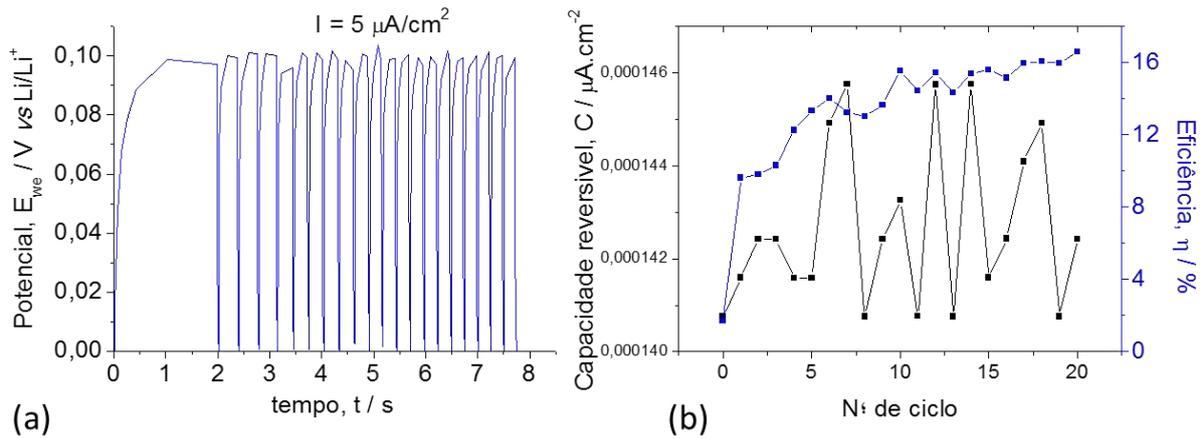


Figura 43. Evolução temporal do potencial (a) e performance de ciclo expressa em termos da capacidade reversível e eficiência; $I = 5 \mu A/cm^2$.

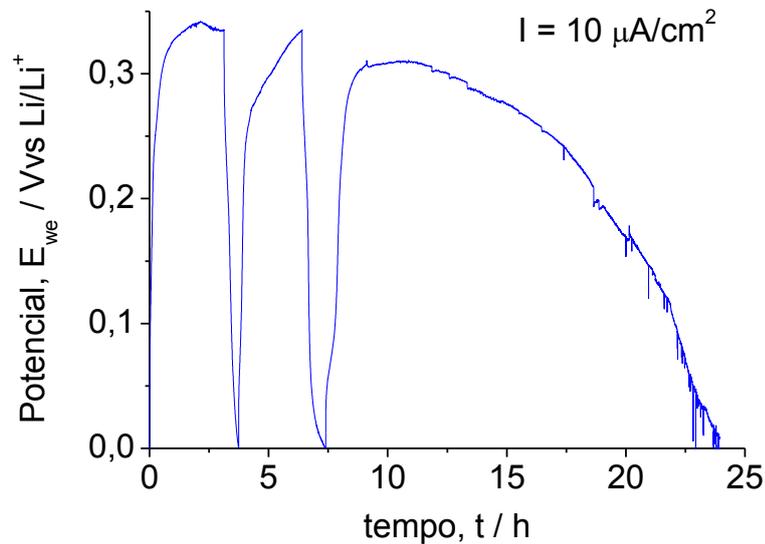


Figura 44. Evolução temporal do potencial; $I = 10 \mu A/cm^2$.

5.6. Teste com carga de LED

Nesse teste, realizou-se apenas a etapa de carga na célula, como mostrado na Figura 45, resultando numa capacidade total de 2 mAh/cm^2 . Após a carga, foi feita a conexão da célula com o LED (Figura 46). Seguindo este procedimento, foi observado que o LED permaneceu aceso por 8 segundos. Mesmo sendo um tempo relativamente curto, é um resultado significativo em função da pequena quantidade de material ativo na amostra, que tem espessura de $0,345 \text{ nm}$.

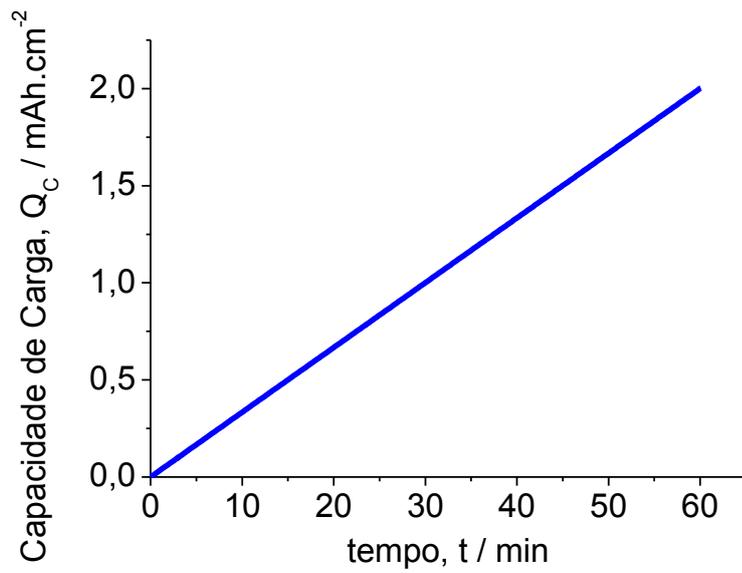


Figura 45. Curva de carga da célula eletroquímica.

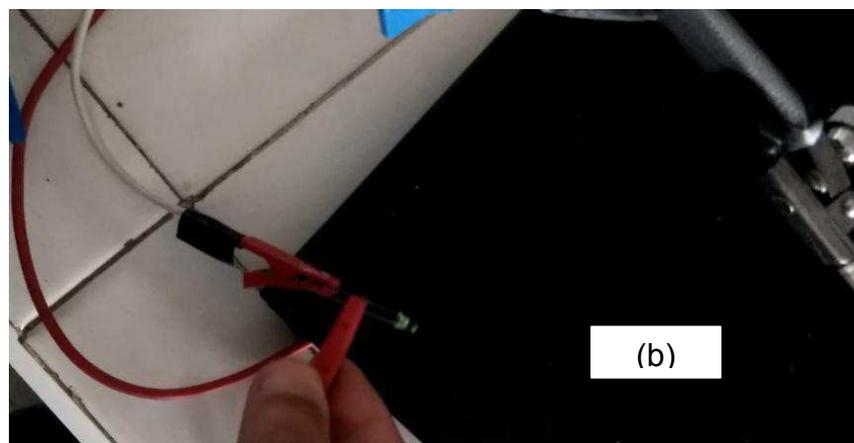
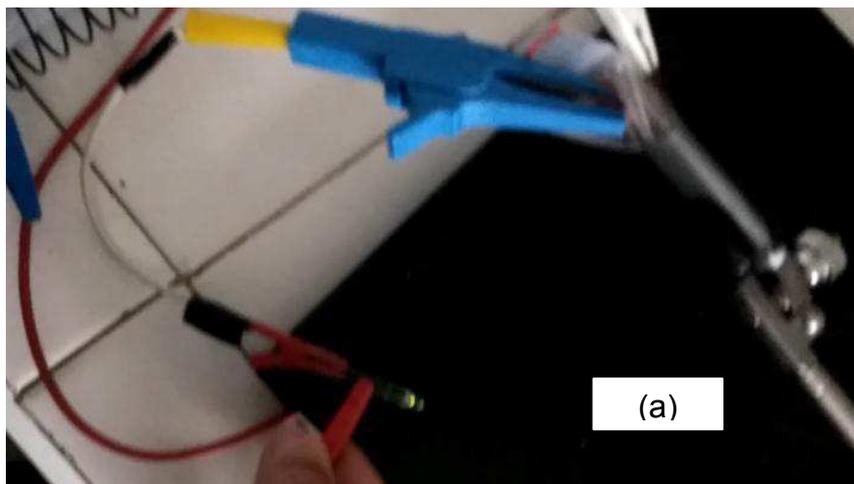


Figura 46. Imagens da conexão entre a célula e o LED (a) aceso e (b) apagado.

6. CONCLUSÕES

- Melhores resultados para irreversibilidade das reações de inserção/extração de íons lítio no eletrodo, foram obtidos para o LiPF_6 1M em etilenocarbonato/dietilcarbonato;
- Os espectros de impedância eletroquímica mostraram que a transferência de carga constitui a maior parcela de resistência ao mecanismo de difusão dos íons de lítio;
- Com a aplicação de $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ obteve-se uma irreversibilidade entre 11,39% e uma capacidade média de 21575 mAh/g no primeiro ciclo;
- Após 20 ciclos de carga e descarga, a eficiência coulômbica média foi de 67,12% e capacidade de descarga reduziu 87,90%;
- Os resultados deste trabalho indicam o grande potencial do grafeno para sistemas de armazenamento de energia.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aplicar uma das metodologias existentes para fabricação de nanofolhas de grafeno;
- Desenvolver um procedimento para fabricação de uma célula eletroquímica a partir dos eletrodos de grafeno fabricados;
- Desenvolver um protocolo sequencial de testes para caracterização eletroquímica de uma bateria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AN, X. Q.; YU, J. C. Graphene-based photocatalytic composites. *The Royal Society of Chemistry Advances*, 1, 1426-1434, 2011.

BERGER, C.; SONG, Z.; LI, X.; WU, X.; BROWN, N.; NAUD, C.; MAYOU, D.; LI, T.; HASS, J.; MARCHENKOV, A. N.; CONRAD, E. H.; FIRST, P. N.; HEER, W. A. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312, 1191-1196, 2006.

BERGER, C.; SONG, Z.; LI, T.; LI, X.; OGBAZGHI, A. Y.; FENG, R.; DAI, Z.; MARCHENKOV, A. N.; CONRAD, E. H.; FIRST, P. N.; HEER, W. A. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (52), 19912-19916, 2004.

BROWNSON, D. A. C.; BANKS, C. E. Graphene electrochemistry: an overview of potential applications. *Analyst*, 135, 2768–2778, 2010.

BROWNSON, D. A. C.; KAMPOURIS, D. K.; BANK, C. E. Graphene electrochemistry: fundamental concepts through to prominent applications. *Chemical Society Reviews*, 41, 6944-6976, 2012.

CHEEKATI, S. L. Graphene Based Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. Dayton: Wright State University, 2011.

CHEN, D.; ZHANG, H.; LIU, Y.; LI, J. Graphene and its derivatives for the development of solar cells, photoelectrochemical, and photocatalytic applications. *Energy & Environmental Science*, 6, 1362-1387, 2013.

CHEN, D.; TANG, L.; LI, J. Graphene-based materials in electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, 39, 3157-3180, 2010.

COLEMAN, J. N. Liquid-phase exfoliation of nanotubes and graphene. *Advanced Functional Materials*, 19, 3680-3695, 2009.

COLLART, E.; SHUKLA, A.; GÉLÉBART, F.; MORAND, M.; MALGRANGE, C.; BARDOU, N.; MADOURI, A.; PELOUARD, J. L. Spherically bent analyzers for resonant inelastic X-ray scattering with intrinsic resolution below 200 meV. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12, 473–478, 2005.

CORAUX, J.; N'DIAYE, A. T.; BUSSE, C.; MICHELY, T. Structural coherency of graphene on Ir(111). *Nano Letters*, 8 (2), 565-570, 2008.

FANG, Y.; WANG, E. Electrochemical biosensors on platforms of graphene. *Chemical Communications*, 49, 9526-9539, 2013.

GALL', N. R.; RUT'KOV, E. V.; TONTEGODE, A. Y. Interaction of silver atoms with iridium and with a two-dimensional graphite film on iridium: Adsorption, desorption, and dissolution. *Physics of the Solid State* 46 (2), 371-377, 2004.

GAMO, Y.; NAGASHIMA, A.; WAKABAYASHI, M.; TERAJ, M.; OSHIMA, C. Atomic structure of monolayer graphite formed on Ni(111). *Surface Science*, 374 (1-3), 61-64, 1997.

GE, S.; YAN, M.; LU, J.; ZHANG, M.; YU, F.; YU, J.; SONG, X.; YU, S. Electrochemical biosensor based on graphene oxide-Au nanoclusters composites for L-cysteine analysis. *Biosensors and Bioelectronics*, 31, 49-54, 2012.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature materials*, 6, 183-191, 2007.

GILJE, S.; HAN, S.; WANG, M.; WANG, K. L.; KANER, R. B. A chemical route to graphene for device applications. *Nano Letters*, 7 (11), 3394-3398, 2007.

HERNANDEZ, Y.; LOTYA, M.; NICOLOSI, V.; BLIGHE, F. M.; DE, S.; DUESBERG, G.; Coleman, J. N. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 131 (10), 3611-3620, 2009.

HERNANDEZ, Y.; NICOLOSI, V.; LOTYA, M.; BLIGHE, F. M.; SUN, Z.; DE, S.; MCGOVERN, I. T.; HOLLAND, B.; BYRNE, M.; GUN'KO, Y. K.; BOLAND, J. J.; NIRAJ, P.; DUESBERG, G.; KRISHNAMURTHY, S.; GOODHUE, R.; HUTCHISON, J.; SCARDACI, V.; FERRARI, A. C.; COLEMAN, J. N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology*, 3, 563-568, 2008.

HOLZ, T. H. V. Síntese de Grafenos por HFCVD. Aveiro: Universidade de Aveiro; 2012.

HOU, J.; SHAO, Y.; ELLIS, M. W.; MOORE, R. B.; YI, B. Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 15384-15402, 2011.

IZUMI, Y. Coord. *Coordination Chemistry Reviews*, 257 (1), 171-186, 2013.

KHAN, U.; O'NEILL, A.; LOTYA, M.; DE, S.; COLEMAN, J. N. High-concentration solvent exfoliation of grapheme. *Small*, 6 (7), 864-871, 2010.

KIM, K. S.; ZHAO, Y.; JANG, H.; LEE, S. Y.; KIM, J. M.; KIM, K. S.; AHN, J. H.; KIM, P.; CHOI, J. Y.; HONG, B. H. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457, 706-710, 2009.

KOSYNKIN, D. V.; HIGGINBOTHAM, A. L.; SINITSKII, A.; LOMEDA, J. R.; DIMIEV, A.; PRICE, B. K.; TOUR, J. M. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458, 872-876, 2009.

LAND, T. A.; MICHELY, T.; BEHM, R. J.; HEMMINGER, J. C.; COMSA, G. STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition. *Surface Science*, 264 (3), 261-270, 1992.

LEITE, G. C. C. Efeitos da aberração cromática longitudinal e da temperatura sobre o espalhamento raman confocal de grafeno. São Luís: Universidade Federal do Maranhão, 2011.

LI, J.; LI, L.; ZHANG, B.; YU, M.; MA, H.; ZHANG, J.; ZHANG, C.; LI, J. Synthesis of few-layer reduced graphene oxide for lithium-ion battery electrode materials. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 13348–13355, 2014.

LI, D.; MULLER, M. B.; GILJE, S.; KANER, R. B.; WALLACE, G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*, 3 (2), 101-105, 2008.

LIAN, P.; ZHU, X.; LIANG, S.; LI, Z.; YANG, W.; WANG, H. Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 55, 3909-3914, 2010.

LIANG, M.; ZHI, L. Graphene-based electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 5871-5878, 2009.

LIU, W. R.; KUO, S. L.; LIN, C.Y.; CHIU, Y. C.; SU, C. Y.; WU, H. C.; HSIEH, C. T. Characterization and electrochemical behavior of graphene-based anode for Li-ion batteries. *The Open Materials Science Journal*, 5, (Suppl 1: M6) 236-241, 2011.

LUNDGREN, C. A.; XU, K.; JOW, R.; ALLEN, J.; ZHANG, S. S. Lithium-ion batteries and materials. In: *Springer Handbook of Electrochemical Energy*, 1016p., 2017.

MAKARENKO, I. V.; TITKOV, A. N.; WAQAR, Z.; DUMAS, P.; RUTKOV, E. V.; GALL, N. R. Structural properties of a monolayer graphite film on the (111)Ir surface. *Physics of the Solid State*, 49 (2), 371-376, 2007.

MALLESHA, M.; MANJUNATHA, R.; NETHRAVATHI, C.; SURESH, G. S.; RAJAMATHI, M.; MELO, J. S.; VENKATESHA, T. V. Functionalized-graphene modified graphite electrode for the selective determination of dopamine in presence of uric acid and ascorbic acid *Bioelectrochemistry*, 81 (2), 104-108, 2011.

MARCHINI, S.; GÜNTHER, S.; WINTTERLIN, J. Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001). *Physical Review B*, 76 (7), 075429, 2007.

MÁRQUEZ, A. G. C.; MACÍAS, F. J. R.; DELGADO, J. C.; GONZÁLEZ, C. G. E.; LÓPEZ, F. T.; GONZÁLEZ, D. R.; CULLEN, D. A.; SMITH, D. J.; TERRONES, M.; CANTÚ, Y. I. V. Ex-MWNTs: graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes. *Nano Letters*, 9 (4), 1527-1533, 2009.

MORITA, M.; ARIZONO, R.; YOSHIMOTO, N.; EGASHIRA, M. On the electrochemical activation of alkali-treated soft carbon for advanced electrochemical capacitors. *Journal of Applied Electrochemistry*, 44 (4), 447-453, 2014.

N'DIAYE, A. T.; BLEIKAMP, S.; FEIBELMAN, P.; MICHELY, T. Two-dimensional Ir cluster lattice on a graphene moiré on Ir(111). *Physical Review Letters*, 97, 215501, 2006.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 666-669, 2004.

OAKES, L.; WESTOVER, A.; MARES, J. W.; CHATTERJEE, S.; ERWIN, W. R.; BARDHAN, R.; WEISS, S. M.; PINT, C. L. Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors. *Scientific Reports* 3, Article number: 3020, 2013.

OHTA, T.; BOSTWICK, A.; SEYLLER, T.; HORN, K.; ROTENBERG, E. Controlling the electronic structure of bilayer graphene. *Science*, 313, 951-954, 2006.

OSHIMA, J.; NAGASHIMA, A. Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9, 1-20, 1997.

PEPLOW, M. The quest for supercarbon. *Nature*, 503, 327-329, 2013.

SCHNIEPP, H. C.; LI, J.L.; MCALLISTER, M. J.; SAI, H.; ALONSO, M. H.; ADAMSON, D. H.; PRUD'HOMME, R. K.; CAR, R.; SAVILLE, D. A.; AKSAY, I. A. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 8535-8539, 2006.

SCHWIERZ, F. Industry-compatible graphene transistors. *Nature*, 472, 41-42, 2011.

SHUKLA, A.; KUMAR, R.; MAZHER, J.; BALAN, A. Graphene made easy: High quality, large-area samples. *Solid State Communications*, 149, 718–721, 2009.

SONG, J. L.; YIN, Z. Y.; YANG, Z. J.; AMALADASS, P.; WU, S. X.; YE, J.; ZHAO, Y.; DENG, W. Q.; ZHANG, H.; LIU, X. W. Enhancement of photogenerated electron transport in dye-sensitized solar cells with introduction of a reduced graphene oxide–TiO₂ junction. *Chemistry European Journal*, 17, 10832-10837, 2011.

STARR, D. E.; PAZHETNOV, E. M.; STADNICHENKO, A. I.; BORONIN, A. I.; SHAIKHUTDINOV, S. K. Carbon films grown on Pt(111) as supports for model gold catalysts. *Surface Science*, 600 (1-3), 2688-2695, 2006.

SUN, Y.; WU, Q.; SHI, G. Graphene based new energy materials. *Energy & Environmental Science*, 4, 1113-1132, 2011.

SUN, Z.; FU, H.; DENG, L.; WANG, J. Redox-active thionine–graphene oxide hybrid nanosheet: one-pot, rapid synthesis, and application as a sensing platform for uric acid. *Analytical Chimica Acta*, 761, 84-91, 2013.

TAN, Y. B.; LEE, J. M. Graphene for supercapacitor applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 14814-14843, 2013.

TU, W. G.; ZHOU, Y.; LIU, Q.; TIAN, Z. P.; GAO, J.; CHEN, X. Y.; ZHANG, H. T.; LIU J. G.; ZOU, Z. G. Robust hollow spheres consisting of alternating titania nanosheets and graphene nanosheets with high photocatalytic activity for CO₂ conversion into renewable fuels. *Advanced Functional Materials*, 22, 1215-1221, 2012.

UETA, H.; SAIDA, M.; NAKAI, C.; YAMADA, Y.; SASAKI, M.; YAMAMOTO, S. Highly oriented monolayer graphite formation on Pt(111) by a supersonic methane beam. *Surface Science*, 560 (1-3), 183-190, 2004.

VAARI, J.; LAHTINEN, J.; HAUTOJÄRVI, P. The adsorption and decomposition of acetylene on clean and K-covered Co(0001). *Catalysis Letters*, 44 (1), 43-49, 1997.

VELIGURA, A.; ZOMER, P. J.; VERA-MARUN, I. J.; JÓZSA, C.; GORDIICHUK, P. I.; VAN WEES, B. J. Relating Hysteresis and Electrochemistry in Graphene Field Effect Transistors. *Journal of Applied Physics*, 110, 113708, 2011.

WANG, B. Graphene-based Nanocomposite Materials for High-performance Supercapacitors and Lithium Rechargeable Batteries. Sidney: University of Technology of Sidney, 2012.

WANG, Z.; ZHOU, X.; ZHANG, J.; BOEY, F.; ZHANG, H. Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (32), 14071–14075, 2009a.

WANG, G.; SHEN, X.; YAO, J.; PARK, J. Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries. *Carbon*, 47, 2049-53, 2009b.

WANG, X.; ZHI, L. J.; MÜLLEN, K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, 8, 323-327, 2008.

WEI, D.; KIVIOJA, J. Graphene for energy solutions and its industrialization. *Nanoscale*, 5, 10108-10126, 2013.

WINTER, M.; BESENHARD, J. O.; SPAHR, M. E.; NOVÁK, P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials*, 10 (10), 725-763, 1998.

WU, G. H.; WU, Y. F.; LIU, X. W.; RONG, M. C.; CHEN, X. M.; CHEN, X. An electrochemical ascorbic acid sensor based on palladium nanoparticles supported on graphene oxide. *Analytical Chimica Acta*, 745, 33-37, 2012.

WU, Y.; LIN, Y. M.; BOL, A. A.; JENKINS, K. A.; XIA, F.; FARMER, D. B.; ZHU Y.; AVOURIS, P. High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon. *Nature*, 472, 74-78, 2011.

XIANG, Q. J.; YU, J. G.; JARONIEC, M. Graphene-based semiconductor photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 41, 782-796, 2012.

XU, C.; XU, B.; GU, Y.; XIONG, Z.; SUN, J.; ZHAO, X. S. Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science*, 6, 1388-1414, 2013.

YAN, L.; ZHENG, Y. B.; ZHAO, F.; LI, S.; GAO, X.; XU, B.; WEISS, P. S.; ZHAO, Y. Chemistry and physics of a single atomic layer: strategies and challenges for functionalization of graphene and graphene-based materials. *Chemical Society Reviews*, 41, 97-114, 2012.

YANG, H. *Graphene-based Supercapacitors for Energy Storage*. Columbus: The Ohio State University, 2013.

YAO, F. *Carbon-based nanomaterials as an anode for lithium ion battery [tese]*. Palaiseau: École Polytechnique, 2013.

YEH, T. F.; SYU, J. M.; CHENG, C.; CHANG, T. H.; TENG, H. S. Graphite oxide as a photocatalyst for hydrogen production from water. *Advanced Functional Materials*, 20, 2255-2262, 2010.

YU, A.; ROES, I.; DAVIES, A.; CHEN, Z. Ultrathin, transparent, and flexible graphene films for supercapacitor application. *Applied Physics Letters*, 96 (253105), 1-3, 2010.

ZANG, X.; LI, P.; CHEN, Q.; WANG, K.; WEI, J.; WU, D.; ZHU, H. Evaluation of layer-by-layer graphene structures as supercapacitor electrode materials. *Journal of Applied Physics*, 115, 024305, 2014.

ZENG, G.; XING, Y.; GAO, J.; WANG, Z.; ZHANG, X. Unconventional layer-by-layer assembly of graphene multilayer films for enzyme-based glucose and maltose biosensing. *Langmuir*, 26 (18), 15022-15026, 2010.

ZHANG, L.; LI, X.; HUANG, Y.; MA, Y.; WAN, X.; CHEN, Y. Controlled synthesis of few-layered graphene sheets on a large scale using chemical exfoliation. *Carbon*, 48, 2361-2380, 2010a.

ZHANG, L. L.; ZHOU, R.; ZHAO, X. S. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 5983–5992, 2010b.

ZHANG, H.; LV, X. J.; LI, Y. M.; WANG, Y.; LI, J. H. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. *American Chemical Society Nano*, 4, 380-386, 2010c.

ZHONG, C. Development of graphene composite materials for lithium ion batteries. Wollongong: University of Wollongong, 2013.

ZHOU, S.; WEI, D.; SHI, H.; FENG, X.; XUE, K.; ZHANG, F.; SONG, W. Sodium dodecyl benzene sulfonate functionalized graphene for confined electrochemical growth of metal/oxide nanocomposites for sensing application. *Talanta*, 107, 349-355, 2013.

ZHOU, G.; WANG, D. W.; LI, F.; ZHANG, L.; LI, N.; WU, Z. S.; WEN, L.; LU, G. Q. M.; CHENG, H. M. Graphene-wrapped Fe₃O₄ anode material with improved reversible capacity and cyclic stability for lithium ion batteries. *Chemistry of Materials*, 22, 5306-5313, 2010.

ZHOU, M.; ZHAI, Y.; DONG, S. Electrochemical sensing and biosensing platform based on chemically reduced graphene oxide. *Analytical Chemistry*, 81 (14), 5603–5613, 2009.

ZHOU, J. Lithium metal microreference electrodes and their applications to Li-ion batteries. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2007.

ANEXOS

Anexo A – Fichas de Dados dos Eletrólitos

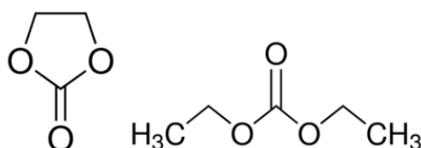
- LiPF₆ 1M em etileno carbonato/dietilcarbonato (50/50) (v/v)

Ponto de fulgor: 30 °C

Densidade a 25°C: 1,26 g/cm³

Fórmula molecular do solvente: C₃H₄O₃ / (C₂H₅O)₂CO

Fórmula estrutural dos solventes:



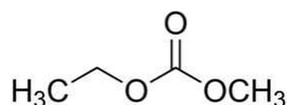
- LiPF₆ 1M em etil-metilcarbonato

Ponto de fulgor: 25 °C

Densidade a 25°C: 1,12 g/cm³

Fórmula molecular do solvente: C₄H₈O₃

Fórmula estrutural do solvente:



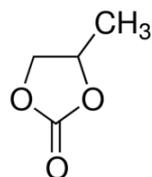
- LiPF₆ 1M Propilenocarbonato

Ponto de fulgor: 130 °C

Densidade a 25 °C: 1,31 g/cm³

Fórmula molecular do solvente: C₄H₆O₃

Fórmula estrutural do solvente:



Anexo B – Cálculo da Capacidade Específica

Amostra de grafeno	
Espessura	0,345 nm
Área	1 cm ²
Volume	3,45.10 ⁻⁸ cm ³

Massa		
específica (g/cm ³)	1,5	2,0

I (μA.cm ⁻²)	EC-DEC		EMC		PC	
	Q _D (μAh.cm ⁻²)	Q _{Dmédia} (mAh/g)	Q _D (μAh.cm ⁻²)	Q _{Dmédia} (mAh/g)	Q _D (μAh.cm ⁻²)	Q _{Dmédia} (mAh/g)
3	1,276	21 575	3	50 725	-	-
5	0,753	12 732	1,02	17 246	-	-
10	0,185	3 127	27,3	461 594	2,47	41 763

Anexo C – Produção Científica

VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 11, n. 2, 54–67, 2016.

VIEIRA SEGUNDO, J. E. D. Palestra - Propriedades e aplicações do “material do futuro”: Grafeno. Projeto Oficinas Profissionalizantes, Faculdade Maurício de Nassau, João Pessoa, 2017.