

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DE
MATERIAIS

SÍNTESE DE GRAFENO POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA
PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES

ALUISIO JOSÉ CORDEIRO PINTO JUNIOR

MANAUS
AMAZONAS

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DE
MATEIRIAS

ALUISIO JOSÉ CORDEIRO PINTO JUNIOR

SÍNTESE DE GRAFENO POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA
PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES

Relatório de atividades apresentado ao Programa ao
Programa de Pós-Graduação, de Engenharia de
Materiais da Universidade Federal do Amazonas,
para Exame do Mestrado.

Orientador: Prof. Dr. Leandro A. Pocrifka

MANAUS
AMAZONAS

2019

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

P659s Pinto Junior , Aluisio Jose Cordeiro
Síntese de grafeno por moagem de alta energia para aplicação em supercapacitores / Aluisio Jose Cordeiro Pinto Junior . 2019
79 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Leandro Aparecido Pocrifka
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal do Amazonas.

1. Grafeno. 2. Moagem. 3. Supercapacitores. 4. Energia. I.
Pocrifka, Leandro Aparecido. II. Universidade Federal do Amazonas
III. Título

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a minha família, que me forneceu apoio incondicional durante toda a jornada e compreendeu a ausência em determinadas situações pelo bem maior de uma carreira.

Gostaria de agradecer, após esses dois anos, aos meus amigos e colegas que por vários dias, tiveram que me aturar #Melhores Pessoas. Pelo humor, bagunça e ironias, sempre compreendi que isso nunca foi fácil, mas agradeço de coração pela paciência. Agradeço ao meu amigo Leandro Pocrifka, por ventura Orientador, por toda mentoria, café e cerveja fornecida durante esse processo. Sua presença foi fundamental para o desenvolvimento deste ser humano, eterna gratidão.

Agradeço ao grupo Geotec e em especial a professora Dr(a). Consuelo Frota, por fornecer condições para que este projeto fosse realizado. Agradeço muito ao Ernane, Magno, João, Jéssica, Brenner, Marinaldo e Fagnaldo por fazerem meus dias nem sempre mais produtivos, mas divertidos.

Gostaria de agradecer enormemente a minha namorada e futura esposa Fernanda Tolentino, por toda paciência e amor dedicado do início ao fim deste trabalho, compreendendo a ausência e loucura durante determinados períodos do projeto #TeAmoMozona.

RESUMO

Os Supercapacitores são pequenos dispositivos com a função de armazenar altas quantidades de energia para determinadas funções elétricas, para tal desempenho o grafeno mostra-se um candidato ideal para desempenhar essa função devido à sua alta densidade de potência e energia e estabilidade em ciclos longos de carregamento e descarregamento. O método de obtenção do grafeno passa pela técnica de moagem com bolas em alta energia, devido a versatilidade da técnica, possibilitando a esfoliação do grafite em grafeno para uma produção em larga escala do material. As amostras de grafite passaram por gradativas horas de moagem, partindo da grafite macerada manualmente e depois 2, 4, 8, 12 horas de moagem. As amostras foram analisadas estruturalmente por Difração de Raio-X, mostrando a evolução das fases cristalinas presentes no material. Espectroscopia Raman para acompanhamento do quantitativo e qualitativo das lamelas de grafeno, relacionando com o aparecimento das bandas “D” e “G” e seus harmônicos na região “2D” e Espectrofotometria de Ultravioleta e Microscopia Eletrônica de Varredura para acompanhamento das mudanças estruturais após cada processo de moagem. O comportamento eletroquímico das amostras foi mensurado por Voltametria cíclica, Carga e Descarga Galvanostática, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Estabilidade Eletroquímica. As análises eletroquímicas demonstraram a relação entre a modificação estrutural do material, através do processo de esfoliação, e seu comportamento eletroquímico, indicando que o grafeno esfoliado a partir do floco de grafite, atinge uma capacitância específica de $274,75 \text{ F.g}^{-1}$, com uma densidade de Energia de $952,38 \text{ Wh.Kg}^{-1}$ e uma densidade de Potência de $152,62 \text{ W.Kg}^{-1}$ indicando que a moagem de alta energia pode ser uma rota de síntese para obtenção de multifolhas de grafeno para aplicação em supercapacitores.

ABSTRACT

Supercapacitors are small devices with the function of storing high amounts of energy for certain electrical functions, for such performance the graphene proves to be an ideal candidate to perform this function due to its high density of power and energy and stability in long cycles of charge and discharge. The method of obtaining graphene passes through the technique of high energy ball milling, due to the versatility of the technique, allowing the exfoliation of the graphite in graphene for a large-scale production of the material. The graphite samples passed through progressive hours of milling, starting from the manually macerated graphite and then 2, 4, 8, 12 hours of milling. The samples were analyzed structurally by X-Ray diffraction, showing the evolution of the crystalline phases present in the material. Raman spectroscopy for quantitative and qualitative monitoring of graphene layers, related to the appearance of the "D" and "G" bands and their harmonics in the "2D" region and Ultraviolet Spectrophotometry and Scanning Electron Microscopy to follow the structural changes after each milling process. The electrochemical behavior of the samples was measured by Cyclic Voltammetry, Galvanostatic Charge and Discharge, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Electrochemical Stability. The electrochemical analysis showed the relationship between the structural modification of the material through the exfoliation process and its electrochemical behavior, indicating that the graphene exfoliated from the graphite flake reaches a specific capacitance of 274.75 F.g^{-1} , with an energy density of $952.38 \text{ Wh.Kg}^{-1}$ and a power density of 152.62 W.Kg^{-1} indicating that high energy ball milling may be a synthetic route for the application of graphene multilayer in supercapacitors.

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de funcionamento de uma Bateria. Fonte: Própria	16
Figura 2. Esquema de funcionamento do efeito de dupla camada elétrica. Fonte Própria	19
Figura 3 Estrutura do Grafeno (NOVOSELOV et al., 2012)	21
Figura 4. Processo de Moagem de alta energia por força de cisalhamento.	27
Figura 5. 1) Moinho de bolas de alta energia modelo SPEX 8000, 2) Recipiente e Bolas	30
Figura 6. Difrátômetros de raio- X, analisados individualmente a) Macerado Manualmente, b) 2h de moagem, c) 4h de moagem, d) 8h de moagem, e) 12h de moagem.....	37
Figura 7. Difrátômetros de raio- x analisados em conjunto, sendo a) Grafite macerado manualmente, b) 2h de moagem, c) 4h de moagem, d) 8h de moagem, e) 12h de moagem...39	
Figura 8. Relação do tamanho dos cristalitos da amostra macerada manualmente (a) e após o processo gradativo de moagem das amostras de 2h (b), 4h (c), 8h (d) e 12h (e).....	41
Figura 9. Representação das (a) Banda G em relação ao Nível de Fermi, (b) modos da Banda 2D e (c) banda D em relação ao ponto K (FERRARI, 2007).	43
Figura 10. Análise individual da Espectroscopia Raman das amostras de grafite maceradas manualmente (a), após 2 horas de moagem (b), após 4 horas de moagem (c), após 8 horas de moagem (d), após 12 horas de moagem (e) e depois de 16 horas de moagem.....	45
Figura 11. Análise conjunta da Espectroscopia Raman das amostras maceradas manualmente (a), após 2 horas de moagem (b), após 4 horas de moagem (c), após 8 horas de moagem (d), após 12 horas de moagem (e) e depois de 12 horas de moagem (f).	46
Figura 12. Análise dos picos G' da região 2D das amostras após 4 horas de moagem, 8 horas de moagem, 12 horas de moagem e 16 horas de moagem.....	Error! Bookmark not defined.
Figura 13. Análise dos picos G' das amostras de 4 horas de moagem (c), 8 horas de moagem (d) e 12 horas de moagem (f).....	48
Figura 14. Gráfico da relação do tempo de moagem da grafite macerada (a), após 2 horas de moagem (b), após 4 horas de moagem (c), após 8 horas de moagem (e), após 12 horas de moagem (e) após 16 horas de moagem (f), com o índices de defeitos (I_D), pelos índices grafiticos das amostras (I_G).	50
Figura 15. Relação do tamanho do cristalito da Espectroscopia Raman comparada ao tamanho do cristalito da Difração de Raio- X.	51
Figura 16. Análise de Espectrofotometria de Ultravioleta para as amostras de grafite macerado manualmente, após 12 horas de moagem (e) e após 16 horas de moagem (f).	53

Figura 17. Microscopia Eletrônica de Varredura, em 10 micrometros de amplitude para amostras de grafite macerado manualmente (a), após 8 horas (d), após 12 horas (e) e após 16 horas (f).....	55
Figura 18. Microscopia Eletrônica de Varredura, em 1 micrometro de amplitude para amostras de grafite macerado manualmente (a), após 8 horas (d), após 12 horas (e) e após 16 horas (f).....	56
Figura 19. Voltametrias Cíclicas das amostras de grafite maceradas manualmente (a), e após 2 horas de moagem (b), 4 horas de moagem (c), 8 horas de moagem (d), 12 horas de moagem (e) e 16 horas de moagem (f).	59
Figura 20. Comparativo da evolução da Capacitância por Voltametria Cíclica das amostras maceradas manualmente (a), após 2 horas de moagem (b), após 4 horas de moagem (c), após 8 horas de moagem (d), após 12 hora de moagem (e) e após 16 horas de moagem (f).....	62
Figura 21. Comparativo do ensaio de Carga e Descarga Galvanostática para as amostras maceradas manualmente (a), após 2 horas de moagem (b), após 4 horas de moagem (c), após 8 horas de moagem (d), após 12 horas (e) e após 16 horas de moagem (f).	63
Figura 22. Evolução da capacitância específica da Carga e Descarga por tempo de moagem das amostras maceradas manualmente (a), após 2 h de moagem (b), após 4 h de moagem (c), após 8 horas de moagem (d), após 12 horas de moagem (e) e após 16h de moagem (f).....	65
Figura 23. Diagrama de Nyquist para as amostras de grafite após 8 horas de moagem (d), após 12 horas de moagem (e) e após 16 horas de moagem (f).	67
Figura 24. Ensaio de Estabilidade Eletroquímica, amostra de grafite após 12 horas de moagem.....	68
Figura 25. Diagrama de Ragonne para a amostra de grafite após 12 horas de moagem (e)....	70

Lista de Tabelas

Tabela 1. Tamanho do cristalito das de acordo com o processo gradativo de moagem	40
Tabela 2. Relação das intensidades de Defeitos pontuais “D” pelas intensidades da banda “G” (I_D/I_G), Relação do tamanho do cristalito a partir do índice I_D/I_G	49
Tabela 3. Capacitância por Voltametria Cíclica das amostras de grafite maceradas manualmente (a), após 2 horas de moagem (b), após 4 horas de moagem (c), após 8 horas de moagem (d), após 12 horas de moagem (e) e após 16 horas de moagem (f).....	60
Tabela 4. Relação da evolução da Capacitância específica da Carga e Descarga Galvanostática das amostras maceradas manualmente (a), após 2 h de moagem (b), após 4 h de moagem (c), após 8 h de moagem (d), após 12 h de moagem (e) e 16 h de moagem (f). ..	64
Tabela 5. Relação das Densidades Energéticas com as Densidades de Potência das amostras de grafite maceradas manual(a), após 8 horas de moagem (d), após 12 horas de moagem (e) e após 16horas de moagem (f).	69

Sumário

1	Introdução	12
2	Referencial Teórico.....	14
2.1	Energia	14
2.2	Dispositivos de Armazenamento de Energia	15
2.2.1	Baterias	15
2.2.2	Supercapacitores	16
2.3	Mecanismos de armazenamento	17
2.3.1	Pseudocapacitores	17
2.3.2	Capacitores de Dupla Camada Elétrica (CDCE)	18
2.4	Grafeno	21
2.4.1	Características do Grafeno	21
2.4.2	Grafeno e supercapacitores	22
2.4.3	Métodos de obtenção	24
2.5	Exfoliação por moagem mecânica	26
2.5.1	Processo de moagem por Moinho de Bolas de Alta Energia	26
3	Objetivos	29
3.1	Objetivos Gerais.....	29
3.2	Objetivos Específicos.....	29
4	Materiais & Métodos	30
4.1	Materiais	30
4.2	Metodologia de obtenção de Grafeno	30
4.3	Caracterizações Estruturais	31
4.3.1	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura	31
4.3.2	Caracterização por Difração de Raio-X	31
4.3.3	Caracterização por Espectrofotometria Ultravioleta	32
4.3.4	Caracterização por Espectroscopia RAMAN.....	32
4.4	Caracterizações Eletroquímicas	32
4.4.1	Preparação do eletrodo de Trabalho.....	32
4.4.2	Preparação da Célula Eletroquímica	33

4.4.3	Voltametria Cíclica	33
4.4.4	Carga e Descarga Galvanostática.....	34
4.4.5	Espectroscopia de Impedância eletroquímica	35
4.4.6	Estabilidade Eletroquímica	35
5	Resultados	36
5.1	Resultado das Caracterizações Estruturais.....	36
5.1.1	Difração de Raio- X	36
5.1.2	Espectroscopia Raman	42
5.1.3	Espectrofotometria de Ultravioleta	52
5.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	54
5.2	Resultado das Caracterizações Eletroquímicas.....	57
5.2.1	Voltametria Cíclica	57
5.2.2	Carga e Descarga Galvanostática.....	63
5.2.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	66
5.2.4	Estabilidade.....	68
5.2.5	Diagrama de Ragonne	69
6	Conclusão.....	72
7	REFERÊNCIAS.....	75

1 Introdução

O crescimento das necessidades energéticas atuais junto com os aumentos do custo dos combustíveis, da poluição, do aquecimento global e das preocupações geopolíticas estão entre os problemas relacionados com a dependência das sociedades modernas quanto ao uso de combustíveis fósseis. Assim, a indispensabilidade do desenvolvimento de outras fontes de energia e tecnologias de armazenamento faz-se necessário perante atual cenário(UCHAIKIN; SIBATOV; AMBROZEVICH, 2016).

Como resultados recentes tem mostrado, um crescente interesse em sistemas de armazenamento de alta potência e alta densidade de energia, com o intuito de desenvolver dispositivos de armazenamento de energia relevantes na utilização dos recursos energéticos sustentáveis e renováveis, como os supercapacitores, onde estes são dispositivos capazes de armazenar altas quantidades de energia, como um capacitor, porém, tendo a característica de possuir alta densidade energética, assim, podendo ser carregado rapidamente e descarregado mais lentamente(ARVIND; HEGDE, 2015; KE; WANG, 2016).

As aplicações práticas dos supercapacitores já existentes são amplamente difundidas, porém, encontram dificuldades, devido ao desempenho de materiais de eletrodos nano estruturados ainda em desenvolvimento. Uma vez que o conhecimento abrangente sobre a forma dos nano materiais é um fator na concepção de dispositivos de supercapacitor com funções desejadas, de modo a encontrar tal desempenho em materiais a base de carbono de medida nanométrica e alta área superficial (GONZÁLEZ et al., 2016).

A utilização de grafeno, obtido através do grafite, como material nano estruturado para elaboração de eletrodos de alta performance, tem sido uma escolha constante entre os projetos de pesquisa, quando comparado aos materiais utilizados (Li, Ni, etc...), por sua facilidade em encontrar sua matéria prima em jazidas minerais e podendo ser adquirido de diferentes fontes, desde que derive de uma fonte rica em carbono, além de propriedades técnicas como sua densidade de potência e densidade energéticas(NOVOSELOV et al., 2012).

A síntese do grafeno tem ocupado um grande espaço nas redes de pesquisa, devido seu poder de nano estruturação. Sua forma de obtenção tem sido um problema para as empresas de desenvolvimento tecnológico, devido baixo rendimento de produção e

utilização de reagentes tóxicos e não biodegradáveis para esfoliação da matéria prima (grafite) até o grafeno. O que nos faz procurar por métodos de síntese alternativos, de melhor desempenho e menos agressivo ambientalmente para sua obtenção do material de estudo(LI et al., 2011).

A utilização de moinho de bolas de alta energia foi selecionado pela praticidade e boa capacidade de produção em grande escala, sem a obrigatoriedade de utilização de reagentes químicos para obtenção da esfoliação do grafite até o grafeno, onde nos processos convencionais (Hummers ou líquido iônico) utiliza-se ácidos fortes (H_2SO_4 e HNO_3) para a esfoliação do grafite, sendo os mesmos que encarecem e resultam em um baixo rendimento quanto a produção. Havendo uma gama de possibilidades e variações de moinhos no mercado, permitindo maior versatilidade quanto a produção. Com isso aumentando a probabilidade de sucesso na obtenção de grafeno ou compostos nano estruturados no processo de moagem de alta energia(PRASAD YADAV; MANOHAR YADAV; PRATAP SINGH, 2012; RIBEIRO; ABRANTES, 2001; SURYANARAYANA, 2001).

O projeto de pesquisa tem como a meta a obtenção de grafeno, através da moagem de alta energia para aplicação em supercapacitores e mostrar o desenvolvimento estrutural do material desde sua matéria prima até seu desempenho eletroquímico para elaboração de eletrodos voltados para aplicação em dispositivos de armazenamento energéticos de alto desempenho.

2 Referencial Teórico

2.1 Energia

O crescente custo e utilização dos combustíveis obtidos através de fontes não renováveis, a poluição em grandes centros e as preocupações geopolíticas relacionadas a extração e economia de combustíveis estão entre os problemas relacionados com a dependência das sociedades modernas dos combustíveis fósseis. Reduzir essas questões é um objetivo cada vez mais importante que pode ser alcançado através de tecnologias de desenvolvimento de outras fontes de energia e dentre delas as tecnologias de armazenamento de energético.(VANGARI; PRYOR; JIANG, 2013).

Os rápidos avanços feitos nas mais variadas áreas devido a industrialização resultaram em demandas crescentes por energia. Ao mesmo tempo, o aumento global da população contribuiu para essas necessidades energéticas. Estes os fatores combinaram-se para colocar uma tensão principal na infraestrutura de energia existente onde apresentam sérias implicações para o futuro. Até agora, os combustíveis derivados do petróleo têm sido largamente utilizados para as necessidades de energia da sociedade(IRO; SUBRAMANI; DASH, 2016).

No entanto, com recursos petrolíferos são limitados, há necessidade de fontes alternativas de energia. Com resultados recentes, um elevado interesse em sistemas de armazenamento de alta potência e alta densidade de energia. O uso mais difundido de fontes renováveis e uma melhor eficiência dos sistemas de transporte de cargas elétricas são dois importantes objetivos a serem seguidos para superar esse problema. Neste contexto, um esforço considerável foi colocado em pesquisa e desenvolvimento de dispositivos e sistemas de armazenamento de energia mais eficientes (GONZÁLEZ et al., 2016).

Os sistemas de armazenamento de energia (SAE) vêm ocupando seu lugar de destaque para lidar com a natureza intermitente das fontes de energia renováveis e aumentar a energia transmitida para as redes elétricas a partir de sistemas como a energia eólica e solar. Além disso, um aumento na eficiência de um veículo requer que a energia cinética seja armazenada, sempre que o veículo desacelere ou pare, ou que um dispositivo elétrico tenha maior longevidade de utilização e opere softwares mais robustos(IN, [s.d.]).

Embora esses experimentos tenham sido realizados com sucesso com baterias em escalas de baixa energia, novos métodos para aprimoramento da eficiência exigirão grandes

quantidades de energia que só podem ser fornecidas por outras tecnologias de armazenamento de energia, como supercapacitores.

2.2 Dispositivos de Armazenamento de Energia

Os sistemas de armazenamento de energia são pequenos dispositivos cuja principal função é o armazenamento e transferência de carga elétrica para uma função determinada, estes sistemas e a produção de energia eletroquímica estão seriamente correlacionados como uma fonte alternativa de energia junto a uma fonte energética, desde que esse consumo de energia seja projetado para ser mais sustentável, mais ecológico e com maior desempenho(CONWAY., 1989).

Os sistemas de armazenamento e conversão de energia eletroquímica incluem baterias, células de combustível e supercapacitores. Embora os mecanismos de armazenamento e conversão de energia sejam diferentes, existem “similaridades eletroquímicas” desses sistemas.

As características comuns são que o fornecimento de energia no processo de dupla camada elétrica ocorre no limite de fase da interface eletrodo/ eletrólito e que o transporte de elétrons e íons são separados em supercapacitores e nas baterias, por uma reação eletroquímica de oxidação-redução. Deve-se atentar que as baterias, células de combustível e supercapacitores consistem em dois eletrodos em contato com uma solução eletrolítica(MUZAFFAR et al., 2019).

2.2.1 Baterias

Em baterias e células de combustível, a energia elétrica é gerada pela conversão de energia química através de reações oxidação-redução no ânodo e no cátodo. Como as reações no ânodo geralmente acontecem em potenciais de eletrodo mais baixos do que no cátodo, os termos “eletrodo negativo” e “positivo” (indicado como mais ou menos polos) são usados(STORAGE, [s.d.]).

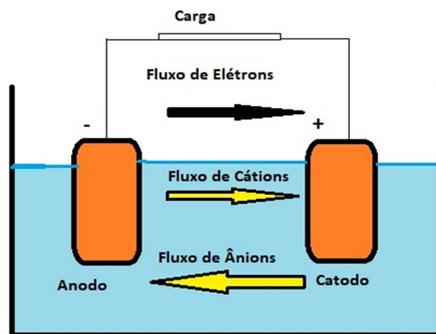


Figura 1. Esquema de funcionamento de uma Bateria. Fonte: Própria

O eletrodo mais negativo é designado ânodo, enquanto o cátodo é o mais positivo. A diferença entre baterias e células de combustível está relacionada aos locais de armazenamento e conversão de energia. As baterias são sistemas fechados, sendo o ânodo, onde o cátodo e o meio de transferência de carga assumem um papel ativo na reação redox como “massas ativas”. Em outras palavras, o armazenamento e a conversão de energia ocorrem no mesmo compartimento (STORAGE, [s.d.]).

2.2.2 Supercapacitores

Os supercapacitores, em seu funcionamento, a energia pode não ser transmitida por meio de reações redox e, portanto, o uso dos termos ânodo e cátodo pode não ser apropriado, mas é de uso comum. Por orientação dos íons do eletrólitos na interface eletrodo/ eletrólito, as chamadas duplas camadas elétricas são formadas e liberadas, o que resulta em um movimento paralelo de elétrons, isto é, processo de fornecimento de energia (KIM; JANG; ENDO, 2009).

Em comparação com supercapacitores e células de combustível, as baterias encontraram, de longe, a maioria dos mercados de aplicação e têm uma posição de mercado estabelecida. Enquanto os supercapacitores encontraram nichos de mercado como proteção de memória em vários dispositivos eletrônicos. Recentemente as características de alta capacidade de armazenamento em curto tempo de carregamento, vem consolidando mais uma aplicação para o sistema de armazenamento energético de alto desempenho e devido à grande demanda de sistemas mais eficazes em aparelho eletrônicos, automóveis e bancos de distribuição energéticas (VANGARI; PRYOR; JIANG, 2013).

Quando consideramos o mecanismo de armazenamento de energia, os supercapacitores são agrupados em três categorias de diferentes mecanismos. Sendo o primeiro, o capacitor

elétrico de dupla camada. Neste grupo de capacitância é obtida devido à carga eletrostática pura acumulada na interface do eletrodo em contato com o eletrólito, dependendo fortemente da área superficial do eletrodo que está disponível para íons do eletrólito. O segundo é o pseudocapacitor, neste caso um processo faradáico rápido e reversível ocorre devido a espécies eletroativas. O terceiro grupo é híbrido, que combina as propriedades da dupla camada e Pseudocapacitores(MUZAFFAR et al., 2019).

A seleção destes materiais de eletrodo é de suma importância em supercapacitores, uma vez que determina as propriedades elétricas. O armazenamento de carga de camada dupla é um processo de superfície, portanto, a propriedade da superfície do material do eletrodo influencia grandemente na capacitância da célula, de forma a ser preponderante na configuração do material para medida de desempenho.

2.3 Mecanismos de armazenamento

2.3.1 Pseudocapacitores

Os pseudocapacitores mostram capacitância devido a reações oxidação - redução de natureza faradáica, envolvendo a elevação de energia no pseudoeletrodo. A pseudocapacitância é completamente não eletrostática por natureza e surge como uma consequência da transferência de carga eletroquímica acompanhada pela quantidade finita de material ativo. Uma vez que o armazenamento é baseado em reações redox, o pseudocapacitor é similar a uma bateria em seu comportamento até certo ponto(SIMON; BROUSSE; FAVIER, 2017).

O pseudocapacitor junto com a dupla camada forma um supercapacitor, na eletroquímica, o termo pseudocapacitância designa um material capacitivo de natureza eletroquímica com a dependência linear de carga armazenada na largura da janela do potencial utilizado(CHIAM et al., 2018).

A pseudocapacitância ocorre na superfície do eletrodo onde o mecanismo de armazenamento de carga faradáico se aplica. No pseudocapacitor, há envolvimento da passagem de carga através da dupla camada com capacitância relacionada à quantidade de carga aceita e ao potencial de variação(ZHOU et al., 2018).

Os pseudoeletrodos são compostos principalmente de óxidos de metais, carbono dopado com metal e polímeros devido à propriedade condutora. O fator de diferenciação entre a dupla camada e o pseudocapacitor é que o pseudocapacitor absorve reações redox

rápidas e reversíveis experimentadas em meio ao material ativo na interface eletrodo e eletrólito. A razão para reações redox é de natureza termodinâmica(MUZAFFAR et al., 2019).

A capacitância se realça nos eletrodos do pseudocapacitor, quando a aplicação de potencial induz uma corrente Faradaica, com reações de eletro adsorção ou oxi- redução dos materiais eletroativos como RuO_2 , Co_3O_4 , etc. O processo de eletro adsorção ocorre devido à quimio adsorção de ânions doadores de elétrons como Cl^- , B^- , etc(MUZAFFAR et al., 2019).

A eletro adsorção reação de ânions na superfície do eletrodo contribui para a valência da eletro adsorção. Ao contrário disso, as reações de oxi - redução ocorrem devido à troca de carga através da dupla camada ao invés de uma separação estática da carga. Ambos os mecanismos de carga CDCE e pseudocapacitor existem em um capacitor eletroquímico, no entanto, com base nos materiais, um mecanismo de armazenamento torna-se o contribuinte dominante para a capacitância específica enquanto o outro contribui muito pouco(XIAO et al., 2019).

Os óxidos metálicos como óxidos de rutênio, óxido de manganês, polímeros condutores como polianilina (PANI), heteroátomos à base de carbono, outros óxidos de metais de transição e carbonos nanoporosos com hidrogênio eletro adsorvido apresentam pseudocapacitância. A pseudocapacitância é maior que a CDCE, mas a baixa condutividade elétrica leva a uma deficiência na estabilidade do ciclo e baixa densidade de potência. A capacitância é de 10 a 100 vezes mais que o CDCE normal(SIMON; BROUSSE; FAVIER, 2017).

2.3.2 Capacitores de Dupla Camada Elétrica (CDCE)

Os capacitores de dupla camada elétrica (CDCE) como mecanismo de capacitância são semelhantes ao mecanismo do capacitor dielétrico. Em capacitores convencionais, a capacitância está relacionada à separação entre as duas placas carregadas, oferecendo armazenamento limitado de carga. No entanto, um supercapacitor pode armazenar mais energia com base no princípio da dupla camada, devido à grande área superficial dos eletrodos com o mecanismo de carga/ descarga semelhante ao do capacitor convencional, aumentando sua capacidade de armazenamento de carga. A carga do CDCE é armazenada eletrostaticamente devido à adsorção reversível de íons do eletrólito no eletrodo de material ativo eletroquimicamente estável(GONZÁLEZ et al., 2016).

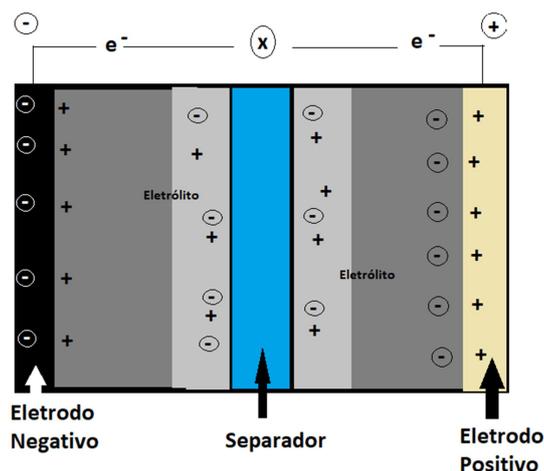


Figura 2. Esquema de funcionamento do efeito de dupla camada elétrica. Fonte Própria

A capacitância de dupla camada é produzida como uma consequência da ocorrência de separação de carga, devido à polarização na interface eletrodo/ eletrólito. O armazenamento de carga ocorre diretamente através da dupla camada do material no eletrodo, sem qualquer transferência de carga através da interface e, portanto, a capacitância surge devido ao efeito de capacitância real.(PEI KANG SHEN, CHAO-YANG WANG, SAN PING JIANG, XUELIANG SUN, 2015).

O mecanismo de geração de carga de superfície ocorre por meio da dissociação na superfície, adsorção de íons da solução do eletrólito e defeitos na rede cristalina de um material. A deficiência ou excesso de criação de carga na superfície do eletrodo leva à criação de íons de carga oposta no eletrólito próximo à interface eletrodo/ eletrólito. A espessura da camada dupla depende da concentração de eletrólito e do tamanho dos íons é da ordem de 5 a 10 Å para eletrólitos concentrados(STORAGE, [s.d.]).

Von Helmholtz, no século XIX, ilustrou esse tipo de mecanismo de armazenamento de carga enquanto investigava a distribuição de carga oposta na interface das partículas coloidais. De acordo com o modelo Helmholtz o armazenamento de carga na dupla camada elétrica, duas camadas de cargas opostas são formadas simultaneamente mantendo a separação igual à sua distância atômica na interface eletrodo/ eletrólito. No entanto, o conceito entrou em uso prático após 1957 como o CDCE patenteado pela H.I. Becker da General Electric(IRO; SUBRAMANI; DASH, 2016).

O primeiro tipo de CDCE consistia em eletrodos de carbono porosos imersos em um eletrólito aquoso. Os eletrodos foram mantidos separados por um separador permeável a íons. A modificação do modelo de Helmholtz foi feita por Gouy e Chapman, considerando a

distribuição da carga como sendo contínua ao longo de uma camada em solução eletrolítica denominada camada difusa(CHEN et al., 2018; MUZAFFAR et al., 2019).

No entanto, o limite para o modelo de Gouy e Chapman é uma estimativa mais alta da capacitância de dupla camada, devido à correlação inversa da capacitância com a distância de separação. Portanto, este modelo fornece maior capacitância na camada externa do eletrodo devido à existência de íons próximos à interface do eletrodo. A fusão de dois modelos correspondentes ao mecanismo de dupla camada foi feita por Stern em seu modelo CDCE(MUZAFFAR et al., 2019).

O modelo de Stern explica a criação de bissecções de alocação iônica, baseado na ligação de íons como seção interna e seções externas, denominadas como uma camada compacta e camada difusa, respectivamente. A camada compacta é composta de íons rigidamente aderidos no eletrodo, enquanto a camada difusa é definida de acordo com o modelo de Gouy e Chapman, contendo a distribuição contínua de íons eletrolíticos auxiliada pelo movimento térmico. A distinção de íons na camada compacta é obtida dividindo-a em dois planos chamados de plano interno de Helmholtz, próximos ao núcleo do eletrodo e ao plano de Helmholtz, em contato com o eletrólito(MUZAFFAR et al., 2019; PEI KANG SHEN, CHAO-YANG WANG, SAN PING JIANG, XUELIANG SUN, 2015).

O CDCE contém dois eletrodos aderidos com a corrente de íons metálicos. Além disso, os eletrodos são colocados em uma solução eletrolítica com separador permeável a íons no centro. O objetivo do separador é evitar curto-circuito. O parâmetro que determina a capacitância em CDCE é a largura da camada binária no limite do eletrodo/ eletrólito, que é muito menor em comparação com a espessura do separador(VIVEKCHAND; ROUT, 2008).

Atualmente, existe uma ampla gama de materiais CDCE, cada material mostrando suas características únicas que afetam significativamente o desempenho do dispositivo. A seleção do material do eletrodo é essencial para determinar as propriedades elétricas. O armazenamento de carga devido ao mecanismo de dupla camada é um processo de superfície e, portanto, as características da superfície do material do eletrodo produzem um impacto significativo na capacitância(NOVOSELOV et al., 2012).

Entre vários materiais que apresentam comportamento CDCE, o carbono tem sido utilizado desde o desenvolvimento de capacitores devido à sua alta área superficial. Mesmo nos tempos atuais, o carbono continua a ser o material de eletrodo CDCE mais explorado devido ao seu baixo custo, disponibilidade e capacidade de existir em diferentes formas de fabricação, como nanotubos, fibras e espumas e em formatos diferentes, como o fulereno e Grafeno.

2.4 Grafeno

O grafeno é uma monocamada plana de átomos de carbono organizada em uma estrutura de rede em favo de mel bidimensional (2D). É um dos alótropos do carbono e um dos mais finos materiais conhecido recentemente. Desde que foi descoberto por Novoselov em 2004 a pesquisa sobre o grafeno ganhou o interesse nos campos científicos e de engenharia. Devido às suas propriedades singulares (folhas com um átomo de espessura com ligação sp^2)(SINGH et al., 2018).

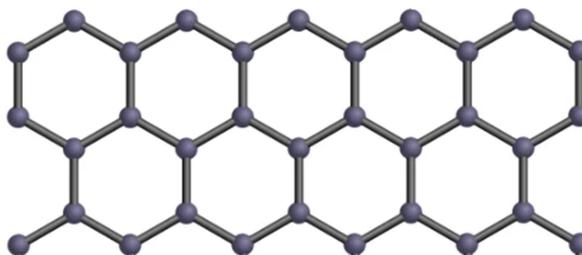


Figura 3 Estrutura do Grafeno (NOVOSELOV et al., 2012)

O grafeno tem alta condutividade elétrica, mobilidade de portador de carga notavelmente alta na temperatura ambiente e estabilidade química, foi reconhecido como um material promissor para filmes finos com alto potencial de condução elétrica. Na fabricação de dispositivos de armazenamento de energia, fotodetectores, supercondensadores e sensores.(NOVOSELOV et al., 2012; YI; SHEN, 2015)

2.4.1 Características do grafeno

As características do grafeno medidas em experimentos excederam as expectativas sobre o material, com alcance valores teóricos previstos: Módulo de Young de 1 TPa e uma força intrínseca de 130GPa, alta condutividade térmica (acima de $3.000W.m^{-1}.K^{-1}$) absorção óptica de exatamente $\pi\alpha \approx 2,3\%$, impermeabilidade completa a qualquer gás, capacidade de densidades de corrente extremamente altas (um milhão de vezes maior que o cobre)(KAHIMBI et al., 2017).

Outra propriedade do grafeno é que pode ser prontamente funcionalizado quimicamente. No entanto, algumas dessas características só foram alcançadas para amostras da mais alta qualidade e para grafeno depositado em substratos especiais como nitreto de boro hexagonal. O grafeno será de interesse ainda maior para aplicações industriais quando

produzido em larga escala, e obtiver o mesmo desempenho excepcional que as melhores amostras obtidas de laboratórios de pesquisa.(LV et al., 2014a, 2014b; YAN et al., 2010).

O grafeno, com sua morfologia semelhante a uma folha, não apenas atua como uma carga condutora avançada, mas também poderia dar origem a novas estruturas nanocompósitos núcleo-casca ou tipo sanduíche. O aumento resultante na condutividade elétrica dessas novas morfologias ajudaria a superar uma das principais limitações das baterias de íon-lítio, sua baixa densidade de potência específica. Por fim, a alta condutividade térmica do grafeno pode ser vantajosa quando se trata de altas cargas de corrente que geram quantidades significativas de calor dentro do sistema de bateria. Como anodos, as nanofolhas de grafeno podem ser usadas para intercalar reversivelmente o lítio nos cristais em camadas(CHEN et al., 2017).

2.4.2 Grafeno e supercapacitores

Os supercapacitores são baseados no armazenamento de energia dentro de capacitores de camada dupla eletroquímicos. O desempenho de taxa superior dos dispositivos de última geração (comparado às baterias de íons de lítio) é baseado no armazenamento predominantemente eletrostático de energia elétrica e é determinado pela combinação de um material de carbono ativado de alta área superficial e uma separação de carga nanoscópica na eletrodo / eletrólito, interface. O grafeno é uma escolha de material óbvia para esta aplicação¹, oferecendo alta condutividade elétrica intrínseca, uma estrutura de poros acessível e definida, boa resistência a processos oxidativos e alta estabilidade de temperatura(NOVOSELOV et al., 2012).

Atualmente, o protótipo de capacitores eletroquímicos de camada dupla baseados em grafeno lidera o campo em capacitância, bem como em densidades de energia e potência. Embora as características dos supercapacitores de grafeno sejam muito animadoras, ainda há questões que devem ser abordadas antes do uso comercial de tais sistemas. Em particular, a capacitância irreversível de supercapacitores à base de grafeno ainda é muito alta, o que provavelmente poderia ser melhorado reduzindo o número de defeitos ou escolhendo um melhor eletrólito(MUZAFFAR et al., 2019; NOVOSELOV et al., 2012).

As chamadas nanocamadas de grafeno, camadas bidimensionais de carbono ligado a sp^2 , atraíram considerável atenção devido à sua alta área superficial, notável rigidez mecânica e excelente condutividade. Em contraste com os materiais de carbono convencionais, como carvão ativado e nanotubos de carbono, a alta área superficial dos

materiais a base de grafeno não depende da distribuição dos poros no estado sólido, mas dos canais abertos interconectados entre camadas de grafeno distribuídas em uma camada bidimensional(TAO et al., 2017).

Os materiais de grafeno como eletrodos para CDCE foram relatados com a capacitância específica de 135 F g^{-1} em KOH aquoso e 117 F g^{-1} em eletrólito aquoso de H_2SO_4 (YU et al., 2012). No entanto, como outros nanomateriais, suas monocamada tendem a formar aglomerados irreversíveis ou mesmo a reempilhar a formar grafite através de interações de van der Waals durante o processamento, especialmente no processo de secagem, o que restringe severamente a exploração de novas aplicações(AZMAN et al., 2018; EL-KADY; SHAO; KANER, 2016; YAN et al., 2010).

Além disso, as camadas basais como eletrodos para CDCE é contrário para a penetração de eletrólitos nas camadas. Sendo grafeno em camadas simples ou em pouca quantidade com menor aglomeração e maior penetração de eletrólito nas camadas, espera-se que tenham melhor desempenho como supercapacitor(MUZAFFAR et al., 2019; YAN et al., 2010).

A capacitância intrínseca do grafeno não é simples de ser determinada, pois exibe uma tendência de reempilhamento. A capacitância interfacial do grafeno depende do número de camadas, que podem ser calculadas a partir da área de superfície. A condutividade elétrica do grafeno é muito maior do que a um de carbono grafítico, e a área superficial teórica de uma monocamada é de $2620 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (YU et al., 2012).

Por outro lado, este material sofre de perda de capacidade irreversível devido ao empilhamento das folhas de grafeno, o que também reduz a eficiência de carga inicial. Esse empilhamento ocorre devido à interação de van der Waals entre as folhas adjacentes e reduz a área de superfície reduzindo sua densidade de energia(NOVOSELOV et al., 2012).

Para evitar o empilhamento de folhas de grafeno, os compósitos feitos de grafeno e óxidos metálicos tem sido um caminho a ser seguido. Isto é benéfico para ambos os materiais devido ao seu efeito sinérgico. Óxidos metálicos impedem o grafeno de aglomerar e reempilhar, também aumentam a área de superfície disponível. Além disso, o grafeno ajuda na formação de nanoestruturas de óxidos metálicos com morfologias controladas uniformemente dispersas, suprimindo a alteração de volume e a aglomeração de óxidos metálicos(MUZAFFAR et al., 2019; VIVEKCHAND; ROUT, 2008).

Capacitância obtida experimentalmente em grafeno/ metal compostos de óxidos é maior do que a soma das capacitâncias calculadas para cada material individualmente. As melhorias nas capacitâncias cíclicas, densidade de energia e densidade de potência foram

relatadas para esses compostos devido à estrutura tridimensional integrada(VIVEKCHAND; ROUT, 2008).

No entanto, o baixo rendimento dos métodos de obtenção limitam amplamente suas aplicações para produção em massa em supercapacitores. Posteriormente, abordagens alternativas que proporcionam um alto rendimento são altamente desejáveis.

2.4.3 Métodos de obtenção

A primeira opção dos métodos de obtenção nos remete a busca pela matéria prima, onde temos o grafite como material. O grafite pode ser encontrado em jazigos ao redor do mundo, tendo o Canadá como maior fonte mineradora, o material tem a característica de ser abundante no certame mundial e com preço de aquisição razoável, além de poder ser encontrado em formas de biomassa florestal e retransformado, assim, demonstrando a versatilidade da matéria prima para obtenção do grafeno(TAO et al., 2017).

2.4.3.1 Fase líquida assistida de sonicação

A esfoliação em fase líquida de grafite (ou qualquer outro material em camadas) é baseada na exposição dos materiais a um solvente com alta tensão superficial (surfactantes) que favoreça o aumento da área total de cristalitos de grafite. O solvente é tipicamente não aquoso, mas também podem ser usadas soluções aquosas. Com o auxílio da sonicação, a grafite se divide em plaquetas individuais, e o tratamento prolongado produz uma fração significativa de flocos de monocamada na suspensão, que pode ser ainda mais enriquecida por centrifugação(NOVOSELOV et al., 2012).

Um método relacionado é a rota do óxido de grafite na qual as pastilhas de grafite são primeiro oxidadas e depois exfoliadas por banho ultrassônico em uma solução aquosa. Após a esfoliação do óxido de grafite, a suspensão pode ser ainda processada por centrifugação e, em seguida, depositada como uma película fina em quase qualquer superfície e reduzida (embora parcialmente) in situ para o estado de grafeno original.

2.4.3.2 Deposição de vapor químico (CVD)

Filmes de grafeno policristalino uniformes de grande área superficial agora estão sendo cultivados por deposição de vapor químico (CVD) em folhas de cobre e filmes finos.

Apesar do fato de que o processo completo normalmente requer a transferência do suporte de cobre para uma superfície dielétrica ou outro substrato de interesse, a produção de medidores de grafeno já foi alcançada. Apesar da presença de defeitos como bordas de grãos, inclusões de camadas mais espessas, e assim por diante, esses filmes estão prontos para uso em aplicações de revestimento condutivo transparente (como telas sensíveis ao toque por exemplo). Atualmente, o processo é caro devido ao grande consumo de energia e porque a camada de metal subjacente deve ser removida. No entanto, uma vez que o processo de transferência é otimizado, este método pode, de fato, ser disruptivo e econômico(XIAO et al., 2019).

2.4.3.3 Método Hummers

Este método produz grafeno oxidando grafite em óxido de grafite usando agentes oxidantes adequados tais como KMnO_4 . O óxido de grafeno é produzido e quimicamente reduzido para obter grafeno. O método Hummers introduz uma maneira de obter uma solução coloidal de óxido de grafeno mais estável. O banho ultrassônico é usado para estabilizar a solução de óxido de grafeno e melhorar a esfoliação na solução de óxido de grafeno (AZMAN et al., 2018).

2.4.3.4 Esfoliação eletroquímica

A esfoliação também pode ser realizada transmitindo voltagens positivas (oxidação anódica) ou negativas (redução catódica) em um eletrodo, diretamente por uma fonte, para facilitar a intercalação das espécies. Tendo uma série de recursos atraentes para a esfoliação eletroquímica, incluindo simplicidade, tempo de processamento curto, fácil operação e controle e potencial de expansão sob condições ambientais(NOVOSELOV et al., 2012).

A qualidade das nanofolhas esfoliadas é fortemente afetada pelo potencial aplicado e pelo eletrólito empregado, bem como pelo material em questão. Dependendo do tipo de potencial aplicado, os processos eletroquímicos podem ser divididos em esfoliação catódica, principalmente em solventes orgânicos (carbonato de propileno, DMSO, etc.) contendo sais de lítio ou alquilamônio como esfoliação eletrolítica ou anódica em misturas líquidas iônicas de água ou aquosas(TAO et al., 2017).

2.4.3.5 Moagem de bolas

Além do método de esfoliação à base de sonicação que se utiliza de força lateral, a força de cisalhamento também pode ser utilizada para esfoliar lateralmente grafite em flocos de grafeno. A moagem de bolas, uma técnica comum na indústria de produção de pó, é um bom candidato para gerar força de cisalhamento. Na maioria dos aparelhos de moagem, existem maneiras possíveis responsáveis pelos efeitos de esfoliação e fragmentação. A principal é a força de cisalhamento, que é considerada a excelente rota mecânica para a esfoliação(FENILI et al., 2016).

Este caminho é altamente desejado para obter flocos de grafeno de grande tamanho. Outra maneira são as colisões ou impactos verticais aplicados pelas bolas nas ações de rolagem. Dessa forma, é possível fragmentar grandes flocos em pequenos e, às vezes, até mesmo destruir estruturas cristalinas em fases amorfas ou instáveis. Portanto, espera-se minimizar o efeito secundário para a obtenção de grafeno de alta qualidade e grande porte(ZHAO et al., 2010).

2.5 Exfoliação por moagem mecânica

2.5.1 Processo de moagem por Moinho de Bolas de Alta Energia

A moagem de alta energia é um meio pelo qual é possível produzir misturas homogêneas e de produzir pós ultrafinos. Durante a moagem das misturas dos pós uma importante quantidade de deformação plástica das partículas metálicas é produzida, seguida por fratura, levando a um refinamento contínuo da microestrutura(RIBEIRO; ABRANTES, 2001).

A moagem de alta energia é utilizada para o processo de fabricação mecânica de ligas, quando envolve mistura de pós elementares da moagem convencional, cominuição/amorfização mecânica de matérias, quando envolve elementos puros ou compostos e moagem com reação envolvida, quando envolve misturas reativas ou com agentes químicos(FENILI et al., 2016; HAMZAOU; GUESSASMA; BENNABI, 2015).

Apesar das diferentes características de cada processo, todos são ativados mecanicamente, indo na contramão dos processos convencionais, onde são termo ou quimicamente ativados. Estes processos têm sido usados com sucesso na preparação de metais e ligas nanoestruturados, bem como no processamento de materiais de base cerâmicas.(CARREÑO et al., 2008; RIBEIRO; ABRANTES, 2001)

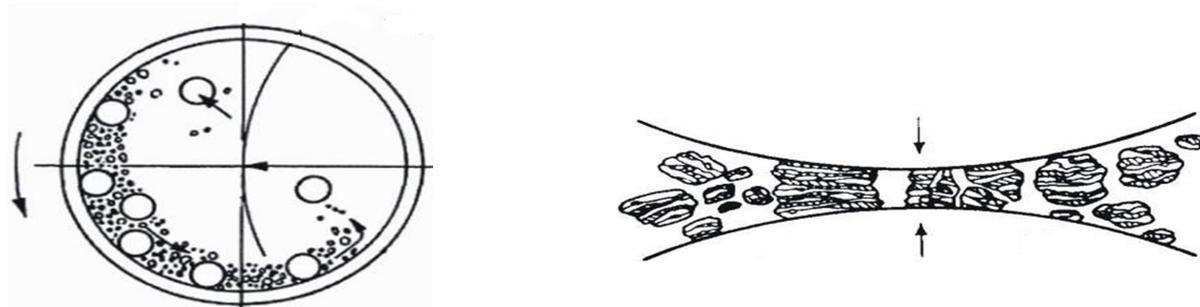


Figura 4. Processo de Moagem de alta energia por força de cisalhamento.

Na indústria do processamento por moagem, destacam-se dois processos, o de moagem via seca e o de via úmida. O processo de moagem via seca apresenta algumas vantagens como a diminuição de custos energéticos, simplicidade de operação, menor desgaste do equipamento e menor manutenção das instalações. No entanto, a moagem a seco apresenta alguns limites tecnológicos por não apresentar a espessura dos pós obtidos por via úmida (FENILI et al., 2016).

Em um processo de moagem via úmida, a redução de tamanho das partículas é muito mais eficiente e a composição formada é mais uniforme devido a presença da fase líquida dispersante, geralmente compatível com o material utilizado, facilitando o processo de esfoliação do material. Em contrapartida, o consumo (e o custo) energético é muito maior que a via seca, pois a fase líquida adicionada deve ser eliminada, sendo que esta fase pode estar contendo um ácido ou base forte, além dos problemas muito comuns de reologia da mistura. (PINTO, 2008).

A velocidade de rotação dos moinhos de bolas é calculada em função da velocidade angular crítica (VAC), que é a velocidade à qual as componentes das forças centrífuga e do peso do material se iguala e se encontra relacionada com o diâmetro interno do moinho (D) pela seguinte equação:

$$vac = 42,3/D^{1/2}$$

Equação 1. Velocidade Angular Crítica.

A velocidade de rotação é da ordem dos 75% da velocidade crítica, aplicável para moinhos com corpos moedores de baixa densidade, recomendando-se valores inferiores, da ordem dos 60%, quando se utilizam corpos moedores de alta densidade (VASILIEVICI et al., 2013; VDOVIC et al., 2010).

A quantidade de bolas necessária para uma moagem em condições ótimas é de 50-55% da capacidade líquida do moinho. No entanto essa ocupação de volume não é efetiva,

dado os espaços vazios entre as bolas, pelo que o volume real ocupado é de, aproximadamente, 60% desse volume. Para o cálculo da quantidade de bolas a usar num moinho pode-se utilizar a seguinte fórmula:

$$P = V \cdot db \cdot p \cdot 0,6$$

Equação 2. Cálculo da Quantidades de bolas necessárias para moagem.

Onde: P: quantidade de bolas (Kg), db: peso específico das bolas (Kg/L), V: volume útil do moinho (L), p: taxa de ocupação aparente das bolas (0,50 a 0,55).

3 Objetivos

3.1 Objetivos Gerais

- Síntese de grafeno por moagem de alta energia livre de agentes químicos para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

3.2 Objetivos Específicos

- Acompanhamento do desenvolvimento estrutural do material sintetizado por diferentes tempos de moagem;
- Estudo da evolução estrutural por Espectroscopia Raman e Difração de Raio-X;
- Análise dos fenômenos eletroquímicos através da Voltametria Cíclica;
- Observação do desempenho de Carga/ Descarga galvanostática e evolução de capacitância específica do material;
- Análise do comportamento Capacitivo/ Resistivo do material por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica;
- Verificação da aplicabilidade do material para um dispositivo de armazenamento de energia através de estabilidade eletroquímica;
- Avaliar a influência do tempo de moagem no desempenho eletroquímico do material;
- Verificação da classificação do desempenho do material através do diagrama de Ragonne;

4 Materiais & Métodos

4.1 Materiais

- Flocos de Grafite 99,5% puro- Nacional de Grafite LTDA;
- KOH 1M;
- Solução de Resina de Náfion 5%- Sigma Aldrich;
- Carbono Vúlcán VX 72 – CABOT Brasil Indústria e Comércio LTDA;
- Álcool Isopropílico P.A;
- Água deionizada;
- Aço Inox 304;

4.2 Metodologia de obtenção de grafeno

A síntese de obtenção do grafeno foi realizada no moinho em bolas de alta energia, modelo Spex 8000. Inicialmente foram misturados 3 g de flocos de grafite comercial em um recipiente oco de aço inox para iniciar o processo de moagem em tempos de 2, 4, 8 e 12 horas. No recipiente do moinho, o volume máximo é 10g por moagem de material seco, contendo 3 bolas de aço inox de 3 cm de diâmetro, a velocidade de rotação foi de 1024 rpm para a efetivação da moagem. O equipamento encontra-se localizado laboratório de análise de solos – Geotec.



Figura 5. 1) Moinho de bolas de alta energia modelo SPEX 8000, 2) Recipiente e Bolas

4.3 Caracterizações Estruturais

4.3.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

O ensaio foi realizado utilizando o equipamento Tescan Vega3. Foram utilizadas quatro amostras para análises de grafite, o primeiro foi o processo de maceração manual do floco de grafite em um pistilo, e os seguintes materiais processados a 8,12 e 16 horas de moagem, com uma variação de magnitude de 10 µm até 1µm, com potencial de varredura de 25 kV, todas as amostras passaram por metalização. O equipamento encontra-se localizado no Instituto Nacional de Pesquisa do Amazonas (INPA).

4.3.2 Caracterização por Difração de Raio-X

O medida foi realizada utilizando o equipamento PANanalytical Empyrean. Foram realizadas cinco medidas de difração de Raio-x, nas amostras maceradas manualmente e nas amostras processadas de 2, 4,8, 12 horas de moagem. O ângulo de varredura (2Θ) de 10 – 80° para comparação entre os tempos utilizados, o passo de varredura foi 0,02°, com o comprimento de onda Cu-K α (λ) de 1,5418 Å e uma fonte realizando o experimento a 40 kV/40 mA para a visualização do processo de esfoliação do material de acordo com a exposição de tempo no moinho. O equipamento encontra-se localizado no Laboratório de Materiais – LabMat.

$$T_c = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Equação 3. Equação de Scherrer para o cálculo do tamanho do cristalito.

Para o verificação da progressão do tamanho do cristalito após o processo de moagem, foi aferido através da equação de Scherrer, onde “K” é uma constante de dimensionamento de Scherrer (0,91), “ λ ” é o comprimento de onda utilizado para a leitura do difratômetro, “ β ” é a amplitude dos picos medidos e “ $\cos \theta$ ” sendo o grau medido na varredura em radianos.

4.3.3 Caracterização por Espectrofotometria Ultravioleta

O ensaio foi realizado utilizando o equipamento UV-VIS 1800- Shimadzu. Foram analisadas três amostras para verificação, macerada manualmente, 12 e 16 horas de moagem. Os preparativos das amostras foram realizados por dispersão em água deionizada após 1 hora no banho ultrassom. A varredura da amostra foi de 200 – 600 nm de comprimento de onda. A concentração da mistura de água e material processado foi de 5:2 para leitura na cubeta de quartzo.

4.3.4 Caracterização por Espectroscopia Raman

Os Espectros Raman foram registrados em um espectrômetro Confocal T64000 da Jobin Yvon com um laser de safira em estado sólido (532 nm, 20 mW), usando um tempo de integração de 30 s uma objetiva 100x LWD na faixa de 100- 4000 cm^{-1} com uma fonte de excitação do laser de 2,41 eV. As medidas foram realizadas pela Universidade Federal de Campinas (UNICAMP).

$$Tc = \left[\left(\frac{\lambda}{E^4} \right) \cdot \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \right]$$

Equação 4. Equação geral de excitação energética para determinação do tamanho do cristalito por Espectroscopia Raman.

Para a determinação do tamanho do cristalito foi utilizada a equação geral de tamanho do cristalito, onde “ λ ” é o comprimento de onda do laser (nm), “E” é a energia de excitação do laser (eV), “ I_D/I_G ” é a relação entre as intensidades presentes no gráfico das bandas de defeitos (D) e bandas gráficas (G).

4.4 Caracterizações Eletroquímicas

4.4.1 Preparação do eletrodo de Trabalho

Os substratos utilizados para a preparação do eletrodo de trabalho foram confeccionados do aço inox 304. Antes do processo de deposição, foram previamente jateados com areia, visando maior aderência do material sintetizado na sua superfície,

fervidos para retirada de gorduras do seu manuseio e armazenados para secarem em uma estufa.

Para o procedimento de deposição, utiliza-se a mistura de 70:20:10 do material a ser estudado, sendo 70 o material de síntese, 20 do material aglutinante (Solução de náfion 5%) e 10 de material dispersivo (Carbono vulcan) e efetuação da pintura até sua uniformidade na superfície do eletrodo.

4.4.2 Preparação da Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada para a medida dos experimentos continha um recipiente inerte de base vítrea com volume de 100 mL, composta de três orifícios em sua tampa, para alocação dos eletrodos, assim realizando a medida, diante a utilização de um eletrólito.

Os eletrodos utilizados foram os de referência, contra eletrodo e eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência é composto da solução de Ag/AgCl, o contra eletrodo com filamento de platina e o eletrodo de trabalho confeccionado anteriormente com a mistura de material ativo de síntese depositada nas suas superfícies. O eletrólito utilizado foi o KOH na concentração de 1 M.

4.4.3 Voltametria Cíclica

A voltametria Cíclica foi realizada utilizando o Potenciostato Galvanostato Autolab modelo 302 N. Foram realizadas varreduras das amostras em velocidades de 200 mV.s⁻¹ até 1 mV.s⁻¹. Os potenciais de leitura que demonstraram melhores resultados foram entre 0 à -1 V, onde os materiais a base de carbono têm sua maior atividade capacitiva junto ao eletrólito em meio básico, logo, obtendo melhor performance de leitura de fenômenos. O ensaio foi realizado no Laboratório de Energia e Eletroquímica do Amazonas (LEEN).

$$C_p = \int_{V_1}^{V_2} \frac{i(V)dv}{(V_2 - V_1)vm}$$

Equação 5. Equação para o cálculo da Capacitância por Voltametria Cíclica.

Os valores da capacitância são medidos pela integral da corrente “i” representando a corrente (A), “V” representando a voltagem (V), “ V_2-V_1 ” denota a faixa de potencial (V) aplicada a amostra, “v” representa a velocidade de varredura em (V/s) e “m” a massa ativa depositada na superfície do eletrodo (g), sendo o resultado expresso em $F.g^{-1}$.

4.4.4 Carga e Descarga Galvanostática

As cargas e descargas galvanostática foram realizadas utilizando o Potenciostato Autolab. Foram realizadas medidas de carga e descarga dentro dos potenciais de maior desenvoltura da síntese (entre 0 à -1 V), mensurados nas correntes de 1,3 e 5 $mA.cm^{-2}$ com o intuito de se verificar a evolução da capacitância específica das amostras. O ensaio foi realizado no Laboratório de Energia e Eletroquímica do Amazonas (LEEN).

$$C_p = \frac{i \times \Delta t}{m \times \Delta V}$$

Equação 6. Equação para o cálculo da Capacitância Específica pela Carga e Descarga.

Para análise da capacitância específica, utilizamos o produto da corrente “i” (A) pelo tempo de descarga “ Δt ” (s) pelo quociente do produto da diferença de potencial “ ΔV ” (V) pela diferença de massa “ Δm ” de deposição de material ativo no eletrodo, sendo o resultado expresso em $F.g^{-1}$.

$$E = \frac{i \cdot \Delta V \cdot \Delta t}{2 \Delta m}$$

Equação 7. Equação para Densidade de Energia (Wh. Kg^{-1}).

Para mensurar a Densidade de energia Eq. 7, utilizamos o produto da entre corrente “i” (A), diferença de potencial “ ΔV ” (V) e o tempo de descarga “ Δt ” (h) pelo quociente do dobro de massa depositada “ Δm ” (Kg).

$$P = \frac{E}{\Delta t}$$

Equação 8. Equação para Densidade de Potência (W. Kg^{-1})

Para o cálculo da densidade de potência, utilizamos a relação entre a densidade de energia “E” (Wh. Kg^{-1}) e tempo de descarga “ Δt ” (h), resultados já expresso em W. Kg^{-1} .

4.4.5 Espectroscopia de Impedância eletroquímica

As medidas de Espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas utilizando o Potenciostato Autolab. A medida do potencial de circuito aberto foi realizada no tempo de espera de 600 s, em uma varredura de frequências de 10KHz- 10mHz, com perturbação do sistema de 10 mV. O ensaio foi realizado no Laboratório de Energia e Eletroquímica do Amazonas (LEEN).

4.4.6 Estabilidade Eletroquímica

O ensaio de estabilidade eletroquímica foi realizado utilizando o Potenciostato Autolab. Para a realização do ensaio, utilizamos a amostra de 12 horas de moagem, a uma corrente de 5 mA.cm^{-2} , durante 10 mil ciclos de carga e descarga. O ensaio foi realizado no Laboratório de Energia e Eletroquímica do Amazonas (LEEN).

5 Resultados

5.1 Resultado das Caracterizações Estruturais

5.1.1 Difração de Raio- X

O espectro de raios - X, consiste em vários picos intensos, o chamado linhas de espectro característico, sobrepostas sobre um fundo contínuo, conhecido como a radiação "branca". A parte contínua do espectro é gerada por elétrons que desaceleram rapidamente imprevisivelmente, alguns instantaneamente, outros gradualmente, e a distribuição dos comprimentos de onda depende da tensão de aceleração, mas não da natureza do material no ânodo. Radiação branca ou radiação de frenagem, também conhecida como Bremsstrahlung (palavra de origem alemã: Bremsen = frear e Strahlung = radiação) geralmente é altamente indesejável na análise de difração de raios X(CULLITY, 1978).

Embora seja difícil estabelecer a distribuição exata dos comprimentos de onda no espectro branco analiticamente, é possível estabelecer o comprimento de onda mais curto que aparecerá no espectro contínuo como uma função da tensão de aceleração. Os fótons com a maior energia (ou seja, os raios com o menor comprimento de onda) são emitidos pelos elétrons, que são arrancados instantaneamente pelo alvo. Nesse caso, o elétron pode transferir toda sua energia cinética(CULLITY, 1978).

O grafite em sua estrutura, possui força de ligação entre as camadas de grafeno muito mais fracas, criadas por ligações de Van der Waals, portanto pode ser facilmente esfoliado ao longo dos planos basais, e seu tamanho de partícula é rapidamente reduzido por moagem mecânica. As mudanças estruturais do grafite durante a moagem de bolas podem ser analisadas gradativamente pela técnica de difração de raio-X, assim como o tamanho do cristalito pode ser medido no decorrer das análises de difração de raio-X(LI et al., 2007).

A estrutura do grafite é conhecida pelo picos característicos na região de $26,5^\circ$ e $54,8^\circ$, reconhecidos no ICSD (Inorganic Crystalline Structures Database) com as informações cristalinas do material. Os picos correspondentes ao arquivo de informação cristalográfica são o (002) e (004).

As amostras iniciais foram as medidas com grafite macerado manualmente (a), da Fig. 6, demonstraram que a amostra de floco de grafite está em seus estado cristalino. A estrutura apresentou dois picos característicos do CIF, os picos (002) próximo de $26,5^\circ$ e o pico (004)

próximo de $54,8^\circ$, sendo ambos bem definidos e sem ruído aparente, nos dando indícios de não haver mudanças estruturais nesta amostra.

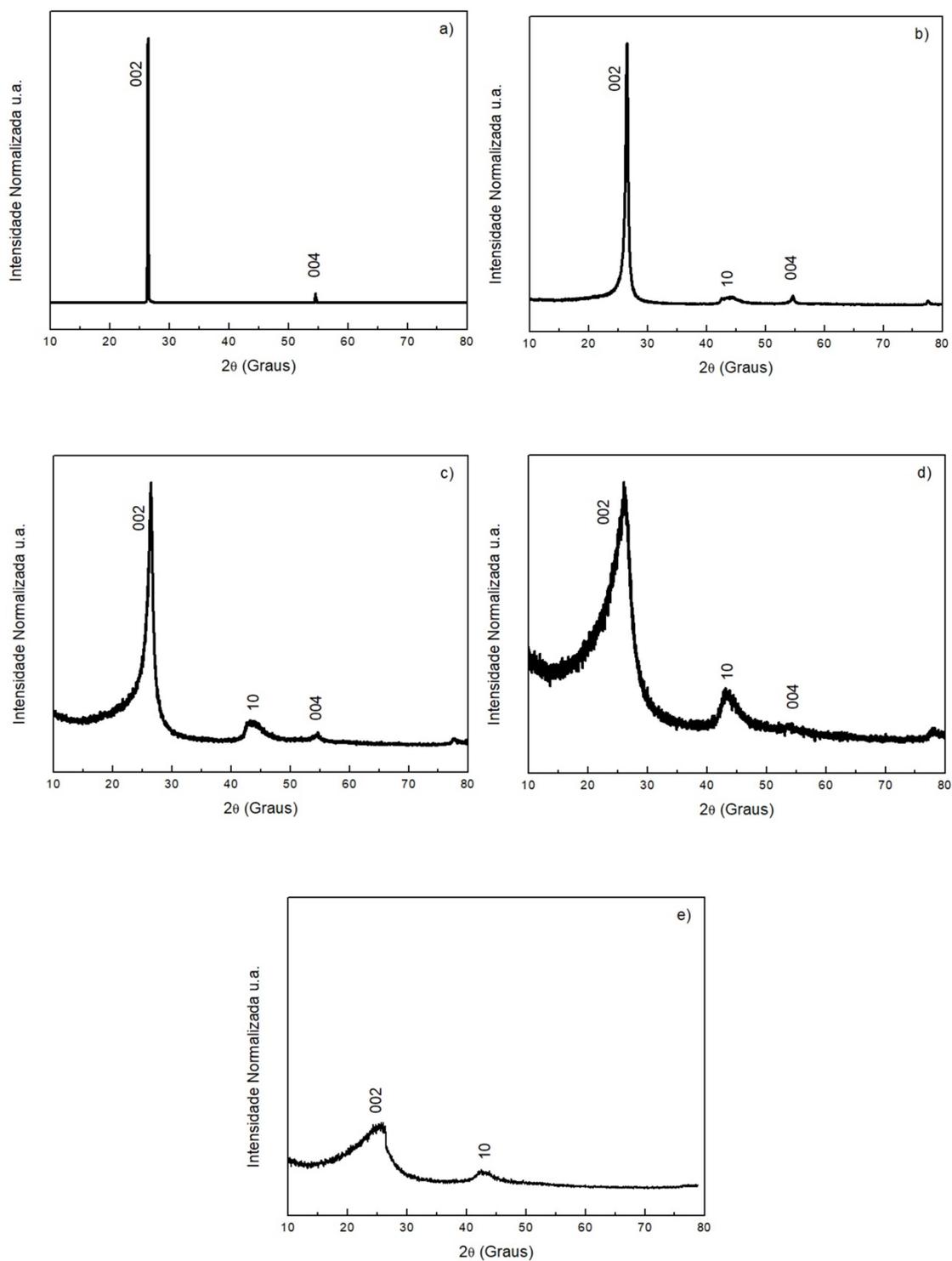


Figura 6. Difrátômetros de raio- X, analisados individualmente a) Macerado Manualmente, b) 2h de moagem, c) 4h de moagem, d) 8h de moagem, e) 12h de moagem.

A amostra analisada após 2 horas (b) de moagem identificou, além do decréscimo de intensidade dos picos característicos de (002) em $26,5^\circ$ e o pico (004) em $54,7^\circ$, possivelmente causado pela redução do índice de refração, devido a diminuição do tamanho do cristalito, também gerando um leve espaçamento do mesmo. A amostra identificou o aparecimento do pico (10) em $44,40^\circ$, segundo (STOBINSKI et al., 2014) está relacionado a reflexão bidimensional de empilhamento das camadas de grafite, com cristalinidade hexagonal, demonstrando um princípio de esfoliação do material.

A análise da amostra após 4 horas de moagem (c) mostra um decréscimo de intensidade mais acentuado e um alargamento dos picos característico (ainda devido ao processo de diminuição progressiva do índice de refração, causado também pela diminuição progressiva do tamanho do cristalito) de (002) a $26,5^\circ$ e o pico (004) em $54,7^\circ$ já tímido em sua aparição, o pico (10) agora em $43,60^\circ$ ganha mais intensidade, aumentando a possibilidade da existência de material bidimensional na estrutura, provavelmente causado pelo processo de esfoliação da estrutura do grafite.

A amostra de 8 horas de moagem demonstrou um decréscimo da intensidade mais agressivo, um alargamento do pico mais evidente, o que nos remete ao deslocamento do pico, o que outrora nos gráficos (a), (b) e (c) apresentaram o pico (002) em $26,5^\circ$, agora o mesmo pico aparece levemente deslocado para $26,2^\circ$, onde podemos estar presenciando uma mudança do estado cristalino do material, além da presença do pico (004) praticamente inexistente e a consolidação do pico (10) em $43,33^\circ$.

O resultado da amostra após 12 horas de moagem (e) demonstrou uma queda mais acentuada de intensidade dos picos, possivelmente neste ponto encontraremos os menores tamanho de cristalito da amostragem do raio - X. O picos característicos apresentaram um deslocamento considerável do pico (002) o que outrora estava identificado no pico $26,5^\circ$ nas amostras (a), (b) e (c), deslocou para $26,2^\circ$ na amostra de (d) e agora se mostra deslocado para o pico $25,5^\circ$, indicando um alto grau de esfoliação da amostra de grafite. O pico (10) permaneceu consolidado, demonstrando que o material, além de ter passado por um processo de transformação estrutural, também possui material bidimensional na estrutura.

O gráfico da Fig. 7, nos mostra a relação da transformação gradativa da estrutura de grafite após o processo de moagem. Com o decorrer do processo, é perceptível o aparecimento de picos bidimensionais (10) indicando o aparecimento gradativo e consolidado de material bidimensional e o desaparecimento de picos relacionadas a estrutura cristalina da matéria prima (004), dando o indício da transformação do material, ou seja, a esfoliação da estrutura do grafite com estrutura bidimensional presente.

Além do processo de aparecimento dos picos, com a equação de Scherrer, podemos relacionar o processo gradativo de moagem, com o tamanho do cristalito do material, demonstrado na tabela 1.

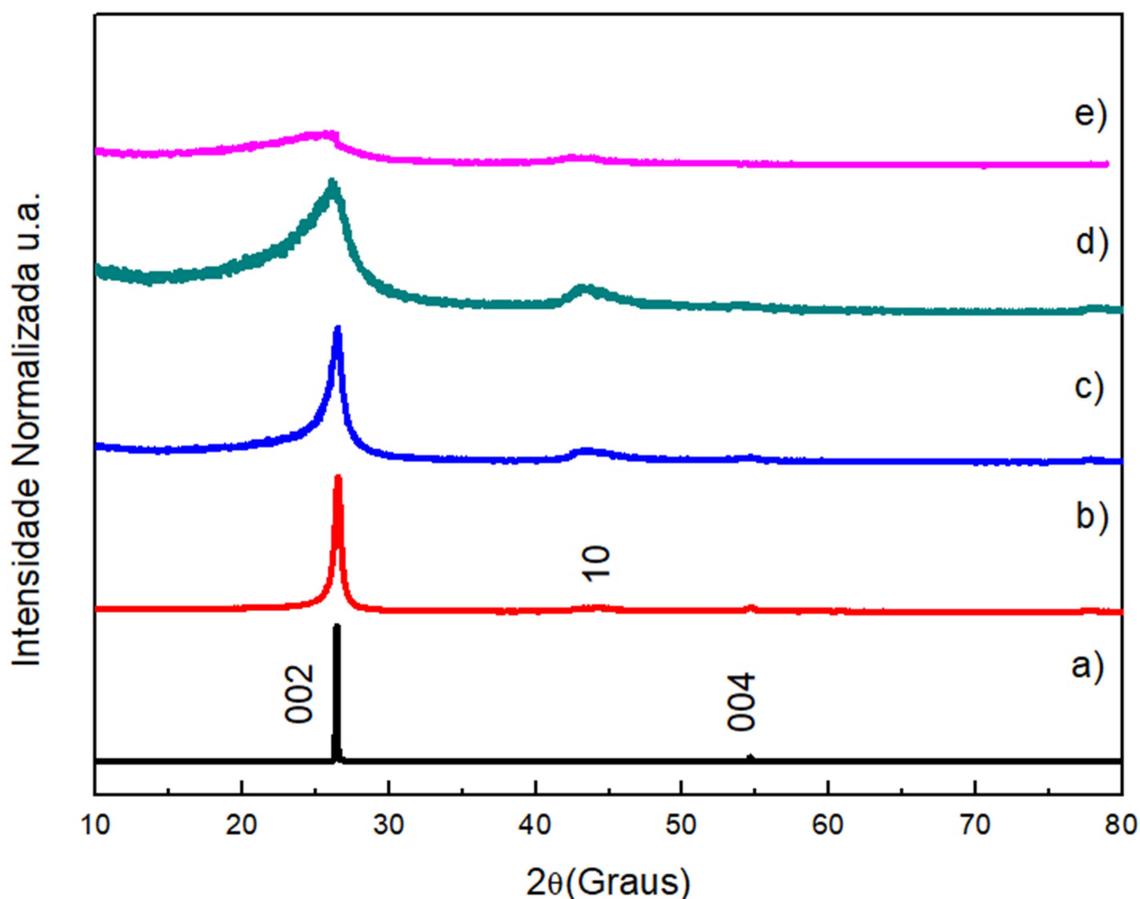


Figura 7. Difrátômetros de raio - X analisados em conjunto, sendo a) Grafite macerado manualmente, b) 2h de moagem, c) 4h de moagem, d) 8h de moagem, e) 12h de moagem.

O tamanho do cristalito da grafite macerada manualmente (a), com picos bem definidos e com alto grau de cristalinidade demonstrou o tamanho de 690,18 nm. Neste tamanho ainda considerado micrométrico, com tamanho robusto e sem alteração estrutural e com brilho metálico característico e com particulado ainda em flocos.

A amostra de 2 horas de moagem (b), com o aparecimento do pico bidimensional e a diminuição das intensidade apresentou um tamanho de cristalito de 146,41 nm, ainda em tamanho considerado micrométrico, já com uma diminuição drástica do tamanho do cristalito quando comparado com o a amostra em estado cristalino. A amostra apresentou uma aparência de negro de fumo, de coloração preta e com aparência de pó micronizado.

A amostra de 4 horas de moagem (c), demonstrando os aparecimentos dos picos estruturais e as diminuições das intensidades, demonstrou o tamanho do cristalito de 52,29 nm. Neste momento adentramos no tamanho de partículas da escala nanométricas, o que nos indica a mudança da estrutural e de cristalinidade do material, demonstrando um estado intermediário de alteração estrutural do material, apresentando tanto o pico de cristalinidade do material (com seus devidos deslocamentos) e o pico bidimensional.

Tabela 1. Tamanho do cristalito das de acordo com o processo gradativo de moagem

Amostras	Tamanho do Cristalito (nm)
Macerado	690,18
2 h	146,41
4 h	52,29
8 h	15,27
12 h	11,26

A amostra de 8 horas de moagem (d) apresentou um tamanho de cristalito na ordem de 15 nm. O que registra a consolidação da ordem nanométrica dos materiais agora apresentados e o tamanho do cristalito cerca de três vezes menor que a amostra (c) e 46x menor do que a amostra registrada em sua forma cristalina.

A amostra de 12 horas de moagem (e) indicou o tamanho de cristalito no tamanho de 11,26 nm. Indicando a tendência do material a micronização após o processo gradativo de moagem. Foi o menor tamanho de cristalito registrado, indicando também a mudança estrutural do material inicialmente utilizado, onde anteriormente a diferente era de 46x, agora passa a quase 70x do tamanho original, além dos aparecimentos dos picos bidimensionais e o desaparecimento dos picos de cristalinidade da amostra (a).

O gráfico da fig. 8 nos mostra a relação do processo de moagem e a diminuição gradativa do tamanho do cristalito. Após o processo de moagem da matéria prima macerada manualmente, temos a diminuição a agressiva do cristalito até a ordem nanométrica do material.

Podemos correlacionar que, além do desaparecimento dos picos de cristalinidade (004), o aparecimento consolidado do pico (10) junto ao tamanho de cristalito, o que pode representar uma mudança substancial na estrutura, podendo vir a interferir no comportamento do material e no seu desempenho eletroquímico.

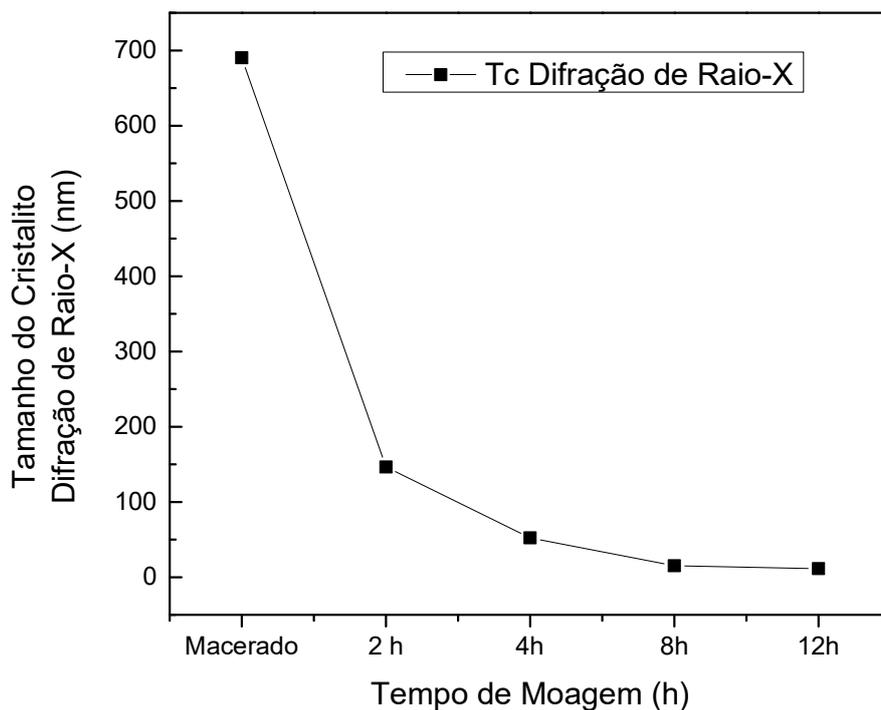


Figura 8. Relação do tamanho dos cristallitos da amostra macerada manualmente (a) e após o processo gradativo de moagem das amostras de 2h (b), 4h (c), 8h (d) e 12h (e).

Os ensaios de Difração de Raio- X nos indicaram que, com o passar do tempo de moagem, a estrutura cristalina do material sofreu alterações gradativas durante o processo. Os pontos de maior atenção foram primeiramente a diminuição das intensidades do pico (002) e seu deslocamento de $26,5$ para $25,5^\circ$, assim como o desaparecimento do pico (004), onde na amostra (a) aparece bem definido e após 12 horas de moagem, desaparece (GANGULY et al., 2011; LI et al., 2007). O segundo ponto que nos prende atenção é o aparecimento do pico (10) o qual nos dá indícios da mudança estrutural obtida durante o processo (STOBINSKI et al., 2014) consolidando o aparecimento de estruturas bidimensionais, possivelmente com hibridação (sp^2).

O acompanhamento da diminuição gradual do cristallito foi um detalhe que nos remete a mudança de comportamento físico do material, que inicialmente se encontra robustamente cristalino, para uma material nanométrico 70x menor, demonstrando que a técnica de esfoliação mecânica, via moagem de bolas teve um efeito de micronização e de esfoliação.

5.1.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica muito utilizada para se caracterizar substâncias pela vibração atômica, podendo assim se extrair informações a respeito da natureza da matéria analisada – tal como tipo de ligação entre átomos. A técnica em si consiste na excitação atômica pela incidência de luz monocromática de comprimento de luz e potencial constantes em diferentes faixas de frequência, normalmente de 0 a 4000 cm^{-1} (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 1998).

Durante a análise, a incidência da luz causa vibração da rede atômica fazendo com que a intensidade da luz refletida seja diferente da incidida, pela propriedade inelástica da luz, associada ao Efeito Raman. Dependendo da intensidade gerada na análise, tem-se a observação das variações dos estados de energia conhecidas como Stokes, Anti-stokes e Rayleigh, cujas corresponderiam à energia inelástica, energia em que o fóton se associa a um elétron, energia elástica, respectivamente (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 1998). Deve-se considerar, ainda, o nível de Fermi para cada análise, uma vez que ele é referência para se mensurar cada a intensidade da luz em cada etapa tanto de incidência quanto de reflexão (CANÇADO et al., 2011).

Fisicamente existem seis tipos de fônons, correspondentes a uma excitação coletiva em um período, arranjos elástico de átomos ou moléculas em matéria condensada, preferencialmente em sólidos. Representando um estado excitado na mecânica quântica e quantificando os modos vibracionais das interações entre partículas de estruturas elásticas.

Os fônons existentes são de natureza ótica e acústica. Três de natureza óptica e três de natureza acústica, sendo eles, “LO” (óptico longitudinal), “iTO” (óptico transversal no plano), “oTO” (óptico transversal fora do plano), LA (acústico longitudinal), “iTA” (acústico transversal no plano), “oTA” (acústico transversal fora do plano). Para a análise de Raman, cujo se utiliza da faixa de luz visível, verifica-se apenas os fônons ópticos. Leva-se em consideração os efeitos próximos aos eixos de simetria, conhecidos como ponto “T”, os vetores K e M, e as interações desses na primeira zona de Brillouin.

Sabe-se que a estrutura da grafite é tridimensional, cristalina, com rede hexagonal e hibridação do tipo sp^2 , prioritariamente. Em alguns casos há existência de hibridação do tipo sp^3 , dependendo da qualidade e tipo de grafite, natural, piroliticamente orientada, carbono vítreo etc. Tendo essa condição inicial da grafite, nota-se dois tipos de fônons: LO e iTO. Logo, considera-se mudanças estruturais com a mudança de sinais desses fônons; quanto

mais degenerados forem esses fônons, mais longe da condição tridimensional ou próximo da bidimensionalidade.

A banda “G” é o pico obrigatório da grafite, é originado da dupla alteração dos modos de fônons LO e iTO no centro da zona de Brillouin. A luz incidida no material, ativa a vibração da rede atômica em sp^2 e o efeito Raman é observado gerando um forte sinal (em estrutura gráfica) próximo à frequência de 1582 cm^{-1} . É considerada proveniente de um processo de primeira ordem.

A banda “D” possui o pico típico em estruturas com defeitos pontuais (vacância atômica, inserção de átomos diferentes ou cristalito de tamanho diferente) ou desordem dos planos, é a resposta a um iTO e um defeito. Consequentemente, a geração da Banda D representa a mudança de hibridação do material gráfico, uma vez que há defeitos em sua rede atômica, apresentando carbonos de hibridação sp^3 . É observada próximo à frequência de 1350 cm^{-1} . É considerada oriunda de um processo de segunda ordem.

A região com subpicos “2D”, possuindo o pico característico G' representam os picos característicos em compostos gráficos, correspondente ao harmônico da Banda “D”. É gerado a partir de dois iTOs próximo ao um ponto “K” (vetor de simetria). Para um composto gráfico tridimensional, é observado próximo à frequência de 2750 cm^{-1} ; para compostos gráficos bidimensionais, próximo à frequência de 2700 cm^{-1} . É considerada proveniente de um processo de segunda ordem.

Essa banda apresenta dois modos: dupla ressonância e tripla ressonância. Diferem entre si pelos tipos de iTOs apresentados: no mesmo plano considerando o ponto “K” (dupla ressonância, gerando q e $-q$) ou em planos separados considerando o ponto “K” (tripla ressonância, gerando q e q).

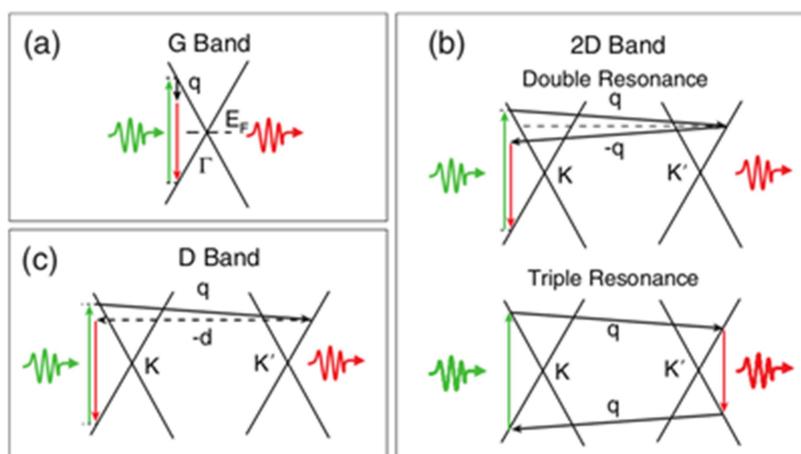


Figura 9. Representação das (a) Banda G em relação ao Nível de Fermi, (b) modos da Banda 2D e (c) banda D em relação ao ponto K (FERRARI, 2007).

A banda “D+G” tem a mesma interpretação da região 2D, apenas com a mudança de composição na geração de seu sinal (dois iLOs). É observada próxima à frequência de 3240 cm^{-1} .

Os resultados das análises das bandas “D” e “G” nos mostra o processo de transformação da estrutura do material, com o possível aparecimento dos picos característicos atrelados com o processo gradativo de moagem do material. O gráfico da amostra macerada (a) manualmente nos remete ao aparecimento do pico da banda padrão do grafite, banda “G”, um pico bem definido na frequência de 1580 cm^{-1} , e outro pico análogo a estrutura grafítica na frequência 2731 cm^{-1} , mostrando que não há qualquer alteração da matéria prima.

O resultado da amostra após 2 horas (b) de moagem, indica a presença da banda “D”, sendo esta considera uma banda que indica defeitos pontuais na estrutura grafítica, situada na frequência de 1349,23 cm^{-1} em possivelmente causado pelo processo de moagem, agregando defeitos na estrutura e o aparecimento do pico análogo a banda G, sendo chamado de região 2D, na região de frequência de 2713 cm^{-1} , dando indício da presença de material hibridizado em sp^3 , onde o material ainda se encontra na forma de grafite, porém, com defeitos pontuais na sua estrutura.

A amostra após 4 horas (c) de moagem, indicou a presença da banda “D” mais intensa, agora em 1345 cm^{-1} , demonstrando que a estrutura apresenta mais defeitos com o decorrer do processo de moagem. A permanência da Região 2D, Fig.12, com pico em 2675 cm^{-1} , nos indica que o material apresenta, agora, com defeitos pontuais na estrutura, hibridação em sp^2 , pois encontra-se abaixo da frequência de 2700 cm^{-1} , saindo da estrutura tridimensional e passando gradativamente para estrutura bidimensional, mostrando que o processo de esfoliação começa a ser efetivo.

A análise do resultado da amostra após 8 horas (d) de moagem, indica a presença da banda “D” mais intensa (1345 cm^{-1}), superando inclusive a intensidade da banda grafítica, indicando que agora o material possui muitos defeitos na estrutura. A região 2D agora se mostra no faixa de frequência de 2686 cm^{-1} , chegando cada vez mais próximo do ideal para arranjos atômicos bidimensionais sp^2 . Esta amostra indica que o material agora possui muitos defeitos e cada vez mais arranjos bidimensionais estruturados, ou seja, o processo de moagem tem surtido forte efeito de esfoliação na estrutura.

O resultado da amostra após 12 horas de moagem (e), nos mostra a presença do pico “D” ainda mais intenso, mas permanecendo na zona de frequência de 1345 cm^{-1} , demonstrando que a estrutura aumentou ainda mais o número de defeitos. A região 2D

mostra-se agora na faixa de frequência em 2690 cm^{-1} , evidenciando que agora a estrutura contém, agora, muitos defeitos pontuais e mais arranjos bidimensionais, demonstrando que o processo de esfoliação por moagem tem sido efetivo.

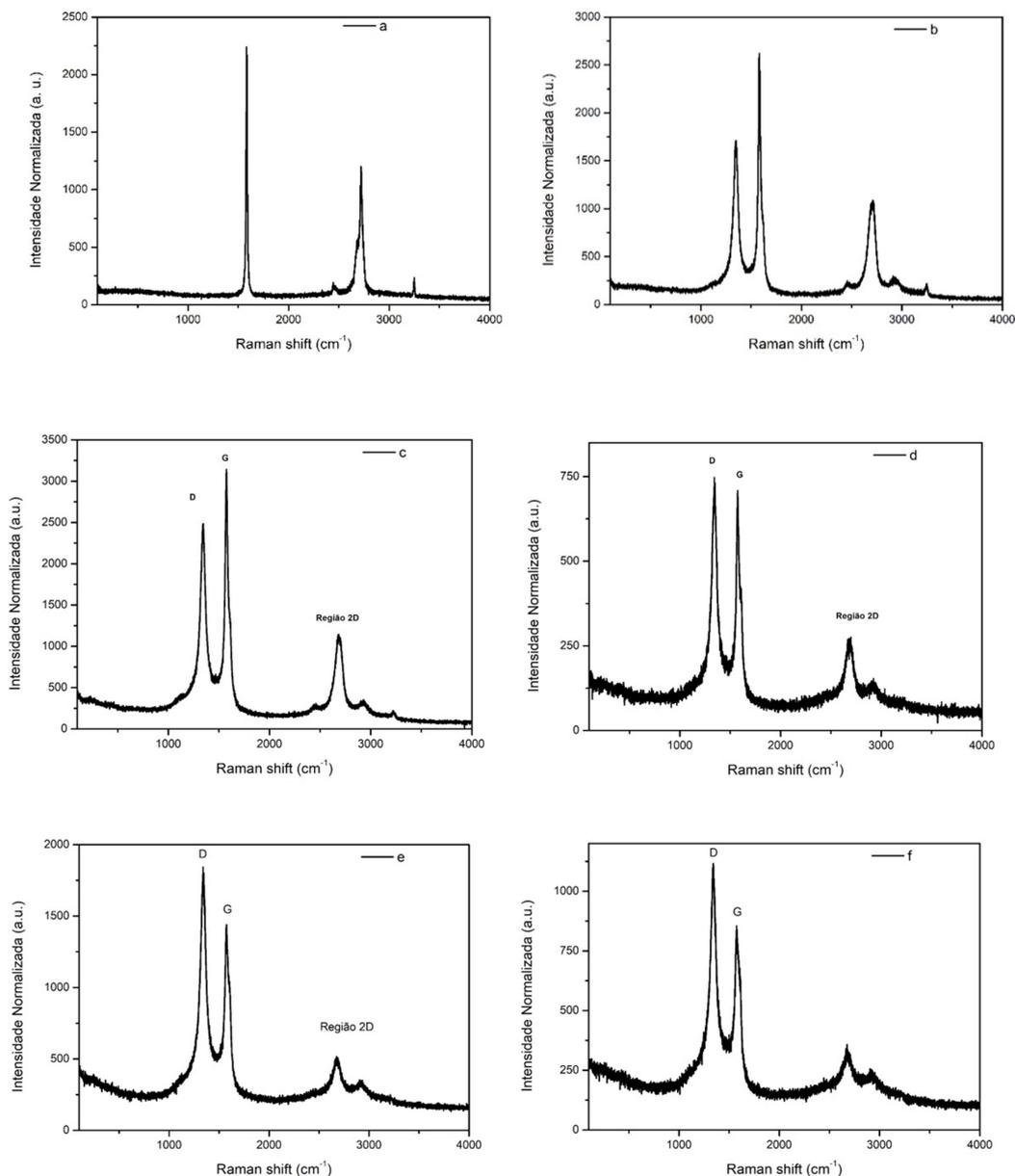


Figura 10. Análise individual da Espectroscopia Raman das amostras de grafite maceradas manualmente (a), após 2 horas de moagem (b), após 4 horas de moagem (c), após 8 horas de moagem (d), após 12 horas de moagem (e) e depois de 16 horas de moagem.

O resultado da amostra após 16 horas de moagem (f), evidencia a consolidação de todos os picos já citados, a banda “D” permanece em crescimento de intensidade e na mesma faixa de frequência 1345 cm^{-1} , atrelado ao tempo de moagem e o número de defeitos gerados na estrutura do material. A região 2D, agora se apresenta na faixa 2685 cm^{-1} , sendo um bom

indicativo da presença de estruturas bidimensionais. Porém o decréscimo do avanço da faixa de frequência da região, onde esperava-se o avanço até 2700 cm^{-1} , dá o indício que o número de defeitos da estrutura influencia diretamente neste quantitativo, inclusive, podendo influenciar no desempenho eletroquímico do material.

A análise conjunta dos gráficos obtidos da espectroscopia Raman Fig.11, nos mostra a gradativa mudança estrutural do grafite macerado manualmente até após 16 horas de moagem. É perceptível o crescimento da banda de defeitos pontuais (“D”) na estrutura, de acordo com o crescimento de tempo de moagem das amostras, pico este, inexistente na amostra no seu estado mais cristalino e mais intenso, até que a banda “G”, característica da banda de materiais gráfiticos.

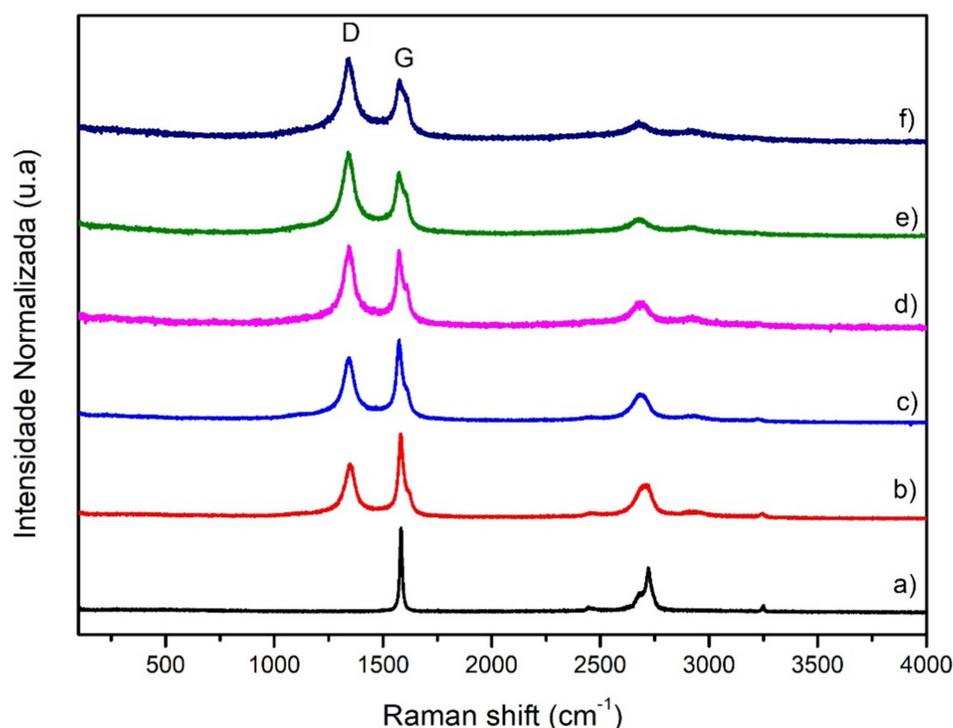


Figura 11. Análise conjunta da Espectroscopia Raman das amostras maceradas manualmente (a), após 2 horas de moagem (b), após 4 horas de moagem (c), após 8 horas de moagem (d), após 12 horas de moagem (e) e depois de 12 horas de moagem (f).

Outro ponto a ser salientado é o aparecimento da região 2D do material, onde ali podemos ter a percepção da alteração dos arranjos atômicos do material, sendo essa região, análoga ao pico “G”. O material macerado manualmente não apresenta banda “G”, logo os picos são característicos do material a base de grafite tridimensionalmente. Após o processo de moagem, a esfoliação do material ficou a cada amostra mais visível, com o deslocamento gradativo dos picos da região 2D para a

posição de 2700 cm^{-1} , assim, saindo da estrutura sp^3 , para a estrutura sp^2 , com o aumento do tempo de moagem.

Os picos G' das amostras de 4, 8, 12 e 16 horas estão expostas na Fig. 12, onde podemos observar com mais precisão o deslocamento dos picos da região.

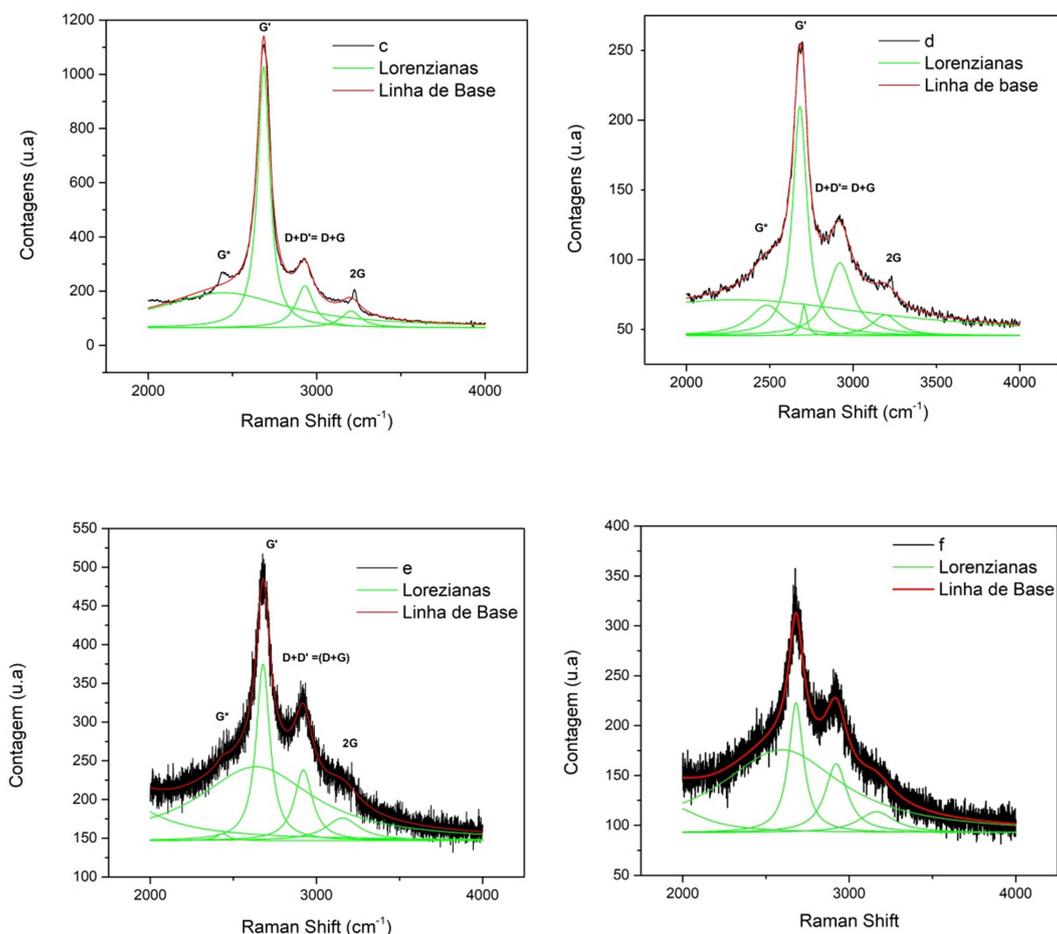


Figura 12. Análise dos picos G' da região 2D das amostras após 4 horas de moagem, 8 horas de moagem, 12 horas de moagem e 16 horas de moagem.

A análise dentro da Região 2D, o pico principal da região é o pico G' , sendo este a referência para análises de mudanças atômicas de hibridações sp^3 2750 cm^{-1} , para sp^2 2700 cm^{-1} . Onde as amostra de grafite macerada mostra seu pico de 2731 cm^{-1} e o pico da amostra processada após 2 horas em 2713 cm^{-1} , ambas demonstram que o processo de moagem em pouco tempo, tem certo efeito no processo de esfoliação, porém, não altera definitivamente para a região de hibridação bidimensional.

A análise do pico G' nos remete a relação de Lorentz, onde a partir do pico Lorentziano mais intenso, podemos ter uma relação da quantidade de folhas empilhadas, bidimensionalmente, mais próximo de 2700 cm^{-1} . A amostra de 4 horas de moagem (c) nos

mostra o pico mais intenso é proporcional ao maior pico de G', ou seja 2675 cm^{-1} , tendo a presença de material bidimensional, porém em pouca quantidade.

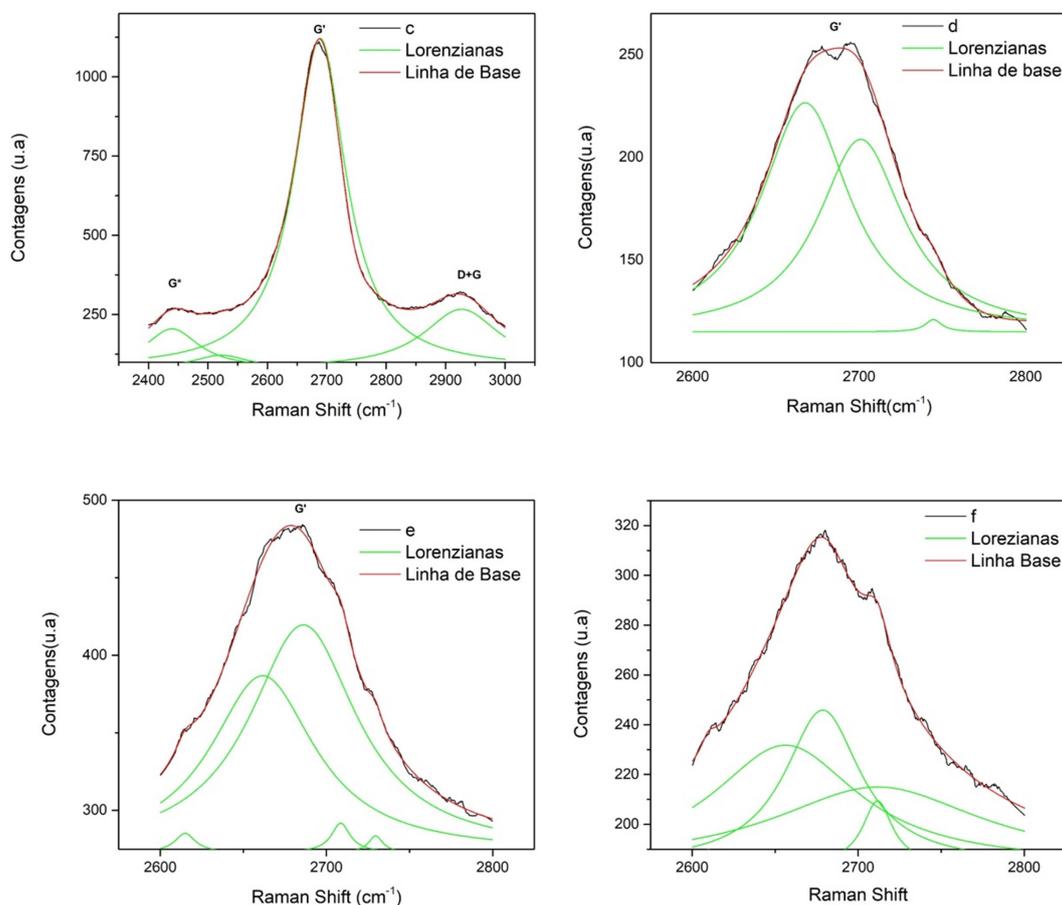


Figura 13. Análise dos picos G' das amostras de 4 horas de moagem (c), 8 horas de moagem (d) e 12 horas de moagem (f).

A amostra de 8 horas de moagem, nos mostra o pico lorenzianos mais intenso próximo de 2670 cm^{-1} , porém como padrão de diferenciação, temos os picos descolados do pico principal G', evidenciando que além do pico principal G' da amostra, o subpicos demonstra uma transformação estrutural, bidimensional em maior quantidade, pois o segundo subpicos se aproxima do pico de 2700 cm^{-1} .

A amostra de 12 horas mostra o subpicos lorenzianos mais intenso em 2689 cm^{-1} , mostrando que o material contém boa quantidade de material bidimensional na sua estrutura, com vários outros subpicos presentes, demonstrando, que além do aparecimento de material bidimensional, contém sua estrutura empilhadas em pequenos aglomerados de poucas camadas na sua estrutura.

A amostra de 16 horas de moagem (f) apresenta o subpicos mais intenso da região G' em 2680 cm^{-1} , também com vários outros subpicos na estrutura e tendendo a direção de 2700 cm^{-1} , mostrando que esta estrutura também possui boa quantidade de material bidimensional na sua estrutura, empilhadas em camadas.

A análise geral da banda G' das amostras que apresentaram arranjo atômicos bidimensionais, nos leva a perceber que o processo de moagem foi efetivo no intuito de esfoliar a estrutura cristalina do grafite. As amostra mostram gradativamente o aumento de material hibridizado em sp^2 , tendo seu maior quantitativo nas amostras de 12 horas e de 16 horas, sendo a primeira mais próxima do ideal 2700 cm^{-1} .

Logo, em termos de quantidades, é possível perceber que a partir de 12 horas de moagem, conseguimos obter o que é referenciado(MERLEN; BUIJNSTERS; PARDANAUD, 2017) com grafeno em multi camadas, não sendo somente uma única camada, mas pelo menos de 4 a 5 camadas de empilhamento, mostrando que as amostras de 12 e 16 horas sofreram uma esfoliação severa e tiveram suas estruturas modificadas com o passar do tempo de moagem(SATO et al., 2006).

Além do termo quantitativo, para amostras de grafeno, temos que levar em consideração a questão qualitativa do material. No gráfico da Fig. 14, podemos relacionar a quantidade de defeitos pontuais "D" com a banda grafítica dos materiais "G", tendo o índice I_D/I_G , representados na Tab. 2 onde o valor do índice demonstra a qualidade das folhas de grafite. Quanto menor o valor do índice, maior a qualidade das folhas de grafeno obtidas, analogamente, quanto maior este índice, menor a qualidade das folhas.

Tabela 2. Relação das intensidades de Defeitos pontuais "D" pelas intensidades da banda "G" (I_D/I_G), Relação do tamanho do cristalito a partir do índice I_D/I_G .

Amostras (h)	I_D/I_G	Tamanho do Cristalito (nm)
Macerado	0,0	Não Mensurável
2 h	0,65	25,53
4 h	0,79	21,01
8 h	1,07	15,51
12 h	1,31	12,67
16 h	1,35	12,29

A amostra de grafite macerado não pode ser mensurada neste cálculo. A mesma não possui banda de defeitos pontuais (D), logo, não é possível fazer uma relação entre elas. A

amostra de 2 horas de moagem, apresentou um índice de 0,65, seguido da amostra de 4 horas de moagem com 0,79, ambas possuem índices abaixo de 1 (<1), assim demonstrando falhas na estrutura, porém ainda possuem estruturas de cristalina de boa qualidade.

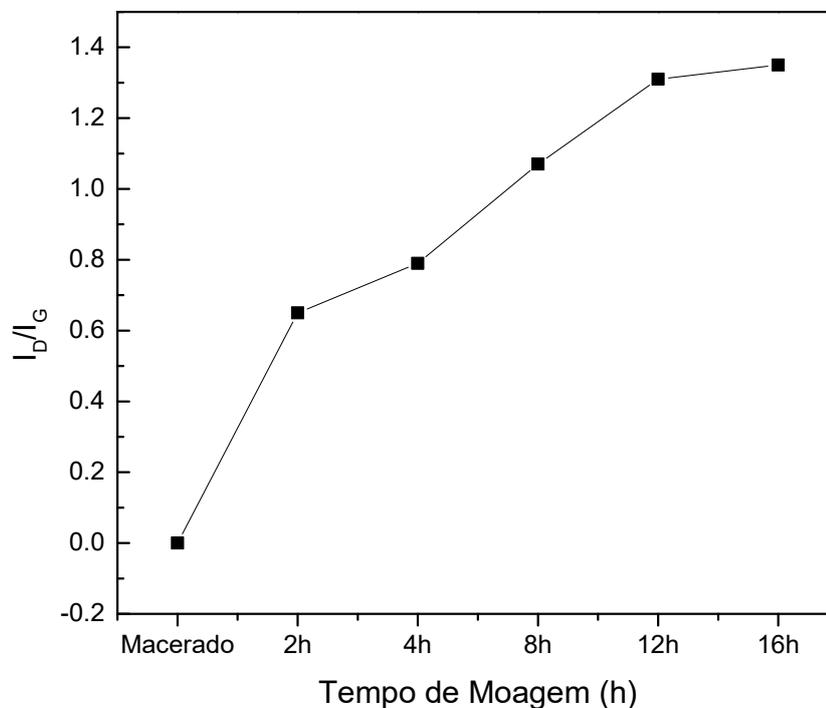


Figura 14. Gráfico da relação do tempo de moagem da grafite macerada (a), após 2 horas de moagem (b), após 4 horas de moagem (c), após 8 horas de moagem (e), após 12 horas de moagem (e) após 16 horas de moagem (f), com o índices de defeitos (I_D), pelos índices gráficos das amostras (I_G).

Atrelando a questão cristalográfica com os índices, a partir da amostra de 8 horas, obtemos o índice 1,07, onde pela primeira vez, a banda D se sobressai sobre a banda G, demonstrando um número de falhas consideráveis, assim como as amostras de 12 e 16 horas de moagem, apresentando os maiores índices de intensidade, respectivamente 1,31 e 1,35, demonstrando um alto grau de defeitos estruturais nessas amostras (DRESSELHAUS; JORIO; SAITO, 2010).

Muito dos defeitos estruturais causados nas amostras são justificadas pelo tempo de exposição a moagem, conforme o tempo de moagem cresce, também se aumenta o número de defeitos pontuais nas estruturas, assim há o aparecimento de arranjos bidimensionais com o decorrer do tempo de moagem, ou seja, com o gradativo aumento do tempo de moagem,

obtivemos a esfoliação da grafite, com a obtenção de um material bidimensional, empilhado em poucas camadas (sp^2) com um grau de defeitos estruturais da ordem de nanômetros, já que o tamanho dos cristalitos foram calculados na ordem de nanômetros, representados na Tab.2 e comparados a técnica de Difração de Raio-X na no gráfico da Fig.15.

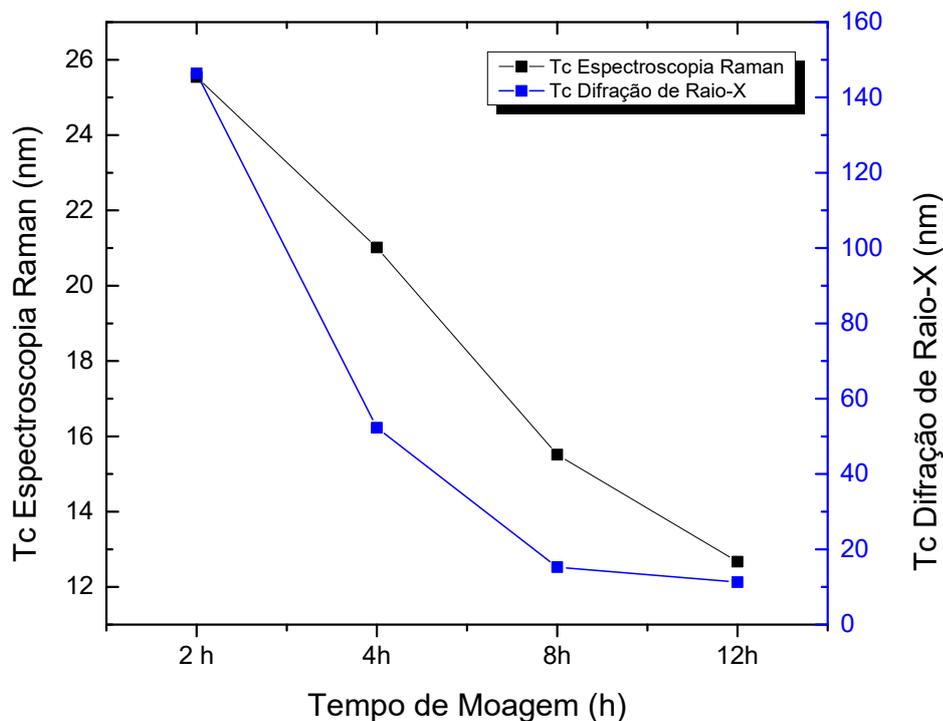


Figura 15. Relação do tamanho do cristalito da Espectroscopia Raman comparada ao tamanho do cristalito da Difração de Raio- X.

A comparação entre a difração de Raio- X e a Espectroscopia Raman, nos indicaram que o material ao passar por sucessivas horas de moagem, a partir do seu estado mais cristalino, sofreu um severo processo de esfoliação, tendo uma mudança estrutural gradativa até estabilizar após 12 horas de moagem.

Os tamanhos de cristalitos convergiram para o mesmo tamanho por duas técnicas distintas, comprovando que o processo foi efetivo e o comportamento do mesmo indica a presença de grafeno em multicamadas após 12 horas de moagem, saindo de 25 nm após 2 horas de moagem, até 12 nm para as amostras de 12 e 16 horas de moagem, comprovando a existência de um material nanoestruturado, esfoliado a partir da matéria prima de floco de grafite.

5.1.3 Espectrofotometria de Ultravioleta

A medida de absorção nas regiões ultravioletas e visíveis são largamente utilizadas para a identificação e determinação de diversas espécies inorgânicas e orgânicas. De fato, os métodos de absorção molecular do ultravioleta (UV) são provavelmente os mais utilizados para análises quantitativas em laboratórios químicos, ambientais, forenses e clínicos em todo o mundo (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 1998).

Todos os compostos orgânicos são capazes de absorver radiação eletromagnética pois todos contêm elétrons de valência que podem ser excitados para níveis mais altos de energia. As energias de excitação associadas a elétrons que formam a maior parte das ligações simples são suficientemente altas para que a absorção ocorra na chamada região ultravioleta de vácuo, onde os componentes da atmosfera também absorvem fortemente a radiação.

Tais transições envolvem a excitação de elétrons não ligante n para orbitais não ligantes σ^* . As absorvidades molares das transições de elétrons são de baixa a intermediárias, geralmente variam de 100 a 3000 L.mol⁻¹ (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 1998).

A faixa do espectro eletromagnético correspondente à radiação UV abrange comprimentos de onda de 1 a 400 nm e pode ser subdividida em ultravioleta de vácuo – UVV (1 – 200 nm), ultravioleta distante (200 – 300 nm) e ultravioleta próximo (300 – 400 nm). De modo geral, fótons nestas faixas de comprimento de onda têm efeitos diferentes sobre a matéria.

Outra subclassificação usual divide a radiação UV em radiação UV-C (100 – 280 nm), UV-B (280 – 315 nm) e UV-A (315 – 400 nm). A radiação UV-A é o principal tipo de radiação UV que atinge a biosfera a partir da emissão solar. A maior fração dos outros componentes do espectro de UV é refletida ou absorvida pela camada de ozônio, presente na estratosfera (OF et al., 2014).

Segundo os resultados observados nas análises de espectrofotometria de Ultravioleta, representada pelo gráfico na Fig. 16, a amostra macerada manualmente não apresentou picos evidentes referente a absorção da luz ultravioleta, indicando que o material macerado, encontra-se em um estado cristalino bem consolidado.

O resultado da amostragem de 12 horas de moagem, nos indica a presença da banda de 270 nm, sendo este, um comportamento de características típicas de amostras de grafeno, pois há ausência da banda em 300 nm, sendo esse o primeiro indício de redução dos grupos

funcionais oxigenados presentes nos óxidos de grafite.(MARGHOOB; ALFRED, 2001; SALEEM; HANEEF; ABBASI, 2018).

A amostra após 16 horas de moagem, apresentou também o comprimento de onda característico do grafeno 267 nm, porém, agora com intensidade realmente consolidada e sem picos em suas adjacências, demonstrando que o material se encontra estável em sua característica de absorbância.

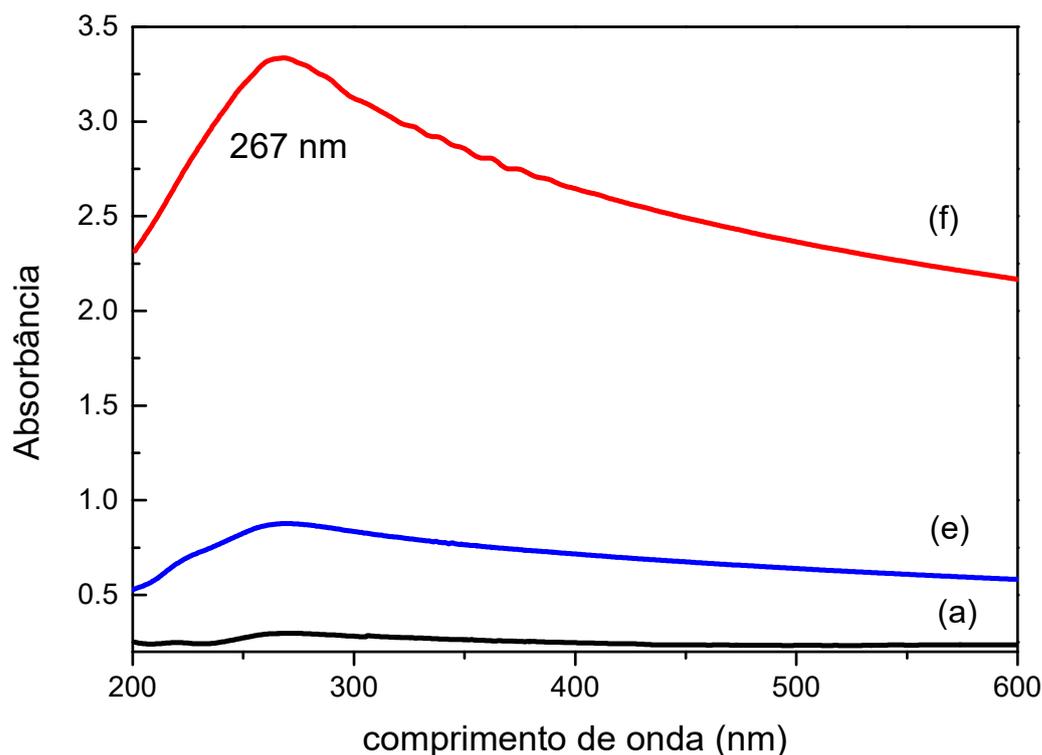


Figura 16. Análise de Espectrofotometria de Ultravioleta para as amostras de grafite macerado manualmente, após 12 horas de moagem (e) e após 16 horas de moagem (f).

A banda em aproximadamente em 270 nm presente nas amostras de 12 e 16 horas, indica que o material sofreu a transição de $n-\pi^*$ de ligações C=O. (QUÍMICA; GRAFENO, 2013). O que nos indica que o processo de moagem em sua função de esfoliação e redução gradativa do tamanho do cristalito, influenciou no aparecimento de grupos funcionais característico do material.

Além da mudança estrutural gradativa, essas possíveis funções estruturais, podem ter influência direta sobre o desempenho do material quanto ao desempenho eletroquímico e quanto ao seu mecanismo de funcionamento.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A principal função de qualquer microscópio é tornar visível ao olho humano o que for muito pequeno para tal. A forma mais antiga e usual é a lupa seguida do microscópio óptico, que ilumina o objeto com luz visível ou luz ultravioleta. O limite máximo de resolução dos microscópios ópticos é estabelecido pelos efeitos de difração devido ao comprimento de onda da radiação incidente. Os microscópios ópticos convencionais ficam, então, limitados a um aumento máximo de 2000 vezes, porque acima deste valor, detalhes menores são imperceptíveis (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 1998).

Para aumentar a resolução pode-se utilizar uma radiação com comprimento de onda menor que a luz visível como fonte de iluminação do objeto. Além disso, a profundidade de campo é inversamente proporcional aos aumentos, sendo necessário, então, um polimento perfeito da superfície a ser observada, o que às vezes é incompatível com a observação desejada. Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca (DEDAVID BERENICE, GOMES CARMEM, 2007).

De Broglie, em 1925, mostrou o dualismo onda-partícula e, por conseguinte, que o comprimento de onda de um elétron é função de sua energia. A energia pode ser comunicada a uma nova partícula carregada por meio de um campo elétrico acelerador. Assim, sob uma voltagem suficientemente grande, por exemplo, 50 10 kV, elétrons de comprimento de onda extremamente curto ($\lambda=0,005\text{Å}$) e, portanto, de poder de resolução potencialmente alto como uma fonte de iluminação, podem ser produzidos. Além disto, devido às suas cargas, os elétrons podem ser focalizados por campos eletrostáticos ou eletromagnéticos e, então, são capazes de formar imagens. Eles possuem, portanto, as características essenciais necessárias a um microscópio de alta resolução (DEDAVID BERENICE, GOMES CARMEM, 2007).

Como resultado tem-se que os aparelhos modernos permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, conservando a profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas. O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 1998).

A utilização do MEV para análise da estrutura do grafeno é utilizada para visualização dos níveis de esfoliação do material em 10 μm , como na Fig. 17. mostrou uma imagem de um material mais poroso de modo geral esférico (não perfeitamente esférico) nos dando as claras evidências de um material.

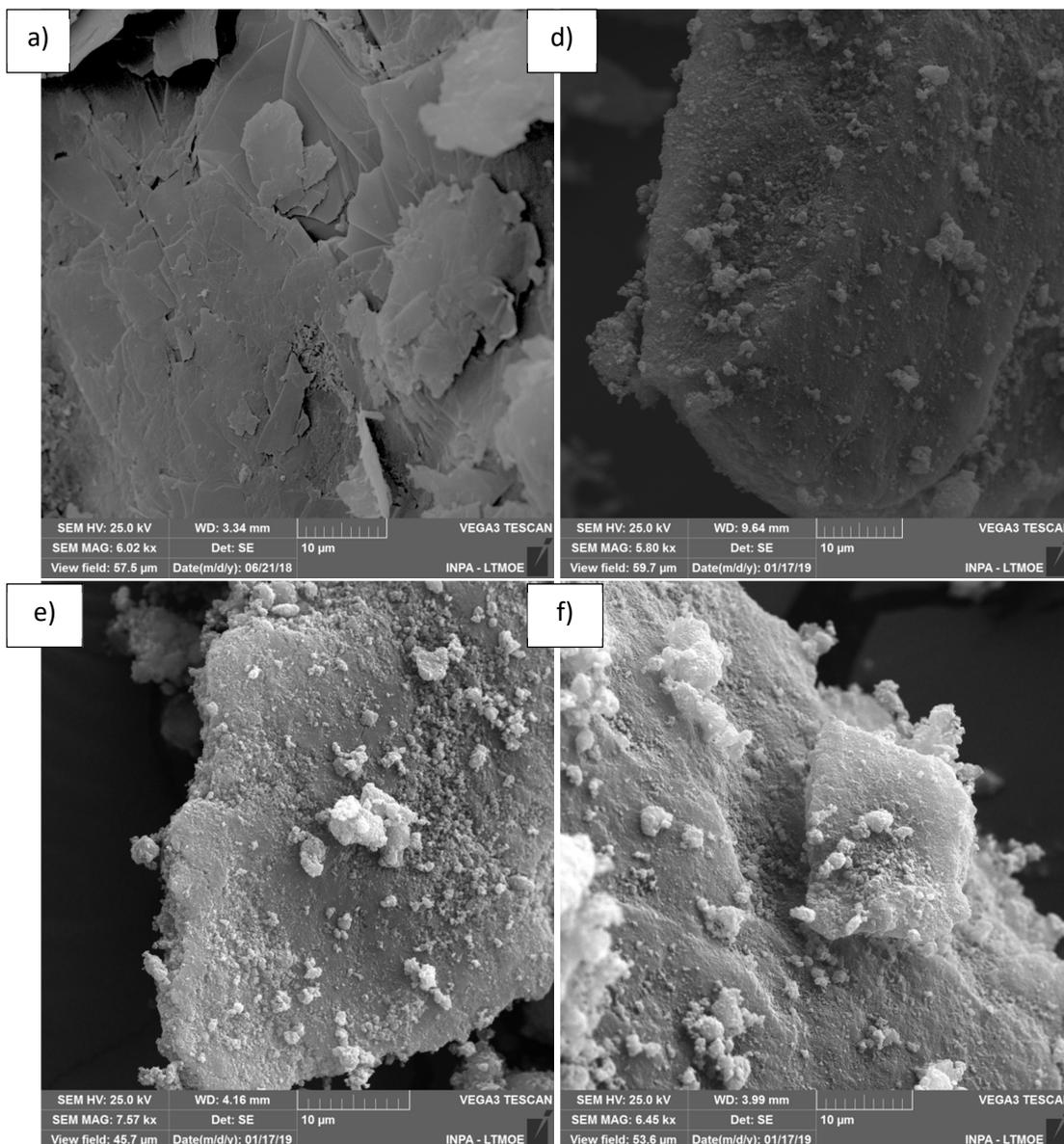


Figura 17. Microscopia Eletrônica de Varredura, em 10 micrometros de amplitude para amostras de grafite macerado manualmente (a), após 8 horas (d), após 12 horas (e) e após 16 horas (f).

A amostra macerada manualmente (a), mostra as imagens da estrutura ainda placas bem definidas no seu estado cristalino, a amostra após 8 horas de moagem, demonstra a estrutura já com modificações, com tamanho dos grãos demonstrando corpos esféricos nas

superfícies das placas modificadas após o processo de moagem, sendo este repetido para as amostras de 12 e 16 horas (“e” e “f”), sendo essas esferas similares aos que apresentam as amostras de Novoselov, o descobridor do material (NOVOSELOV, 2007).

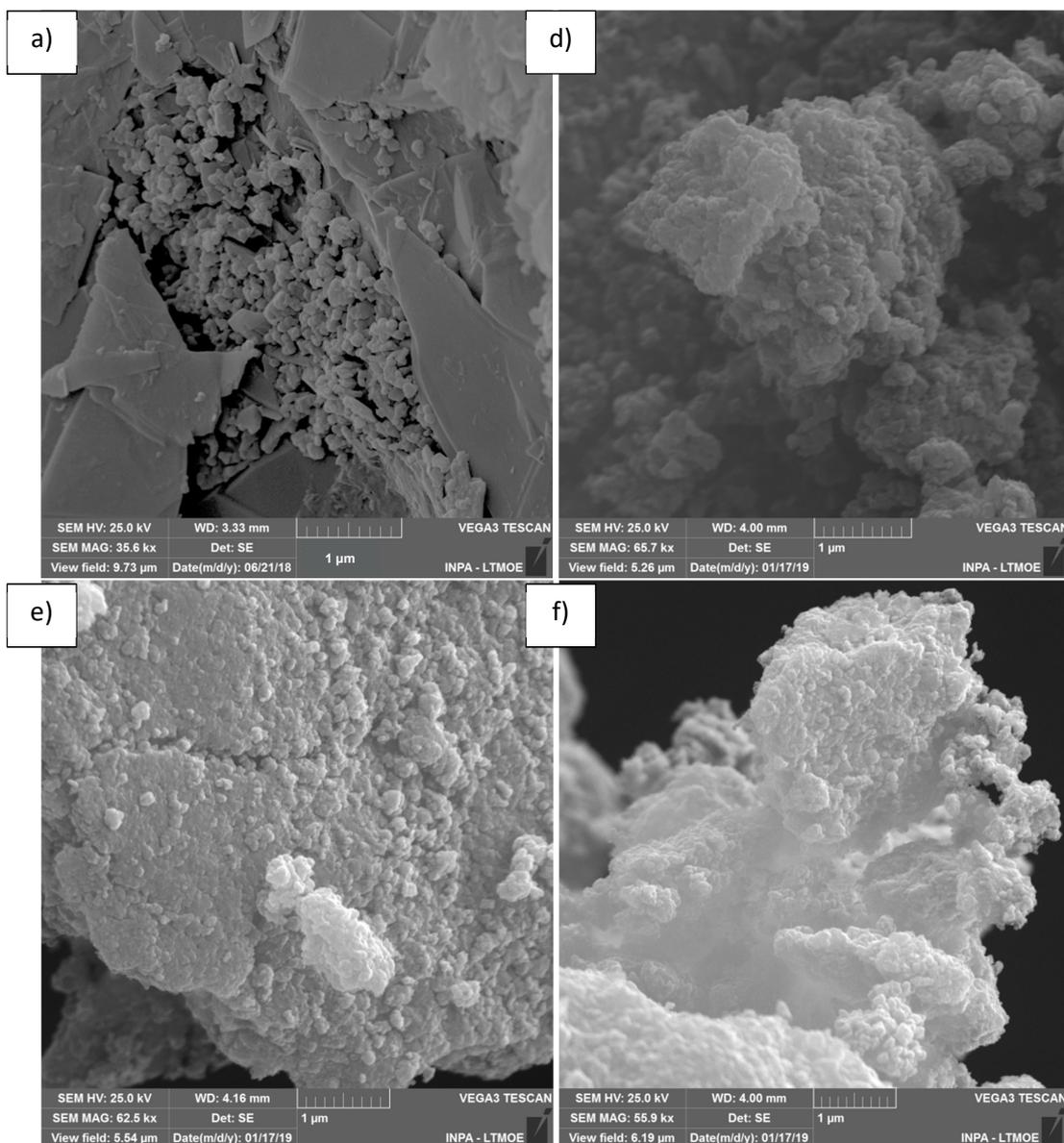


Figura 18. Microscopia Eletrônica de Varredura, em 1 micrometro de amplitude para amostras de grafite macerado manualmente (a), após 8 horas (d), após 12 horas (e) e após 16 horas (f).

A amostras mensuradas a 1 μm para as amostras maceradas manualmente mostraram as placas de grafite ainda bem definidas, após a moagem de 8 horas (d) os esferulitos ficam ainda mais visíveis, como nas amostras de 12 e 16 horas de moagem. Com as medidas de tamanho de cristalito por Difração de Raio - X e Raman, tais esferulitos são compostos de

nanocamadas de grafeno, obedecendo ao tamanho de partícula medido e a estrutura encontrada.

5.2 Resultado das Caracterizações Eletroquímicas

5.2.1 Voltametria Cíclica

A voltametria é largamente utilizada em química inorgânica, biológica e físico-química para propósito nano analítico, incluindo estudos fundamentais de processos de oxidação e de redução em vários meios, processo de adsorção sobre superfície e mecanismo de transferência eletrônica(SKOOG; HOLLER; CROUCH, 1998).

Na voltametria cíclica, a resposta da corrente para um pequeno eletrodo estacionário e imerso em uma solução de repouso é obtida em função de um sinal de excitação na forma triangular(SKOOG; HOLLER; CROUCH, 1998).

Quando o valor de um potencial é alcançado, ocorre uma inversão da direção da varredura, e o potencial retorna para o seu potencial inicial. O ciclo de excitação é repetido várias vezes. Os potenciais extremos onde ocorre a mudança de direção da varredura de potencial são denominados de potenciais de inversão(K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. V. DUBONOS, I. V. GRIGORIEVA, 2004).

A faixa de potencial de inversão, para um dado experimento, é selecionada de forma que se possa observar a corrente controlada por difusão para a oxidação e a redução de um ou mais analitos. A direção inicial de varredura pode ser negativa ou positiva, dependendo da composição da amostra. Geralmente o tempo de um ciclo varia de 1 ms, ou menos, até 100 segundos (s), ou mais(CONWAY., 1989; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 1998; TITLE, [s.d.]).

A aplicação de voltametria em material a base de grafeno nos remete as metodologias para determinação de medidas. Sabe-se que por depender de um sistema de camadas, a sobreposição entre elas faz com que sua condução de eletricidade diminua, então um procedimento de orientação de deposição faz-se necessário, assim como as possibilidades de redução/ oxidação do grafeno em pleno processo eletroquímico, já que por se tratar de um possível estado óxido, o desligamento de funções que venham a dificultar a condução pode se fazer presente durante o processo, assim melhorando também a suas propriedades, sejam condutivas e capacitivas(CARVALHO, 2014).

A voltametria cíclica nos revelou o comportamento eletroquímicos das condições de síntese do material. Entre os comparativos da voltametria cíclica, utilizamos os resultados de moagem das amostras de grafite macerado manualmente (a), e as amostras de 2 horas de moagem (b), 4 horas de moagem (c), 8 horas de moagem (d), 12 de moagem (e) e 16 horas de moagem (f). Foi verificado no grupo de gráficos de voltamogramas da Fig. 19, o comparativo individual de cada condição, assim como o comparativo da capacitância específica para medida de desempenho eletroquímica na Tabela 3.

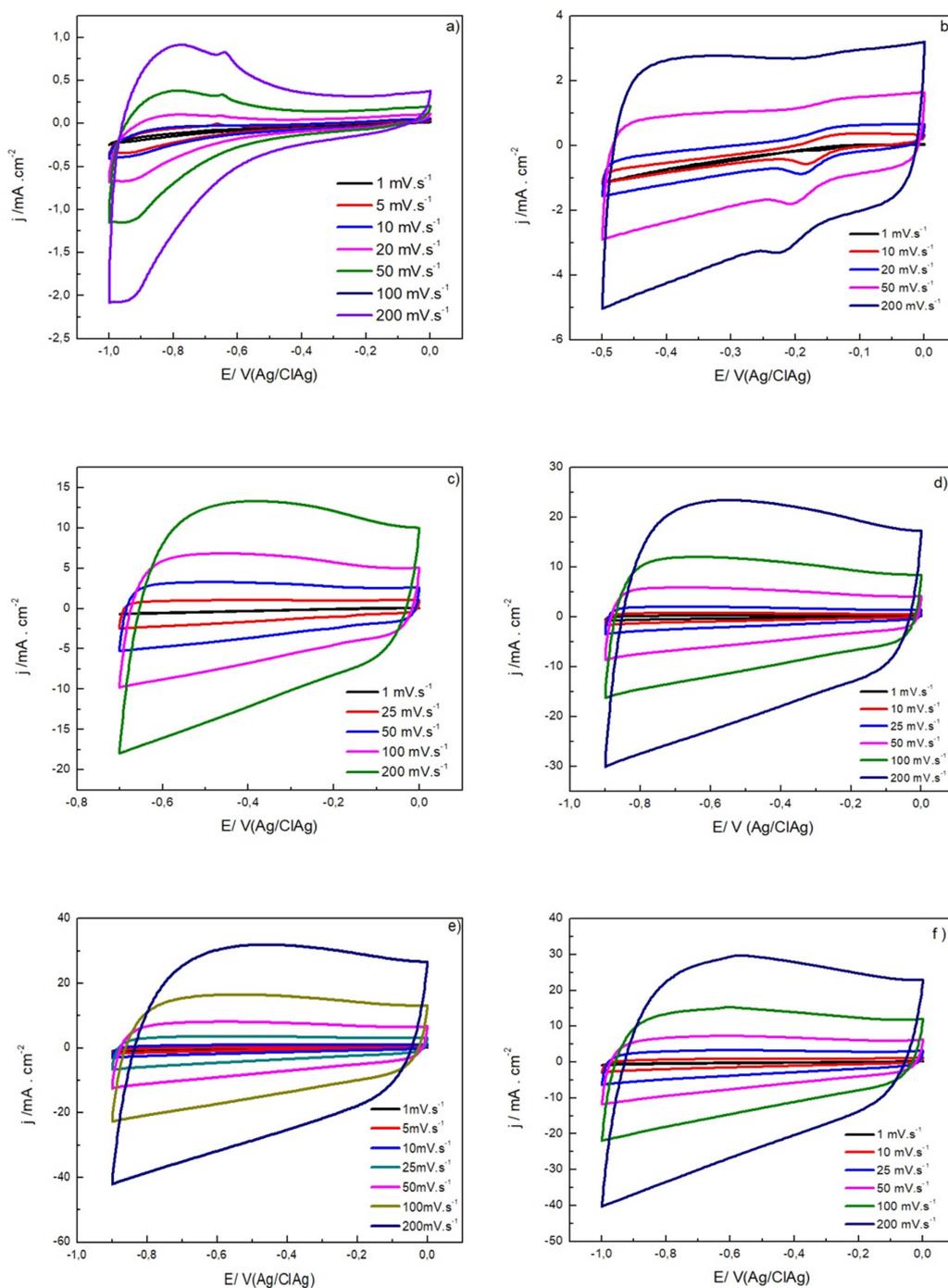


Figura 19. Voltametrias cíclicas das amostras de grafite maceradas manualmente (a), e após 2 horas de moagem (b), 4 horas de moagem (c), 8 horas de moagem (d), 12 horas de moagem (e) e 16 horas de moagem (f).

A voltametria cíclica da amostra de grafite macerado manualmente (a) apresenta perfil na janela de potencial de 0 a -1V. Alcançando o máximo de corrente a $0,9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ e uma capacitância de $13,46 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, dispostas na Tab.3. A amostra (a) apresenta-se condutora, porém,

possivelmente causado ainda pela cristalinidade estrutural, devido ao empilhamento sólido das placas de grafeno, na estrutura do grafite, diminua o processo de condução (CARVALHO, 2014) e conseqüentemente o de armazenamento de carga.

Tabela 3. Capacitância por voltametria cíclica das amostras de grafite maceradas manualmente (a), após 2 horas de moagem (b), após 4 horas de moagem (c), após 8 horas de moagem (d), após 12 horas de moagem (e) e após 16 horas de moagem (f).

AMOSTRA	CAPACITÂNCIA (F.g ⁻¹)
Macerado	13,46
2 horas	38,4
4 horas	78,58
8 horas	122,68
12 horas	335,05
16 horas	309,56

O voltamograma da amostra de grafite após 2 horas de moagem (b), apresentou o perfil de na janela de potencial de 0 a -0,5 V. Alcançando o máximo de corrente a 3 mA.cm⁻², atingindo uma capacitância de 38,4 F.g⁻¹. Considerando o processo após 2 horas de moagem, podemos perceber que o material começa a dar os primeiros indícios de esfoliação das folhas de grafeno, o gráfico apresenta maior área de varredura e maior armazenamento de carga.

A voltametria cíclica da amostra de grafite após 4 horas de moagem (c), apresenta o perfil, na janela de potencial de 0 a -0,7 V. A amostra (c) apresenta o máximo de corrente de 13,5 mA.com⁻² e um perfil retilíneo em uma grande área de varredura, sendo correspondente a sua capacitância de 78,58 F.g⁻¹. A partir deste ponto, é possível perceber que o material segue uma tendência gradativa do aumento da capacitância e da condução de corrente do material, indicando que o processo de esfoliação do grafite em grafeno começa a ser cada vez mais efetivo.

O voltamograma da amostra de grafite após 8 horas de moagem (d), nos apresentou o perfil de varredura da janela de potencial de 0 a -0,9 V. Atingindo o máximo de corrente a 25mA.com⁻² em um perfil retilíneo com grande área de varredura, obtendo uma capacitância de 122,68 F.g⁻¹. O resultado da amostra de 8 horas vai convergindo para a análise da esfoliação do grafite, conforme a progressão de moagem, mais folhas de grafeno se

desempilham da estrutura cristalina, e maior se torna a condução do material e a capacidade de armazenamento de carga.

A voltametria cíclica para a amostra de grafite após 12 horas de moagem (e), apresenta o perfil de varredura da janela de potencial de 0 a -0,9 com o melhor desempenho. Alcançando o máximo de corrente a $32 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, obtendo a capacitância de $335,05 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. O resultado da amostra de 12 horas torna-se emblemático pelo fato da amostra ter repetido pela primeira vez a janela de potencial (igual a de 8 horas de moagem), porém, obtendo valores superiores de tanto em condução de corrente e conseqüentemente na capacitância do material, indicando que a esfoliação do grafite pelo processo de moagem tem sido efetiva na obtenção de folhas de grafeno.

A voltametria cíclica da amostra de grafite após 16 horas de moagem (f), apresente o perfil de varredura do potencial de 0 a -1V como seu melhor desempenho. Alcançando o máximo de corrente em $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, obtendo uma capacitância de $309,56 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. O resultado da amostra de 16 horas de moagem nos indica que o material começa a encontrar o ponto de saturação do processo de moagem, obtendo corrente de condução similar a amostra de 12 horas de moagem, mas chegando em valores de capacitância pouco inferiores, dando indícios de que o material comece a apresentar o declínio de desempenho eletroquímico devido ao alto número de falhas estruturais, permitindo ter um material extremamente pequeno, porém com falhas que dificultem a progressão de corrente.

Com os resultados, podemos perceber que as amostras correspondem ao processo de transformação estrutural, junto ao desempenho eletroquímico, onde, nas amostras que apresentam maiores cristalinidades em hibridações em sp^3 , como nas amostras maceradas manualmente e após 2 horas de moagem, tenderam a ter um tamanho de cristalito maior, menos defeitos estruturais, possivelmente dificultando a passagem de corrente e gerando tal resultado.

As amostras a partir de 4 horas de moagem, apresentaram melhor desempenho eletroquímico quando comparado ao material base. O processo de esfoliação do grafite em grafeno foi se tornando efetivo, no decorrer do processo, é possível notar que o tamanho do cristalito vai diminuindo e o defeitos pontuais da estrutura vai alcançando valores sugestíveis para condução de corrente, como nas amostras de 8,12 e 16 horas.

Podemos ressaltar que a mesma quantidade de defeitos, pode ter influenciado diretamente no desempenho da última amostra de moagem, encurtando o caminho de condução e podendo ter limitado o material para o processo de armazenamento de carga.

O gráfico representado na Fig. 20, nos mostra a evolução da capacitância de acordo com o tempo de moagem da grafite. A convergência para a evolução da capacitância pode ser relacionada a mudança estrutural do material. A partir de 12 horas de moagem, o desempenho do material converge para características únicas do grafeno, mesmo este contendo defeitos pontuais na sua estrutura, ainda possui um desempenho notório para aplicações eletroquímicas, assim, corroborando com a efetividade da técnica de moagem de alta energia para a obtenção de grafeno.

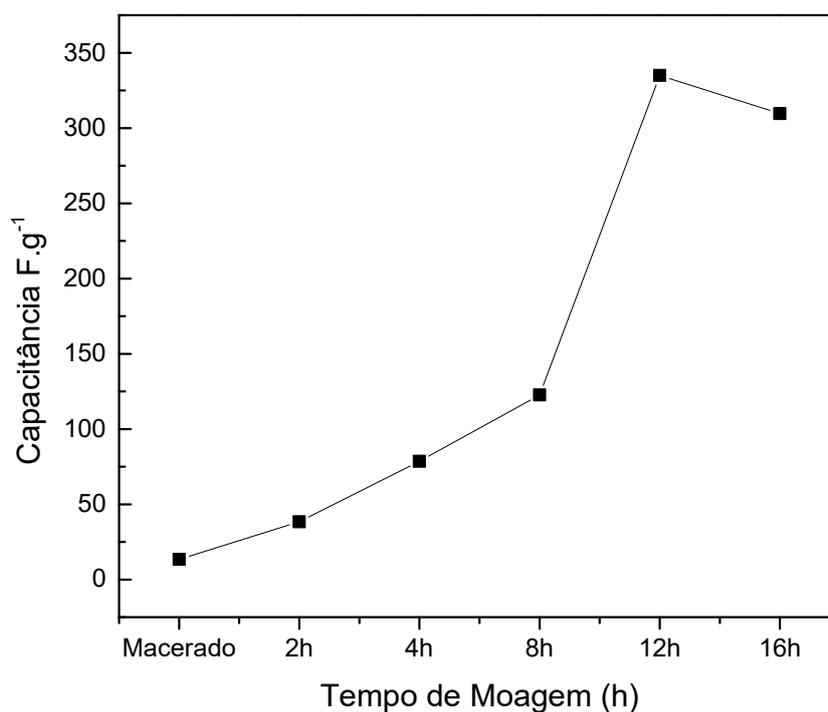


Figura 20. Comparativo da evolução da Capacitância por Voltametria Cíclica das amostras maceradas manualmente (a), após 2 horas de moagem (b), após 4 horas de moagem (c), após 8 horas de moagem (d), após 12 hora de moagem (e) e após 16 horas de moagem (f).

5.2.2 Carga e Descarga Galvanostática

Os resultados de carga e descarga galvanostática estão dispostas no gráfico da Fig. 21, demonstrando a evolução da capacitância específica do material no decorrer do processo de esfoliação mecânica.

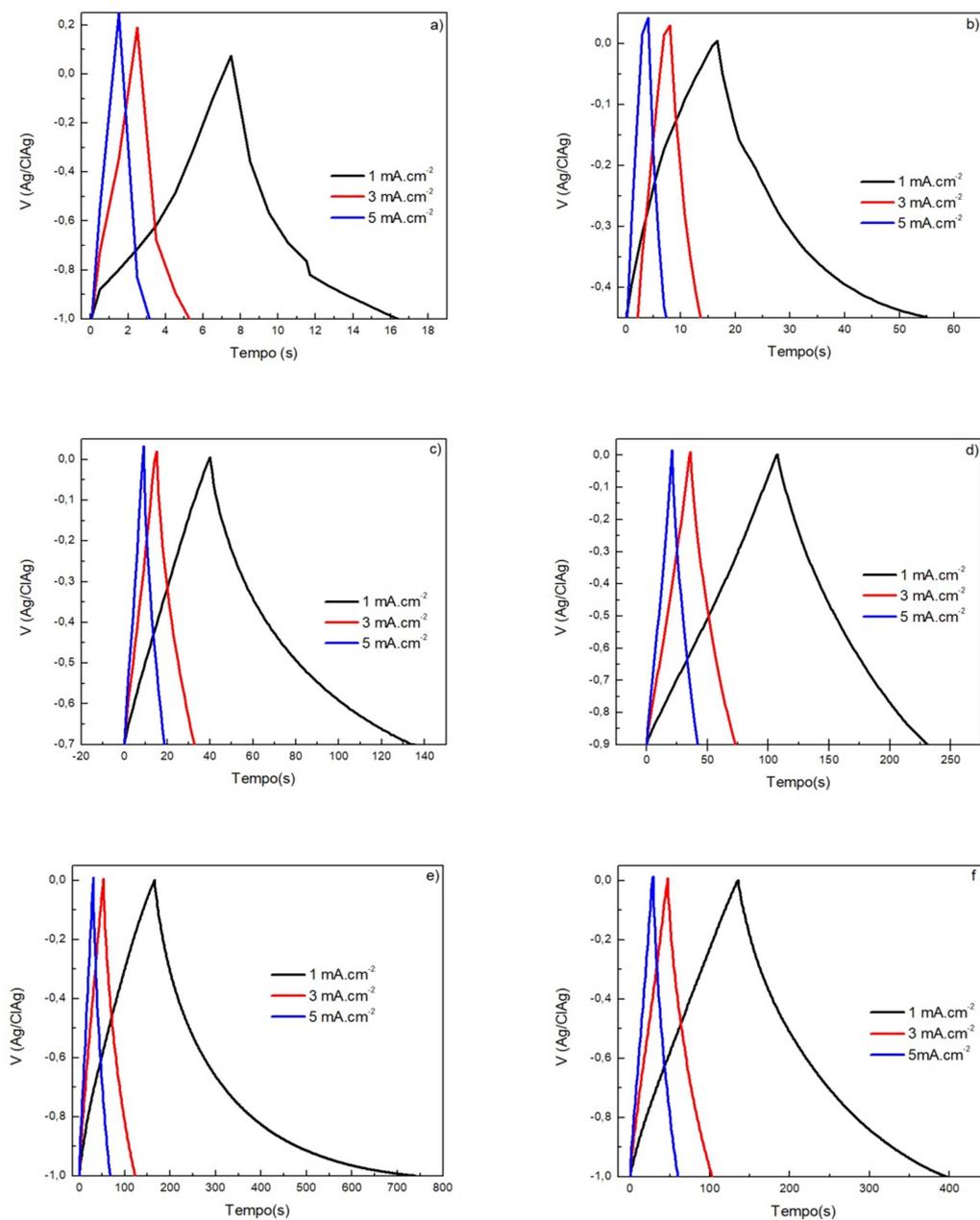


Figura 21. Comparativo do ensaio de Carga e Descarga Galvanostática para as amostras maceradas manualmente (a), após 2 horas de moagem (b), após 4 horas de moagem (c), após 8 horas de moagem (d), após 12 horas (e) e após 16 horas de moagem (f).

A amostra macerada manualmente (a) uma capacitância específica de $5,2 \text{ F.g}^{-1}$, apresentada na Tabela 4, na janela do seu melhor desempenho em 0 a -1V . Sendo esta, a amostra com maior cristalinidade. Possivelmente pelo empilhamento das folhas na estrutura de grafite a corrente encontra maior resistência a condução, comportamento este, já presenciado pela voltametria cíclica.

Tabela 4. Relação da evolução da Capacitância específica da Carga e Descarga Galvanostática das amostras maceradas manualmente (a), após 2 h de moagem (b), após 4 h de moagem (c), após 8 h de moagem (d), após 12 h de moagem (e) e 16 h de moagem (f).

AMOSTRA	CAPACITÂNCIA (F.g^{-1})
Macerado	5,20
2 horas	25,60
4 horas	35,10
8 horas	69,50
12 horas	274,75
16 horas	174,55

A amostra de grafite após 2 horas de moagem (b) apresentou capacitância específica de $25,6 \text{ F.g}^{-1}$, na janela de potencial do seu melhor desempenho 0 a $-0,45\text{V}$. O resultado demonstra os primeiros indícios de esfoliação mecânica, não sendo ainda muito efetivo, porém, se correlaciona com os resultados estruturais apresentados anteriormente, onde o material a 2 horas de moagem, ainda está no processo de desvencilhamento das folhas de grafeno da estrutura consolidada do grafite no estado cristalino.

A amostra após 4 horas de moagem (c) apresentou a capacitância de 35,1, na janela de potencial de 0 a $-0,7\text{V}$. Na mesma faixa de tempo de esfoliação que o material apresenta uma fase intermediária de transformação estrutural, as medidas de capacitância vão acompanhando o processo de esfoliação do mesmo, agora com mais tempo de moagem, o desempilhamento das folhas de grafeno vai ficando mais evidente até a convergência gradativa entre as capacitâncias.

A amostra após 8 horas de moagem (d), demonstrou a capacitância de $69,5 \text{ F.g}^{-1}$, na janela de potencial de 0 a $-0,9 \text{ V}$. Neste ponto, o material já apresenta um alto grau de esfoliação mecânica, com defeitos pontuais na sua estrutura, refletindo diretamente no gradativo aumento da capacitância do material.

A amostra de 12 horas de moagem (e), indicou a capacitância de 274,75 F.g-1, na janela de potencial de 0 a -1V. Este resultado demonstra o grau mais efetivo de esfoliação de grafite do trabalho, demonstrando que o material, após 12 horas de moagem, encontra seu maior contingente de grafeno em multi folhas, com tamanho de cristalito controlado e defeitos pontuais mensuráveis, demonstrado nas técnicas anteriores.

O gráfico da Fig. 22, nos mostra a evolução da capacitância específica das amostras, mostrando que a evolução da capacitância do material, também se relaciona com a evolução estrutural dos mesmo.

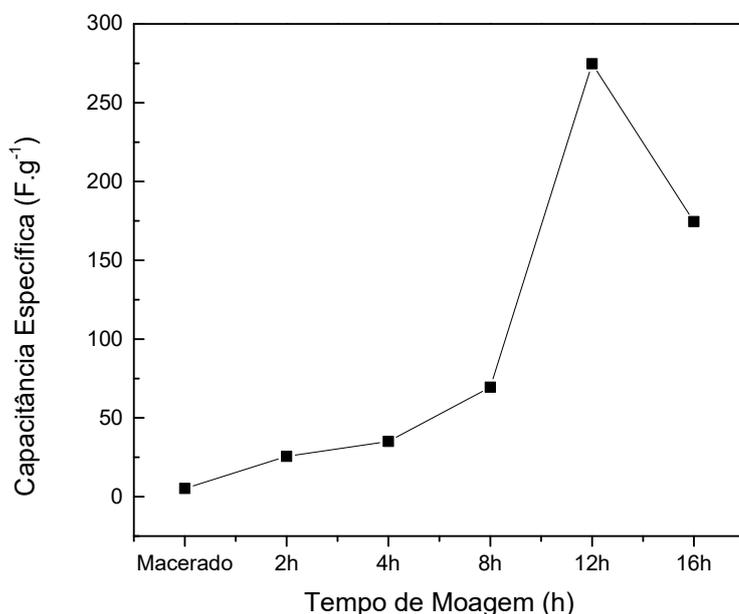


Figura 22. Evolução da capacitância específica da carga e descarga por tempo de moagem das amostras maceradas manualmente (a), após 2 h de moagem (b), após 4 h de moagem (c), após 8 horas de moagem (d), após 12 horas de moagem (e) e após 16h de moagem (f).

A amostra de 16 horas de moagem (f), indicou a capacitância de 174,55 F.g-1, na janela de potencial de 0 a -1V. O resultado indica que o material passou por um processo de esfoliação severo, apesar de responder na mesma faixa de potencial de 12 horas, apresentou um resultado inferior. Uma possível justificativa para isso, são os números de defeitos estruturais mensurados previamente pelo Raman, onde a estrutura tem tamanho de cristalito

similar a de 12 horas, porém, com desempenho eletroquímico inferior. A quantidade de falhas na estrutura também influencia na capacidade de condução de carga, fazendo com que o elétron percorra por vários obstáculos, podendo se dissipar e retardar o armazenamento de carga.

5.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica de caracterização elétrica, que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos correlacionados ocorre em diferentes velocidades.

Atualmente, a EIE é utilizada em ampla gama de estudos, abrangendo desde o transporte de carga elétrica em dispositivos supercapacitivos até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos das mais diferentes naturezas, ou seja, processos que ocorrem em baterias, células fotovoltaicas, sistemas de com processos corrosivos ou processos electrocatalíticos e dispositivos eletroquímicos supercapacitivos(CONWAY., 1989).

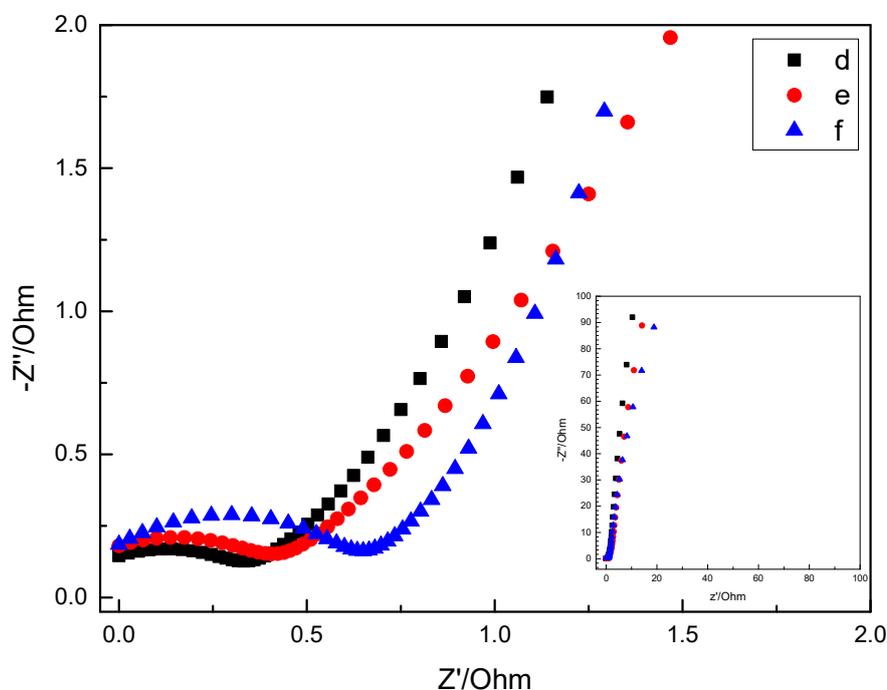
A escolha da técnica depende dos objetivos experimentais: estabelecer um mecanismo de reação (i.e., testar um modelo) ou determinar os parâmetros cinéticos de um mecanismo previamente estabelecido ou conhecido. Contudo, devido a não linearidade das respostas obtidas para a grande maioria dos sistemas experimentais, lidar com as respostas da interface para um sinal de grande amplitude é frequentemente inviável(CONWAY., 1989; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 1998).

Porém, quando reações heterogêneas complexas interagem com o transporte de massa, a análise do tempo transiente, da corrente ou do potencial leva a resultados insuficientes se um mecanismo de reação tem que ser resolvido. Desta forma, as medidas de impedância, por meio de um sinal senoidal em um amplo intervalo de frequência, têm sido largamente empregadas.

O diagrama de Nyquist, também conhecido como representação de Argand ou Cole-Cole, consiste em uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência em particular. O diagrama é um plano complexo (real e imaginário) de coordenadas cartesianas, em que se tem na abscissa a parte real (termos resistivos) e na ordenada a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos)(CONWAY., 1989).

Os dados de impedância representados no plano cartesiano sob uma larga variação de frequência (100 KHz a 10 mHz; em geral 10 KHz a 10^{-4} Hz) gera configurações típicas, de acordo com o mecanismo eletroquímico predominante.

Os resultados do processo de Impedância eletroquímica estão expostos no gráfico da Fig. 23, onde os materiais com melhores desempenhos foram comparados. O material de 8 horas demonstrou menor resistência a transferência de carga, quando comparado aos de 12 e 16 horas, porém, a amostra de 8 horas apresentou a quantidade de folhas de grafeno inferior, pela análise estrutural da Espectroscopia Raman para realmente ser relevante para uma aplicação.



v

Figura 23. Diagrama de Nyquist para as amostras de grafite após 8 horas de moagem (d), após 12 horas de moagem (e) e após 16 horas de moagem (f).

Enquanto a amostra de 12 horas de moagem (e), obteve um resultado levemente inferior, com um processo de transferência de carga considerado intermediário entre as amostras. Porém, utilizando do artifício das caracterizações estruturais, é de conhecimento que por mais que haja esta diferença, o material obteve o maior quantitativo de folhas de grafeno esfoliadas. A presença de fase resistiva, demonstra que o material também possui

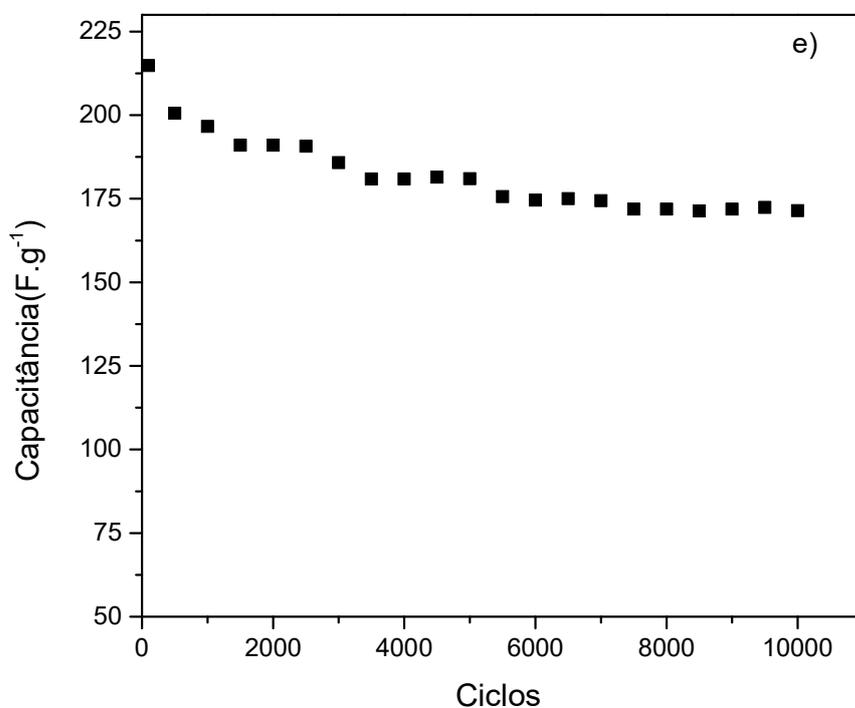
característica de retenção de carga, mesmo obtendo a característica de ser um bom condutor elétrico.

A amostra de grafite após 16 horas de moagem, demonstrou o comportamento mais resistivo entre as amostras, podendo ser justificado pela presença de um número de defeitos pontuais superior a todas as outras amostras, como mencionado anteriormente pela Espectroscopia Raman, obtendo um bom quantitativo de folhas de grafeno esfoliadas, mas com alto grau de defeitos estruturais, dificultando a transferência de carga.

5.2.4 Estabilidade

O teste de estabilidade foi realizado para a condição de 12 horas de moagem, conforme o gráfico da Fig. 24. No ensaio, foi verificado quanto o material é capaz de reproduzir sua capacitância através com uma corrente sendo aplicada de forma alternada.

Figura 24. Ensaio de Estabilidade Eletroquímica, amostra de grafite



e após 12

horas de moagem.

Foi aplicada a corrente de 5 mA durante 10000 ciclos. O resultado do ensaio também foi considerado o esperado pela literatura, de forma geral (KE; WANG, 2016; ZHOU et al., 2018), o material grafitico possuem uma estabilidade elevada, ainda mais se tratando de um material nanométrico, onde se espera um material reativo as partículas do ar. O percentual (%) de perda de eficiência do material foi de 20 % da sua capacidade de carga e descarga, estando dentro dos padrões do tipo de material, indicando novamente ser um material muito suscetível a aplicação em dispositivos eletrônicos.

5.2.5 Diagrama de Ragonne

O diagrama de Ragonne está representado no gráfico da Fig. 25, tendo este a função de classificação do material em questão, a relação onde se utiliza da potência específica pela energia para tal classificação está descrita na Tabela 5. O resultado mensurado foi da amostra de 12 horas de moagem, devido ao alto grau de esfoliação exibido ao longo do projeto e consistência no comportamento eletroquímico.

A amostra de grafite macerada manualmente (a) apresentou uma densidade de energia de 801,23 Wh.Kg⁻¹ e conseqüentemente uma densidade de potência de 2,04 W.Kg⁻¹, exibindo um fraco resultado referente a potência do material esfoliado.

A amostra de grafite após 8 horas de moagem (d) mostra uma densidade de energia de 857,14 Wh.Kg⁻¹ e uma densidade de potência de 29,94 W.Kg⁻¹. Indicando o potencial acima da faixa de baterias e além da faixa de supercapacitores.

O resultado das amostras de 12 e 16 horas de moagem foram as maiores registradas no projeto, tendo a densidade energética de 952,38 e 914 Wh.Kg⁻¹ e densidade de potencia de 152,96 e 66,67 W.Kg⁻¹ respectivamente, ambas extrapolando os limites de baterias e supercapacitores.

Tabela 5. Relação das Densidades Energéticas com as Densidades de Potência das amostras de grafite maceradas manual(a), após 8 horas de moagem (d), após 12 horas de moagem (e) e após 16horas de moagem (f) a uma corrente de 1 mA.

AMOSTRA	Densidade de Potência(W.Kg⁻¹)	Densidade de Energia (Wh.Kg¹)
a	2,04	801,23
d	29,94	857,14
e	152,62	952,38
f	66,67	914,09

A classificação do material foi considerada como um termo recentemente utilizado para esse tipo de comportamento, como “Capattery” uma palavra utilizada para o meio termo entre “capacitores” e “baterias” em inglês. É notável a mediana dos desempenhos das correntes e seus determinados resultados, mostrando que o material obtido, pode ter um ótimo desempenho para aplicação em dispositivos eletrônicos de alto desempenho.

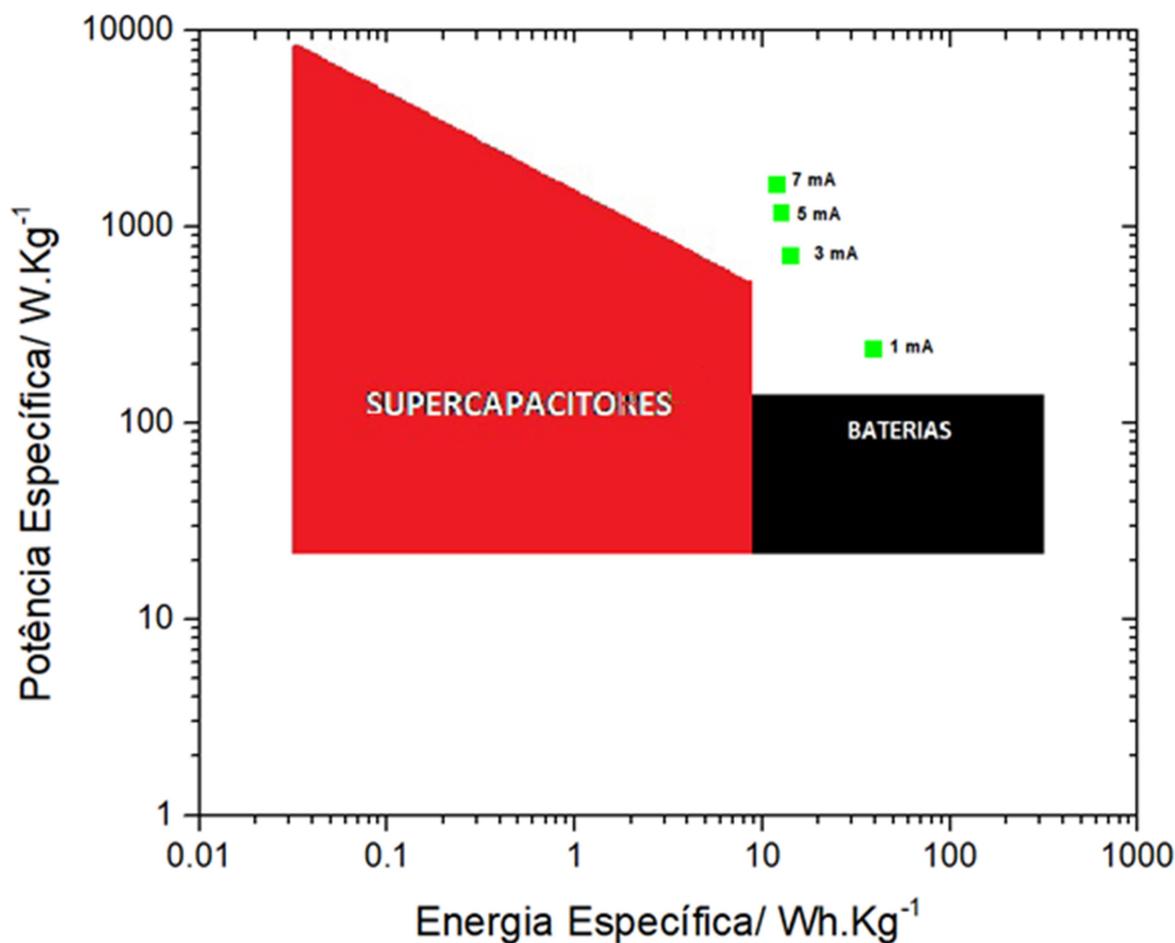


Figura 25. Diagrama de Ragone para a amostra de grafite após 12 horas de moagem (e).

A amostra de 12 horas de moagem (e), apresentou a melhor relação entre a densidade energética e a densidade de potência, sendo representada na Fig. 25. Mostrando que o material possui competências para conseguir agregar densidade energética ao processo eletroquímico, assim como, dando maior potência ao processo, sendo capaz de ser carregado rapidamente, através de sua natureza altamente condutora e com a característica de retenção de carga com alta densidade de carga acima determinada e resistividade intermediária apresentada na Fig. 21.

6 Conclusão

O desenvolvimento estrutural do grafite através da moagem de alta energia, propiciou o acompanhando da evolução da esfoliação. O grafite macerado manualmente, demonstrou um grau de cristalinidade consolidado, até 12 horas de moagem para a obtenção de grafeno em multicamadas. As amostras de 2 e 4 horas após a moagem, apresentaram estruturas em fase intermediárias de esfoliação, evidenciando a transição estrutural, até a amostra de 8 e 12 horas de moagem, onde podemos perceber os efeitos mais severos da esfoliação por moagem.

As análises de Difração de Raio-X, evidenciaram as fases cristalinas que o grafite se transformou, durante o processo de esfoliação, partindo da fase cristalina do grafite macerado, com o alargamento crescentes dos picos característicos de materiais grafiticos e o seu deslocamento de $26,5^\circ$ para $25,5^\circ$ após 12 horas de moagem. O aparecimento dos picos bidimensionais (10) na estrutura de 2,4,8,12 horas de moagem e o desaparecimento gradativo do pico (004), mostrando que o material realmente passou por uma mudança na sua estrutura cristalina, agregando novas características.

As análises da Espectroscopia Raman, nos mostraram como a estrutura foi alterada no decorrer do processo de moagem, evidenciando os picos de cristalinidade da grafite macerada e a evolução das bandas de defeitos pontuais (D) nas amostras de 2,4,8,12,16 horas de moagem, assim como, mostrando a evolução da região 2D, mostrando a qualidade e quantidade de grafeno produzido pelo processo, indicando que no processo de 12 horas de moagem obtemos múltiplas camadas de grafeno, com defeitos pontuais na sua estrutura.

As técnicas de espectroscopia Raman e Difração de Raio-X, nos levam ao cálculo do tamanho do cristalito do material estudado. Apesar do tipo de análise ser diferente, os resultados convergiram para um valor próximo do tamanho do cristalito (12 nm), mostrando que o material passou por um processo de nanoestruturação e encontrando um limite de processamento, onde em 16 horas de moagem, obteve tamanho e desempenho similar a 12 horas de moagem.

O comportamento eletroquímico do material mostrou-se satisfatório ao que se espera de um eletrodo a base de carbono. A voltametria cíclica evidenciou como a evolução estrutural também influenciou eletroquimicamente, os níveis de condução de corrente indo de $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ até $32 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ e a alteração constante da janela de potencial, onde inicialmente com o grafite macerado manualmente estava em 0 a -1V, com o passar do processo de

esfoliação, a janela varia de 0 a -0,5V para 2 horas, 0 a -0,7V para 4 horas de 0 a -0,9 para amostra de 8 e 12 horas, e retornando a 0 a -1 após 16 horas de moagem.

O procedimento de Carga e descarga Galvanostática indicou o comportamento do material durante a mudança estrutural, mostrando que com o decorrer do processo de esfoliação por moagem, o material agregava maior capacitância. Na amostra de grafite macerada manualmente o resultado encontrado foi de 5,2 F.g⁻¹ e sofreu aumentos gradativos, até alcançar o seu ápice em 274,5 F.g⁻¹, mostrando um ótimo resultado para uma aplicação em um dispositivo eletroquímico.

A análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica demonstrou a comparativo entre as amostras de grafite após 8,12 e 16 horas. Indicando que há um aumento gradativo da resistividade do material, que em sua característica principal, ainda tem ótimo desempenho capacitivo. Demonstrando que os defeitos pontuais influenciam diretamente na condução de eletricidade, onde o melhor desempenho de 12 horas, ainda obteve um resultado expressivo e a amostra de 16 horas, além de mostrar mais resistividade, também obteve um decréscimo na capacitância.

A estabilidade eletroquímica correspondeu ao demonstrar que a amostra com o melhor estado de esfoliação obteve para dez mil (10000) ciclos de carga e descarga galvanostática um percentual de 20% da perda da capacitância, demonstrando boa estabilidade eletroquímica e aplicabilidade para sistemas de armazenamento de energia.

O diagrama de Ragone indicou a densidade energética e a densidade de potência das amostras de grafite macerado manualmente e nas amostras de 8, 12 e 16h horas de moagem. Indicando que as amostras também acompanharam a capacidade de retenção de energia de acordo com a mudança estrutural, chegando no melhor resultado de densidade energética 952,38 Wh.Kg⁻¹ da amostra após 12 horas de moagem com densidade de potência de 152,62 W.Kg⁻¹, mostrando que o grafeno esfoliado em multicamadas, foi classificado além de baterias e supercapacitores, obedecendo o termo “Capattery”, tendo a densidade energética suficiente para ser aplicado em sistemas de baterias, como a densidade de potência de um supercapacitor.

A amostra de grafite após 12 horas de moagem, indicou a melhor condição de trabalho para obtenção de grafeno em multicamadas. Tendo o grafeno demonstrado ótimas propriedades para aplicações eletroquímicas em sistemas de armazenamento de energia. Indicando que o material pode vir a ser utilizado para confecções de super/ ultracapacitores em breve ou melhorar os sistemas já existentes.

7 REFERÊNCIAS

1. ARVIND, D.; HEGDE, G. Activated carbon nanospheres derived from bio-waste materials for supercapacitor applications - a review. **RSC Advances**, v. 5, n. 107, p. 88339–88352, 2015.
2. AZMAN, N. H. N. et al. **Graphene-based ternary composites for supercapacitors** **International Journal of Energy Research**, 2018.
3. CANÇADO, L. G. et al. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. **Nano Letters**, v. 11, n. 8, p. 3190–3196, 2011.
4. CARREÑO, N. L. V. et al. Nanocompósitos cerâmicos a partir do processo de moagem mecânica de alta energia. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 962–968, 2008.
5. CARVALHO, L. L. DE. Construção e caracterização eletroquímica de eletrodos baseados em grafeno. 2014.
6. CHEN, H. et al. **Exploring Chemical, Mechanical, and Electrical Functionalities of Binders for Advanced Energy-Storage Devices** **Chemical Reviews**, 2018.
7. CHEN, L. et al. Graphene field emitters: A review of fabrication, characterization and properties. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 220, p. 44–58, 2017.
8. CHIAM, S. L. et al. Electrochemical Performance of Supercapacitor with Stacked Copper Foils Coated with Graphene Nanoplatelets. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–7, 2018.
9. CONWAY. **MODERN ASPECTS OF ELECTROCHEMISTRY** Edited by. [s.l: s.n.], v. 20
10. CULLITY, B. D. **Elements of DIFFRACTION**. [s.l: s.n.].
11. DEDAVID BERENICE, GOMES CARMEM, M. G. **Microscopia Eletrônica de Varredura- Aplicações e preparações de amostras**. [s.l: s.n.].
12. DRESSELHAUS, M. S.; JORIO, A.; SAITO, R. Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. **Annual Review of Condensed Matter Physics**, v. 1, n. 1, p. 89–108, 2010.
13. EL-KADY, M. F.; SHAO, Y.; KANER, R. B. Graphene for batteries, supercapacitors and beyond. **Nature Reviews Materials**, v. 1, n. 7, p. 1–14, 2016.
14. FENILI, C. et al. Estudo do Efeito do Tempo no Rendimento da Moagem Via Seca. n. May, p. 31–33, 2016.

15. FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, n. 1–2, p. 47–57, 2007.
16. GANGULY, A. et al. Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide using High Resolution In Situ X-Ray based Spectroscopies. **The Journal of Physical Chemistry**, p. 17009–17019, 2011.
17. GONZÁLEZ, A. et al. Review on supercapacitors: Technologies and materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1189–1206, 2016.
18. HAMZAOU, R.; GUESSASMA, S.; BENNABI, A. Kaolinite obtained by ball milling as a potential substituent for cement: mechanical performance effect on mortar based cement and milled kaolinite. **International conference Innovations in Construction**, n. November, 2015.
19. IN, S. B. **APPLIED SCIENCES AND TECHNOLOGY Nanoscale Electrochemistry of Molecular Contacts**. [s.l: s.n.].
20. IRO, Z. S.; SUBRAMANI, C.; DASH, S. S. A brief review on electrode materials for supercapacitor. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 12, p. 10628–10643, 2016.
21. K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. V. DUBONOS, I. V. GRIGORIEVA, A. A. F. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. October, p. 666–669, 2004.
22. KAHIMBI, H. et al. Simultaneous synthesis of NiO/reduced graphene oxide composites by ball milling using bulk Ni and graphite oxide for supercapacitor applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 786, p. 14–19, 2017.
23. KE, Q.; WANG, J. Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review. **Journal of Materiomics**, v. 2, n. 1, p. 37–54, 2016.
24. KIM, Y.-J.; JANG, I.-Y.; ENDO, M. **Carbon materials for supercapacitors**. [s.l: s.n.], v. 47
25. LI, L. H. et al. Large-scale mechanical peeling of boron nitride nanosheets by low-energy ball milling. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 32, p. 11862, 2011.
26. LI, Z. Q. et al. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. **Carbon**, v. 45, n. 8, p. 1686–1695, 2007.
27. LV, Y. et al. Synthesis of graphene nanosheet powder with layer number control via a soluble salt-assisted route. **RSC Advances**, v. 4, n. 26, p. 13350, 2014a.
28. LV, Y. et al. RSC Advances Synthesis of graphene nanosheet powder with layer

- number control via a soluble salt-assisted route. p. 13350–13354, 2014b.
29. MARGHOOB, A. A.; ALFRED, W. Ultraviolet A and melanoma: A review. p. 837–846, 2001.
 30. MERLEN, A.; BUIJNSTERS, J.; PARDANAUD, C. **A Guide to and Review of the Use of Multiwavelength Raman Spectroscopy for Characterizing Defective Aromatic Carbon Solids: from Graphene to Amorphous Carbons.** [s.l: s.n.]. v. 7
 31. MUZAFFAR, A. et al. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 101, n. October 2018, p. 123–145, 2019.
 32. NOVOSELOV, A. K. G. A. K. S. The rise of graphene. **Nature**, v. VOL 6, n. THE RISE OF GRAPHENE, p. 183–191, 2007.
 33. NOVOSELOV, K. S. et al. A roadmap for graphene. **Nature**, v. 490, n. 7419, p. 192–200, 2012.
 34. OF, A. et al. APPLICATION OF ULTRAVIOLET RADIATION AS A CONTRIBUTION TO GREEN CHEMISTRY AND CONSTRUCTION. v. 37, n. 2, p. 337–343, 2014.
 35. PEI KANG SHEN, CHAO-YANG WANG, SAN PING JIANG, XUELIANG SUN, J. Z. **Electrochemical Energy: Advanced Materials and Technologies.** [s.l: s.n.].
 36. PINTO, G. B. Análise do efeito do tempo da moagem de alta energia no tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina do WC-Co. **Dissertação**, n. 1, p. 527–534, 2008.
 37. PRASAD YADAV, T.; MANOHAR YADAV, R.; PRATAP SINGH, D. Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, n. 3, p. 22–48, 2012.
 38. QUÍMICA, P. D. E. P. E. M.; GRAFENO, B. E. M. **Filmes Finos, Transparentes e Condutores Baseados em Grafeno.** [s.l: s.n.].
 39. RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. figura 1, p. 7–11, 2001.
 40. SALEEM, H.; HANEEF, M.; ABBASI, H. Y. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 204, p. 1–7, 2018.
 41. SATO, K. et al. D-band Raman intensity of graphitic materials as a function of laser energy and crystallite size. **Chemical Physics Letters**, v. 427, n. 1–3, p. 117–121,

- 2006.
42. SIMON, P.; BROUSSE, T.; FAVIER, F. **Supercapacitors based on carbon or pseudocapacitive materials.** [s.l: s.n.].
 43. SINGH, J. et al. Graphene: from synthesis to engineering to biosensor applications. **Frontiers of Materials Science**, v. 12, n. 1, p. 1–20, 2018.
 44. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis Sixth Edition** Thompson Brooks/Cole, 1998.
 45. STOBINSKI, L. et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 195, p. 145–154, 2014.
 46. STORAGE, E. E. **Aiping Yu, Victor Chabot, and Jiuju Zhang.** [s.l: s.n.].
 47. SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1–2, p. 1–184, 2001.
 48. TAO, H. et al. Scalable exfoliation and dispersion of two-dimensional materials – an update. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 19, n. 2, p. 921–960, 2017.
 49. TITLE, C. M . G . Fontana and N . D . Greene , Corrosion Engineering , McGraw-Hill (1987). R . W . Revie and H . H . Uhlig , Corrosion and Corrosion Control : An Introduction to corrosion Science and Engineering , 4 th ed ., John Wiley & Sons , 2008 . R . Trethew. p. 1–2, [s.d.].
 50. UCHAIKIN, V. V.; SIBATOV, R. T.; AMBROZEVICH, S. A. Comment on “review of characterization methods for supercapacitor modelling”. **Journal of Power Sources**, v. 307, p. 112–113, 2016.
 51. VANGARI, M.; PRYOR, T.; JIANG, L. Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods. **Journal of Energy Engineering**, v. 139, n. 2, p. 72–79, 2013.
 52. VASILIEVICI, G. et al. Nanoparticles for Asphalt Composite Obtained by Milling. n. 1, 2013.
 53. VDOVIC, N. et al. The surface properties of clay minerals modified by intensive dry milling - revisited. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 4, p. 575–580, 2010.
 54. VIVEKCHAND, S.; ROUT, C. Graphene-based electrochemical supercapacitors. **Journal of Chemical ...**, v. 120, n. 1, p. 9–13, 2008.
 55. XIAO, Y. et al. Facile Surface Properties Engineering of High-Quality Graphene: Toward Advanced Ni-MOF Heterostructures for High-Performance Supercapacitor Electrode. **ACS Applied Energy Materials**, v. 2, n. 3, p. 2169–2177, 2019.
 56. YAN, J. et al. Electrochemical properties of graphene nanosheet/carbon black

- composites as electrodes for supercapacitors. **Carbon**, v. 48, n. 6, p. 1731–1737, 2010.
57. YI, M.; SHEN, Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 22, p. 11700–11715, 2015.
58. YU, H. et al. Redox-active alkaline electrolyte for carbon-based supercapacitor with pseudocapacitive performance and excellent cyclability. **RSC Advances**, v. 2, n. 17, p. 6736–6740, 2012.
59. ZHAO, W. et al. Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling. p. 5817–5819, 2010.
60. ZHOU, Y. et al. High-performance symmetric supercapacitors based on carbon nanotube/graphite nanofiber nanocomposites. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–7, 2018.