

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**  
**CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE**  
**MATERIAIS**



**Tese de Doutorado**

**Desenvolvimento de microsupercapacitores de grafeno induzido por laser  
recobertos com sulfeto de níquel cobalto pelo método de eletrodeposição**

**Guilherme Kurz Maron**

**Pelotas, 2021**

**Guilherme Kurz Maron**

**Desenvolvimento de microsupercapacitores de grafeno induzido por laser recobertos com sulfeto de níquel cobalto pelo método de eletrodeposição**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreño

Pelotas, 2021

Guilherme Kurz Maron

Desenvolvimento de microsupercapacitores de grafeno induzido por laser recobertos  
com sulfeto de níquel cobalto pelo método de eletrodeposição

Tese de doutorado, como requisito parcial, para obtenção do grau de Doutor  
em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico,  
Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 19/07/2021

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreño (orientador)  
Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos

---

Prof. Dr. Marcos Jose Leite Santos  
Doutor em Química pela Universidade Estadual de Maringá

---

Prof. Dr. Mauricio Roberto Bomio Delmonte  
Doutor em Química pela Universidade Federal Paulista Júlio de Mesquita Filho

---

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro  
Doutor em Ciências pela Université Paris XI

---

Prof. Dr. José Henrique Alano  
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de  
São Carlos

### **Agradecimentos**

Ao Professor Orientador Neftalí pela confiança durante todo esse período acadêmico.

Ao Prof. José Henrique Alano pela fundamental ajuda e parceria.

Aos colegas e amigos do grupo de pesquisa Novonano durante esta jornada

Ao Professor Jairton Dupont pelo Líquido iônico cedido e pela colaboração no artigo publicado

À CAPES pelo auxílio financeiro e pela oportunidade de participar do Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE)

## Resumo

MARON, Guilherme Kurz. Desenvolvimento de microsupercapacitores de grafeno induzido por laser recobertos com sulfeto de níquel cobalto pelo método de eletrodeposição. 2021. F. 102. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2021.

O aumento na demanda por novas tecnologias de armazenamento de energia tem motivado diversos estudos no campo da microeletrônica. Mais recentemente, o uso do laser de CO<sub>2</sub> como estratégia para produzir eletrodos padronizados para microsupercapacitores tem sido amplamente investigado. Com isso, esta pesquisa descreve detalhadamente um método para produção de microsupercapacitores de grafeno induzido por laser recoberto com Ni-Co-S combinando a produção de grafeno induzido por laser (LIG) por meio de gravação direta a laser em folhas comerciais de poliimida com posterior eletrodeposição de sulfeto de níquel e cobalto. Análises de XPS e FESEM foram realizadas e revelaram a existência de uma estrutura altamente porosa contendo Ni-Co-S homogeneamente distribuído ao longo de todo o substrato de LIG. Como resultado, o microsupercapacitor (MSC) de LIG/Ni-Co-S exibiu excelentes propriedades eletroquímicas, com uma capacitância específica de 30,4 mF.cm<sup>-2</sup> a uma densidade de corrente de 0,75 mA.cm<sup>-2</sup> e uma densidade de energia de 32,25 μWh.cm<sup>-2</sup> a uma densidade de potência de 1210 μW.cm<sup>-2</sup>. Esses valores são consideravelmente maiores que os apresentados pelo microsupercapacitor contendo apenas LIG e estão entre os melhores para MSCs baseados em LIG descritos na literatura. Além disso, uma retenção de capacitância de 122% foi obtida após 5000 ciclos, mostrando ser um candidato promissor para a próxima geração de dispositivos portáteis miniaturizados.

Palavras-chave: Grafeno induzido por laser; microsupercapacitor; sulfeto de níquel e cobalto; armazenamento de energia; poliimida.

## Abstract

MARON, Guilherme Kurz. High-performance microsupercapacitor based on laser-induced graphene/nickel cobalt sulfide. 2021. f. 102. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2021.

The continuous increase in the demand for new energy storage technologies has driven numerous studies in the field of microelectronics. More recently, the use of infrared laser to produce patterned electrodes for microsupercapacitors has been extensively studied. This study reports a method of Ni-C-S coated laser induced graphene microsupercapacitors (MSCs) by combining the synthesis of laser-induced graphene (LIG) through direct laser writing on commercial polyimide sheets and posterior electrodeposition of Ni-Co-S. XPS and FESEM analysis were performed and revealed the existence of a highly porous structure containing Ni-Co-S homogeneously distributed along the entire substrate. As a result, the LIG/Ni-Co-S MSC exhibited excellent electrochemical properties, with the highest specific capacitance of  $30.4 \text{ mF.cm}^{-2}$  at  $0.75 \text{ mA.cm}^{-2}$  and an energy density of  $32.25 \text{ }\mu\text{Wh.cm}^{-2}$  ( $16.9 \text{ Wh.kg}^{-1}$ ) at a power density of  $1210 \text{ }\mu\text{W.cm}^{-2}$  ( $367.5 \text{ W.kg}^{-1}$ ). These values are much higher than bare LIG MSC and are among the best for LIG-based MSCs. Furthermore, high capacitance retention of 122% was obtained after 5000 cycles, showing to be a promising candidate for the next generation of miniaturized portable devices.

Keywords: Laser-induced graphene; microsupercapacitor; nickel cobalt sulfide; energy storage; polyimide.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração representando a montagem e os componentes de um supercapacitor. ....	21
Figura 2: Ilustração de um microsupercapacitor planar com eletrodos no formato interdigital. ....	22
Figura 3: Ilustração da montagem padrão de um microsupercapacitor planar contendo eletrodos com formato interdigital. ....	23
Figura 4: Ilustração de conexões em série e em paralelo de microsupercapacitores compostos por eletrodos interdigitais. ....	24
Figura 5: Estrutura química do álcool polivinílico. ....	28
Figura 6: Estrutura química do tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metil imidazólio [BMIM] [BF <sub>4</sub> ]. ....	29
Figura 7: Exemplificação de um processo de produção em larga escala de eletrodos através da técnica de gravação direta a laser. ....	31
Figura 8: Ilustração de alguns padrões normalmente utilizados como eletrodos de sensores eletroquímicos e microsuercapacitores. ....	32
Figura 9: Ilustração de um processo padrão de obtenção de eletrodos de grafeno induzido por laser. ....	34
Figura 10: Ilustração da estrutura química da poliimida. ....	35
Figura 11: Ilustração do processo de produção de grafeno induzido por laser de CO <sub>2</sub> em filmes de poliimida utilizados para a fabricação dos microsupercapacitores. ....	42
Figura 12: Ilustração dos processos de DLW e eletrodeposição de Ni-Co-S com subsequente fabricação dos capacitores de dois eletrodos simétricos do tipo <i>coin cell</i> (canto superior direito) e microsupercapacitor (canto inferior direito). ....	43
Figura 13: Fluxograma de cada etapa de fabricação dos dispositivos de armazenamento de energia. ....	44
Figura 14: Ilustração detalhada da montagem dos supercapacitores em configuração simétrica de dois eletrodos do tipo <i>coin cell</i> . ....	47
Figura 15: Ilustração detalhada da montagem dos microsupercapacitores. ....	48
Figura 16: Ilustração detalhada das dimensões dos microsupercapacitores fabricados. ....	49
Figura 17: Imagens dos eletrodos fabricados para realização das medidas eletroquímicas. ....	49

Figura 18: Espectros Raman das amostras formadas por LIG sem modificação (contendo apenas o grafeno induzido por laser) e LIG/Ni-Co-S.....	53
Figura 19: Espectros FTIR das amostras formadas por LIG sem modificação (contendo apenas o grafeno induzido por laser) e LIG/Ni-Co-S.....	54
Figura 20: Espectros XPS das amostras compostas por LIG e LIG/Ni-Co-S (a); espectro XPS de alta resolução C 1s da amostra LIG sem modificação (b); espectros XPS de alta resolução da amostra LIG/Ni-Co-S: (c) C 1s; (d) Ni 2p; (e) Co 2p e (f) S 2p. ....	56
Figura 21: Imagens de microscopia eletrônica de varredura exibindo a morfologia de superfície das amostras de LIG (a) e LIG/Ni-Co-S (b). Mapeamento químico elementar (EDS) das amostras de LIG/Ni-Co-S (c – h) confirmando a presença dos elementos químicos C, O, S, Ni e Co. ....	58
Figura 22: Imagem de MEV da seção transversal da amostra de LIG/Ni-Co-S. O aumento exibe uma visão ampliada de uma região abaixo da superfície da amostra. ....	59
Figura 23:: Imagens de microscopia eletrônica de varredura exibindo a morfologia de superfície das amostras de LIG/Ni-Co-S em maior magnificação.....	60
Figura 24: Valores médios de resistência de folha das amostras de LIG produzida por diferentes valores de potência do laser. ....	61
Figura 25: Curvas de voltametria cíclica de eletrodos de LIG produzidos em função da potência do laser. (a) 3,48 W; (b) 3,60 W; (c) 3,72 W; (d) 3,84 W; (e) 3,96 W e; (f) 4,08 W. Os testes foram realizados em configuração simétrica de dois eletrodos do tipo <i>coin cell</i> e utilizando KOH 6 mol.L <sup>-1</sup> como eletrólito. ....	62
Figura 26: Curvas de carga/descarga galvanostática dos eletrodos de LIG produzidos em função da potência do laser. (a) 3,48 W; (b) 3,60 W; (c) 3,72 W; (d) 3,84 W; (e) 3,96 W e; (f) 4,08 W. Os testes foram realizados em configuração simétrica de dois eletrodos do tipo <i>coin cell</i> e utilizando KOH 6M como eletrólito. ....	63
Figura 27: Caracterização eletroquímica de eletrodos de LIG produzidos em função da potência do laser. (a) curvas de voltametria cíclica a uma taxa de varredura de 100 mV.s <sup>-1</sup> ; (b) curvas de carga/descarga galvanostática a uma densidade de corrente de 0,15 mA.cm <sup>-2</sup> ; (c) capacitância específica (em função da área dos eletrodos) calculada para diferentes densidades de corrente e; (d) correlação entre a capacitância específica e resistência da folha em função das potências do laser utilizada para	



produção dos eletrodos de LIG. Os testes foram realizados em configuração simétrica de dois eletrodos do tipo <i>coin cell</i> e utilizando KOH 6 mol.L <sup>-1</sup> como eletrólito.....	64
Figura 28: Curvas de voltametria cíclica geradas durante o processo de eletrodeposição de Ni-Co-S. ....	65
Figura 29: Caracterização eletroquímica dos eletrodos de LIG e LIG/Ni-Co-S produzidos por diferentes condições de eletrodeposição. Curvas de voltametria cíclica para diferentes taxas de varredura. (a) LIG; (b) LIG/Ni-Co-S_5C_5SR; (c) LIG/Ni-Co-S_10C_5SR; (d) LIG/Ni-Co-S_15C_5SR; (e) LIG/Ni-Co-S_5C_10SR; (f) LIG/Ni-Co-S_10C_10SR e; (g) LIG/Ni-Co-S_15C_10SR. Os testes foram realizados em configuração simétrica de dois eletrodos do tipo <i>coin cell</i> e utilizando KOH 6 mol.L <sup>-1</sup> como eletrólito. ....	66
Figura 30: Caracterização eletroquímica dos eletrodos de LIG e LIG/Ni-Co-S produzidos por diferentes condições de eletrodeposição. Curvas de carga/descarga galvanostática para diferentes densidades de corrente. (a) LIG; (b) LIG/Ni-Co-S_5C_5SR; (c) LIG/Ni-Co-S_10C_5SR; (d) LIG/Ni-Co-S_15C_5SR; (e) LIG/Ni-Co-S_5C_10SR; (f) LIG/Ni-Co-S_10C_10SR; (g) LIG/Ni-Co-S_15C_10SR. Os testes foram realizados em configuração simétrica de dois eletrodos do tipo <i>coin cell</i> e utilizando KOH 6M como eletrólito. ....	67
Figura 31: Desempenho eletroquímico das amostras de LIG e LIG/Ni-Co-S produzidos por diferentes condições de eletrodeposição. (a) Curvas de voltametria cíclica a uma taxa de varredura de 100 mV.s <sup>-1</sup> ; (b) curvas de carga/descarga galvanostática na densidade de corrente de 0,15 mA.cm <sup>-2</sup> e; (c) capacitância específica em função de diferentes densidades de corrente. Os testes foram realizados em configuração simétrica de dois eletrodos do tipo <i>coin cell</i> e utilizando KOH 6 mol.L <sup>-1</sup> como eletrólito. ....	68
Figura 32: Desempenho eletroquímico das amostras de LIG, LIG/Ni-Co-S_10C_5SR e LIG/Ni-Co-S_15C_5SR testadas em uma configuração simétrica de dois eletrodos do tipo <i>coin cell</i> e utilizando PVA-KOH como eletrólito. Curvas de voltametria cíclica em diferentes taxas de varredura dos eletrodos de (a) LIG; (b) LIG/Ni-Co-S_10C_5SR; (c) LIG/Ni-Co-S_15C_5SR; Curvas de carga/descarga galvanostática para diferentes densidades de corrente dos eletrodos de (d) LIG; (e) LIG/Ni-Co-S_10C_5SR e (f) LIG/Ni-Co-S_15C_5SR. ....	69
Figura 33: Desempenho eletroquímico das amostras de LIG, LIG/Ni-Co-S_10C_5SR	

e <i>LIG/Ni-Co-S_15C_5SR</i> testadas em uma configuração simétrica de dois eletrodos do tipo <i>coin cell</i> e utilizando PVA-KOH como eletrólito. (a) Curvas de voltametria cíclica uma taxa de varredura de 150 mVs <sup>-1</sup> ; (b) curvas de carga/descarga galvanostática a uma densidade de corrente de 0,25 mA.cm <sup>-1</sup> e (c) valores de capacitância específica em função de diferentes densidades de corrente. ....	71
Figura 34 Desempenho eletroquímico das amostras de <i>LIG</i> , <i>LIG/Ni-Co-S_10C_5SR</i> e <i>LIG/Ni-Co-S_15C_5SR</i> medido pela técnica de <i>hold-time</i> . Curvas de descarga a uma densidade de corrente de 0.20 mA.cm <sup>-2</sup> . Os testes foram realizados em configuração simétrica de dois eletrodos do tipo <i>coin cell</i> e utilizando PVA-KOH como eletrólito. .	72
Figura 35: Medidas de ângulo de contato das amostras de <i>LIG</i> , <i>LIG/Ni-Co-S_10C_5SR</i> e <i>LIG/Ni-Co-S_15C_5SR</i> . ....	73
Figura 36: Valores de corrente de fuga das amostras de <i>LIG</i> , <i>LIG/Ni-Co-S_10C_5SR</i> e <i>LIG/Ni-Co-S_15C_5SR</i> . Os testes foram realizados em configuração simétrica de dois eletrodos do tipo <i>coin cell</i> e utilizando PVA-KOH como eletrólito. ....	74
Figura 37: Desempenho eletroquímico dos MSCs de <i>LIG</i> e <i>LIG/Ni-Co-S</i> medido em eletrólito PVA-KOH. Curvas de voltametria cíclica a diferentes taxas de varredura das amostras de (a) <i>LIG</i> e (b) <i>LIG / Ni-Co-S</i> . Curvas de carga/descarga galvanostática em diferentes densidades de corrente das amostra de (c) <i>Lig</i> e (d) <i>LIG / Ni-Co-S</i> . ....	76
Figura 38 : Desempenho eletroquímico dos MSCs de <i>LIG</i> e <i>LIG/Ni-Co-S</i> medido em eletrólito PVA-KOH. (a) curvas de voltametria cíclica a uma taxa de varredura de 200 mV.s <sup>-1</sup> ; (b) curvas de carga/descarga galvanostática a uma densidade de corrente de 0,75 mA.cm <sup>-2</sup> e (c) capacitancia específica em função de diferentes densidades de corrente. ....	77
Figura 39: Desempenho eletroquímico do MSC de <i>LIG/Ni-Co-S</i> em diferentes janelas de potencial. (a) Curvas de voltametria cíclica a uma taxa de varredura de 100 mV.s <sup>-1</sup> . Curvas de voltametria cíclica em função de diferentes taxas de varredura para janelas de varredura de (a) 1 V; (b) 1.5 V; e (c) 2 V. Os testes foram realizados utilizando líquido iônico como eletrolito. ....	79
Figura 40: Desempenho eletroquímico do MSC de <i>LIG/Ni-Co-S</i> em diferentes janelas de potencial. (a) curvas de carga/descarga galvanostática a uma densidade de corrente de 1,5 mA.cm <sup>-2</sup> . Curvas de curvas de carga e descarga galvanostática em função de diferentes densidades de corrente para janelas de varredura de (a) 1 V; (b) 1,5 V; e (c) 2 V. Os testes foram realizados utilizando líquido iônico como eletrolito.	80

Figura 41: capacitâncias específicas calculadas em função de diferentes valores de densidade de corrente para janelas de varredura entre 0 – 2 V.....	81
Figura 42: Ragone <i>p/ot</i> comparando os valores de densidade de energia e potência do MSC de LiG/Ni-Co-S com materiais semelhantes descritos na literatura. O <i>inset</i> mostra um LED vermelho aceso pelo MSC de LiG/Ni-Co-S. ....	82
Figura 43: retenção de capacitância após 5000 ciclos de carga/descarga. Todas os testes foram realizadas utilizando líquido iônico como eletrólito. ....	83
Figura 44: (a) Curvas de carga/descarga galvanostática de um único MSC LiG/Ni-Co-S em comparação com dois MSC LiG/Ni-Co-S conectados em série e; (b) Curvas de carga/descarga galvanostática de dois MSC LiG/Ni-Co-S conectados em série, na faixa de potencial variando de 2 a 4 V com densidade de corrente de 1,5 mA.cm <sup>-2</sup> . ....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resumo de todas as informações obtidas através da técnica de <i>hold-time</i> , resistência de folha e medições de ângulo de contato para amostras de LIG, LIG/Ni-Co-S_10C_5SR e LIG/Ni-Co-S_15C_5SR.....	75
Tabela 2: Resumo de informações sobre as propriedades eletroquímicas do MSC LIG/Ni-Co-S avaliado em líquido iônico como eletrólito em diferentes potenciais de trabalho. ....	82
Tabela 3: Comparação dos valores de retenção de capacitância obtido pelo LIG/Ni-Co-S MSC com dispositivos semelhantes descritos na literatura.....	84
Tabela 4: Comparação do maior valor de capacitância específica obtido neste trabalho com outros MSCs descritos na literatura.....	85

### Lista de siglas e abreviaturas

Csp	Capacitância específica
CV	Voltametria cíclica ( <i>cyclic voltammetry</i> )
CVD	Deposição química de vapor ( <i>Chemical vapor deposition</i> )
DLW	Grafeno induzido por laser ( <i>direct laser writing</i> )
EDLC	Capacitor elétrico de dupla camada ( <i>electric double layer capacitor</i> )
FESEM	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GO	Óxido de grafeno ( <i>graphene oxide</i> )
GCD	Carga e descarga galvanostática ( <i>galvanostatic charge discharge</i> )
LIG	Grafeno induzido por laser ( <i>laser induced graphene</i> )
MB	Microbateria
MSC	Microsupercapacitor
PEEK	Poli(éter-éter-cetona)
PES	Polietersulfona
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PFA	Álcool furfurílico
PI	Poliimida
PC	Pseudocapacitor
PSU	Polisulfona
PPSU	Polifenilsulfona
rGO	Óxido de grafeno reduzido ( <i>reduced graphene oxide</i> )
SC	Supercapacitor
SPEEK	Poli(éter-éter-cetona) sulfonado
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

## Sumário

1. INTRODUÇÃO .....	16
2. OBJETIVOS .....	19
2.1 Objetivo Geral .....	19
2.2. Objetivos específicos .....	19
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	20
3.1. Dispositivos de armazenamento de energia – supercapacitores e microsupercapacitores .....	20
3.2 Mecanismos de armazenamento de energia.....	24
3.3 Materiais para eletrodos de SCs e MSCs.....	25
3.4 Eletrólitos para SCs e MSCs .....	27
3.5 Processos de fabricação de MSCs planares interdigitais.....	29
3.6 Processo de gravação direta a laser .....	30
3.7 Grafeno induzido por laser .....	33
3.8 Microsupercapacitores baseados em grafeno induzido por laser.....	38
3.9 Sulfeto de níquel e cobalto para armazenamento de energia .....	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	42
4.1 Materiais utilizados .....	42
4.2 Fabricação do grafeno induzido por laser (LIG) .....	42
4.3 Processo de eletrodeposição do Ni-Co-S.....	43
5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	45
5.1. Espectroscopia RAMAN .....	45
5.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	45
5.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) .....	45
5.4. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM) .....	46
5.5 Medidas de ângulo de contato .....	46
5.6 Medidas elétricas e eletroquímicas .....	46

6. RESULTADOS.....	52
6.1 Resultados eletroquímicos .....	61
6.2 Desempenho eletroquímico dos dispositivos em eletrólito gel de PVA/KOH.....	69
6.3 Comportamento eletroquímico do MSC LIG/Ni-Co-S em função de diferentes potenciais .....	78
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	87
9. Perspectivas futuras .....	88
9. Referências .....	89
Anexo I .....	98

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento do consumo mundial de energia observado nos últimos anos, em grande parte ainda dependente da utilização de combustíveis fósseis como fonte energética, vem causando uma série de impactos ambientais irreversíveis. (GONZÁLEZ et al., 2016; LI et al., 2021; ZHANG et al., 2021) Visando contornar tais problemas, diversas pesquisas envolvendo a fabricação de tecnologias e dispositivos de geração, armazenamento e conversão de energia baseado em fontes renováveis e que possuam menor impacto ambiental vem sendo desenvolvidas diariamente. (FOO et al., 2016; GEHRKE et al., 2020) Além disso, buscando suprir a alta demanda por novas tecnologias de armazenamento de energia causada pelo rápido crescimento da indústria microeletrônica, inúmeros estudos voltados para a fabricação de dispositivos portáteis miniaturizados para armazenamento de energia vêm sendo constantemente desenvolvidos, tornando-se essencial para a próxima geração da microeletrônica. Dentro deste conceito, trabalhos envolvendo supercapacitores (SC) vem ganhando destaque. Estes dispositivos são capazes de armazenar energia e liberá-la de forma controlada, porém, se diferenciando quando comparados com baterias devido a características como rápidos ciclos de carga e descarga, com alta densidade de potência e energia, longa vida útil e configurações de montagem simples. (HAWES et al., 2019; MARON et al., 2020a)

Em particular, os microsupercapacitores (MSCs) têm recebido muita atenção, principalmente por manter as mesmas características dos SCs, porém com tamanho miniaturizado, tornando-se alternativas interessantes para serem usados em dispositivos portáteis, ampliando ainda mais sua potencialidade de aplicação. (PENG et al., 2015a; ZHU et al., 2019) De acordo com o mecanismo responsável pelo armazenamento da energia, os MSCs, assim como os SCs, podem ser capacitores de dupla camada elétrica (*electric double-layer capacitor* - EDLC), onde a energia é armazenada eletrostaticamente na interface eletrodo-eletrólito, ou um pseudocapacitor (PC), que armazena energia por meio de rápidas reações reversíveis de oxidação/redução no material eletroativo, processo também denominado de reações faradáicas. (WANG et al., 2015; ZHU et al., 2020)

Atualmente, várias técnicas têm sido empregadas para fabricar MSCs, como *ink-jet printing* (GAO; LI; SONG, 2017; LIU et al., 2016), fotolitografia (QI et al., 2015), *screen printing* (JOST et al., 2013) e a mais comum, *direct laser writing* (DLW). (LIU et



al., 2019) DLW é um método amplamente utilizado para produção de grafeno induzido por laser (*laser induced graphene* – LIG), um material constituído de grafeno tridimensional (3D) de alta área superficial. (IN et al., 2015) O processo de DLW é caracterizado por possuir alta resolução, sendo capaz de produzir desenhos com os mais variados formatos, de forma simples, com baixo custo, além ser um processo ecologicamente correto. Recentemente, inúmeros dispositivos flexíveis e miniaturizados baseados em LIG são relatados na literatura, incluindo sensores, atuadores, *water splitting electrodes*, catalisadores, células a combustível, entre outros. (LING et al., 2020; TILIAKOS et al., 2020; YOON et al., 2020; ZHANG et al., 2017, 2018c) Quando aplicado em MSCs, o LIG fabricado pelo processo DLW tem recebido muita atenção, uma vez que podem ser sintetizados eletrodos de grafeno com alta qualidade, variados designs e em uma grande variedade de substratos, de acordo com a necessidade. Pesquisas descrevem a obtenção de LIG para a produção de eletrodos utilizando diferentes materiais, sintéticos e naturais, incluindo filmes de óxido de grafeno, madeira, PFA, coco, entre outros. (CHYAN et al., 2018; HAWES et al., 2019; SOKOLOV; SHEPPERD; ORLANDO, 2010; YE et al., 2017; ZHU et al., 2020)

Além disso, o LIG pode ser facilmente produzido através da irradiação de um laser de CO<sub>2</sub> em filmes comerciais de poliimida, resultando em um filme altamente poroso com excelente condutividade elétrica, tornando-se uma boa alternativa para o desenvolvimento de MSCs. (LIN et al., 2014a; YE; JAMES; TOUR, 2019) No entanto, o desempenho eletroquímico de dispositivos formados apenas por LIG é limitado e requer melhorias. Para isso, diferentes estratégias vêm sendo continuamente estudadas. Por exemplo, Cai et al. estudou o efeito do tratamento com plasma na molhabilidade e propriedades eletroquímicas do LIG; o efeito de heteroátomos (por exemplo, N, S, B) como dopantes na estrutura eletrônica do LIG também frequentemente é relatado. Além disso, a incorporação de materiais pseudocapacitivos, como óxidos e sulfetos metálicos de transição (por exemplo, MnO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO) e polímeros condutores também são alternativas que são utilizadas para melhorar as propriedades de armazenamento de energia de MSCs. (CAI; LV; WATANABE, 2016; NA WANG, A JINZHANG LIU, A,\* YI ZHAO, A MINGJUN HU, 2018; PENG et al., 2015b; WANG et al., 2019a, 2020a, 2020b)

Mais recentemente, os sulfetos metálicos têm despertado interesse como uma

classe de material pseudocapacitivo, principalmente devido às suas características, como alta atividade eletroquímica e baixo custo, quando comparados a outros pseudocapacitores. No entanto, sua baixa condutividade elétrica e baixa eficiência Coulômbica reduzem suas propriedades eletroquímicas e limitam sua aplicação. (WANG et al., 2018; ZHANG et al., 2018a) Uma estratégia comum para melhorar seu desempenho é o desenvolvimento de nanocompósitos com materiais condutores, em que se destacam estruturas baseadas em carbono, como grafeno, óxido de grafeno reduzido e nanotubos de carbono. Dentre os sulfetos metálicos descritos para aplicação como eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia, o sulfeto de níquel-cobalto, que possui mais sítios redox-ativos do que a maioria dos óxidos metálicos, destaca-se como uma alternativa promissora que ainda precisa ser melhor investigada. (JIANG et al., 2019; WANG et al., 2015)

Neste trabalho, foi desenvolvido uma metodologia para fabricação de MSCs baseados em grafeno induzido por laser através da combinação do processo gravação direta a laser de CO<sub>2</sub> em um filme de poliimida comercial, com subsequente eletrodeposição de sulfeto de níquel-cobalto. O método se mostrou simples e eficiente para a produção de dispositivos com excelentes propriedades eletroquímicas. Os MSCs foram completamente avaliados, primeiramente com relação a produção do substrato de LIG, onde diferentes parâmetros do laser foram testados. Diferentes condições para o processo de eletrodeposição também foram investigadas. E por fim, a resposta dos materiais frente a diferentes eletrólitos foram testados em busca da completa avaliação eletroquímica dos dispositivos.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Esta pesquisa teve como objetivo a fabricação de microsupercapacitores de grafeno induzido por laser produzidos através da combinação de um processo de gravação direta a laser de CO<sub>2</sub> em filmes comerciais de poliimida com posterior eletrodeposição de sulfeto de níquel e cobalto.

### 2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar amostras de LIG em diferentes potências de laser e selecionar, através de medidas elétricas e eletroquímicas, os melhores parâmetros;
- Investigar a melhor combinação de parâmetros de eletrodeposição de sulfeto de níquel e cobalto; realizar medidas eletroquímicas em configuração de 2 eletrodos do tipo *coin cell* em KOH 6 mol.L<sup>-1</sup>;
- Aprofundar a investigação das propriedades eletroquímicas nas amostras que apresentaram melhor desempenho; realizar testes em eletrólito gel de PVA/KOH;
- Caracterizar quimicamente, estruturalmente e morfologicamente a amostra que apresentou melhor desempenho eletroquímico;
- Produzir microsupercapacitores da amostra que apresentou melhor desempenho eletroquímico e fazer testes em eletrólito gel de PVA/KOH;
- Avaliar as propriedades eletroquímicas dos microsupercapacitores em função de diferentes janelas de potencial utilizando líquido iônico como eletrólito;

### **3. REVISÃO DA LITERATURA**

#### **3.1. Dispositivos de armazenamento de energia – supercapacitores e microsupercapacitores**

O constante aumento na demanda energética mundial, diretamente associada com o rápido desenvolvimento da indústria eletrônica, somado a necessidade da substituição de fontes enérgicas agressivas ao meio ambiente por tecnologias baseadas em processos mais ecologicamente amigáveis, vem impulsionando uma série de pesquisas na área de dispositivos de armazenamento de energia, em especial, baterias e supercapacitores (SCs). (FOO et al., 2016; POONAM et al., 2019) Apesar de possuírem a mesma finalidade, suas formas de funcionamento e suas características diferem em alguns aspectos. As baterias são dispositivos mais estáveis, que envolvem mudanças de fase e reações redox com íons metálicos, resultando a um processo de difusão lento, o que leva a um processo de carga e descarga lento e com baixa potência, porém, com alta densidade de energia. Os SCs, por outro lado, apresentam ciclos de carga/descarga mais rápidos, com alta densidade de potência, além de serem capazes de resistir a um grande número de ciclos de carga e descarga sem perder sua eficiência. (SHI et al., 2016; ZHANG; ZHOU; ZHAO, 2009) Os SCs apresentam configurações simples, sendo constituídos por dois coletores de corrente, onde são depositados os materiais que constituem os eletrodos, isolados por um separador (membrana com alta porosidade) impregnada com um eletrólito, que pode ser ácido, básico, orgânico ou ainda um líquido iônico. O tipo de eletrólito utilizado é de fundamental importância, visto que tem como principal função realizar o balanço das cargas entre os eletrodos, além de ser o responsável pela condutividade iônica do sistema e de determinar os potenciais de trabalho dos dispositivos. (AKINWOLEMIWA; PENG; CHEN, 2015; BROUSSE et al., 2017) A Figura 1 ilustra uma montagem padrão de um supercapacitor.

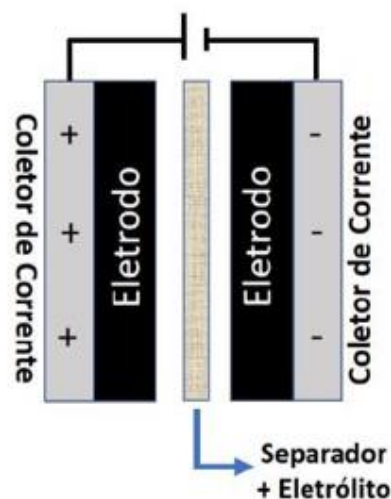


Figura 1: Ilustração representando a montagem e os componentes de um supercapacitor.

Fonte: Imagem própria.

Mais recentemente, o avanço da indústria microeletrônica e o aumento na fabricação de produtos eletrônicos miniaturizados portáteis intensificou a demanda por dispositivos de armazenamento de energia em microescala, como microbaterias (MBs) e microsupercapacitores (MSCs). Estes dispositivos apresentam um alto potencial de aplicação em diversas indústrias, como fontes de energia para equipamentos da área médica, biológica, energética, automobilística e microeletrônica em geral. (KIRUBASANKAR et al., 2021; LU et al., 2021) Com isso, pesquisas focadas no aprimoramento desses dispositivos se tornam cada vez mais necessárias, sendo fundamentais para a próxima geração da indústria de microeletrônicos. Em termos de funcionamento, os MSCs se assemelham em alguns aspectos com os SCs convencionais, possuindo rápidos processos de carga e descarga, alta densidade de potência e longo ciclo de vida útil, entretanto, fabricados em tamanho reduzido. Além disso, suas técnicas de fabricação permitem o desenvolvimento de dispositivos flexíveis, tornando-se alternativas interessantes para serem utilizados em equipamentos vestíveis e portáteis. (PENG et al., 2015a; WU; FENG; CHENG, 2014)

Os primeiros MSCs fabricados eram compostos por filmes finos de óxidos metálicos depositados em substratos condutores, montados em configuração do tipo sanduiche, separados por eletrólitos sólidos, como descrito por Kim et al. em 2003, que produziu um dispositivo formado por filmes finos de óxido de rutênio/tungstênio como eletrodos. (KIM et al., 2003) Com o significativo avanço tecnológico dos últimos

anos, diferentes abordagens para a fabricação de MSCs surgiram, baseadas em diferentes processos. Atualmente, existem três configurações mais usuais para fabricação de MSCs: estruturas baseadas em eletrodos de filmes finos montados em estrutura do tipo sanduiche, como citado anteriormente; eletrodos no formato de fibras/fios, que foram descobertos mais recentemente e podem servir para aplicações em eletrônicos têxteis, pois possuem diâmetro reduzido, leveza e são extremamente flexíveis. São confeccionados normalmente na forma de *core-shell*, podendo ser montados de forma paralela, torcida ou coaxial; e a forma mais comum de MSCs, eletrodos com estrutura planar no formato interdigital, como ilustrado na Figura 2. (KIRUBASANKAR et al., 2021; LI et al., 2021) Os MSCs planares com eletrodos no formato interdigital apresentam um arranjo de microeletrodos aderidos em um substrato, rígido ou flexível, que pode variar de acordo com a necessidade da aplicação desejada. Nesses dispositivos, uma camada de eletrólito, na sua grande maioria, na forma de gel, é depositado na superfície dos microeletrodos devidamente isolados eletricamente dos conectores elétricos, como pode ser observado em detalhe na Figura 3.

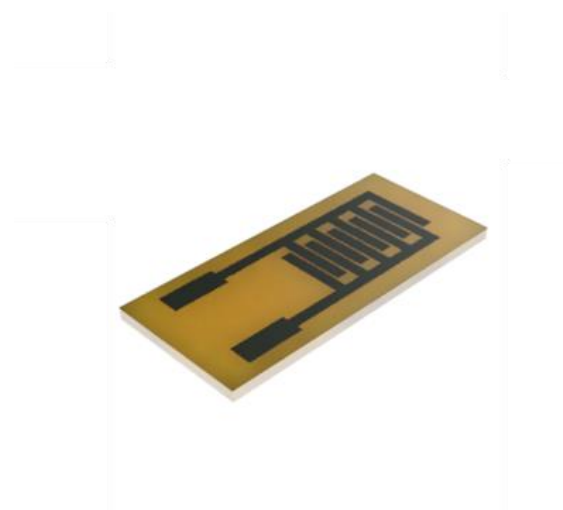


Figura 2: Ilustração de um microsupercapacitor planar com eletrodos no formato interdigital.

Fonte: Imagem própria.

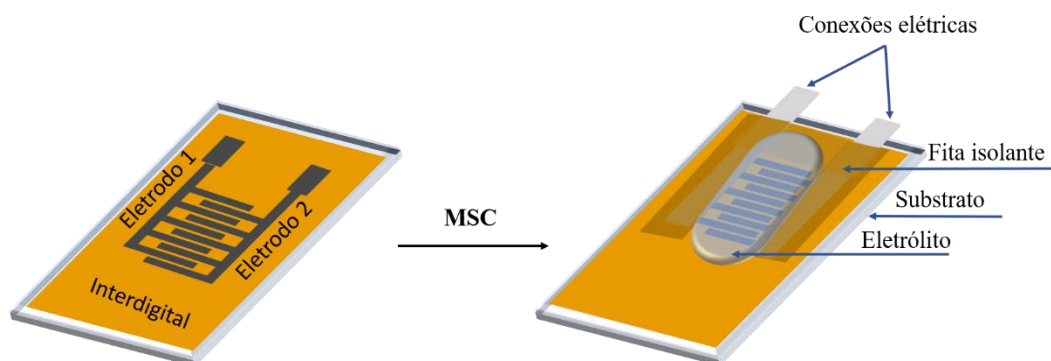


Figura 3: Ilustração da montagem padrão de um microsupercapacitor planar contendo eletrodos com formato interdigital.

Fonte: Imagem própria.

Esta configuração apresenta uma série de vantagens quando comparada com as demais, visto que não se faz necessário o uso de separadores ou *binders*, o que melhora consideravelmente o contato entre os eletrodos e o eletrólito e minimiza a probabilidade da ocorrência de curtos-circuitos, o que facilita a difusão iônica responsável pelo processo de armazenamento de energia e, conseqüentemente, melhora o desempenho dos dispositivos. Além disso, os MSCs interdigitados são capazes de se adaptar facilmente a diversos processos de microfabricação, podendo ser integrados em outros dispositivos eletrônicos portáteis de diversos formatos e dimensões. Seu formato também favorece conexões que podem se adaptar de acordo com a necessidade, como ilustrado na Figura 4. Por exemplo, podem ser facilmente conectados em série, visando o aumento do potencial de trabalho do dispositivo. Ou ainda em paralelo, com o intuito de aumentar a quantidade de energia armazenada. Se utilizando dessa estratégia, Li et al. Em 2018 fabricou um dispositivo MSC planar flexível composto por 210 eletrodos a base de grafeno conectados em série em um único substrato, alcançando um potencial de trabalho total de 209 V. (LI et al., 2018b). Giannakou et al., em 2019 produziu um microsupercapacitor de alta densidade de energia e potência por meio do processo de *inkjet printing*. Os eletrodos compostos por óxido de níquel (NiO) depositado em coletores de corrente de prata no formato interdigital apresentaram excelentes valores de capacitância específica, atingindo a valores máximos de  $155 \text{ mF.cm}^{-2}$  ( $705 \text{ F.cm}^{-3}$ ). Devido a facilidade do processo de fabricação destes eletrodos, 10 dispositivos foram posteriormente conectados em série e em paralelo, onde foi observado que os dispositivos conectados paralelamente, apresentaram valores de capacitância 10 vezes superior a um único

dispositivo isolado. Já quando conectados em série, a voltagem foi multiplicada por 10, mantendo 10% da capacitância de 1 dispositivo. (GIANNAKOU et al., 2019)

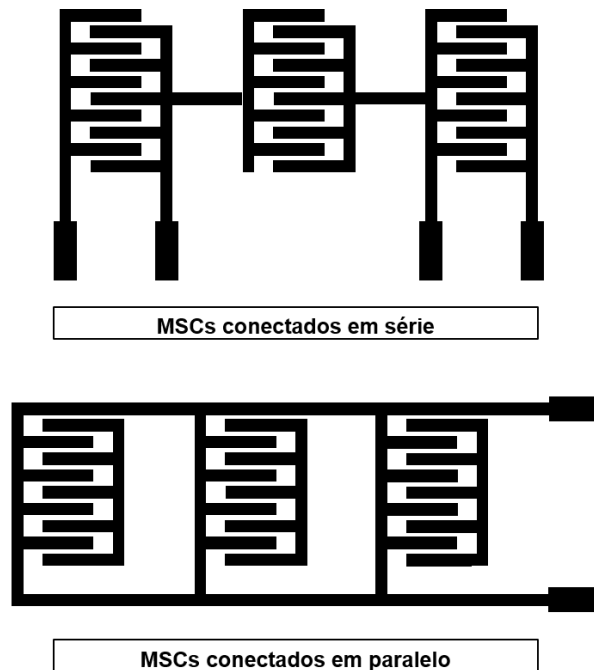


Figura 4: Ilustração de conexões em série e em paralelo de microsupercapacitores compostos por eletrodos interdigitais.

Fonte: Imagem própria.

### 3.2 Mecanismos de armazenamento de energia

Em termos de armazenamento de energia, tanto os SCs como MSCs podem apresentar dois mecanismos distintos, que são diretamente dependentes do tipo de material que compõem os eletrodos. O primeiro, denominado é EDLC, onde a energia é armazenada devido ao acúmulo de cargas eletrostáticas na interface eletrodo/eletrólito. (WANG; ZHANG; ZHANG, 2012; ZHANG et al., 2019b) Este processo é reversível e dependente do potencial a que o dispositivo está sendo submetido e da constante dielétrica do eletrólito utilizado. Durante o processo de carga, ou seja, quando está sendo aplicado um potencial positivo no sistema, os ânions se deslocam em direção ao eletrodo positivo, enquanto os cátions se acumulam na superfície do eletrodo negativo, formando uma “dupla camada” na interface entre os eletrodos e o eletrólito, onde a energia é armazenada. No momento em que o potencial aplicado é invertido, o processo reverso ocorre. (ZHANG et al.,



2014)

Como o acúmulo de cargas se dá na superfície acessível aos íons do eletrólito, características como alta área superficial, hidrofiliabilidade e alta condutividade elétrica são desejadas para os materiais dos eletrodos que se baseiam no processo EDLC. Além disso, como o processo de armazenamento de energia não envolve reações químicas nos eletrodos, materiais que apresentam mecanismo EDLC possuem alta retenção de capacitância, ou seja, suportam um grande número de ciclos de carga e descarga sem perder sua eficiência.

O segundo mecanismo, denominado pseudocapacitância (PC), corresponde a um processo no qual a energia é armazenada devido reações reversíveis de oxidação/redução (reações Farádicas) que ocorrem nos materiais que compõem os eletrodos. Como o processo ocorre tanto na superfície como em regiões internas próximas a superfície, este mecanismo é capaz de armazenar maior quantidade de energia quando comparado com o processo EDLC. Porém, como o processo é baseado em reações químicas, o processo de degradação dos eletrodos é mais intenso, resultando em materiais com menor estabilidade quando submetido a maiores números de ciclos de carga e descarga. (ZHANG et al., 2014, 2021)

### **3.3 Materiais para eletrodos de SCs e MSCs**

O desempenho eletroquímico de dispositivos de armazenamento de energia é diretamente dependente dos materiais que compõem os eletrodos, assim como o tipo de eletrólito utilizado na sua montagem. Diversos fatores como a composição química, área superficial, porosidade, morfologia, condutividade elétrica, grau de hidrofobicidade e estabilidade química influenciam significativamente no tipo de mecanismo e, por consequência, na quantidade de energia que os eletrodos são capazes de armazenar. Além disso, determinam outras características, como densidade de potência, estabilidade cíclica, retenção de carga e vida útil do dispositivo. (MILLER; HUA; TEZEL, 2018)

Por exemplo, a composição química dos materiais que formam os eletrodos define o tipo de mecanismo de armazenamento de energia e, por consequência, no desempenho do dispositivo; materiais com maiores valores de área superficial possuem eletrodos com mais superfície acessível para acúmulo de cargas, resultando em maior armazenamento, principalmente no caso de mecanismo EDLC; materiais com boa condutividade elétrica favorecem um transporte mais rápido de elétrons, que

auxilia no processo de armazenamento de energia; a otimização da porosidade e grau de hidrofilicidade dos eletrodos podem facilitar sua interação com os íons dos eletrólitos, facilitando a difusão iônica na interface eletrodo/eletrólito, melhorando o desempenho do dispositivo. (EL-KADY et al., 2012; MILLER; HUA; TEZEL, 2018; ZHANG et al., 2020)

Materiais que possuem sua estrutura baseada em átomos de carbono, como grafeno, óxido de grafeno reduzido, nanotubos de carbono e carvão ativado tem sido amplamente estudados para inúmeras aplicações, como por exemplo, agentes de reforço em nanocompósitos de matriz polimérica, células a combustível, eletrodos para sensores eletroquímicos e sensores de gases, células solares, catálise, etc. (MARON et al., 2018; NOREMBERG et al., 2017; VELUSAMY et al., 2019; WEI ZHANG, 2011; YAN et al., 2014) Devido as suas excelentes propriedades eletrônicas, atualmente estão entre os materiais mais estudados e aplicados como eletrodos de SCs e MSCs.

Entretanto, como apresentam mecanismo de armazenamento de energia baseado no processo EDLC, suas propriedades são limitadas em termos de densidade de energia armazenada. Devido a isto, inúmeras pesquisas descrevem metodologias realizando a sua modificação através da incorporação de materiais pseudocapacitivos, visando o aprimoramento de suas propriedades de armazenamento de energia. (CHEE et al., 2015; HUSSAIN; AMADE; BERTRAN, 2014; KIRUBASANKAR et al., 2021)

Nesse sentido, diversos materiais pseudocapacitivos vêm sendo estudados, podendo ser divididos em três classes principais:

- Óxidos e hidróxidos de metais de transição:  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ;
- Dicalcogenetos de metais de transição:  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{VS}_2$ ,  $\text{NiS}_2$ ,  $\text{CoSe}$ ,  $\text{NiSe}$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{MoTe}_2$ ,  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$ ;
- Polímeros condutores: polianilina, polipirrol e poli(3,4-etilenodioxitiofeno).

Além destes, modificações estruturais envolvendo a adição de heteroátomos, como B, N e P ligados ao longo das estruturas de carbono também são frequentemente relatadas.

### 3.4 Eletrólitos para SCs e MSCs

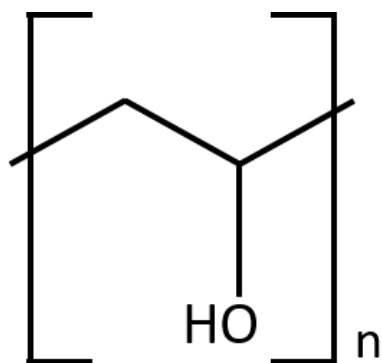
Assim como os materiais que compõe os eletrodos, o tipo de eletrólito utilizado na confecção de SCs e MSCs e seu grau de interação com os eletrodos tem influência direta nas propriedades eletroquímicas dos dispositivos. Eles são responsáveis por fornecer a condutividade iônica e por realizar o balanço das cargas entre os eletrodos. Fatores como o tipo, tamanho e concentração dos íons, assim como o tipo e a sua interação com o solvente utilizado determinam as principais características dos eletrólitos. Além disso, definem o potencial de trabalho dos dispositivos, que é dependente da tensão em que o eletrólito começa a apresentar processos de degradação em sua estrutura. (AKINWOLEMIWA; PENG; CHEN, 2015; WANG et al., 2017b) Em um cenário ideal, os eletrólitos devem possuir uma alta estabilidade eletroquímica e boa condutividade iônica em amplas janelas de potencial, além de serem ambientalmente amigáveis e possuir baixo custo. Todos esses quesitos controlam algumas propriedades dos eletrodos. Por exemplo, a janela de potencial em que o eletrólito se mantém estável está diretamente relacionada com a tensão operacional do dispositivo e com a quantidade de densidade de energia que ele é capaz de armazenar; a resistência em série equivalente do sistema está associada com a condutividade iônica do eletrólito, que também surte efeito na densidade de potência entregue pelos eletrodos; o grau de interação entre os íons e o solvente, assim como a qualidade na sua interface com os eletrodos afetam a vida-útil e a retenção de carga dos dispositivos. Entretanto, até hoje nenhum eletrólito consegue apresentar todos esses requisitos, com cada tipo de eletrólito apresentando certas vantagens e desvantagens quando comparado com os demais. (IQBAL; ZAKAR; HAIDER, 2020; ZHONG et al., 2015)

De acordo com a sua natureza, os eletrólitos para dispositivos de armazenamento podem ser divididos em 4 classes principais: eletrólitos aquosos, orgânicos, eletrólitos gel e por último, líquidos iônicos. (IQBAL; ZAKAR; HAIDER, 2020) Os eletrólitos aquosos são muito estudados em âmbitos laboratoriais voltados para pesquisa de novos materiais para eletrodos que compõe eletrodos de dispositivos, principalmente devido ao seu baixo custo e facilidade de manipulação, não sendo necessárias condições especiais de preparo ou completos processos de fabricação. Estes eletrólitos podem ser subdivididos em ácidos, básicos ou neutros, onde os mais utilizados são  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , respectivamente. Todos estes se

caracterizam por possuir elevada condutividade iônica e pequeno diâmetro de moléculas, podendo facilmente penetrar na porosidade dos materiais que compõe os eletrodos. Porém, hoje em dia existem poucos registros envolvendo o uso de eletrólitos aquosos em nível industrial, principalmente pela sua alta volatilidade e seu baixo potencial de trabalho em podem ser utilizados, além de serem agressivos aos coletores de corrente. (IQBAL; ZAKAR; HAIDER, 2020; ZHONG et al., 2015)

Atualmente, a maior parte dos dispositivos comerciais utilizam eletrólitos orgânicos, que apresentam potenciais de trabalhos superior, variando entre 2.5 e 2.8 V, o que resulta em maiores densidades de energia armazenadas. Os mais comuns consistem na combinação de um sal como o tetrafluoroborato de tetraetilamônio (TEABF<sub>4</sub>) dissolvido em acetonitrila ou carbonato de propileno. Porém, esses materiais tem um custo maior, são potencialmente inflamáveis e, em alguns casos são tóxicos, necessitando de processos de purificação em atmosfera controlada. (WANG et al., 2017b; ZHONG et al., 2015)

Os eletrólitos no formato de gel são compostos por uma matriz polimérica, na grande maioria dos casos composta por álcool poli vinílico (PVA – Figura 5), contendo um sal condutor dissolvido em uma solução aquosa. Normalmente são utilizados LiCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH, dentre outros. Devido a isso, apresentam boa mobilidade iônica e bom desempenho eletroquímico em potenciais de trabalho relativamente altos. São muito aplicados em dispositivos eletrônicos portáteis, flexíveis, vestíveis e microdispositivos. Contudo, por se tratar de uma fase gel, sua viscosidade alta limita sua área de contato com os eletrodos, aumentando a resistência do sistema e limita o desempenho dos dispositivos. (ALIPOORI et al., 2020)



**Álcool polivinílico**

Figura 5: Estrutura química do álcool polivinílico.

Já os líquidos iônicos vêm sendo bastante estudados, pois apresentam grande janela de potencial eletroquímica, são estáveis termicamente e quimicamente, apresentam maior condutividade e mobilidade iônica quando comparada com eletrólitos orgânicos, sofrem menores processos de volatilização e são menos tóxicos. Normalmente, dispositivos confeccionados com líquidos iônicos como eletrólito apresentam boa estabilidade e suportam grande número de ciclos de carga e descarga sem perder a eficiência. No entanto, possuem maior viscosidade do que os eletrólitos aquosos, podendo prejudicar sua interação com os eletrodos, aumentando a resistividade do sistema. São compostos pela combinação de um cátion orgânico, como piridínio, imidazólio, pirrolidínio, amônio e sulfônio e um ânion orgânico ou inorgânico, como o  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , e o triflate ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ). A Figura 6 exibe a estrutura química do tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metil imidazólio [BMIM]  $[\text{BF}_4]$ . (KARUPPASAMY et al., 2020; ZHONG et al., 2015)

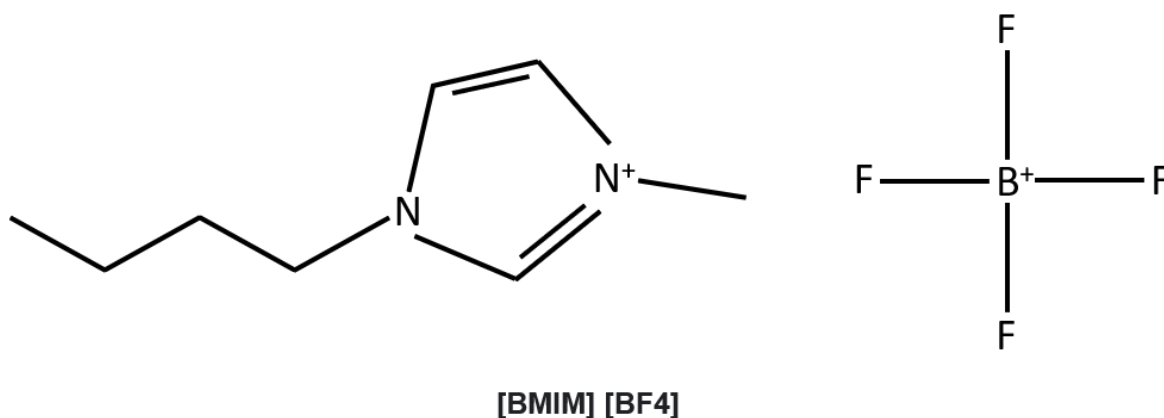


Figura 6: Estrutura química do tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metil imidazólio [BMIM]  $[\text{BF}_4]$ .

### 3.5 Processos de fabricação de MSCs planares interdigitais

Como mencionado anteriormente, o rápido crescimento da indústria microeletrônica impulsionou estudos e investimentos para o desenvolvimento de MSCs. Devido a isso, um grande número de pesquisas descreve a utilização de diferentes materiais para compor eletrodos, assim como diversos processos de fabricação de MSCs planares foram estudados e aperfeiçoados. Dentre os principais, pode-se citar fotolitografia, *ink printing* (impressão por tinta), *screen printing* (impressão de tela ou serigrafia), *plasma etching* (gravação por plasma), processos de deposição química/eletroquímica, impressões 2D e 3D, *direct laser writing* (gravação direta a laser), dentre outros. Essas técnicas se caracterizam por fabricar microeletrodos em

variados formatos contendo diversos tipos de materiais, como grafeno, óxido de grafeno reduzido, ouro, prata, platina, assim como combinação destes materiais com materiais que apresentam pseudocapacitância como mecanismo de armazenamento de energia.

O desenvolvimento de um MSC planar com eletrodos no formato interdigital foi publicado pela primeira vez por Sung e seus colaboradores, utilizando silício como substrato, ouro como coletores de corrente e polipirrol como eletrodos ativos. (SUNG; KIM; LEE, 2003) Gogotsi e seus colaboradores em 2010, utilizaram um substrato de silício contendo coletores de corrente de ouro e eletrodos ativos compostos por carbono nanoestruturado derivado de carbetos (*Carbide-derived carbon - CDC*). (CHMIOLA et al., 2010) Recentemente, significativos avanços nas formas produção de MSCs foram alcançados. Em 2017, o grupo do professor Ding fabricou um MSC composto por eletrodos de nanotubos de carbono produzidos pelo processo de impressão 3D. (YU et al., 2017) Mais recentemente, no ano de 2020, Wang e seu grupo produziu MSCs pela técnica de gravação direta a laser, contendo eletrodos formados por grafeno decorados com  $MnO_2$  em um substrato de poli(éter-éter-cetona). (ZHU et al., 2020)

### **3.6 Processo de gravação direta a laser**

Dentre todos os processos citados como alternativas para a fabricação de MSCs, o que é considerado mais promissor e que recentemente é um dos mais estudados por diversos grupos de pesquisa ao redor mundo é o processo de gravação direta a laser. DLW é uma técnica de fabricação utilizada para projetar/demarkar desenhos padronizados na superfície de diferentes materiais como polímeros, metais, cerâmicas, vidro e madeira. O processo é baseado em um efeito térmico responsável por causar transições de estado físico localizadas, resultantes de alterações químicas e morfológicas na região onde o feixe de laser é irradiado, enquanto as zonas onde o laser não foi direcionado se mantêm intactas, sem qualquer modificação química ou estrutural. (LIU et al., 2019; ZHOU et al., 2010)

Se caracteriza por ser uma técnica de alta precisão, simples operação e de baixo custo e vem sendo amplamente empregada na fabricação de microeletrodos para a aplicação em sensores, microsupercapacitores e microbaterias. Além disso, se destaca por ser uma técnica rápida, visto que não necessita a utilização de máscaras e pós-tratamentos, tornando-se uma excelente alternativa para ser utilizada em

produção de larga escala, garantindo padronização, reprodutibilidade e custo reduzido, como ilustra a Figura 7.

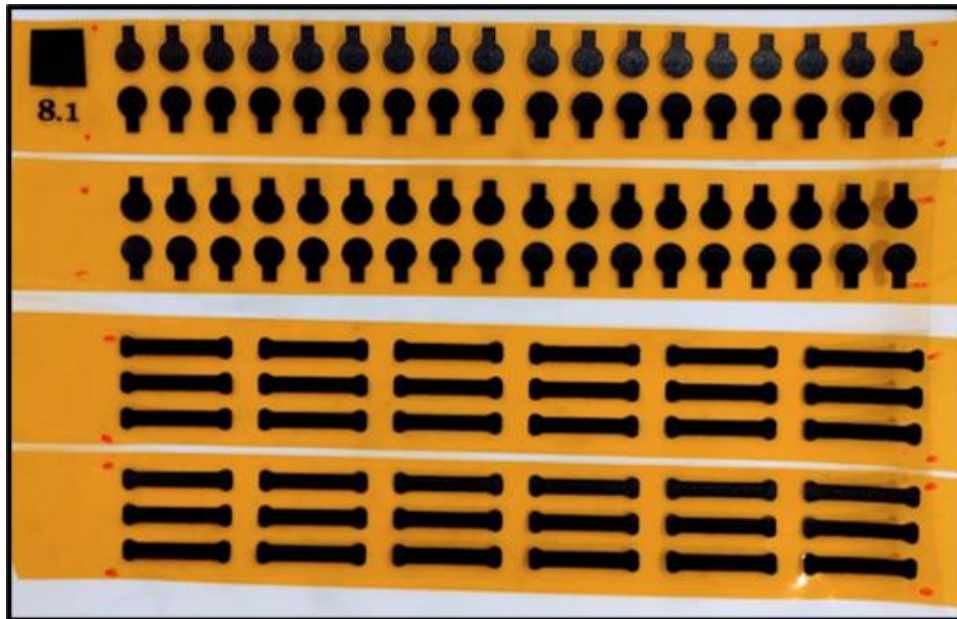


Figura 7: Exemplificação de um processo de produção em larga escala de eletrodos através da técnica de gravação direta a laser.

Fonte: Imagem própria

Na maioria dos casos, uma simples máquina de corte a laser de CO<sub>2</sub> acoplada a um computador já possui os requisitos necessários para produção de eletrodos. Por se tratar de uma técnica de alta resolução, é capaz de produzir padrões simples até os mais complexos, com riqueza de detalhes e de forma rápida, como ilustra a Figura 8.

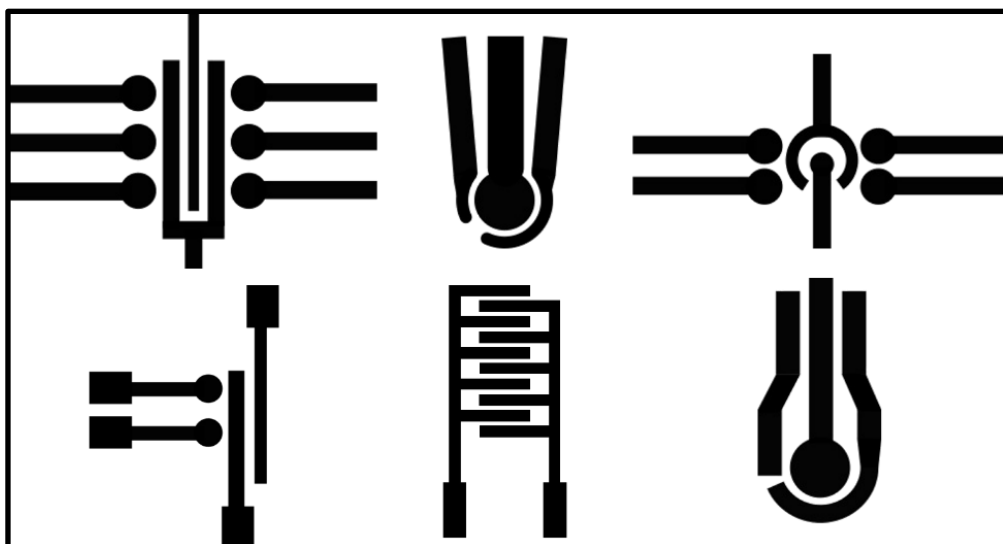


Figura 8: Ilustração de alguns padrões normalmente utilizados como eletrodos de sensores eletroquímicos e microsueracapitores.

Fonte: Imagem própria.

Atualmente, a técnica de DLW se destaca pela facilidade que possui para sintetizar eletrodos de grafeno através da irradiação de um feixe de laser em filmes de óxido de grafeno previamente depositados em diferentes substratos. Quando irradiado por um feixe de laser, o filme de GO tem seus átomos de carbono  $sp^3$  convertidos para carbono  $sp^2$  devido ao processo fototérmico do laser. Ligações C=O e C-O são quebradas, grupos funcionais são termicamente removidos e o GO é convertido para rGO, gerando o termo grafeno reduzido por laser ou *laser-reduced graphene* – LRG. (LU et al., 2021; ZHANG et al., 2019a) AJAIAN em 2011 descreveu a produção de MSCs planares e SC convencionais baseados em grafeno reduzido com eletrodos de diversas geometrias fabricados pelo processo de DLW em substratos de oxido de grafeno. EL-Kady em 2012 desenvolveu um dos trabalhos mais conhecidos na área de grafeno reduzido pelo processo DLW. Neste caso, um laser infravermelho oriundo de uma unidade ótica de um aparelho de CD/DVD foi irradiado em um filme de GO previamente depositado em um substrato flexível fixado em um CD. O processo de irradiação do laser foi responsável por rapidamente reduzir o GO, que foi posteriormente testado como eletrodos para capacitores. (EL-KADY et al., 2012) Em 2013, Kaner e seus colaboradores utilizaram o mesmo procedimento, porém propondo um método de produção em larga escala. Foi utilizado um laser infravermelho de um gravador de DVD para reduzir filmes de GO depositados em um substrato flexível de Poli(tereftalato de etileno) (PET) previamente aderido a um DVD. Através do processo DLW, foram produzidos mais de 100 MSCs interdigitados a base de grafeno reduzido por laser em um único substrato, em cerca de 30 minutos. (EL-KADY; KANER, 2013)

Além de ser amplamente utilizada em substratos a base de GO para fabricação de LRG, a técnica DLW se destaca pela possibilidade de sintetizar grafeno de alta qualidade e alta área superficial, a partir de diferentes tipos de substratos, naturais e sintéticos, gerando uma classe de material denominada grafeno induzido por laser (*laser induced graphene* – LIG);



### 3.7 Grafeno induzido por laser

Desde da descoberta do grafeno, feita em 2004 pelos pesquisadores vencedores do prêmio Nobel de Física de 2010, Andre Geim e Konstantin Novoselov, onde foi produzido por exfoliação mecânica de grafite com auxílio de uma fita adesiva (*scotch tape*), inúmeros grupos de pesquisa ao redor do mundo estudam continuamente novos processos de fabricação de grafeno. Com os significativos avanços tecnológicos observados nos últimos anos, novos métodos de síntese de grafeno foram desenvolvidos. Atualmente, os principais envolvem processamentos em altas temperaturas ou são compostos por rotas químicas que possuem várias etapas, como o processo de deposição química de vapor (*chemical vapor deposition* – CVD) e sínteses baseada em processos hidrotermais. Além destes, sínteses baseadas em processos de exfoliação mecânica e redução química de óxido de grafeno também não muito utilizadas. (LIN et al., 2014a; NOVOSELOV et al., 2004; YE; JAMES; TOUR, 2019)

O termo grafeno induzido por laser ficou amplamente conhecido em 2014, quando o grupo de pesquisa comandado por James Tour publicou um trabalho descrevendo a produção de grafeno de alta porosidade através do processo de DLW utilizando um laser de CO<sub>2</sub> em filmes poliméricos comerciais de poliimida. O LIG produzido apresentou uma elevada área superficial de aproximadamente 340 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, estabilidade térmica acima de 900 °C e excelente condutividade elétrica. (LIN et al., 2014b)

O processo de obtenção de LIG por DLW se caracteriza por ser realizado em temperatura ambiente, sem utilização de reagentes químicos ou solventes agressivos e sem a necessidade de atmosferas inertes ou pós tratamentos, o que torna o processo extremamente interessante para produções industriais em larga escala. Além disso, chama a atenção por ser capaz de produzir LIG enquanto padroniza diferentes formas geométricas e designs simultaneamente, o que torna esta técnica interessante para confecção de eletrodos para MSCs, sensores eletroquímicos, *water splitting*, células a combustível, dentre outros, como exhibe a Figura 9. (SOARES et al., 2020; TILIAKOS et al., 2020; ZHANG et al., 2017) Informações como dimensões e formatos dos desenhos a serem fabricados podem ser facilmente ajustados em simples programas de desenho em computadores, enquanto parâmetros envolvendo potência do laser e velocidade de varredura da irradiação podem ser definidos no

próprio equipamento. A imagem abaixo exemplifica a formação de LIG em substratos de poliimida através de um processo de DLW utilizando um laser de CO<sub>2</sub>. Pode ser notada claramente a existência de duas regiões distintas, contendo o substrato de poliimida onde o laser de CO<sub>2</sub> não foi irradiado (área laranja) e os designs formados por LIG (área preta).



Figura 9: Ilustração de um processo padrão de obtenção de eletrodos de grafeno induzido por laser.  
Fonte: Imagem própria.

Como citado anteriormente, a poliimida (PI) foi o primeiro material utilizado como substrato precursor para obtenção de LIG. A PI é um polímero resistente a altas temperaturas que apresenta excelente estabilidade química, boas propriedades mecânicas e possui estrutura química contendo anéis aromáticos como ilustrado na Figura 10. (SEZER HICYILMAZ; CELIK BEDELOGLU, 2021)

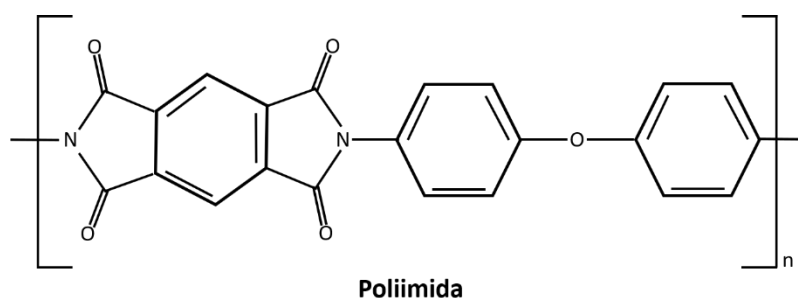


Figura 10: Ilustração da estrutura química da poliimida.

Fonte: Imagem própria.

No caso da utilização de filmes de PI como substrato, o mecanismo de formação do LIG é baseado no processo fototérmico causado pela irradiação do feixe de laser, similar ao processo que ocorre na redução de filmes de óxido de grafeno. Porém, no caso da PI, as ligações C–O, C=O e N–C são quebradas, resultando na diminuição da quantidade de C e N no LIG. Os compostos aromáticos buscam se rearranjar por meio de reações com átomos vizinhos, formando estruturas grafíticas. Nesse processo, átomos de carbono  $sp^3$  são convertidos para carbono  $sp^2$ . No trabalho de Tour em 2014, também foi descoberto que o mecanismo de formação de estruturas de LIG está diretamente relacionado com a composição química e estrutural dos substratos. 15 tipos de polímeros foram irradiados pelo laser de  $CO_2$  e apenas a PI e a polieterimida, os quais contêm grupos aromáticos e imida, foram capazes de formar o LIG. (LIN et al., 2014a; YE; JAMES; TOUR, 2019)

Desde sua descoberta em 2014, consideráveis avanços nas pesquisas relacionadas à obtenção de LIG foram observados. Por exemplo, foi constatado que através de modificações em parâmetros de laser e atmosfera no processo de fabricação, a composição química e porosidade do material produzido pode ser controlada de acordo com as necessidades de aplicação. Por exemplo, o aumento da potência de laser utilizada no processo resulta em uma maior geração de produtos gasosos oriundos da reação entre o laser e o substrato, originando materiais com maior grau de porosidade. No caso de uso de atmosferas controladas, processos de oxidação localizados nas regiões de incidência do laser podem ser controlados, resultando em materiais de maior qualidade, além de poder resultar em dopagens da estrutura do LIG. Além disso, por meio de modificações na forma como o laser é irradiado, alterando sua distância para o substrato, ajustando seu foco ou ainda repetindo processos de irradiação, pesquisas descrevem que além da poliimida, filmes

de LIG podem ser sintetizadas em diversos tipos de materiais sintéticos ou naturais.

Após a descoberta sobre a conversão de filmes de PI, os primeiros polímeros sintéticos estudados foram o poli(éter-éter-cetona) (PEEK), a polisulfona e o poliétersulfona, todos estes com estrutura química semelhante à PI. Lamberti et al. em 2017 demonstrou a confecção de um supercapacitor flexível de LIG através da irradiação de um laser de CO<sub>2</sub> em um filme de poli(éter-éter-cetona) sulfonado (SPEEK – sulfonated poly(ether ether ketone)). Esse processo gerou uma estrutura 3D com um aspecto de espuma (*foam-like structure*), causada pela liberação de gases durante o processo de gravação por laser. O efeito fototérmico localizado aumentou significativamente a temperatura do substrato, promovendo a quebra e posterior recombinação de ligações químicas, gerando uma estrutura contendo poucas camadas de grafeno. Singh et al. em 2018 descreveu a fabricação de LIG a partir de substratos de polisulfona (PSU), polietersulfona (PES) e polifenilsulfona (PPSU). As análises químicas mostraram que o LIG gerado nesse processo continham teores de enxofre oriundo das estruturas químicas dos polímeros. Porém, Singh relatou que a formação do LIG no substrato de PSU ocorreu apenas quando o substrato foi aproximado da lente de saída do laser, onde o laser foi irradiado no substrato de forma desfocada. Já no caso do PES e PPSU, a formação do LIG transcorreu sem a necessidade de alteração de posicionamento dos substratos. (SINGH et al., 2018) A formação de LIG através da irradiação de um laser diodo de 405 nm em precursores de resina fenólica foi descrita por Zhang et al., em 2018. O material produzido apresentou ótimas propriedades eletrônicas e uma estrutura de grafeno 3D porosa e foi aplicado como eletrodos para capacitores e sensores eletroquímicos. (ZHANG et al., 2018d)

Uma estratégia diferente foi adotada por Hawes et. al. em 2019 em parceria com o grupo de pesquisa Novonano, onde a formação de LIG em substratos a base de álcool furfúrico (poly(furfuryl alcohol) – PFA) foi descrita. Este processo demanda cuidados e foi realizado em capelas de exaustão devido a liberação de substâncias tóxicas durante o processo de formação do grafeno. Nos primeiros testes realizados por Hawes e seu grupo, diferentes condições de obtenção de LIG foram testadas. Potências de laser foram variadas, testes com laser desfocado e ainda múltiplas irradiações no mesmo substrato não foram capazes de produzir um filme de LIG no substrato contendo apenas PFA. Para contornar esses problemas, foi adicionado uma

pequena concentração (1% em peso) de GO como uma espécie de pseudocatalisador para auxiliar na formação do LIG. A estratégia permitiu a obtenção de filmes de LIG sem a necessidade de atmosferas inertes ou alterações em configurações de laser. O LIG produzido apresentou estrutura porosa de alta área superficial e excelentes propriedades eletrônicas e foi posteriormente testado como MSCs planares interdigitais. Este mesmo material está sendo desenvolvido para aplicações como eletrodos na área de sensores eletroquímicos não-enzimáticos para detecção de diferentes analitos, tanto em alimentos como em fluidos biológicos. (HAWES et al., 2019)

O primeiro relato sobre a formação de LIG em substratos naturais ocorreu em 2017 por Ye et al, onde foi descrito a conversão de superfícies de madeira em grafeno através da irradiação de um laser de CO<sub>2</sub> sob atmosferas inertes. Porém, quando o processo foi realizado sem atmosfera inerte, a formação de LIG não ocorreu devido a presença de oxigênio reagindo e causando a decomposição da estrutura lignocelulósica da madeira. No momento em que o processo ocorre sem a presença de oxigênio na atmosfera, o processo resulta na formação de um filme de LIG poroso e condutor elétrico. Foi ainda demonstrado que maiores teores de lignina produziram filmes de LIG de maior qualidade, indicando que sua estrutura aromática favorece a formação de grafeno, similar ao que foi observado para materiais sintéticos utilizados como precursores de LIG. (YE et al., 2017)

Baseado no trabalho publicado por Ye e seus colaboradores, Chyan et al., desenvolveu uma estratégia para produção de grafeno a partir de diversos materiais naturais através de múltiplas irradiações de laser de CO<sub>2</sub>, sem a necessidade de o processo ser realizado em atmosfera inerte. Foi descoberto que essa estratégia pode ser utilizada em qualquer material que possa formar uma camada de carbono amorfo no momento em que é irradiada pelo laser pela primeira vez. Nesse caso, no momento em que um segundo processo de irradiação de laser é direcionado no substrato, ocorre a formação de grafeno. Yieu ainda descreveu que o processo de múltipla irradiação pode ser substituído pela utilização de um laser desfocado, resultando no mesmo efeito, visto que a desfocagem resulta em múltiplas irradiações de laser em um único movimento, o que simplifica ainda mais o processo. Por meio desta metodologia, diferentes materiais como poliestireno, epóxi, resina fenólica, carvão ativado, madeira, tecidos, papéis, frutas e alimentos foram capazes de formar filmes

de grafeno com boas propriedades eletrônicas. (CHYAN et al., 2018)

### 3.8 Microsupercapacitores baseados em grafeno induzido por laser

Como já citado anteriormente, o processo de indução a laser em substratos específicos é capaz de combinar a produção de LIG com a formação de padrões desejados em etapa única. Desde sua descoberta, esta técnica vem sendo constantemente utilizada para a confecção de eletrodos para microsupercapacitores. O primeiro MSC baseado em LIG foi fabricado pelo grupo de pesquisa liderado pelo professor James Tour, mesmo grupo que descobriu a formação de LIG por meio do processo de DLW em filmes de PI. Neste trabalho, um MSC planar interdigital foi fabricado através da irradiação de um laser de CO<sub>2</sub> em filmes comerciais de PI. O dispositivo apresentou uma capacitância específica máxima de 4 mF.cm<sup>-2</sup> e uma densidade de potência de 9 mWcm<sup>-2</sup>. (LIN et al., 2014a)

Com o avanço das pesquisas, uma série de estudos vem buscando o aprimoramento das propriedades de armazenamento de energia de MCS baseados em LIG. Apesar de possuir boa condutividade elétrica, o fato de seu mecanismo de armazenamento de energia ser baseado no processo EDLC, a quantidade de energia armazenada é limitada pela capacitância de dupla camada e modificações na composição dos eletrodos precisam ser realizadas. Nesse sentido, diferentes estratégias para o aprimoramento das propriedades de armazenamento de energia de eletrodos de LIG surgiram. A mais comum envolve a técnica de modificação *in situ*, onde a composição química dos eletrodos é modificada durante o processo de indução a laser. Neste caso, previamente ao processo de indução, o substrato precursor do LIG é modificado com os materiais que se deseja incorporar na estrutura do grafeno. Essa estratégia é normalmente utilizada para modificação do LIG através da introdução de heteroátomos ou de materiais pseudocapacitivos, como B, P, N, MnO<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, dentre outros.

Clerici et al. descreveu em 2016 a fabricação de um supercapacitor planar com eletrodos de LIG/MoS<sub>2</sub> produzidos pela técnica *in situ*. Neste processo, filmes de PI foram recobertos por uma solução de um surfactante contendo MoS<sub>2</sub> por meio da técnica de *spin coating*. Após o processo de indução a laser, o material produzido apresentou uma estrutura de LIG 3D decorada com partículas de MoS<sub>2</sub>, com boa condutividade elétrica e alta área superficial. Os dispositivos apresentaram a combinação do processo EDLC e PC, com capacitância específica máxima de 14

mF.cm<sup>-2</sup> medida por voltametria cíclica a uma taxa de varredura de 10 mV.s<sup>-1</sup>. (CLERICI et al., 2016) Zhu et al. desenvolveram MSCs planares interdigitados com eletrodos formados por LIG/MnO<sub>2</sub> por meio de múltiplas irradiações de um feixe laser em um substrato de PEEK modificado. Neste processo, primeiramente os eletrodos LIG foram sintetizados no substrato de PEEK. Em seguida, uma solução de etanol contendo Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O foi gotejada na superfície do LIG e deixada secar em temperatura ambiente. A mesma região foi irradiada pelo laser novamente, formando eletrodos de LIG/MnO<sub>2</sub> que apresentaram excelentes propriedades eletroquímicas, com o maior valor capacitância específica de 48,9 mF.cm<sup>-2</sup>, e altos valores de densidades de potência (2,5 mW cm<sup>-2</sup>) e energia (3,1 μWh cm<sup>-2</sup>). (ZHU et al., 2020) Liu et al. estudou o efeito da presença de cristais de KOH no processo de indução a laser em filmes de PI. Os resultados revelaram que o processo de DLW em filmes de PI contendo KOH resulta em um material com maiores concentrações de heteroátomos (nitrogênio e oxigênio), assim como foi visível uma melhora na molhabilidade dos eletrodos. Os MSCs apresentaram uma capacitância específica de 32 mF.cm<sup>-2</sup>, um valor 10 vezes maior que o obtido para o dispositivo sem KOH. (LIU et al., 2020a) Uma estratégia diferente foi descrita por Peng et al., onde foi demonstrado a fabricação de eletrodos de LIG dopados com boro. A dopagem foi realizada durante o processo de indução a laser em um substrato de PI contendo ácido bórico. Os MSCs apresentaram uma capacitância específica de 16,5 mF.cm<sup>-2</sup>, um valor 3 vezes superior ao apresentado pelos dispositivos sem dopagem. (PENG et al., 2015b)

Além dos processos *in situ*, outras técnicas também são relatadas por diversos autores. Tendo em vista que a técnica de gravação direta a laser gera filmes de LIG com excelente condutividade elétrica, processos de eletrodeposição se tornam extremamente interessantes para modificações superficiais dos filmes de LIG. Este método pode ser utilizado para a adição de diferentes materiais na superfície do LIG, como por exemplo, óxidos metálicos de transição, sulfetos metálicos e polímeros condutores. Baseado nessa técnica, Li et al. fabricou microsupercapacitores combinando a obtenção de eletrodos de LIG com posterior eletrodeposição de materiais pseudocapacitivos. Um laser de CO<sub>2</sub> foi utilizado para converter o filme de PI em LIG, com formato interdigital, servindo como eletrodos e substrato condutor para eletrodeposição. Foram depositados MnO<sub>2</sub>, FeOOH e PANI para aprimorar as propriedades de armazenamento de energia do LIG. (LI et al., 2016) Uma abordagem

um pouco diferente foi descrita por Wang et al. em 2020. MSCs flexíveis foram produzidos por um método de eletrodeposição camada a camada, intercalando polianilina e *metal-organic frameworks (MOFs)* depositados em um substrato de LIG. O efeito sinérgico da estrutura dos MOFs com a PANI resultou em eletrodos com elevada condutividade elétrica e excelente comportamento capacitivo, com valores de capacitância específica 370 vezes superiores aos valores obtidos por eletrodos contêm apenas LIG. (WANG; MA; YE, 2020)

### **3.9 Sulfeto de níquel e cobalto para armazenamento de energia**

Devido as limitações que envolvem as propriedades de armazenamento de energia de materiais compostos por carbono, a formação de nanocompósitos através incorporação de materiais com características pseudocapacitivas se tornaram a melhor alternativa para formação de eletrodos com alto potencial de aplicação como SCs e MSCs. Como já citado anteriormente, a incorporação de óxidos metálicos de transição e polímeros condutores são amplamente investigados na combinação com nanotubos de carbono, óxido de grafeno reduzido, grafeno e carvão ativado. (FAN; YANG; HE, 2015; GEHRKE et al., 2020; MOHAMMADI et al., 2018; WANG et al., 2019b) Nesse sentido, os sulfetos metálicos surgiram como uma classe de material que também vem sendo muito investigados devido as suas excelentes propriedades eletroquímicas, se mostrando como alternativas promissoras para aplicação em dispositivos ópticos, eletrônicos e optoeletrônicos. (SHEN et al., 2015)

Em particular, a utilização de sulfetos bimetálicos em eletrodos de SCs torna-se interessante devido às contribuições de ambos os íons metálicos, resultando em elevada atividade eletroquímica quando comparada com os demais materiais. Nesse sentido, o sulfeto de níquel e cobalto vem sendo foco de diversas pesquisas visando sua aplicação como eletrodos de dispositivos de armazenamento de energia, visto que apresenta elevada atividade redox, boa reversibilidade eletroquímica e múltiplos estados de oxidação para ambos metais. (LIU et al., 2020b; WANG et al., 2016) Quando incorporadas ou crescidas diretamente em eletrodos condutores de carbono, sem a utilização de aditivos ou *binders*, essas estruturas se tornam ainda mais interessantes, aliando a boa condutividade eletrônica e estabilidade da matriz com a alta atividade eletroquímica relacionada ao componente pseudocapacitivo, formando eletrodos que possuem um curto caminho para difusão de íons e grande área de superfície eletroativa, o que possibilita rápidas e eficientes transferências de



carga durante o processo de armazenamento de energia. (AKHTAR et al., 2021; LIU et al., 2020b)

Com relação a procedimentos de síntese de sulfeto de níquel e cobalto, muitos trabalhos descrevem o uso de métodos hidrotérmicos e solvotérmicos. Porém, essas técnicas são longas (chegando a 24h de duração) e muitas vezes necessitam de temperaturas elevadas. (YANG et al., 2016) Além disso, quando o objetivo é realizar o crescimento de partículas diretamente em substratos condutores, a técnica mais adequada envolve processos de eletrodeposição, que se caracteriza por ser simples, eficiente e que pode ser realizada em temperatura ambiente. Nessa técnica, o substrato é imerso em uma solução que contém os precursores responsáveis por modificar a sua superfície. No caso da síntese de sulfeto de níquel e cobalto, normalmente uma solução contendo sais de níquel e de cobalto e tioureia como fonte de enxofre é utilizada como eletrólito e a deposição é realizada em célula eletroquímica com configuração de três eletrodos. Por exemplo, Wang et al. sintetizou eletrodos de supercapacitores formados por yarns de algodão/ouro recobertos por sulfeto de níquel e cobalto por meio de eletrodeposição. Os eletrodos metalizados serviram como eletrodo de trabalho para eletrodeposição, que foi realizada por meio de voltametria cíclica em uma solução contendo cloreto de níquel, cloreto de cobalto e tioureia. (WANG et al., 2018)

Apesar de todos os avanços no que se refere a fabricação dispositivos de armazenamento de energia com eletrodos baseados em estruturas de carbono modificadas com materiais pseudocapacitivos, a combinação de LIG produzido por meio do processo de gravação direta a laser de CO<sub>2</sub> em filmes comerciais de poliimida com subsequente eletrodeposição de sulfeto de níquel e cobalto ainda não foi relatada.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais utilizados

Cloreto de níquel (II) hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), cloreto de cobalto (II) hexahidratado ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e poli(álcool vinílico) (PVA - peso molecular 146.000 - 186.000) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Tioureia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ) e hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) foram adquiridos da Synth, Brasil. Um filme comercial de poliimida (Kapton, No. 04230, Dupont) foi usado como precursor para produção de grafeno induzido por laser e foi utilizado como recebido. O líquido iônico (tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metil imidazólio [BMIM]  $[\text{BF}_4]$ ) utilizado para a avaliação dos dispositivos em maiores potenciais de trabalho foi gentilmente cedido pelo professor Jairton Dupont, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e usados sem purificação adicional.

### 4.2 Fabricação do grafeno induzido por laser (LIG)

O LIG foi produzido por gravação direta a laser, utilizando uma máquina de corte a laser de  $\text{CO}_2$  (Router, VS3020, Visutec) em filmes comerciais de poliimida (conhecido também como Kapton), previamente fixados em substratos de vidro ou de aço inox no caso de medidas em 2 eletrodos *coin cell*. Uma ilustração do processo de gravação a laser pode ser observada na Figura 11. Para avaliar e selecionar as melhores condições de produção do LIG, diferentes potências do laser (3,48, 3,6, 3,72, 3,84, 3,96 e 4,08 W) foram empregadas, enquanto a velocidade do laser foi fixada em 100 mm/s. Para valores de potência do laser superiores a 4,08 W, os filmes de LIG começaram a apresentar pequenas rachaduras e não foram testados.

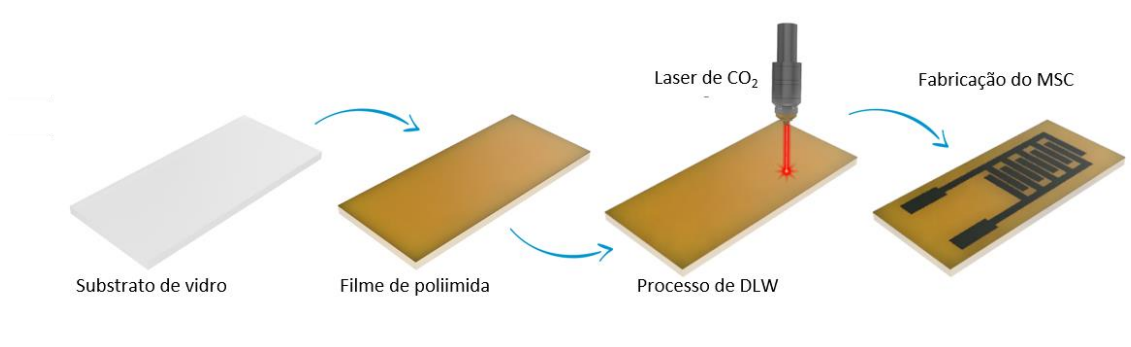


Figura 11: Ilustração do processo de produção de grafeno induzido por laser de  $\text{CO}_2$  em filmes de poliimida utilizados para a fabricação dos microsupercapacitores.

### 4.3 Processo de eletrodeposição do Ni-Co-S

As partículas de Ni-Co-S foram depositadas eletroquimicamente na superfície LIG por meio de voltametria cíclica, utilizando um sistema de três eletrodos. O LIG (obtido a 4,08 W) foi utilizado como eletrodo de trabalho; Pt e Ag/AgCl (saturado com KCl) foram usados como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. Uma solução contendo 5 mmol de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 10 mmol de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 0.75 mol de  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  dissolvido em 250 mL de água destilada foi usada para realização da eletrodeposição. Antes de se iniciar o processo de deposição, o pH da solução foi ajustado para  $\approx 6$  através da adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . A eletrodeposição foi realizada em uma faixa de potencial entre -1,2 a 0,2  $\text{V}_{\text{Ag/AgCl}}$ , variando o número de ciclos (5, 10 e 15) e a taxa de varredura (5 e 10  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ), afim de se obter os melhores parâmetros de deposição. As amostras foram denominadas de acordo com seu respectivo número de ciclos e taxa de varredura das CVs, por exemplo: a amostra indicada como LIG/Ni-Co-S\_5C\_5SR foi submetida a 5 ciclos de eletrodeposição a uma taxa de varredura de 5  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Uma ilustração do processo de eletrodeposição com posterior fabricação dos eletrodos tipo *coin cell* e MSCs está ilustrado na Figura 12.

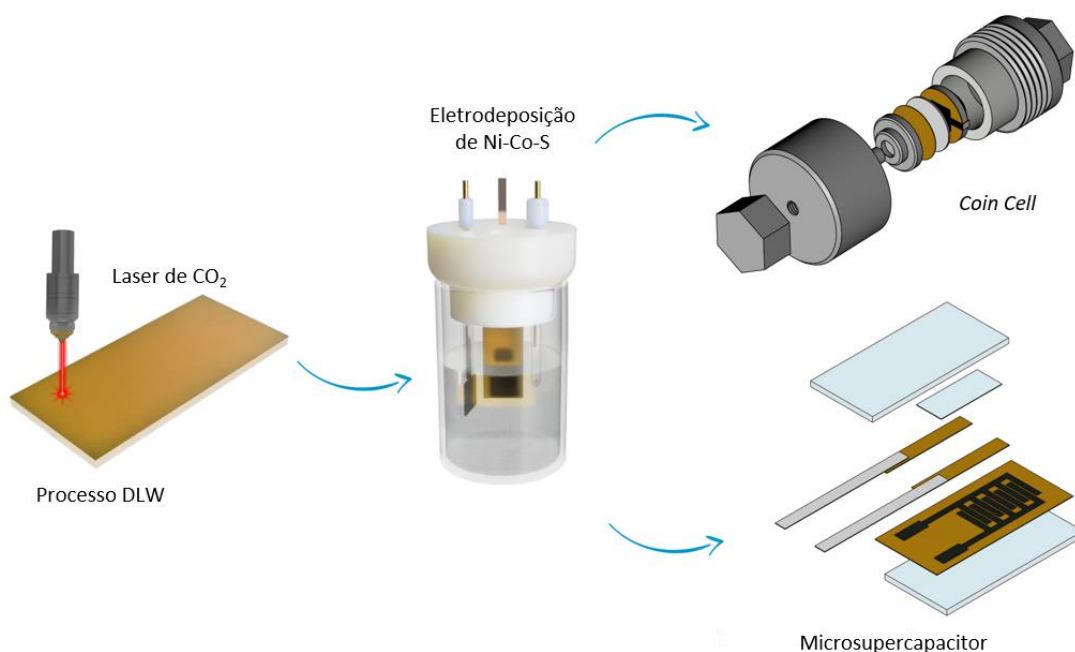


Figura 12: Ilustração dos processos de DLW e eletrodeposição de Ni-Co-S com subsequente fabricação dos capacitores de dois eletrodos simétricos do tipo *coin cell* (canto superior direito) e microsupercapacitor (canto inferior direito).

A Figura 13 exibe um fluxograma apresentando um resumo dos processos envolvidos na metodologia utilizada para fabricação dos dispositivos de armazenamento de energia ate a obtenção do **LIG/Ni-Co-S MSC**.

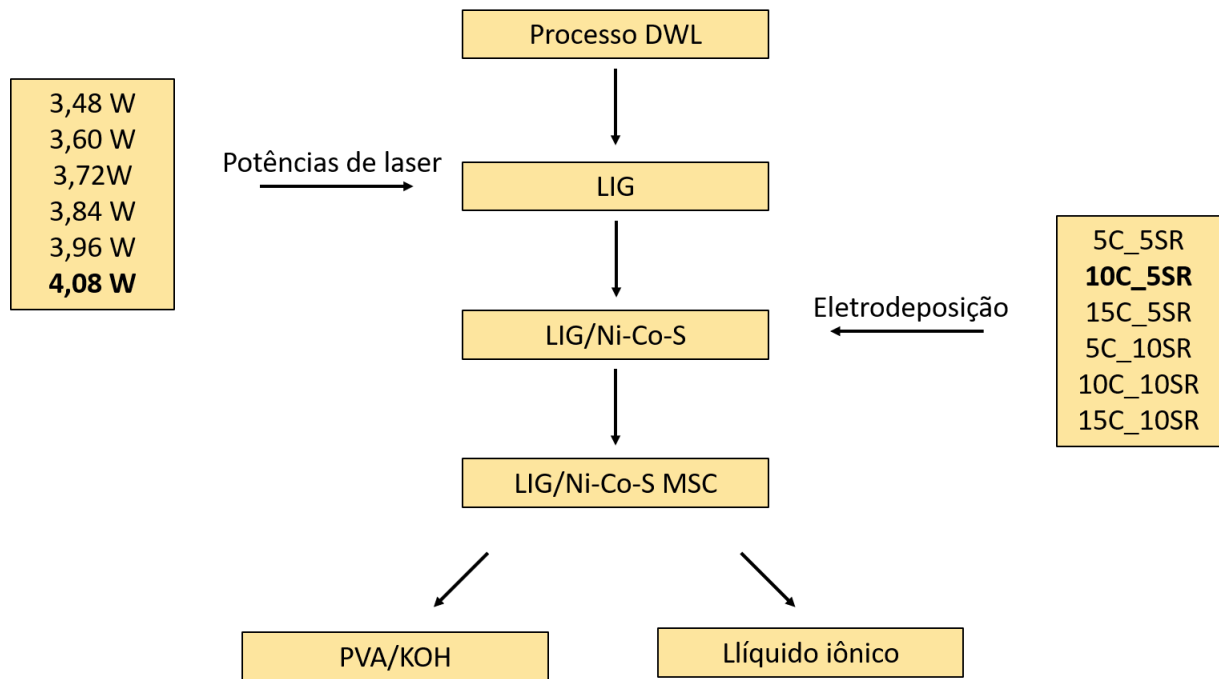


Figura 13: Fluxograma de cada etapa de fabricação dos dispositivos de armazenamento de energia.

## **5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

Os materiais e dispositivos obtidos foram caracterizados estruturalmente, quimicamente, morfologicamente, assim como tiveram suas propriedades elétricas e eletroquímicas avaliadas pelas seguintes técnicas:

### **5.1. Espectroscopia RAMAN**

A espectroscopia RAMAN foi usada para fornecer informações quanto a estrutura eletrônica e vibracional das amostras e assim verificar as variações estruturais do LIG após a realização do processo de eletrodeposição com Ni-Co-S. Informações sobre as relações das intensidades das bandas ID/IG e I2D/IG também foram calculadas e forneceram informações sobre o grau de grafitação e quantidade de defeitos presentes nas amostras. Os espectros Raman do LIG e LIG/Ni-Co-S foram adquiridos usando um espectrômetro Raman triplo T64000 Horiba Jobin-Yvon. O laser de excitação utilizado foi o Verdi G5 Laser (Coherent Inc.) operando a 532 nm (verde) com potência de 1 mW em lente objetiva de 50x.

### **5.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

A análise de FTIR foi realizada para obter informações sobre as fases presentes e identificar os grupos funcionais presentes nas amostras de LIG e LIG/Ni-Co-S. Os espectros foram registrados usando um modo de reflexão especular em um espectrômetro 640-IR Varian, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e uma média de 60 varreduras. As medições foram realizadas na superfície das amostras na faixa de  $500\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$ .

### **5.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)**

A análise de composição química da superfície das amostras de LIG e LIG/Ni-Co-S foi realizada por análise de XPS usando um espectrômetro XPS convencional (ScientaOmicron ESCA +) com um analisador hemisférico de alto desempenho (EAC2000) com Al K $\alpha$  monocromático ( $h\nu = 1486,6\text{ eV}$ ) como fonte de excitação. A pressão operacional na câmara de ultra-alto vácuo (UHV) durante a análise foi de  $10^{-9}\text{ Pa}$ . Os espectros de alta resolução foram registrados com uma energia de passagem constante de 20 eV e 0,05 eV por etapa. As energias de ligação foram medidas em torno do pico C 1s em 284,8 eV. A quantificação do pico foi realizada usando a função Voigt (70% Gaussiana e 30% Lorentziana) utilizando o software Casa XPS.

#### **5.4. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM)**

A técnica de microscopia eletrônica de varredura forneceu informações sobre a qualidade do recobrimento das partículas de Ni-Co-S no substrato de LIG. Além disso, através da análise de espectroscopia de raios X por energia dispersiva foi possível detectar quais os elementos químicos presentes nas amostras, podendo confirmar a efetividade do processo de eletrodeposição na fabricação dos eletrodos. As análises morfológicas e o mapeamento químico elementar das amostras de LIG e LIG/Ni-Co-S foram realizadas em dois microscópios eletrônicos de varredura: (i) microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM JMS-6701F, JEOL); e (ii) microscópio eletrônico de varredura convencional (JSM-610LA, JEOL), equipado com espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS).

#### **5.5 Medidas de ângulo de contato**

Medidas de ângulo de contato foram realizadas para estudar o efeito dos diferentes parâmetros utilizados nos processos de eletrodeposição na molhabilidade das amostras. Os testes foram realizados em um tensiômetro óptico Theta Lite TL100, acoplado ao software OneAttension. As medições foram feitas pingando 10  $\mu\text{L}$  de uma solução de KOH 6 M (mesma solução utilizada como eletrólito nas medidas eletroquímicas) em superfícies de 1  $\text{cm}^2$  das respectivas amostras.

#### **5.6 Medidas elétricas e eletroquímicas**

As amostras de LIG produzidas por diferentes potências do laser de  $\text{CO}_2$  tiveram seus valores de resistência de folha mensurados, afim de se verificar as melhores condições de fabricação dos eletrodos. As medidas de resistência de folha foram realizadas em uma sonda de quatro pontas adaptada e acoplada a uma Unidade de Aquisição de Dados 34970A - Keysight. Foram realizadas 10 medições em cada amostra com área de 1  $\text{cm}^2$ .

Com o intuito de se complementar as medidas de resistividade de folha, o desempenho eletroquímico das amostras de LIG produzida por diferentes potências do laser também foi avaliado. Os testes foram realizados em configuração simétrica de dois eletrodos do tipo *coin cell*, utilizando substratos de aço inoxidável 316 L como coletores de corrente. Para montagem, basicamente, o filme de poliimida foi fixado na superfície dos coletores de corrente, seguido do processo de gravação a laser

utilizado para a obtenção do LIG. O contato elétrico entre o LIG e os coletores de corrente foi feito com auxílio de tinta prata e fita condutora de cobre. Os capacitores foram montados em configuração simétrica, com área ativa total de  $0,98 \text{ cm}^2$  ( $0,49 \text{ cm}^2$  cada eletrodo) e papel de filtro quantitativo (JP40, porosidade média de  $25 \mu\text{m}$ ) como separador. Uma ilustração detalhando o processo de montagem dos eletrodos pode ser vista na Figura 14.

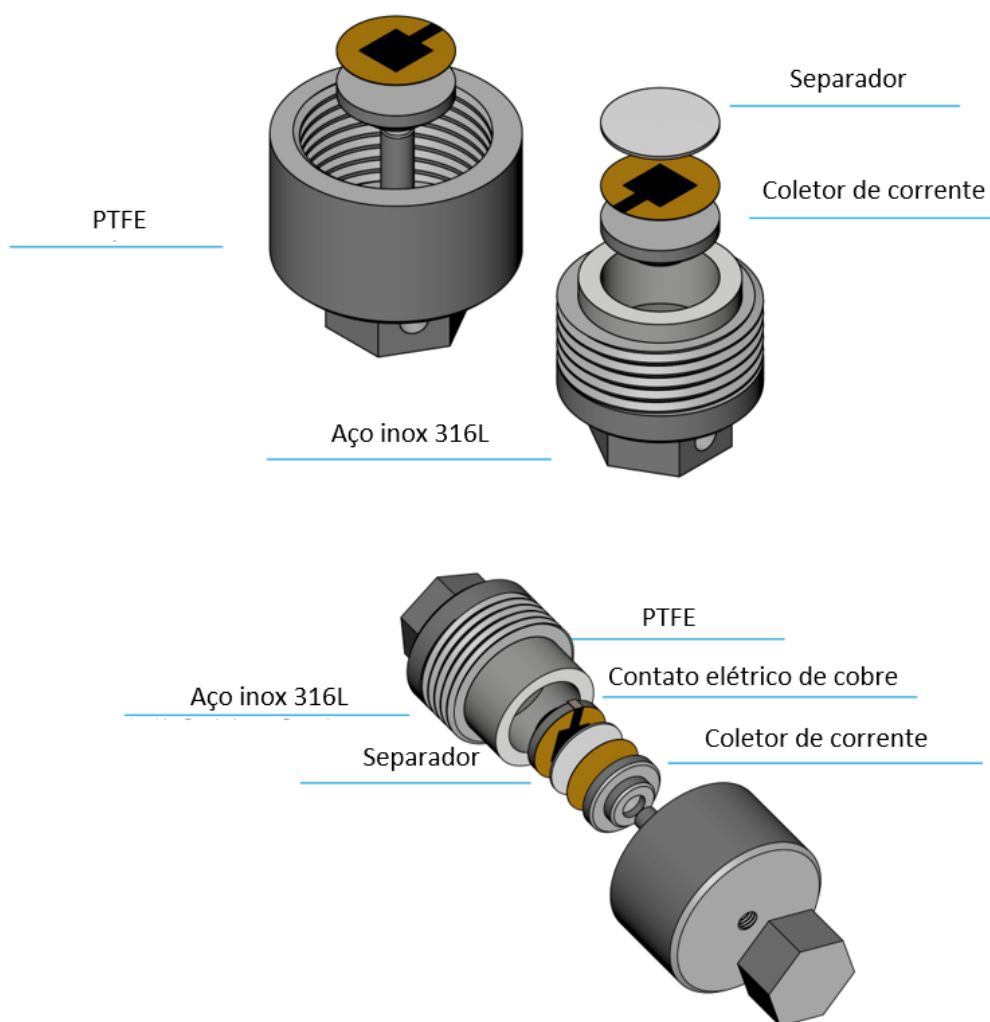


Figura 14: Ilustração detalhada da montagem dos supercapacitores em configuração simétrica de dois eletrodos do tipo *coin cell*.

Análises de voltametria cíclica (CV) e carga-descarga galvanostática (GCD) foram realizadas, usando  $\text{KOH } 6 \text{ mol.L}^{-1}$  como eletrólito e em uma faixa de potencial de 0 a 0,5 V. A mesma configuração simétrica de dois eletrodos foi usada para avaliar o desempenho das amostras de LIG/Ni-Co-S submetidas a diferentes condições de eletrodeposição, conforme descrito anteriormente na seção 4.2. As amostras que

apresentaram melhor desempenho foram posteriormente testadas através medidas de CV, GCD e *hold time* (utilizada para mensurar os valores de corrente de fuga dos dispositivos) em eletrólito gel de PVA - KOH (janela de potencial entre 0 – 0,8V). as medidas de *hold time* foram realizadas mantendo os dispositivos carregados no potencial de 0,8 V por um período de 30 minutos. O eletrólito gel de PVA/KOH foi fabricado de acordo com o seguinte procedimento: uma solução contendo 2 g de PVA e 25 mL de água destilada foi mantida em agitação magnética por 1 h a uma temperatura de 70 °C até a completa dissolução do PVA. Após isso, 5,95 mL de uma solução de KOH 6 mol.L<sup>-1</sup> foi adicionada e mantida em agitação com temperatura até a formação de uma solução viscosa cristalina. Por fim, a solução foi mantida em temperatura ambiente por 24 horas.

Após selecionar a amostra com a melhor combinação de potência do laser e condições de eletrodeposição, um MSC de LiG/Ni-Co-S foi fabricado. Para a montagem do dispositivo, foram fixadas uma fita de cobre condutora nas áreas comuns de ambos os eletrodos para melhorar o contato elétrico e uma fita de poliimida para isolar os eletrodos do eletrólito. Como eletrólitos, foram usados PVA-KOH (faixa de potencial 0 – 0,8 V) e líquido iônico (tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metil imidazólio [BMIM] [BF<sub>4</sub>], faixa de voltagem 0 - 2 V). A Figura 15 exibe uma ilustração detalhada da confecção do MSC. Os testes eletroquímicos foram realizados em uma sourcemeter programável (Keithley - 2651A) e em potenciostato (IVIUM - Compactstate).

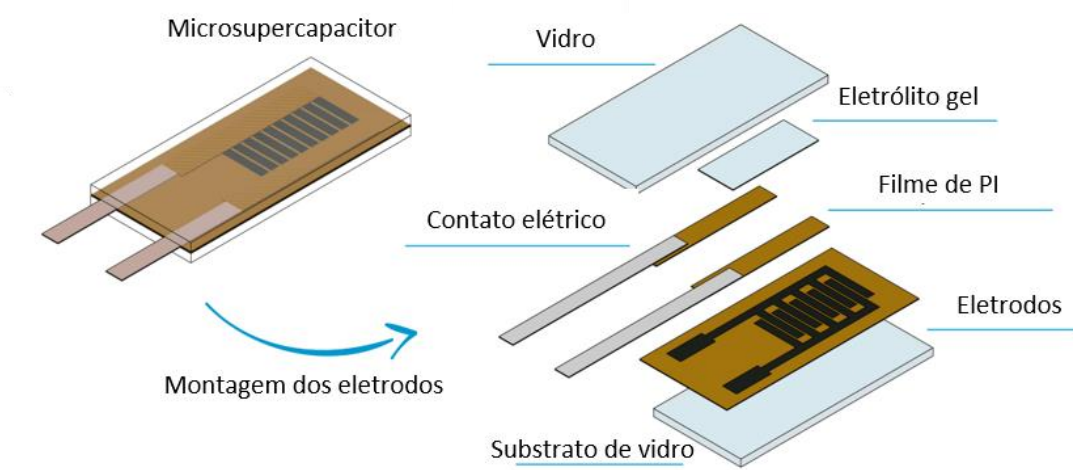


Figura 15: Ilustração detalhada da montagem dos microsupercapacitores.



O MSC foi desenhado com dez eletrodos interdigitados com comprimento de 5 mm, largura de 1 mm e espaçamento de 0,25 mm entre si, resultando em uma área total ativa de 0,5 cm<sup>2</sup>, como ilustrado na Figura 16.

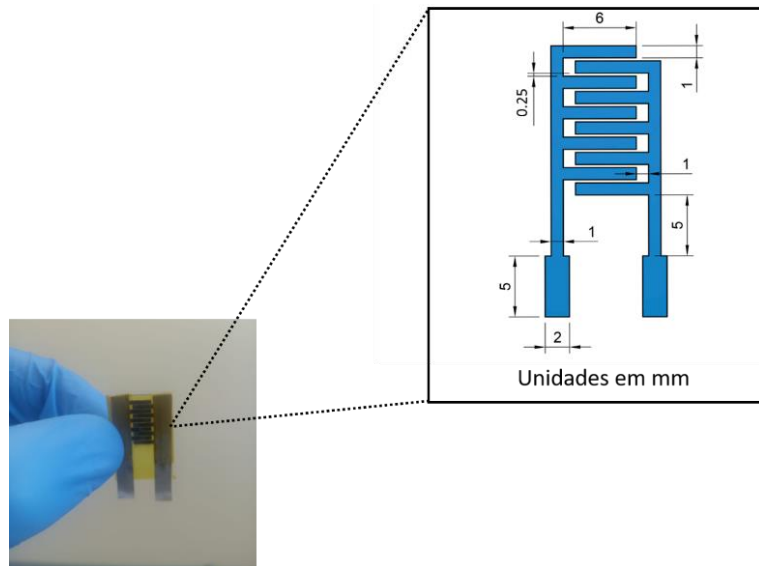


Figura 16: Ilustração detalhada das dimensões dos microsupercapacitores fabricados.

A Figura 17 abaixo exibe imagens dos eletrodos produzidos para as medidas do tipo *coin cell* e os microsupercapacitores.

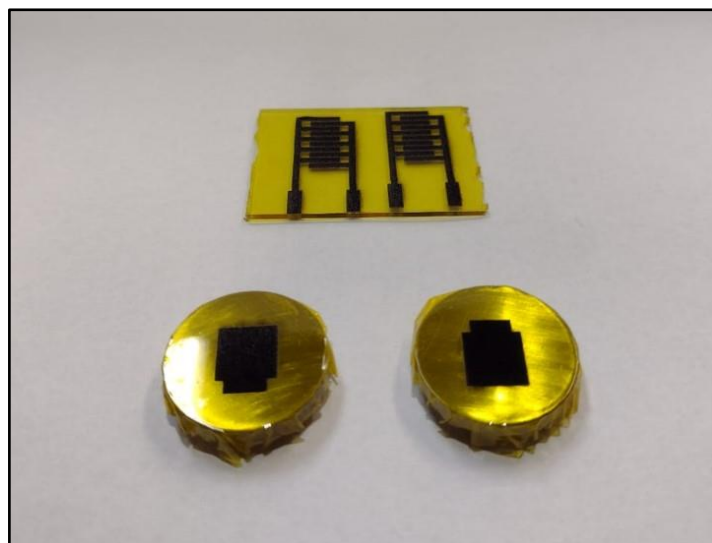


Figura 17: Imagens dos eletrodos fabricados para realização das medidas eletroquímicas.

Informações detalhadas sobre as equações usadas para calcular capacitâncias específicas, densidades de energia e potência serão descritas abaixo: as capacitâncias específicas em função da área dos eletrodos foram calculadas a partir de curvas de carga/descarga galvanostática. Todas as densidades de corrente foram normalizadas pela área de um unico eletrodo, ou seja, 0,49 cm<sup>2</sup> para os testes realizados em configuração de dois eletrodos do tipo *coin cell* e 0,25 cm<sup>2</sup> para os testes realizados nos MSCs. Para os dispositivos *coin cell* as capacitâncias específicas foram calculadas de acordo com as equações (1) e (2):

$$C_{sp} = \frac{4C}{A} \quad (1)$$

Em que: C<sub>sp</sub> é a capacitância específica, C é a capacitância e A é a área total dos eletrodos ativos (0,98 cm<sup>2</sup>). A capacitância é calculada de acordo com a equação 2:

$$C = \frac{I_{dc}}{dV/dt} \quad (2)$$

Em que: C é a capacitância, I<sub>dc</sub> é a corrente de descarga e dV/dt é a inclinação da curva de descarga.

Para os testes de GCD realizados nos MSCs, as capacitâncias específicas foram calculadas de acordo com a equação (3):

$$C_{sp} = \frac{I \times \Delta t}{A \times \Delta V} \quad (3)$$

Em que: C<sub>sp</sub> é a capacitância específica, I é a corrente de descarga, Δt é o tempo de descarga, A é a area total dos eletrodos (0,5 cm<sup>2</sup>) e ΔV é a janela de potencial.

A densidade de energia foi calculada a partir das curvas GCD em diferentes densidades de corrente, de acordo com a equação (4)

$$(4)$$

$$Et = \frac{Ct \times \Delta V^2}{2 \times 3.6}$$

Onde Et é a densidade de energia, Csp é a capacitância específica e  $\Delta V$  é a janela de potencial. A densidade de potência foi calculada de acordo com a equação (5)

$$Pt = \frac{Et}{\Delta t} \times 3600 \quad (5)$$

Onde Pt é a densidade de potência, Et é a densidade de energia e  $\Delta t$  é o tempo de descarga.

## 6. RESULTADOS

Primeiramente, análises de espectroscopia Raman foram realizadas com o intuito de se obter informações estruturais sobre amostras de LIG e LIG/Ni-Co-S, e os resultados são apresentados na Figura 28. As duas bandas D e G típicas de estruturas grafíticas foram observadas em comprimentos de onda de  $1345\text{ cm}^{-1}$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A banda D se refere à conversão de carbono hibridizado  $sp^2$  em carbono hibridizado  $sp^3$ , relacionados com a geração de defeitos estruturais originados pelo processo de irradiação a laser, enquanto a banda G corresponde à vibração de espalhamento de primeira ordem do carbono hibridizado  $sp^2$ . (SONG et al., 2018) Ambas amostras apresentam uma banda 2D em torno de  $2690\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde à segunda ordem da banda D resultante de dois processos de vibração da rede de fônons. A presença dessas bandas demonstra que houve a conversão do filme de poliimida em grafeno induzido por laser. (HAWES et al., 2019; LIN et al., 2014b)

Além disso, a relação entre as intensidades das bandas D e G (razão ID/IG) expressa o grau de grafitização e volume de defeitos das amostras. Como esperado, a amostra de LIG/Ni-Co-S apresentou uma relação ID/IG de 1,09, enquanto a amostra de LIG apresentou uma relação de 0,77. Esses resultados indicam que houve uma mudança na organização do LIG após a realização da deposição eletroquímica, sugerindo que o processo foi bem sucedido e indica a possibilidade da incorporação de outro material na superfície do filme de LIG. (MORAES et al., 2015) Além disso, a banda 2D pode ser usada para mensurar a quantidade de camadas de LIG presente nas amostras por meio dos valores da razão entre as intensidades das bandas 2D e G. A razão I2D/IG das amostras de LIG (0,38) e LIG/Ni-Co-S (0,27) revelam que ambos os materiais são compostos por multicamadas de grafeno. (DOSI et al., 2019)

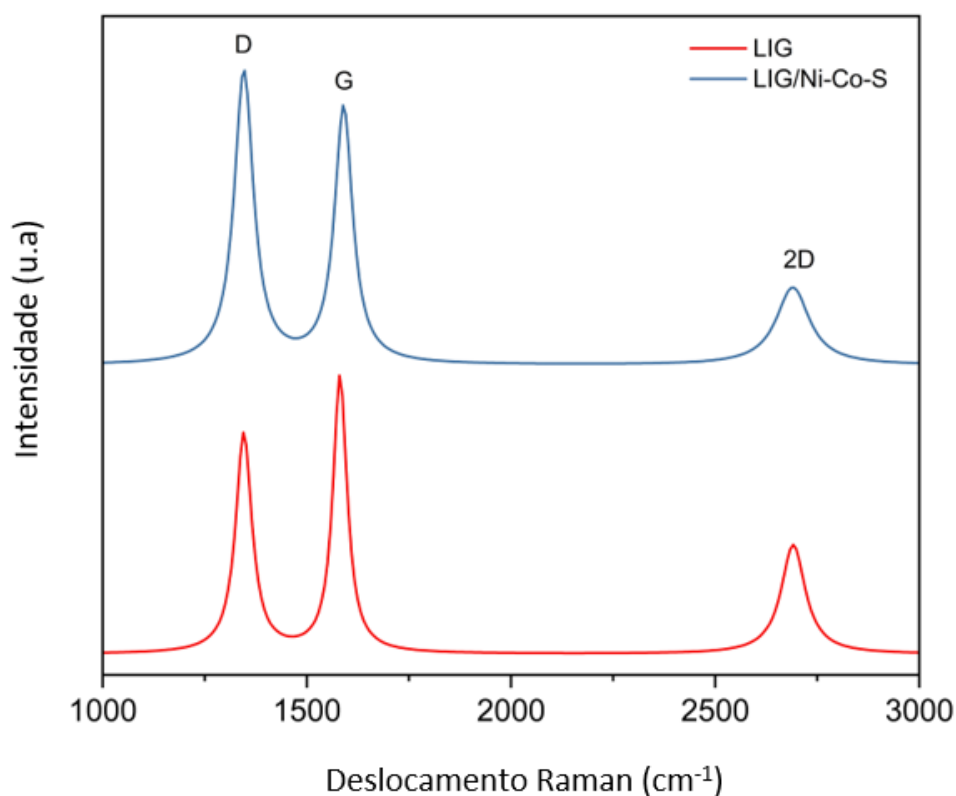


Figura 18: Espectros Raman das amostras formadas por LIG sem modificação (contendo apenas o grafeno induzido por laser) e LIG/Ni-Co-S.

Para investigar a formação de fases e identificar os grupos funcionais na superfície das amostras de LIG e LIG/Ni-Co-S, a análise de FTIR foi realizada e os resultados são mostrados na Figura 19. A maior parte dos modos de vibração da amostra de LIG pode ser atribuída ao filme de poliimida, com as bandas em aproximadamente  $868\text{ cm}^{-1}$  (ligação C-H aromática); em  $1282\text{ cm}^{-1}$  (C-O-C), em  $1400\text{ cm}^{-1}$  (Imida C-N); em  $1520\text{ cm}^{-1}$  (C-C aromático); em  $1736$  e  $1765\text{ cm}^{-1}$  (carbonila); e em  $2963\text{ cm}^{-1}$  (modo de vibração C-H). (PLIS et al., 2017; VIDHYA et al., 2020; WANG et al., 2017a) Além dos modos de vibração previamente observados na amostra de LIG, os espectros de FTIR para o LIG/Ni-Co-S exibem bandas adicionais na região variando de  $400$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser relacionadas a derivados de óxidos e sulfetos de níquel e de cobalto, contudo estes resultados não confirmam a formação de um composto ternário. O pico observado em aproximadamente  $605\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído a ligações C = S e o pico em  $998\text{ cm}^{-1}$  a ligações N-C = S. (RANI et al., 2019)

O pico próximo a  $530\text{-}560\text{ cm}^{-1}$  indica a presença da ligação Co-S, enquanto os picos em  $677$  e  $745\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos à vibração de ligações Co-O, enquanto uma vibração Ni-O é observada em  $812\text{ cm}^{-1}$ . (MOHAMMADI et al., 2018; RANI et al., 2019) Esses resultados confirmam a presença de Ni-Co-S, embora tenham sido observados um ligeiro alargamento e deslocamento desses modos de vibração, o que pode estar relacionado a uma possível formação de interação covalente entre a fase Ni-Co-S e o LIG.

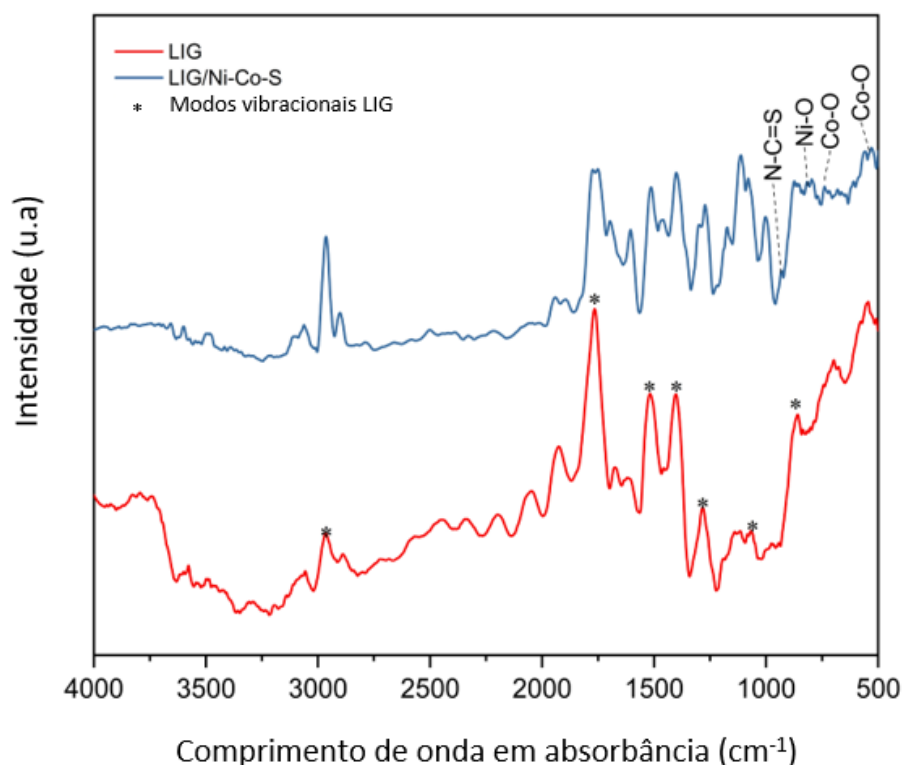


Figura 19: Espectros FTIR das amostras formadas por LIG sem modificação (contendo apenas o grafeno induzido por laser) e LIG/Ni-Co-S.

Para entender melhor a composição química das amostras, análises de XPS foram realizadas e a Figura 20 (a) mostra os resultados. De acordo com o espectro XPS, a amostra de LIG é composta por C, O e N, enquanto para a amostra de LIG/Ni-Co-S, o espectro confirma a presença de Ni, Co e S. Além destes elementos, os espectros também identificaram a presença do elemento sódio proveniente do substrato de vidro utilizados para fixar os filmes de poliimida para o processo de

fabricação do LIG. A Figura 20 mostra os espectros XPS de alta resolução dos elementos C 1s, Ni 2p, Co 2p e S 2p apresentados na amostra LIG/Ni-Co-S. O espectro XPS de alta resolução do elemento C 1s (Figura 20 (c)) possui quatro componentes que foram indexados às ligações C–C (284,3 eV), C–N, O (286,3 eV), C=O (288 eV) e conexões O–C= O (290.4 eV). Em comparação com o espectro C 1s da amostra de LIG (Figura 20 (b)), o espectro C 1s do LIG/Ni-Co-S é mais complexo, devido ao carbono ligado com as fases de níquel e cobalto depositadas na superfície LIG. O espectro de alta resolução do Ni 2p (Figura 20 (d)) foi deconvolvido em espécies  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{3+}$ , além de dois picos de satélite (definidos como Sat.). Os picos de Ni 2p localizados em 857,8 eV e 875,7 eV correspondem aos níveis de Ni 2p<sub>3/2</sub> e Ni 2p<sub>1/2</sub>, respectivamente. Após a deconvolução, verificou-se que as energias de ligação em 855,0 eV e 872,7 eV correspondem a  $\text{Ni}^{2+}$  enquanto as energias de ligação em 857,5 eV e 875,3 eV correspondem a  $\text{Ni}^{3+}$ . De acordo com a literatura, o  $\text{Ni}^{2+}$  pode se originar de fases minoritárias presentes na superfície da amostra, enquanto o  $\text{Ni}^{3+}$  pode se originar da fase  $\text{CoNi}_2\text{S}_4$ . (XUE et al., 2017; ZHANG et al., 2018b) Da mesma forma, para o espectro de alta resolução do Co 2p (Figura 20 (e)), os picos localizados em 783,2 eV e 798,7 eV correspondem aos níveis de Co 2p<sub>3/2</sub> e Co 2p<sub>1/2</sub>, respectivamente. Os pares spin-órbita localizados em 780,6 eV e 796,5 eV estão relacionados ao  $\text{Co}^{3+}$ , enquanto os pares spin-órbita localizados em 783,1 eV e 798.9 eV correspondem ao  $\text{Co}^{2+}$ . Por fim, o espectro XPS de alta resolução do S 2p (Figura 20 (f)) é relativamente amplo e pode ser deconvolvido em quatro picos. Os dois picos localizados em 163,1 eV e 165,2 eV corresponderam aos pares spin-órbita atribuídos ao enxofre ligado aos metais (Ni e Co), enquanto o pico centrado em 168,3 eV foi atribuído a espécies de S. oxidado (XUE et al., 2017; ZHANG et al., 2018b) O pico em 170,9 é um pico de satélite comumente visto no espectro XPS de S 2p. Esses resultados estão de acordo com trabalhos anteriores que descrevem os estados químicos dos sulfetos metálicos de Ni e Co.

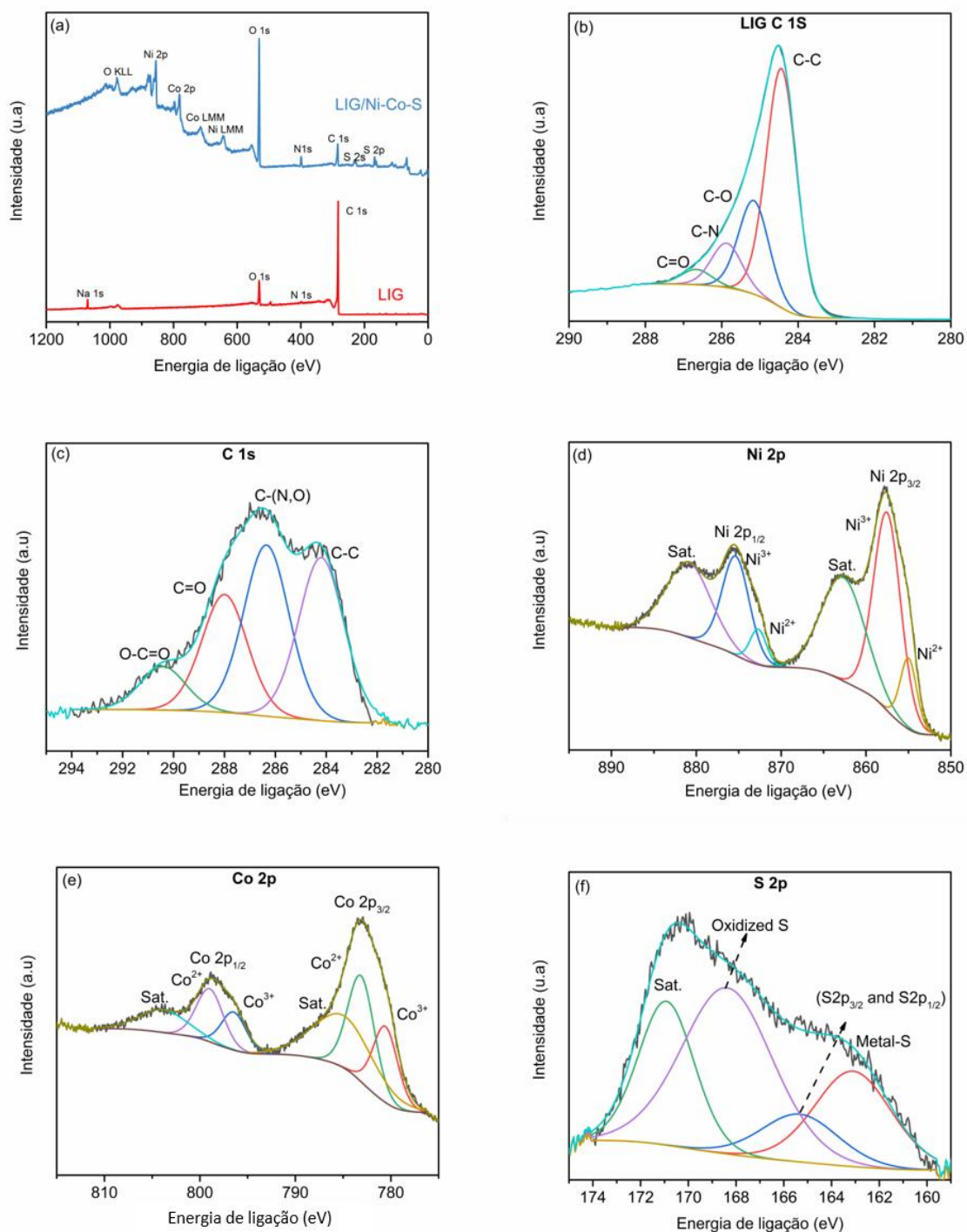


Figura 20: Espectros XPS das amostras compostas por LIG e LIG/Ni-Co-S (a); espectro XPS de alta resolução C 1s da amostra LIG sem modificação (b); espectros XPS de alta resolução da amostra LIG/Ni-Co-S: (c) C 1s; (d) Ni 2p; (e) Co 2p e (f) S 2p.



A morfologia e microestrutura das amostras de LIG e LIG/Ni-Co-S foram examinadas via FESEM, como mostrado na Figura 21. A imagem FESEM do LIG puro (Figura 21 (a)) mostra claramente a existência de uma estrutura porosa altamente interconectada contendo nanofolhas tridimensionais de grafeno, que é considerada a ideal para fornecer caminhos de transporte de íons através dos eletrodos, o que resulta na melhoria da difusão de carga e aumenta sua área de superfície ativa. (PATIL et al., 2020; XU et al., 2020) Foi observada uma diferença significativa na morfologia quando comparada com a amostra de LIG/Ni-Co-S, conforme pode ser visto na Figura 21 (b). As imagens indicam a presença de Ni-Co-S homogeneamente disperso ao longo de toda a superfície do substrato, porém mantendo a alta porosidade característica do LIG, o que ajuda na permeação de eletrólito através dos eletrodos.

Estes resultados foram confirmados pela análise de mapeamento químico elementar realizado por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) apresentada na Figura 21 (c - e). Os resultados de EDS revelam a presença de elementos C, O, S, Co e Ni uniformemente distribuídos na amostra, confirmando a eficácia do processo de eletrodeposição, gerando uma estrutura com grande número de sítios ativos para o mecanismo pseudocapacitivo de armazenamento de energia. (JIANG et al., 2019; ZHANG et al., 2018b)

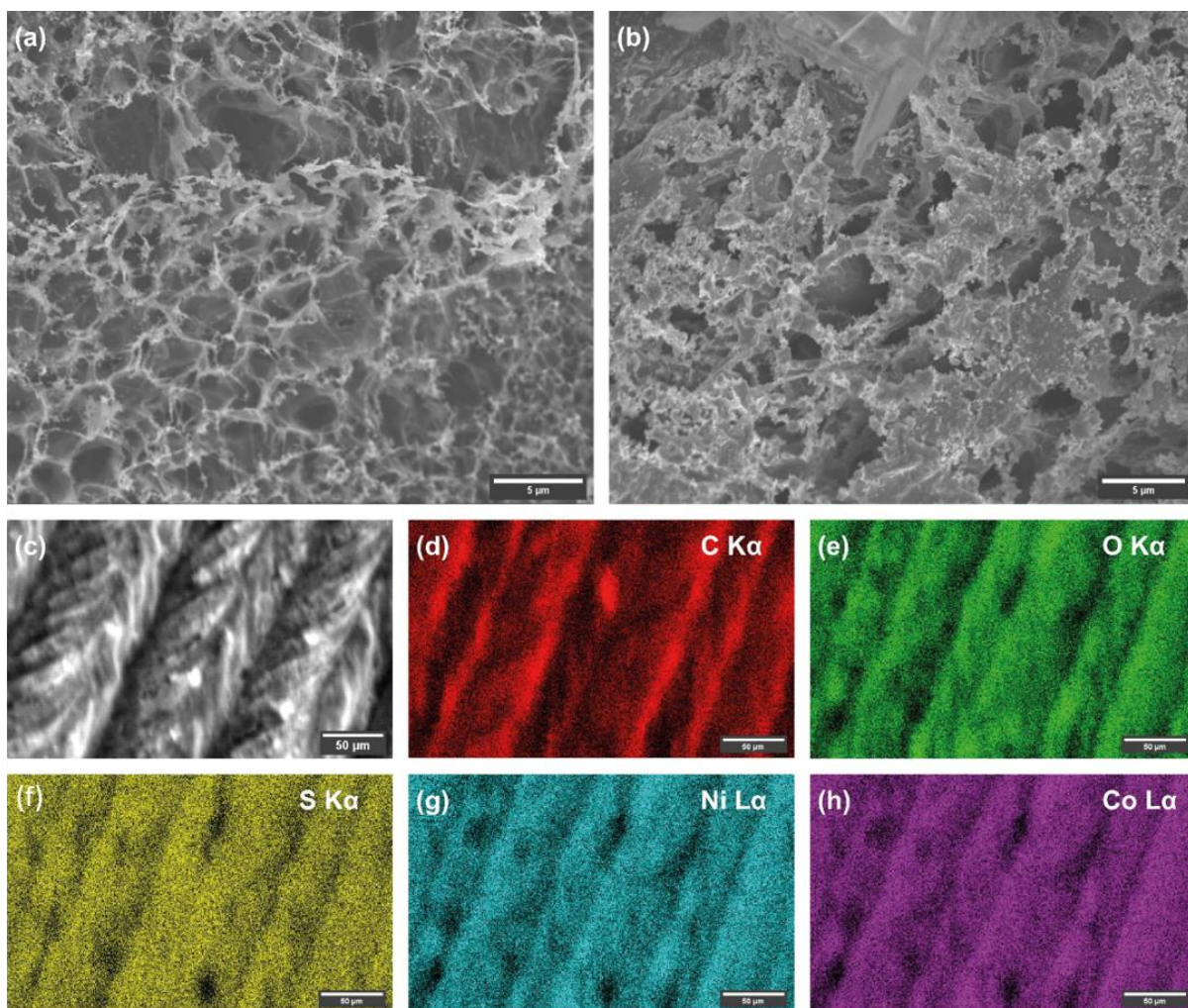


Figura 21: Imagens de microscopia eletrônica de varredura exibindo a morfologia de superfície das amostras de LIG (a) e LIG/Ni-Co-S (b). Mapeamento químico elementar (EDS) das amostras de LIG/Ni-Co-S (c – h) confirmando a presença dos elementos químicos C, O, S, Ni e Co.

Uma imagem de microscopia da seção transversal da amostra de LIG/Ni-Co-S pode ser observada na Figura 22. A imagem confirma a existência de uma morfologia porosa em uma região mais interna do material.

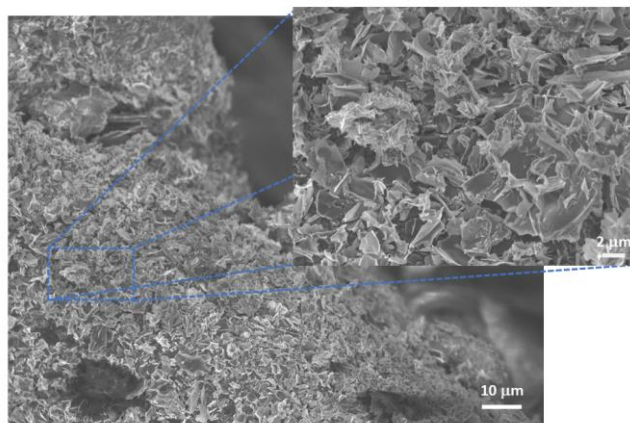


Figura 22: Imagem de MEV da seção transversal da amostra de LiG/Ni-Co-S. O aumento exibe uma visão ampliada de uma região abaixo da superfície da amostra.

A Figura 23 (a) e 23 (b) exibem as imagens das partículas de Ni-Co-S em maior magnificação, onde facilita a sua visualização. Como pode ser visto, o processo de eletrodeposição resultou na formação de partículas esféricas situadas ao longo da superfície do LiG.

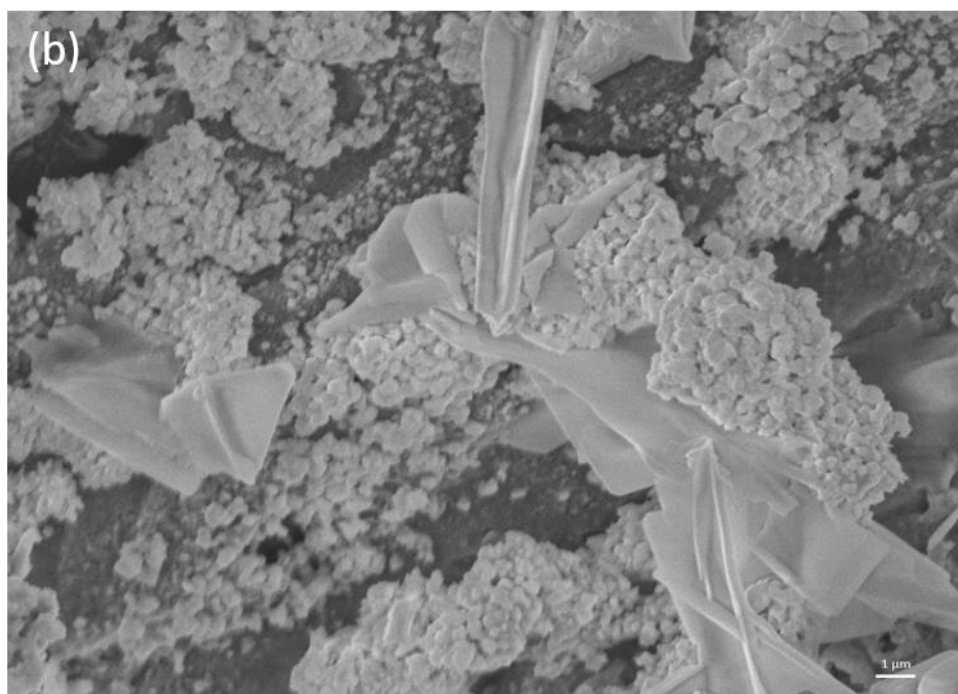
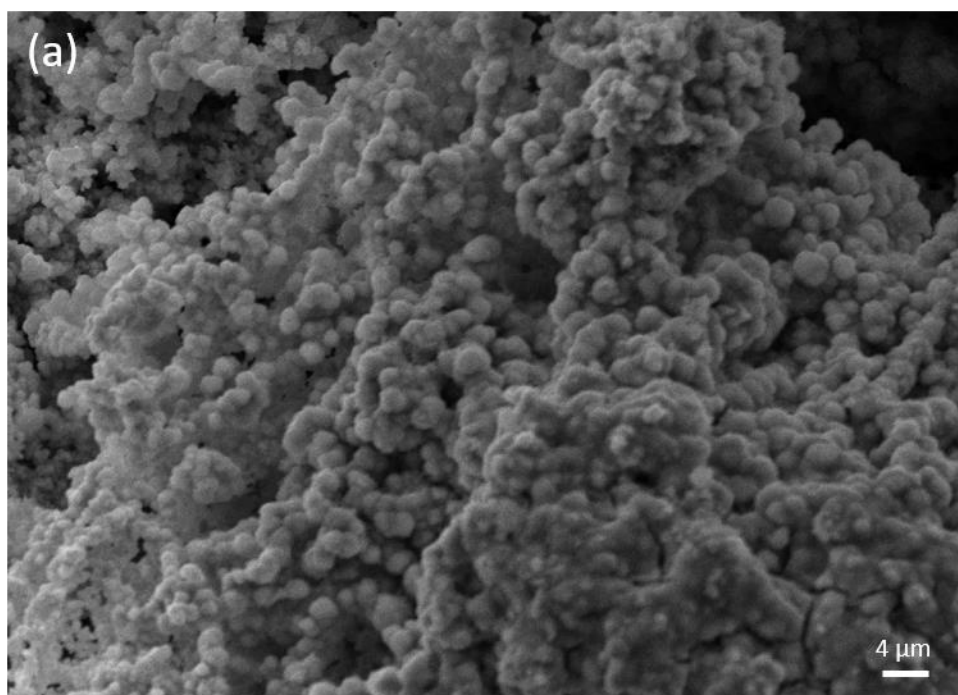


Figura 23:: Imagens de microscopia eletrônica de varredura exibindo a morfologia de superfície das amostras de LiG/Ni-Co-S em maior magnificação.

## 6.1 Resultados eletroquímicos

Primeiramente, uma avaliação completa envolvendo amostras formadas apenas por LIG foi feita. Medidas de resistividade de folha foram realizadas em amostras de LIG produzidas por diferentes valores de potência do laser e a Figura 24 exhibe os resultados. Analisando os resultados, é possível observar a existência de uma correlação linear entre a potência do laser e a resistência de folha, com valores variando entre 31,9 e 4,6  $\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ . O menor valor de resistência de folha foi obtido pela amostra produzida na potência do laser de 4,08 W, apresentando uma média de 5,6  $\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ , variando de 4,7 a 7,8  $\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$  (desvio padrão 0,94  $\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ ). É importante salientar que também foram produzidas amostras em potências inferiores e superiores às apresentadas no gráfico, porém, visualmente já era notável que estas amostras não poderiam ser avaliadas eletroquimicamente. Para amostras inferiores a potência de 3,48 W, o filme de grafeno induzido não possuía uniformidade, com algumas regiões apresentando falhas. Já com potências superiores a 4,08 W, o filme de LIG começou a apresentar rachaduras pelo excesso de energia irradiado e também não foram avaliadas.

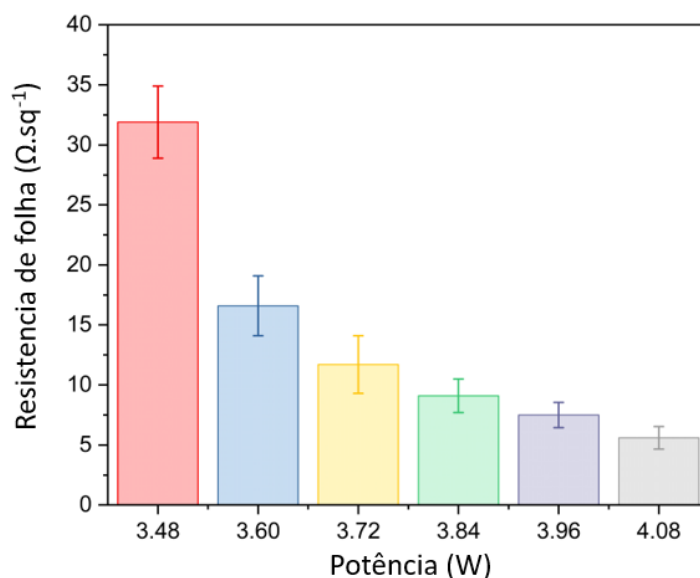


Figura 24: Valores médios de resistência de folha das amostras de LIG produzida por diferentes valores de potência do laser.

O desempenho eletroquímico dos eletrodos de LIG foi posteriormente investigado por meio de CV e GCD, em uma faixa de potencial variando de 0 a 0,5 V

em KOH 6 mol. L<sup>-1</sup>. Como esperado, as curvas de CV em diferentes taxas de varredura (Figura 25) e de GCD em diferentes densidades de corrente (Figura 26) exibiram perfis retangulares e triangulares, respectivamente, comportamento típico do mecanismo elétrico de dupla camada de materiais estruturalmente baseados em carbono. (BEIDAGHI; WANG, 2012)

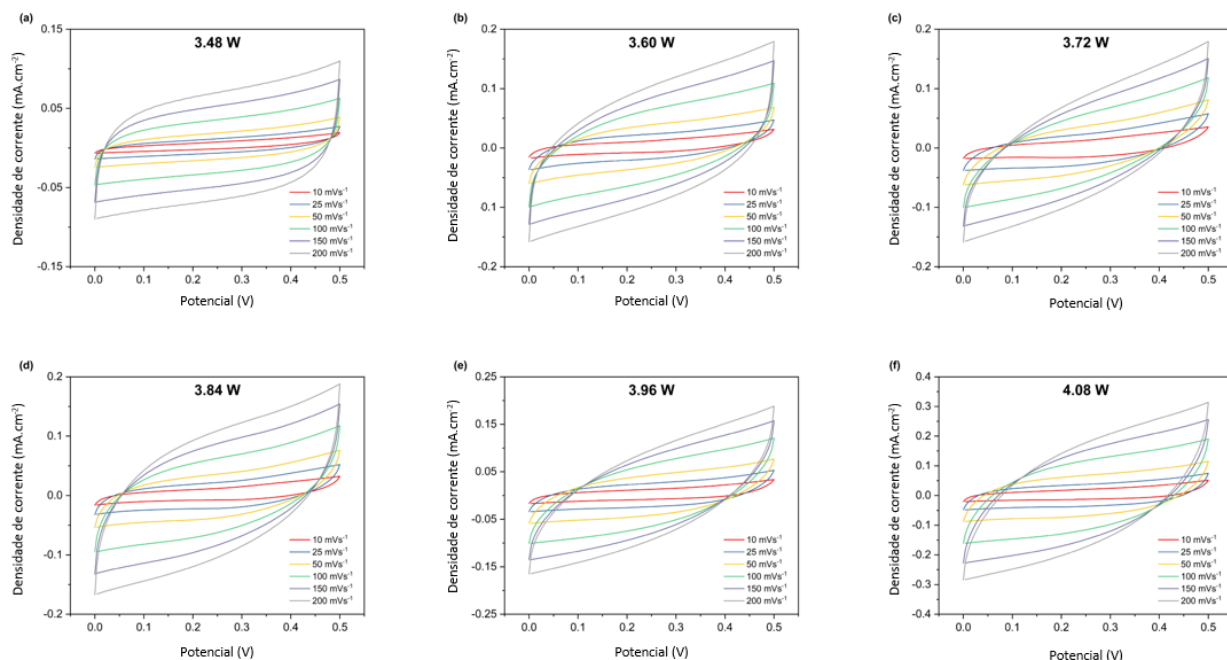


Figura 25: Curvas de voltametria cíclica de eletrodos de LIG produzidos em função da potência do laser. (a) 3,48 W; (b) 3,60 W; (c) 3,72 W; (d) 3,84 W; (e) 3,96 W e; (f) 4,08 W. Os testes foram realizados em configuração simétrica de dois eletrodos do tipo *coin cell* e utilizando KOH 6 mol.L<sup>-1</sup> como eletrólito.



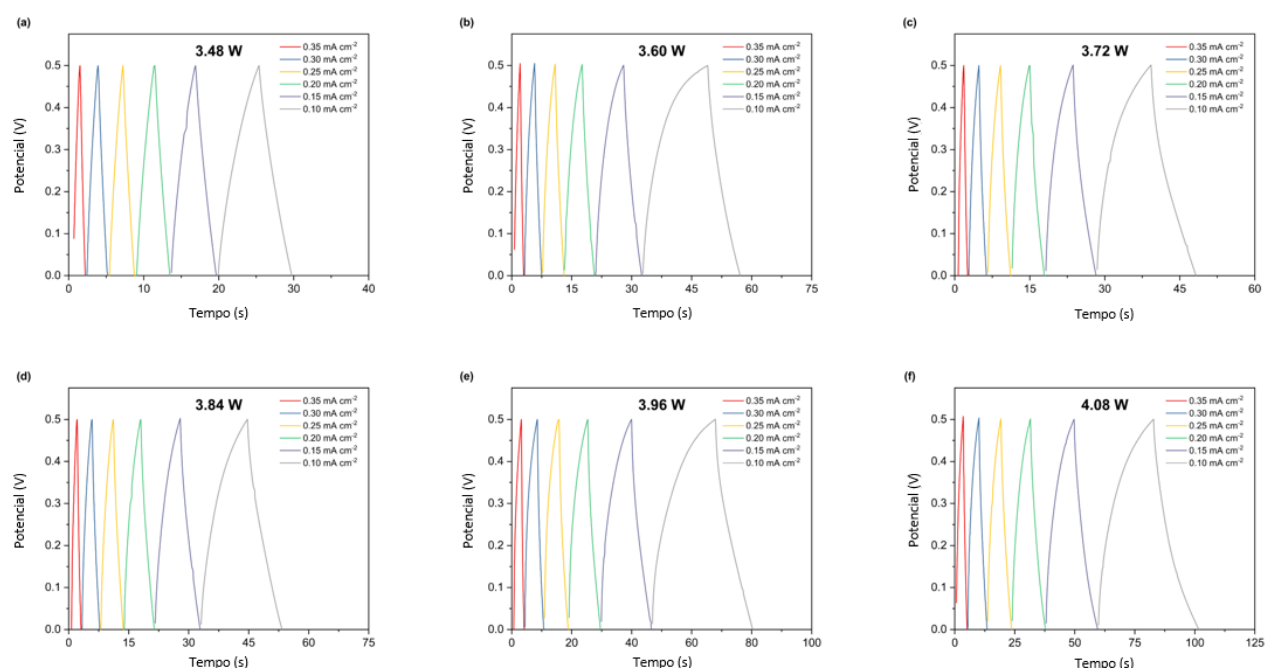


Figura 26: Curvas de carga/descarga galvanostática dos eletrodos de LIG produzidos em função da potência do laser. (a) 3,48 W; (b) 3,60 W; (c) 3,72 W; (d) 3,84 W; (e) 3,96 W e; (f) 4,08 W. Os testes foram realizados em configuração simétrica de dois eletrodos do tipo *coin cell* e utilizando KOH 6M como eletrólito.

Para melhor visualizar estes resultados, a Figura 27 (a) exibe as curvas de CV a uma taxa de varredura de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  plotadas em sobreposição, para cada amostra produzida. Ao se observar a diferença entre as áreas de cada amostra, pode-se concluir que a amostra sintetizada em potência de 4,08 W exibiu melhor desempenho. A mesma comparação foi realizada para a análise de carga e descarga e a Figura 27 (b) exibe as curvas obtidas em densidade de corrente de  $0,15 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Os resultados comprovam os dados obtidos por CV, com a amostra fabricada a 4,08 W exibindo o maior tempo de carga e descarga, indicando que é capaz de armazenar maior quantidade de energia que as demais.

Os valores de capacitância específica ( $C_{sp}$ ) foram calculados a partir das curvas de GCD em função de diferentes densidades de corrente e são mostrados na Figura 27 (c). Como os resultados anteriores já indicavam, a amostra produzida na potência 4,08 W exibiu a maior capacitância específica, atingindo  $7,5 \text{ mF.cm}^{-2}$  a uma densidade de corrente de  $0,10 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Por fim, a correlação entre a resistência de folha e a capacitância específica exibida na Figura 27 (d) confirmou que o aumento na potência do laser melhorou o desempenho eletroquímico dos eletrodos de LIG,

enquanto os valores de resistência de folha foram progressivamente reduzidos. Baseados nos resultados descritos acima, os eletrodos produzidos a uma potência de laser de 4,08 W foram selecionados para os seguintes testes eletroquímicos.

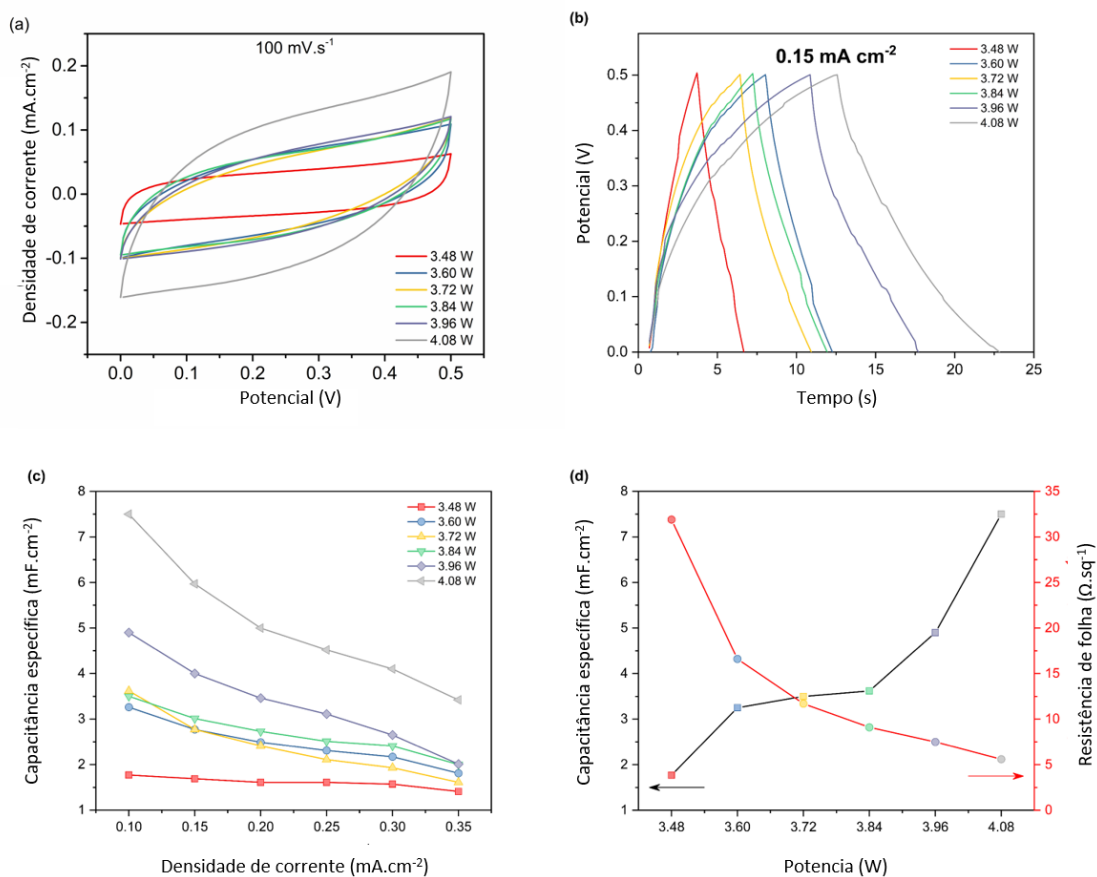


Figura 27: Caracterização eletroquímica de eletrodos de LIG produzidos em função da potência do laser. (a) curvas de voltametria cíclica a uma taxa de varredura de 100 mV.s<sup>-1</sup>; (b) curvas de carga/descarga galvanostática a uma densidade de corrente de 0,15 mA.cm<sup>-2</sup>; (c) capacitância específica (em função da área dos eletrodos) calculada para diferentes densidades de corrente e; (d) correlação entre a capacitância específica e resistência da folha em função das potências do laser utilizada para produção dos eletrodos de LIG. Os testes foram realizados em configuração simétrica de dois eletrodos do tipo *coin cell* e utilizando KOH 6 mol.L<sup>-1</sup> como eletrólito.

Após a seleção dos melhores parâmetros de obtenção dos eletrodos de LIG, o processo de eletrodeposição de Ni-Co-S foi realizado como descrito na **seção 4.3**. As curvas de voltametria cíclica formadas durante cada processo de eletrodeposição estão mostradas na Figura 28.



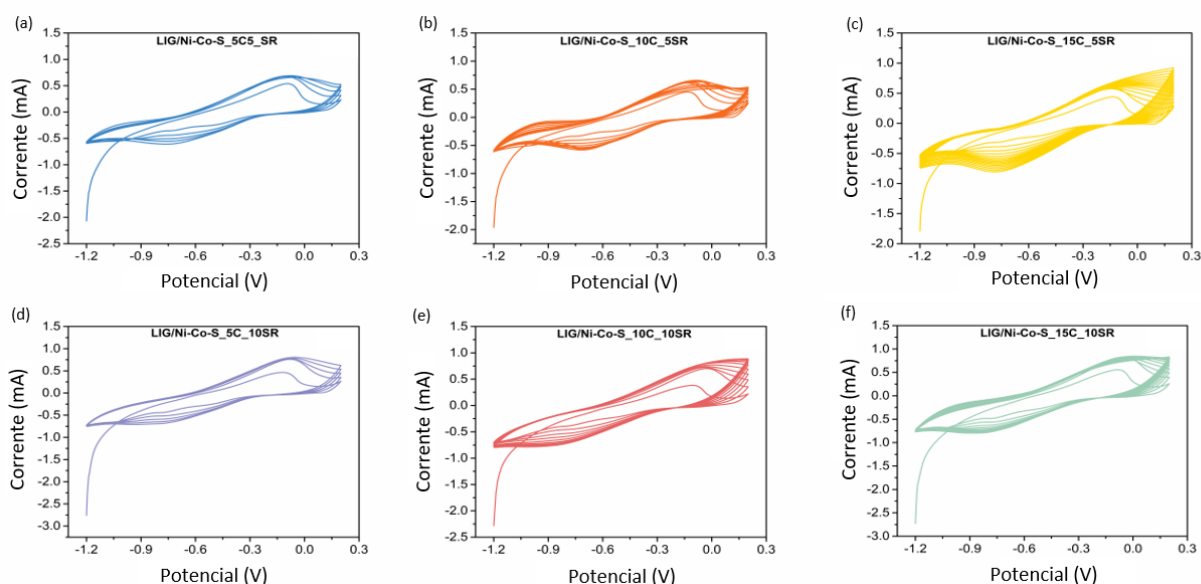


Figura 28: Curvas de voltametria cíclica geradas durante o processo de eletrodeposição de Ni-Co-S.

O desempenho eletroquímico dos dispositivos compostos por LIG/Ni-Co-S produzidos sob diferentes condições de eletrodeposição foi avaliado em uma configuração de dois eletrodos usando KOH 6 mol.L<sup>-1</sup> como eletrólito. Seus perfis típicos de CV e GCD em diferentes taxas de varredura e densidades de corrente estão disponíveis na Figura 29 e na Figura 30, respectivamente. Todas as amostras exibiram curvas de CV retangulares e curvas de GCD triangulares, sem a presença de picos ou distorções relacionadas a processos de oxidação/redução. Isso pode se dever ao fato de os picos de oxidação e redução estarem encobertos pelo processo de dupla camada elétrica. (LI et al., 2015)

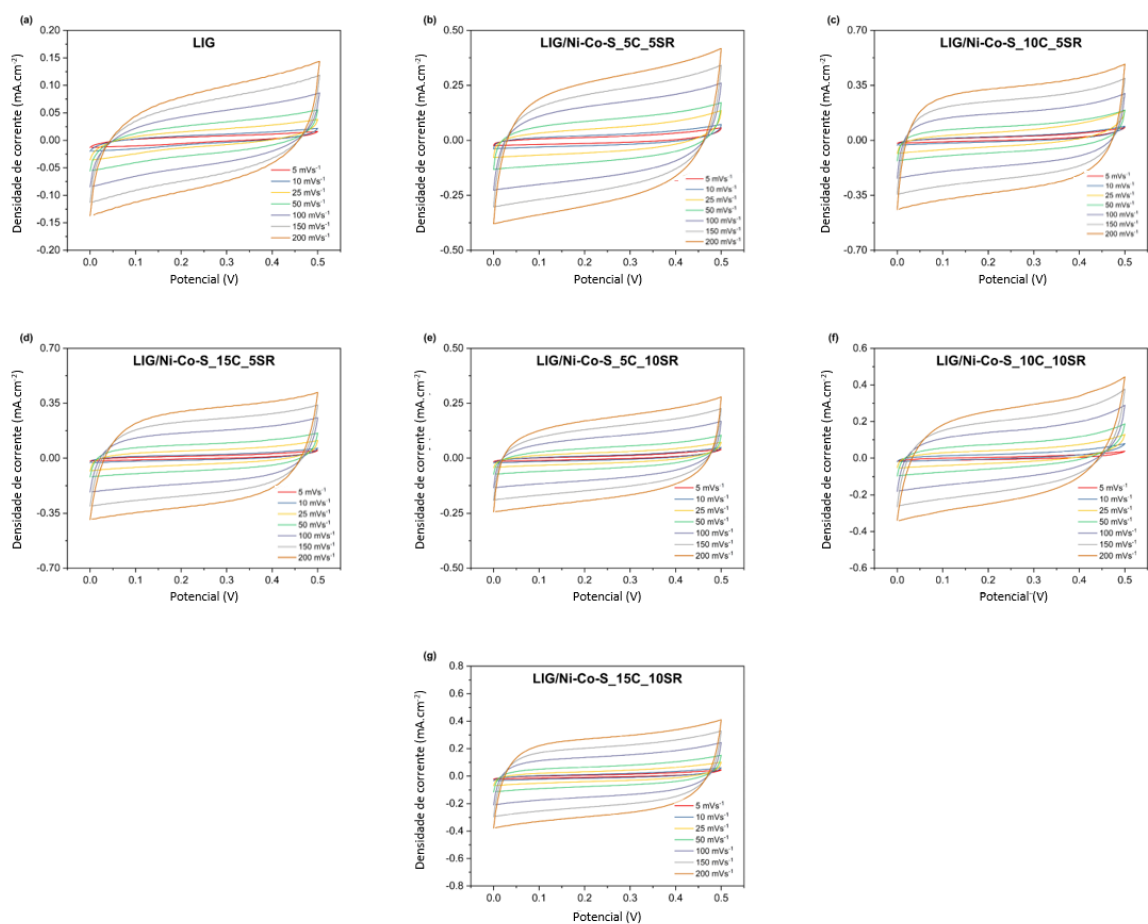


Figura 29: Caracterização eletroquímica dos eletrodos de LIG e LIG/Ni-Co-S produzidos por diferentes condições de eletrodeposição. Curvas de voltametria cíclica para diferentes taxas de varredura. (a) LIG; (b) LIG/Ni-Co-S\_5C\_5SR; (c) LIG/Ni-Co-S\_10C\_5SR; (d) LIG/Ni-Co-S\_15C\_5SR; (e) LIG/Ni-Co-S\_5C\_10SR; (f) LIG/Ni-Co-S\_10C\_10SR e; (g) LIG/Ni-Co-S\_15C\_10SR. Os testes foram realizados em configuração simétrica de dois eletrodos do tipo *coin cell* e utilizando KOH 6 mol.L<sup>-1</sup> como eletrólito.

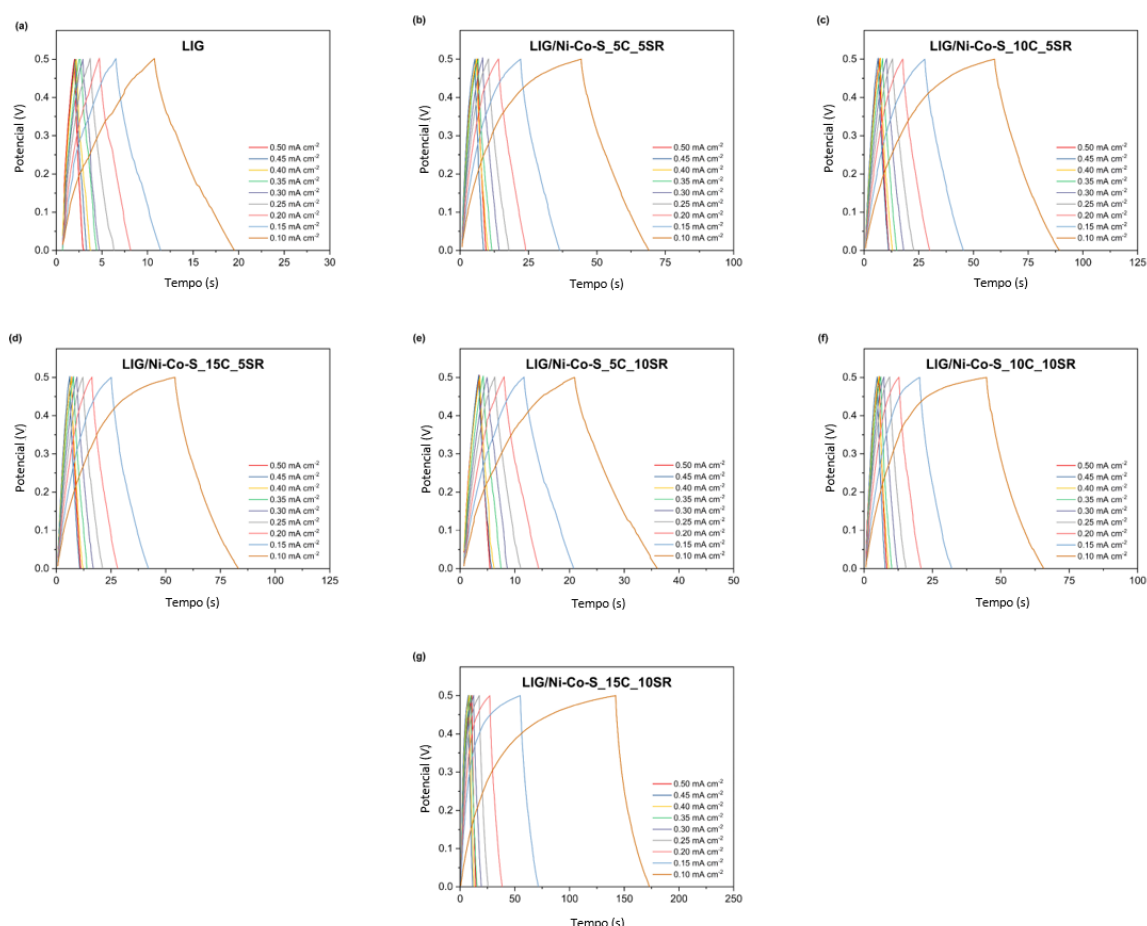


Figura 30: Caracterização eletroquímica dos eletrodos de LIG e LIG/Ni-Co-S produzidos por diferentes condições de eletrodeposição. Curvas de carga/descarga galvanostática para diferentes densidades de corrente. (a) LIG; (b) LIG/Ni-Co-S\_5C\_5SR; (c) LIG/Ni-Co-S\_10C\_5SR; (d) LIG/Ni-Co-S\_15C\_5SR; (e) LIG/Ni-Co-S\_5C\_10SR; (f) LIG/Ni-Co-S\_10C\_10SR; (g) LIG/Ni-Co-S\_15C\_10SR. Os testes foram realizados em configuração simétrica de dois eletrodos do tipo *coin cell* e utilizando KOH 6M como eletrólito.

A Figura 31 (a) exibe uma comparação entre as curvas de voltametria cíclica a uma taxa de varredura de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . O aumento nos valores de densidade de corrente das amostras que passaram pelo processo de eletrodeposição quando comparadas ao eletrodo de LIG puro indicam uma contribuição significativa de um mecanismo de PC referente ao Ni-Co-S associado ao comportamento de EDLC do LIG, efeito semelhante observado em outros materiais com estrutura baseada em carbono relatada por outros autores. (RAMESH et al., 2019; ZHU et al., 2020) Além disso, a manutenção do formato retangular dos perfis das voltametrias para maiores taxas de varredura é um fator importante, indicando um bom comportamento

capacitivo das amostras. Esses resultados foram confirmados pelas medidas de GCD mostradas na Figura 31 (b). A partir dos dados obtidos pelas curvas de carga e descarga, os valores de capacitância específica dos eletrodos para diferentes densidades de corrente foram calculados e plotados na Figura 31 (c). A maior capacitância foi obtida pelo dispositivo LIG/Ni-Co-S\_10C\_5SR, atingindo 17,1 mF.cm<sup>-2</sup>, a uma densidade de corrente de 0,05 mA.cm<sup>-2</sup>, significativamente superior aos 4,9 mF.cm<sup>-2</sup> do LIG puro.

Com base nos resultados apresentados até o momento, as duas melhores amostras (LIG/Ni-Co-S\_10C\_5SR e LIG/Ni-Co-S\_15C\_5SR) foram selecionadas para as seguintes medidas eletroquímicas.

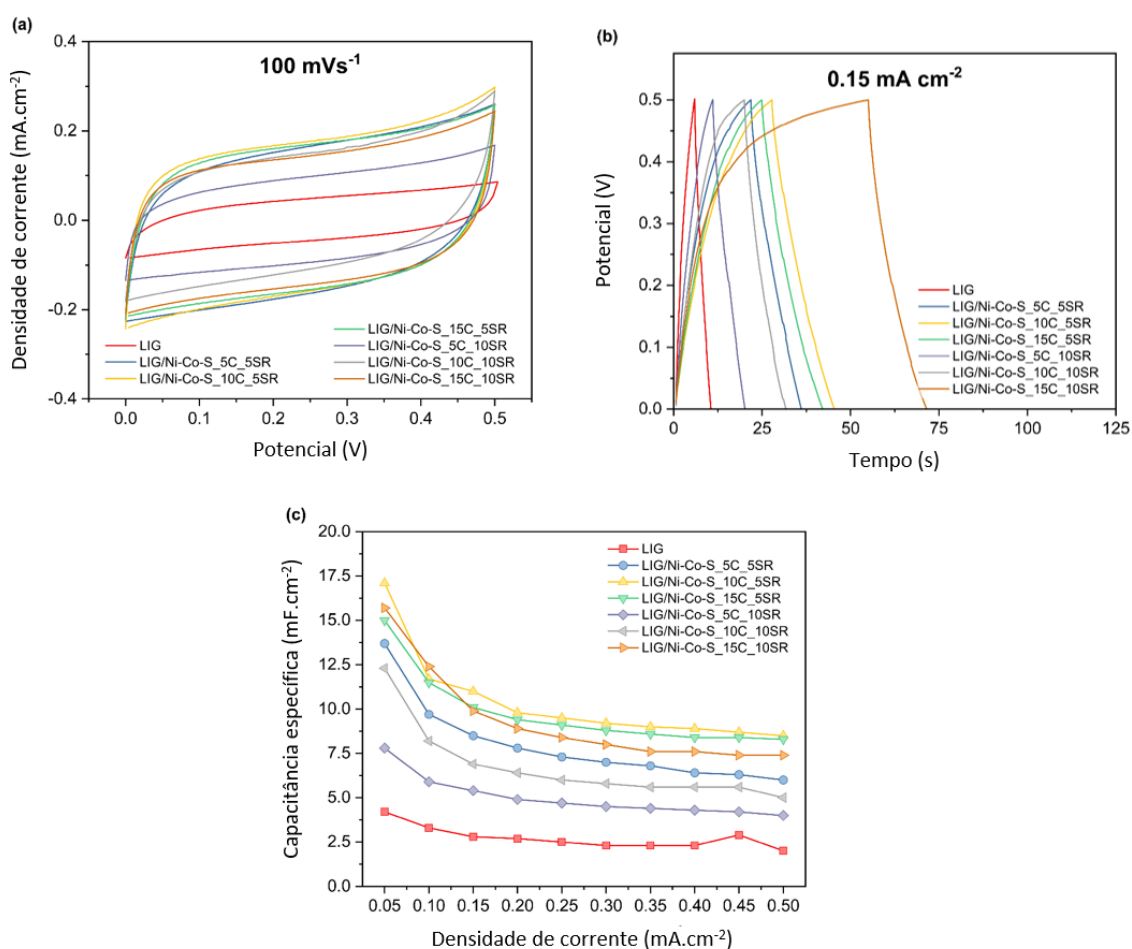


Figura 31: Desempenho eletroquímico das amostras de LIG e LIG/Ni-Co-S produzidos por diferentes condições de eletrodeposição. (a) Curvas de voltametria cíclica a uma taxa de varredura de 100 mV.s<sup>-1</sup>; (b) curvas de carga/descarga galvanostática na densidade de corrente de 0,15 mA.cm<sup>-2</sup> e; (c) capacitância específica em função de diferentes densidades de corrente. Os testes foram realizados em configuração simétrica de dois eletrodos do tipo *coin cell* e utilizando KOH 6 mol.L<sup>-1</sup> como eletrólito.

## 6.2 Desempenho eletroquímico dos dispositivos em eletrólito gel de PVA/KOH

O desempenho eletroquímico dos dois melhores dispositivos contendo eletrodos de  $\text{LIG}/\text{Ni-Co-S}$  foi posteriormente investigado em eletrólito gel de PVA-KOH, em uma janela de potencial variando de 0 a 0,8 V. Para fins de comparação, um dispositivo formado apenas por LIG também foi avaliado nas mesmas condições. As curvas de CV e GCD correspondentes em várias taxas de varredura e densidades de corrente estão disponíveis na Figura 32.

A Figura 32 (a - c) mostra as curvas CV das amostras em taxas de varredura variando de 10 a 500  $\text{mVs}^{-1}$ , exibindo um aumento proporcional da corrente com o aumento da taxa de varredura. Além disso, o efeito de diferentes densidades de corrente nos perfis de GCD é mostrado na Figura 32 (d - e). Como esperado, o aumento da densidade de corrente levou a ciclos de carga-descarga mais rápidos e reduziu os valores de  $C_{sp}$ , devido ao curto tempo de difusão dos íons pelos eletrodos, o que diminuiu sua atividade redox. (KEAWPLOY et al., 2020). No momento em que menores densidades de corrente foram aplicadas, uma leve distorção nos perfis triangulares das curvas de carga e descarga foi observada, o que pode ser atribuído a dois fatores principais: (i) menor condutividade elétrica dos eletrodos contendo  $\text{Ni-Co-S}$ ; e (ii) a existência de corrente de fuga consumindo parte da corrente aplicada durante o carregamento dos dispositivos. (LEHTIMÄKI et al., 2017; LI et al., 2016; WANG et al., 2015)

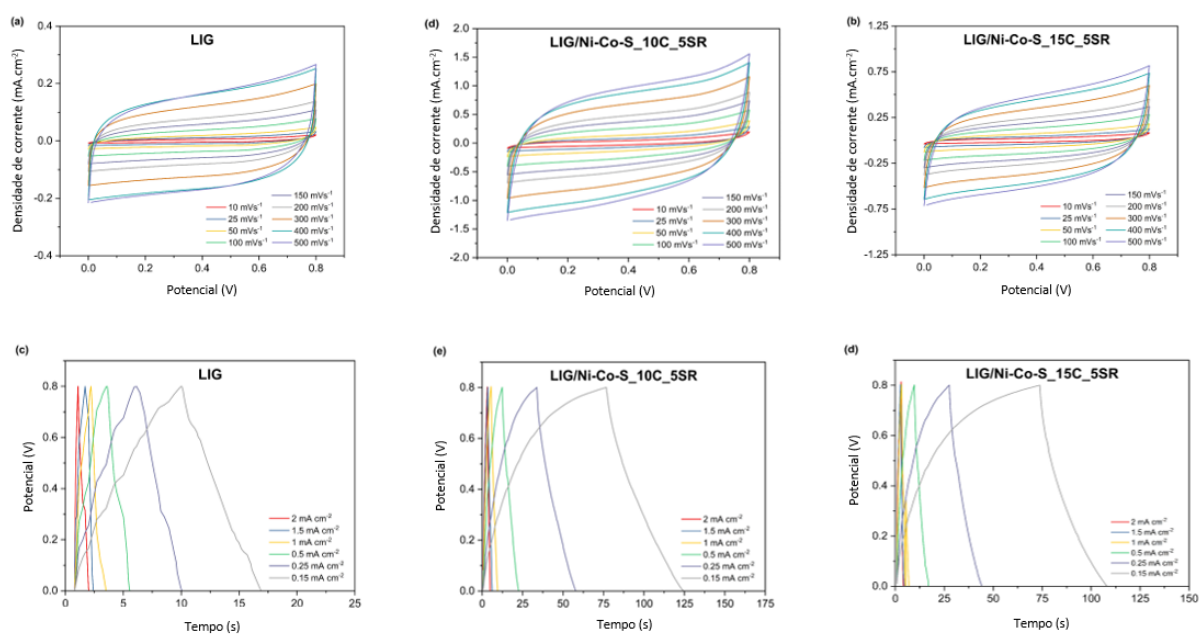


Figura 32: Desempenho eletroquímico das amostras de LIG,  $\text{LIG}/\text{Ni-Co-S}_{10\text{C}_5\text{SR}}$  e  $\text{LIG}/\text{Ni-Co-S}_{15\text{C}_5\text{SR}}$

S\_15C\_5SR testadas em uma configuração simétrica de dois eletrodos do tipo *coin cell* e utilizando PVA-KOH como eletrólito. Curvas de voltametria cíclica em diferentes taxas de varredura dos eletrodos de (a) LIG; (b) LIG/Ni-Co-S\_10C\_5SR; (c) LIG/Ni-Co-S\_15C\_5SR; Curvas de carga/descarga galvanostática para diferentes densidades de corrente dos eletrodos de (d) LIG; (e) LIG/Ni-Co-S\_10C\_5SR e (f) LIG/Ni-Co-S\_15C\_5SR.

Os gráficos comparativos de CV a uma taxa de varredura de  $150 \text{ mVs}^{-1}$  mostrados na Figura 33 (a) revelam uma melhora significativa do desempenho eletroquímico do LIG após a realização do processo de eletrodeposição, como pode ser evidenciado pelo aumento da área das CVs das amostras contendo Ni-Co-S. Este mesmo comportamento é relatado em outros trabalhos que desenvolveram procedimentos semelhantes. Somado a isso, as curvas aproximadamente retangulares com ausência de picos redox indicam que os dispositivos são carregados e descarregados a uma taxa pseudoconstante ao longo do ciclo de voltametria, confirmando seu bom comportamento capacitivo. (MARON et al., 2020b; ZHU et al., 2020) Além disso, as curvas de carga e descarga carregadas a uma densidade de corrente de  $0,25 \text{ mA.cm}^{-2}$  apresentadas na Figura 33 (b) exibem um perfil triangular, que é considerado o ideal para dispositivos de armazenamento de energia. Além disso, ambas as amostras contendo Ni-Co-S exibiram tempos de descarga mais longos do que o LIG puro, revelando desempenho eletroquímico superior, o que está de acordo com os resultados de CV.

Isso é confirmado pelos valores de capacitância específica calculadas a partir das curvas GCD em diferentes densidades de corrente, conforme mostrado na Figura 33 (c). O valor máximo da capacitância específica foi obtido pelo dispositivo LIG/Ni-Co-S\_10C\_5SR, atingindo  $28 \text{ mF.cm}^{-2}$ , a uma densidade de corrente de  $0,05 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Na mesma densidade de corrente, as capacitâncias específicas para o LIG e LIG/Ni-Co-S\_15C\_5SR foram  $2,7$  e  $19,1 \text{ mF.cm}^{-2}$ , respectivamente. Esses resultados demonstram claramente uma melhora significativa no desempenho dos eletrodos que contém Ni-Co-S, o que pode ser atribuído diretamente à presença de sítios mais eletroquimicamente ativos referentes ao níquel e ao cobalto, responsáveis por promover uma contribuição pseudocapacitiva substancial no mecanismo de armazenamento de energia dos dispositivos. (LI et al., 2018a; SONG et al., 2018; WU et al., 2019).

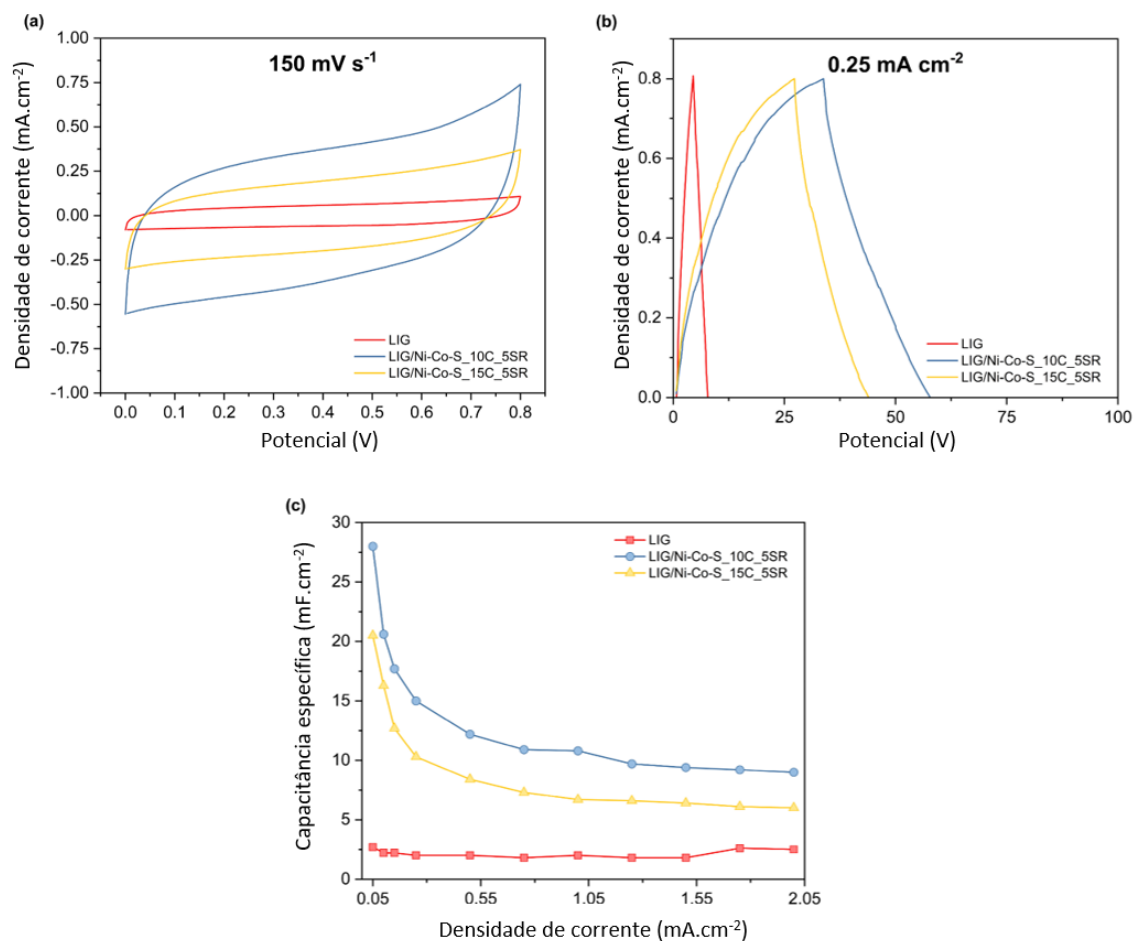


Figura 33: Desempenho eletroquímico das amostras de LIG, LIG/Ni-Co-S\_10C\_5SR e LIG/Ni-Co-S\_15C\_5SR testadas em uma configuração simétrica de dois eletrodos do tipo *coin cell* e utilizando PVA-KOH como eletrólito. (a) Curvas de voltametria cíclica uma taxa de varredura de 150 mVs<sup>-1</sup>; (b) curvas de carga/descarga galvanostática a uma densidade de corrente de 0,25 mA.cm<sup>-1</sup> e (c) valores de capacitância específica em função de diferentes densidades de corrente.

Para melhor analisar o desempenho eletroquímico dos eletrodos de LIG/Ni-Co-S, medidas elétricas de resistividade de folha e medidas de *hold time* foram realizadas. Os valores de resistência de folha dos eletrodos LIG e LIG/Ni-Co-S estão resumidos na Tabela 1. Os resultados revelam que o processo de eletrodeposição aumentou a resistividade dos eletrodos, o que já era esperado devido a presença de partículas de Ni-Co-S, que sabidamente apresentam menor mobilidade eletrônica quando comparado com o LIG. As curvas referentes as medidas de *hold time* apresentadas na Figura 34 demonstram novamente que a amostra contendo eletrodos formados por LIG/Ni-Co-S\_10C\_5SR apresentou o maior tempo de descarga e, por consequência,

obteve o maior valor de capacitância específica, atingindo  $34,1 \text{ mF.cm}^{-2}$  a uma densidade de corrente de  $0,2 \text{ mA.cm}^{-2}$ , corroborando com os resultados obtidos anteriormente. Os valores de resistência equivalente em série (*equivalente series resistance* - ESR) foram calculados com base no *IR drop* no início do processo de descarga das curvas. Os valores são expostos na Tabela 1. A ESR diminuiu significativamente para os eletrodos LIG/Ni-Co-S\_10C\_5SR e LIG/Ni-Co-S\_15C\_5SR, sugerindo que a presença de Ni-Co-S disperso ao longo do substrato de LIG pode facilitar a difusão dos íons eletrolíticos pelos eletrodos, diminuindo a resistência total do dispositivo.

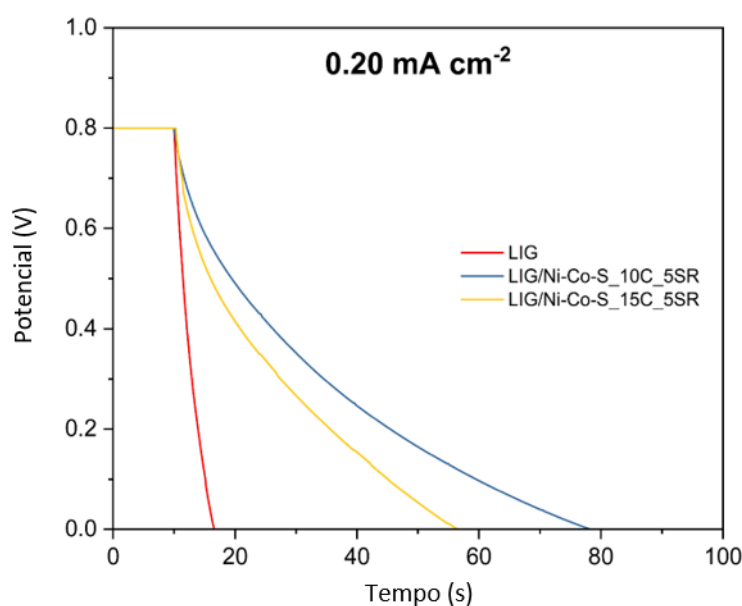


Figura 34 Desempenho eletroquímico das amostras de LIG, LIG/Ni-Co-S\_10C\_5SR e LIG/Ni-Co-S\_15C\_5SR medido pela técnica de *hold-time*. Curvas de descarga a uma densidade de corrente de  $0.20 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Os testes foram realizados em configuração simétrica de dois eletrodos do tipo *coin cell* e utilizando PVA-KOH como eletrólito.

Uma vez que a ESR representa a resistência total da célula, o que inclui a resistência existente na interface eletrodo-eletrólito, o grau de interação entre a superfície dos eletrodos e o eletrólito desempenha um papel substancial no desempenho eletroquímico desses dispositivos. (AMIRI et al., 2016) Por conta disto, medidas de ângulo de contato foram realizadas e os resultados estão apresentados na Figura 35 e na Tabela 1. Após a realização do processo de eletrodeposição de Ni-Co-S, os valores de ângulo de contato dos eletrodos diminuíram significativamente,



indicando que a molhabilidade foi melhorada. O LIG puro exibiu o maior ângulo de contato, com um valor de  $49^\circ$ , enquanto as amostras contendo Ni-Co-S depositadas na superfície do LIG apresentaram uma superfície superhidrofílica, com ângulos inferiores a  $10^\circ$ . Como pode ser observado na Figura 35, a gota foi absorvida de forma quase que instantânea, com tempo máximo de 5 segundos, indicando que as superfícies das amostras modificadas apresentam boa interação com o eletrólito. Estes resultados sugerem que a incorporação de Ni-Co-S melhorou o contato interfacial entre material que compõe o eletrodo e o eletrólito, contribuindo para o acesso de uma maior quantidade de íons eletrolíticos à superfície eletrodos e, portanto, melhorando o desempenho eletroquímico dos dispositivos. (WANG et al., 2020a; XU et al., 2020)

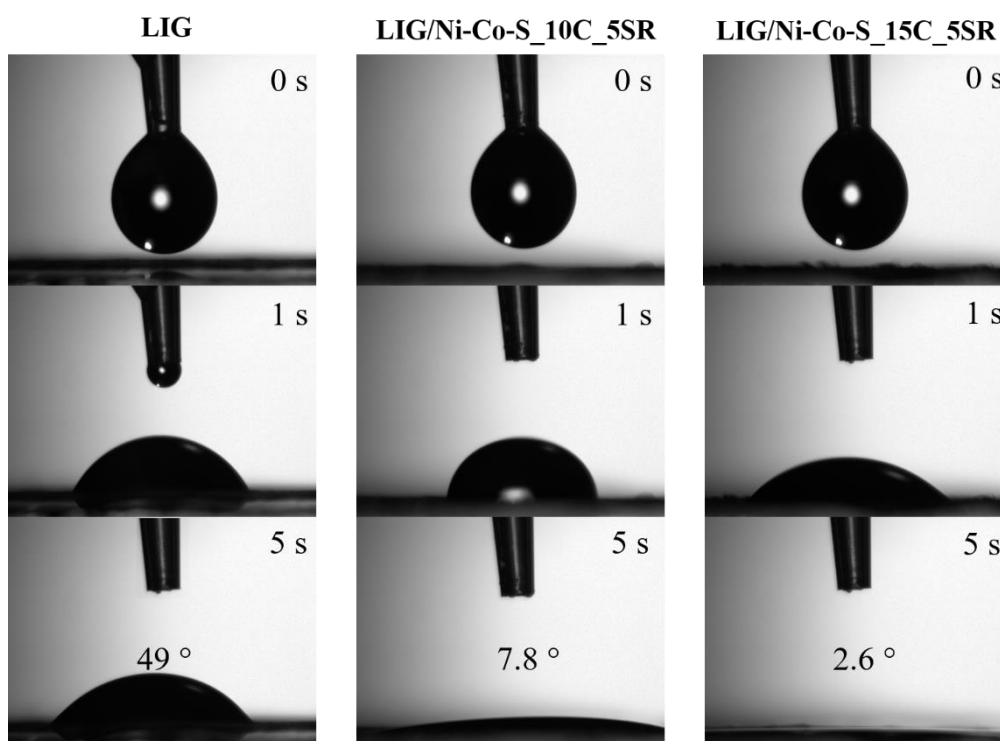


Figura 35: Medidas de ângulo de contato das amostras de LIG, LIG/Ni-Co-S\_10C\_5SR e LIG/Ni-Co-S\_15C\_5SR.

A partir dos testes de *hold-time*, os valores de corrente de fuga também foram calculados e estão apresentados na Tabela 1. As curvas de corrente versus tempo são exibidas na Figura 36. Os valores de corrente de fuga medida após os dispositivos permanecerem 30 min carregados em um potencial de 0,8 V foram de  $6,3 \mu\text{A}$  para LIG, enquanto um aumento foi observado para amostras LIG/Ni-Co-S, com valores de

29 e 27  $\mu\text{A}$  para os eletrodos LIG/Ni-Co-S\_10C\_5SR e LIG/Ni-Co-S\_15C\_5SR, respectivamente. Esses resultados indicam a ocorrência de uma corrente de fuga mais pronunciada para os dispositivos que contêm Ni-Co-S, o que pode ser atribuído à presença dos múltiplos estados de oxidação de Ni e Co consumindo parte da corrente aplicada no processo de carga do dispositivo. Além disso, diversos estudos descrevem que a existência de impurezas adsorvidas na superfície dos eletrodos pode aumentar a corrente de fuga de dispositivos de armazenamento de energia. Além disso, esse fenômeno é normalmente observado em dispositivos que são montados ao ar, onde o oxigênio é rapidamente adsorvido, em superfícies de carbono, promovendo a existência de corrente de fuga mais pronunciadas. (IKE; SIGALAS; IYUKE, 2015; LEHTIMÄKI et al., 2017)

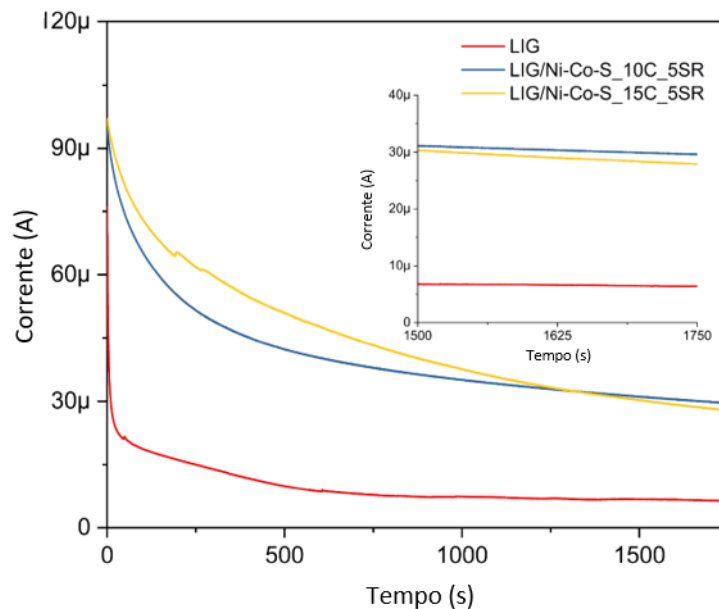


Figura 36: Valores de corrente de fuga das amostras de LIG, LIG/Ni-Co-S\_10C\_5SR e LIG/Ni-Co-S\_15C\_5SR. Os testes foram realizados em configuração simétrica de dois eletrodos do tipo *coin cell* e utilizando PVA-KOH como eletrólito.

Tabela 1: Resumo de todas as informações obtidas através da técnica de *hold-time*, resistência de folha e medições de ângulo de contato para amostras de LIG, LIG/Ni-Co-S\_10C\_5SR e LIG/Ni-Co-S\_15C\_5SR.

<b>Amostra</b>	<b>Csp a 0,2 mA.cm<sup>-2</sup> (mF.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>ESR (Ohm)</b>	<b>Corrente de fuga (μA)</b>	<b>Resistência de folha (Ω.sq<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ângulo de contato (°)</b>
<b>LIG</b>	3,3	263	6,3	5,6	49
<b>LIG/Ni-Co-S_10C_5SR</b>	34,1	100	29	7,4	7,8
<b>LIG/Ni-Co-S_15C_5SR</b>	23,1	162	27	11,45	2,6

Com base em todos os resultados discutidos anteriormente, verificou-se que os melhores parâmetros da eletrodeposição de Ni-Co-S foram 10 ciclos de eletrodeposição a uma taxa de varredura de 5 mV.s<sup>-1</sup>. Então, para investigar completamente o desempenho eletroquímico do LIG/Ni-Co-S, um MSC simétrico planar interdigitado foi fabricado e testado, primeiramente em eletrólito gel de PVA/KOH. A Figura 37 (a) e Figura 37 (b) mostram as curvas de CV dos MSCs LIG e LIG/Ni-Co-S em diferentes taxas de varredura variando entre 10 e 500 mV.s<sup>-1</sup>, respectivamente. A forma retangular distorcida, com a ausência de picos de oxidação/redução para o LIG/Ni-Co-S MSC indica a ocorrência de um comportamento mais resistivo, que pode atribuído à condutividade elétrica inferior do Ni-Co-S quando comparado com o LIG. (LI et al., 2016; LIU et al., 2020a) Além disso, medidas de GCD em densidades de corrente variando de 0,25 a 3 mA.cm<sup>-2</sup> foram realizados. O MSC LIG (Figura 37 (c)) apresentou o perfil típico EDLC de materiais com estruturas à base de carbono, enquanto o dispositivo MSC LIG/Ni-Co-S (Figura 37 (d)) exibiu um desvio na forma triangular, que pode ser indicativo da existência de reações Faradáticas referentes a um mecanismos PC nos eletrodos. (CHO et al., 2017)

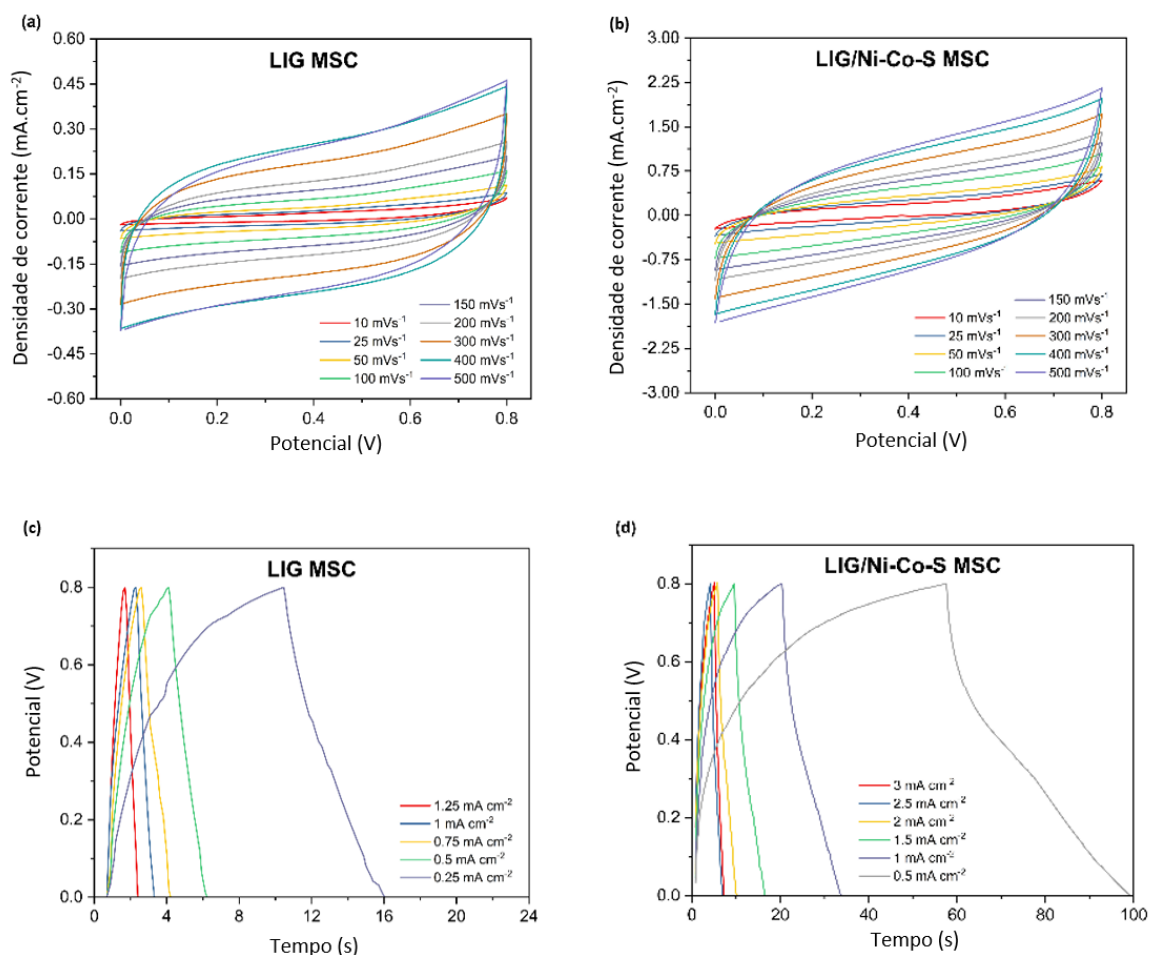


Figura 37: Desempenho eletroquímico dos MSCs de LIG e LIG/Ni-Co-S medido em eletrólito PVA-KOH. Curvas de voltametria cíclica a diferentes taxas de varredura das amostras de (a) LIG e (b) LIG / Ni-Co-S. Curvas de carga/descarga galvanostática em diferentes densidades de corrente das amostra de (c) Lig e (d) LIG / Ni-Co-S.

A Figura 38 (a) exibe uma comparação entre as curvas de CV dos MSC LIG e MSC LIG/Ni-Co-S a uma taxa de varredura de  $200 \text{ mV.s}^{-1}$ . O aumento substancial na área das curva do MSC LIG/Ni-Co-S revela que a contribuição do mecanismo de armazenamento de camada dupla do LIG é limitada e a maior parte da capacitância é oriunda da pseudocapacitância das partículas de Ni-Co-S depositadas na superfície do LIG. (CLERICI et al., 2016) Além disso, os perfis das curvas de GCD mostrados na Figura 38 (b) corroboram com os resultados obtidos nas medidas de CV, como pode ser observado pelo aumento considerável no tempo de descarga do MSC LIG/Ni-Co-S quando comparado com o MSC LIG. Esses resultados sugerem que a eletrodeposição de Ni-Co-S na superfície LIG promoveu o aumento nas propriedades

de armazenamento de energia, que pode ser atribuído a um bom efeito sinérgico dos estados de oxidação dos íons Ni e Co combinados ao LIG poroso altamente condutor. Além disso, o aumento da molhabilidade do substrato de LIG após a incorporação de Ni-Co-S resultou em um transporte iônico mais rápido através dos eletrodos, aumentando a sua capacidade de armazenamento de energia. (SONG et al., 2018; WANG et al., 2020b) Com base nos resultados apresentados pelas medidas de GCD, as capacitâncias específicas foram calculadas e plotadas na Figura 38 (c). O MSC LIG/Ni-Co-S obteve o valor máximo de  $19 \text{ mF.cm}^{-2}$  a uma densidade de corrente de  $0,25 \text{ mA.cm}^{-2}$ , que é consideravelmente superior ao valor de  $0,8 \text{ mF.cm}^{-2}$  apresentado pelo LIG MSC na mesma densidade de corrente.

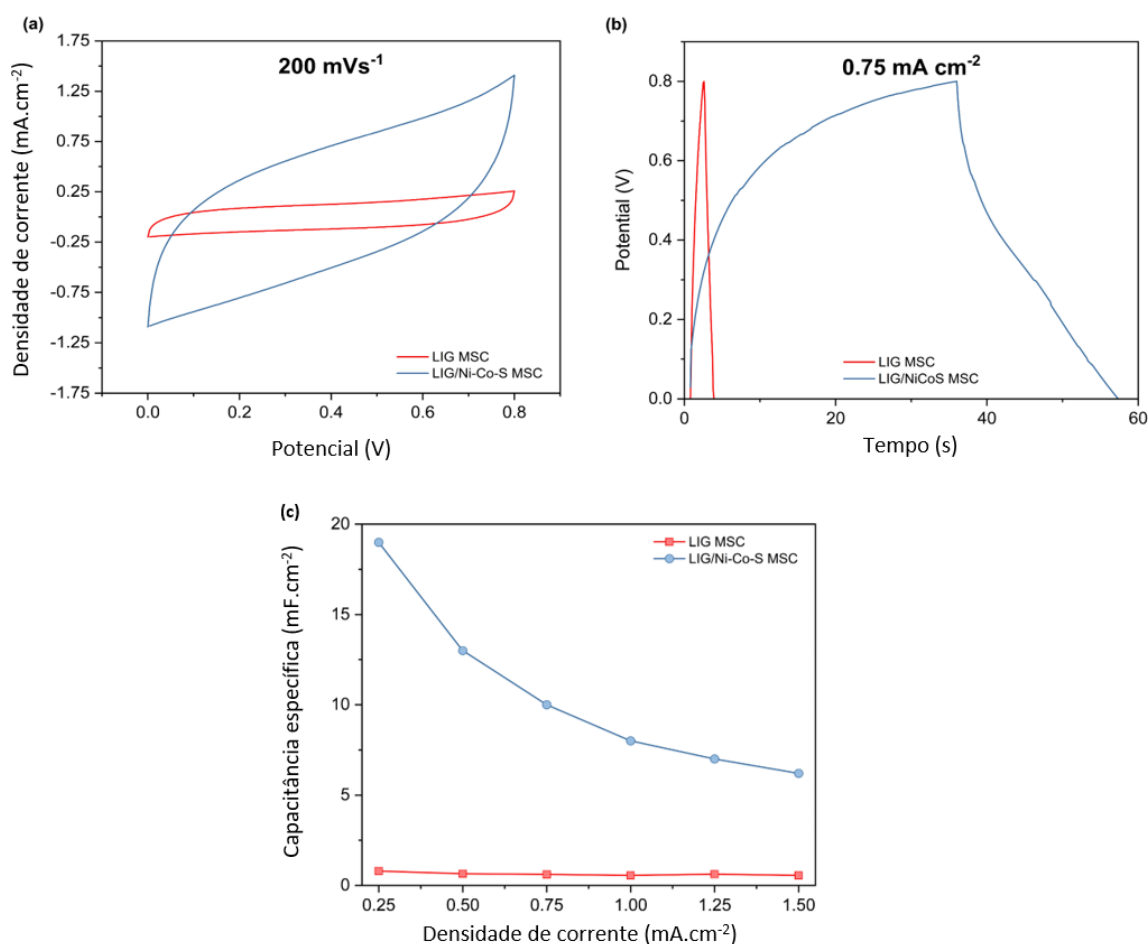


Figura 38 : Desempenho eletroquímico dos MSCs de LIG e LIG/Ni-Co-S medido em eletrólito PVA-KOH. (a) curvas de voltametria ciclica a uma taxa de varredura de  $200 \text{ mV.s}^{-1}$ ; (b) curvas de carga/descarga galvanostatica a uma densidade de corrente de  $0,75 \text{ mA.cm}^{-2}$  e (c) capacitancia especifica em função de diferentes densidades de corrente.

### 6.3 Comportamento eletroquímico do MSC LIG/Ni-Co-S em função de diferentes potenciais

Estudar o comportamento eletroquímico de dispositivos de armazenamento de energia em função da tensão em que este dispositivo está sendo submetido é essencial e determina sua viabilidade de aplicação. Além disso, como a quantidade de energia armazenada em um capacitor é proporcional ao quadrado da tensão, conforme representado na equação (4) disponível na **seção 5.5**, é esperado que o uso de maiores janelas de potencial resulte em um aumento na total energia armazenada.

Para avaliar a influência da tensão operacional no desempenho eletroquímico do MSC LIG/Ni-Co-S, medidas de CV e GCD foram realizadas utilizando líquido iônico como eletrólito. A Figura 39 (a) exibe as curvas CV do em função de diferentes janelas de potencial (0 - 2 V) a uma taxa de varredura de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ . A tendência de formato retangular das CVs foi preservada mesmo quando a tensão atinge 2 V, confirmando o bom comportamento eletroquímico do dispositivo. As curvas de CV variando as taxas de varredura de 10 a  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  para cada janela potencial são presentes na Figura 39 (b - d). Com o aumento da tensão, discretos picos de oxidação/redução podem ser observados, os quais indicam a presença de reações mais intensas ocorrendo na superfície dos eletrodos, confirmando a existência de um mecanismo de PC relacionado as partículas de Ni-Co-S. Comportamentos similares descrevendo a intensificação de reações referentes a existência de um mecanismo de pseudocapacitância em maiores potenciais são frequentemente relatados por outros autores que desenvolveram dispositivos MSCs semelhantes. (LEHTIMÄKI et al., 2017; PATIL et al., 2020)

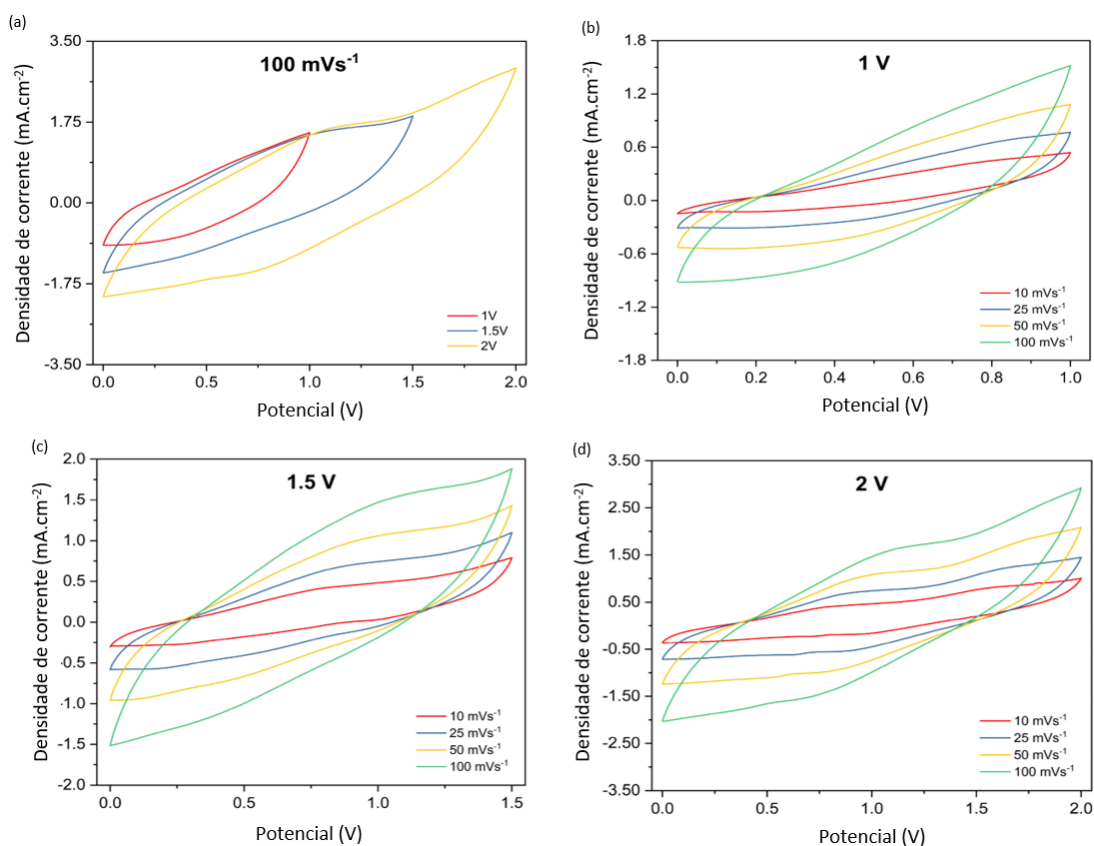


Figura 39: Desempenho eletroquímico do MSC de LiG/Ni-Co-S em diferentes janelas de potencial. (a) Curvas de voltametria cíclica a uma taxa de varredura de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ . Curvas de voltametria cíclica em função de diferentes taxas de varredura para janelas de varredura de (a) 1 V; (b) 1.5 V; e (c) 2 V. Os testes foram realizados utilizando líquido iônico como eletrólito.

As curvas de GCD a uma densidade de corrente de  $1,5 \text{ mA.cm}^{-2}$  em função de diferentes janelas de potencial são mostradas na Figura 40 (a). Os perfis aproximadamente simétricos, com curvas de carga sobrepostas e curvas de descarga praticamente paralelas confirmam o excelente desempenho capacitivo do dispositivo mesmo para maiores potenciais. A Figura 40 (b - d) apresenta as curvas de GCD carregadas em diferentes densidades de corrente, variando de  $0,5$  a  $1,5 \text{ mA.cm}^{-2}$  para janelas de potencial variando de  $0 - 2 \text{ V}$ . Corroborando com os resultados obtidos pelas curvas de CV, distorções relacionadas às reações redox foram verificadas quando os eletrodos foram avaliados em maiores janelas de potencial.

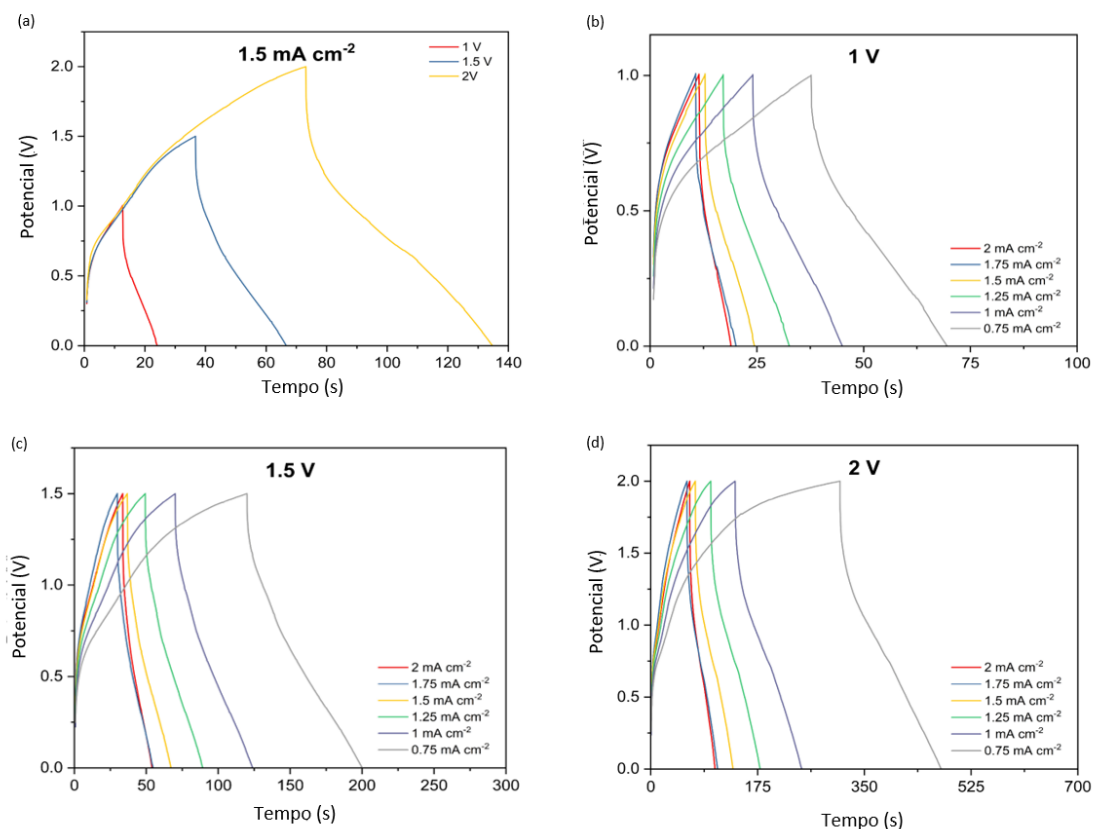


Figura 40: Desempenho eletroquímico do MSC de LiG/Ni-Co-S em diferentes janelas de potencial. (a) curvas de carga/descarga galvanostática a uma densidade de corrente de  $1,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Curvas de curvas de carga e descarga galvanostática em função de diferentes densidades de corrente para janelas de varredura de (a) 1 V; (b) 1,5 V; e (c) 2 V. Os testes foram realizados utilizando líquido iônico como eletrólito.

Este comportamento foi confirmado pelo aumento dos valores das capacitâncias específicas nos testes em que os MSCs foram submetidos a maiores janelas de varredura, como pode ser visto na Figura 41. O valor máximo da capacitância específica foi  $30,4 \text{ mF.cm}^{-2}$  a uma densidade de corrente de  $0,75 \text{ mA.cm}^{-2}$  em uma janela de potencial de 2 V.



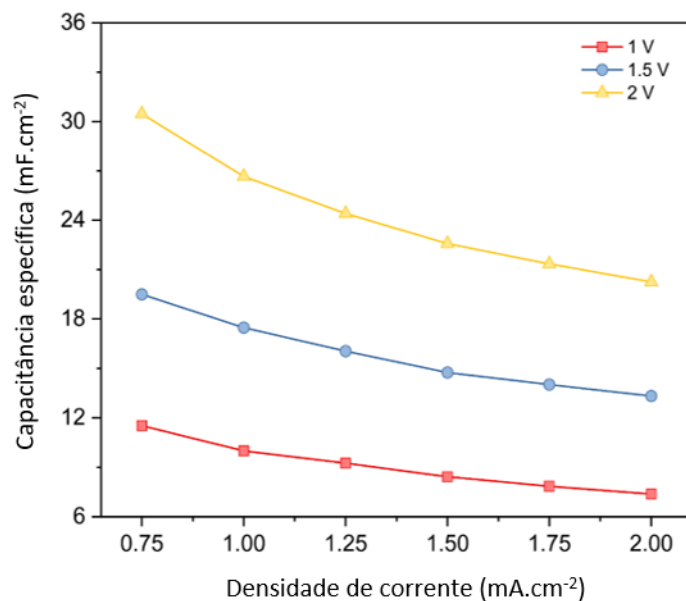


Figura 41: capacitâncias específicas calculadas em função de diferentes valores de densidade de corrente para janelas de varredura entre 0 – 2 V.

Os valores de densidade de energia e de potência do MSC LiG/Ni-Co-S foram calculados a partir das curvas GCD em diferentes janelas de potencial e em função de diferentes densidades de corrente. Os resultados estão expostos no gráfico de Ragone da Figura 42. No mesmo gráfico está feita uma comparação com valores de outros dispositivos semelhantes descritos na literatura. Como esperado, o maior valor de densidade de energia foi obtido na maior faixa de potencial testada, 2 V, atingindo  $16,9 \mu\text{Wh.cm}^{-2}$  a uma densidade de potência de  $367,5 \mu\text{W.cm}^{-2}$ , em uma densidade de corrente de  $0,75 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Quando a densidade de corrente foi aumentada para  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$ , uma densidade de energia de  $11,25 \mu\text{Wh.cm}^{-2}$  foi alcançada enquanto a densidade de potência aumentou para  $980 \mu\text{W.cm}^{-2}$ . Como observado no *in-set* da Figura 42, o dispositivo foi capaz de manter uma luz de LED vermelha acesa por vários minutos. Esses valores estão entre os melhores já relatados para dispositivos semelhantes descritos na literatura.

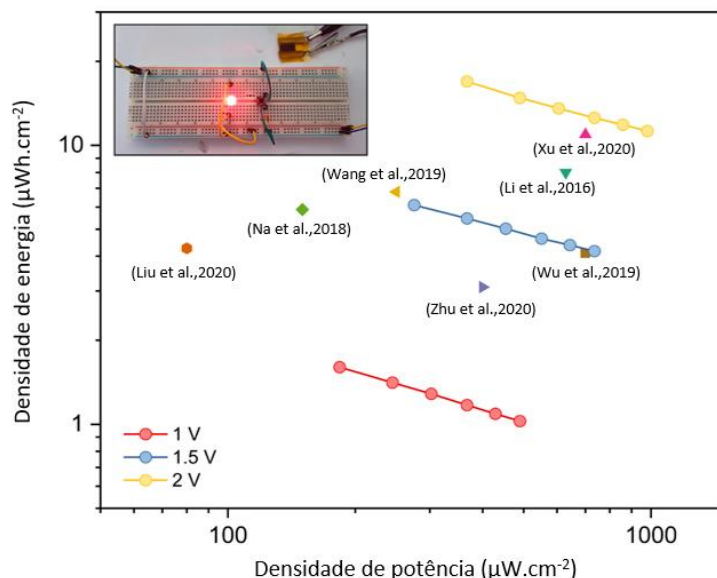


Figura 42: Ragone *plot* comparando os valores de densidade de energia e potência do MSC de LiG/Ni-Co-S com materiais semelhantes descritos na literatura. O *inset* mostra um LED vermelho aceso pelo MSC de LiG/Ni-Co-S.

A Tabela 2 apresenta um compilado de todas as informações relevantes envolvendo as propriedades de armazenamento de energia do MSC LiG/Ni-Co-S medido em líquido iônico em diferentes janelas de varredura.

Tabela 2: Resumo de informações sobre as propriedades eletroquímicas do MSC LiG/Ni-Co-S avaliado em líquido iônico como eletrólito em diferentes potenciais de trabalho.

Densidade de corrente (mA.cm <sup>-2</sup> )	1 V			1.5 V			2 V		
	Csp	Et	Pt	Csp	Et	Pt	Csp	Et	Pt
<b>2</b>	7,4	1,02	490	13,3	4,1	735	20,2	11,2	980
<b>1,75</b>	7,9	1,09	428,7	14	4,3	643,1	21,3	11,8	857,5
<b>1,5</b>	8,4	1,1	367,5	14,8	4,6	551,2	22,6	12,5	735
<b>1,25</b>	9,3	1,2	302,5	16	5	453,7	24,4	13,5	605
<b>1</b>	10	1,4	245	17,5	5,4	367,5	26,6	14,8	490
<b>0,75</b>	11,5	1,6	183,7	19,5	6,1	275,6	30,4	16,9	367,5

Csp – capacitância específica medida (mF.cm<sup>-2</sup>). Et – Densidade de energia ( $\mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Pt – Densidade de potência ( $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

A estabilidade do MSC  $\text{LIG/Ni-Co-S}$  foi avaliada após 5000 ciclos de carga/descarga e a Figura 43 exibe os resultados. Pode ser observado que a capacitância específica diminuiu gradualmente ao longo dos primeiros 250 ciclos e permaneceu quase inalterada nos 750 ciclos seguintes. Em seguida, a capacitância começou a aumentar continuamente até o ciclo 5000, revelando uma retenção de capacitância final de 122%. Esse comportamento pode ser atribuído à melhora da molhabilidade da superfície, o que consequentemente melhorou a difusão dos íons na estrutura do eletrodo. Além disso, o substrato LIG altamente poroso e condutor pode ser facilmente acessado pelos íons durante o ciclo, proporcionando caminhos mais livres e estáveis para o transporte de íons e elétrons, contribuindo para o aumento na retenção de capacitância. (RAMADAN et al., 2018)

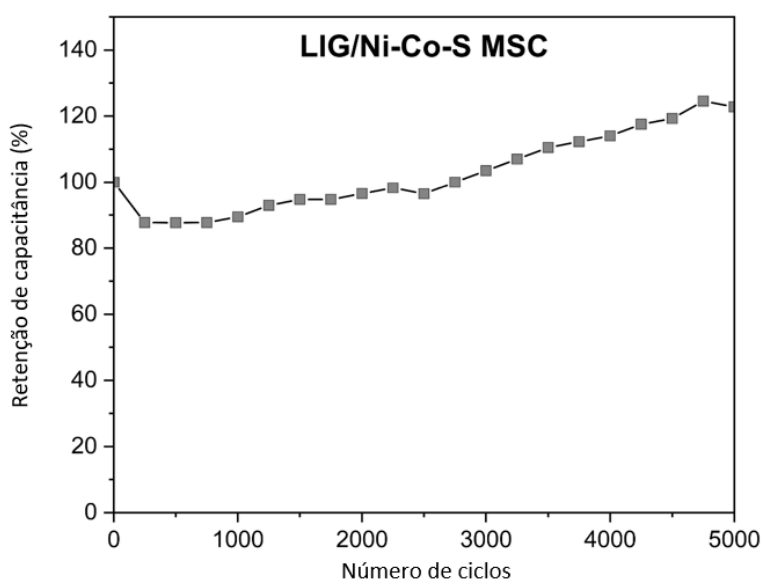


Figura 43: Retenção de capacitância após 5000 ciclos de carga/descarga. Todas os testes foram realizadas utilizando líquido iônico como eletrólito.

Este valor de retenção de capacitância está entre os melhores já relatados para MSCs, como pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3: Comparação dos valores de retenção de capacitância obtido pelo **LIG/Ni-Co-S** MSC com dispositivos semelhantes descritos na literatura.

<b>Material</b>	<b>Retenção de capacitância (%)</b>	<b>Número de ciclos</b>	<b>Referências</b>
<b>LIG/Ni-Co-S</b>	122	5000	Este trabalho
<b>MoS<sub>2</sub>-LIG<sup>a</sup></b>	100	2000	(Clerici et al., 2016)
<b>LIG-FeOOH//LIG-MnO<sub>2</sub><sup>b</sup></b>	84	2000	(Li et al., 2016)
<b>LIG-MnO<sub>2</sub><sup>c</sup></b>	82	6000	(Li et al., 2016)
<b>LIG-PANI<sup>d</sup></b>	97	6000	(Li et al., 2016)
<b>LSG/MnO<sub>2</sub><sup>e</sup></b>	91,2	5500	(Chen et al., 2016)
<b>LIG dopado com B<sup>f</sup></b>	90	1200	(Peng et al., 2015)
<b>NiO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/LIG<sup>g</sup></b>	99,1	10000	(Wang et al., 2020)

MoS<sub>2</sub>-LIG<sup>a</sup> – Grafeno induzido por laser em filmes de poliimida contendo MoS<sub>2</sub> na superfície do grafeno por meio de processos *in-situ*. LIG-FeOOH//LIG-MnO<sub>2</sub><sup>b</sup> – Grafeno induzido por laser oriundo de filmes de poliimida modificados com FeOOH e MnO<sub>2</sub> por meio de eletrodeposição. LIG-MnO<sub>2</sub><sup>c</sup> - Grafeno induzido por laser oriundo de filmes de poliimida modificado com MnO<sub>2</sub> por meio de eletrodeposição. LIG-PANI<sup>d</sup> Grafeno induzido por laser oriundo de filmes de poliimida modificado com PANI por meio de eletrodeposição. LSG/MnO<sub>2</sub><sup>e</sup> – Grafeno reduzido por laser modificado *in-situ* com partículas de MnO<sub>2</sub>. LIG dopado com B<sup>f</sup> – grafeno induzido por laser em filmes de poliimida contendo ácido bórico para dopagem com boro. NiO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/LIG<sup>g</sup> – grafeno induzido por laser a partir de irradiação de laser em filmes de poliimida recobertos com um gel contendo íons de cobalto e níquel para formação *in-situ* das partículas decorando o grafeno

Somado a isso, uma comparação do desempenho eletroquímico do MSC **LIG/Ni-Co-S**, em termos de valores de capacitância específica, com vários MSCs semelhantes relatados em estudos anteriores estão listados na Tabela 4.

Tabela 4: Comparação do maior valor de capacitância específica obtido neste trabalho com outros MSCs descritos na literatura.

Material	Densidade de corrente (mA.cm <sup>-2</sup> )	Capacitância específica (mF.cm <sup>-2</sup> )	Referências
LIG/Ni-Co-S	0,75	30,4	Este trabalho
LIG/KOH <sup>a</sup>	0,05	32	(Lin et al., 2020)
LIG/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>b</sup>	0,05	22,3	(Wang et al., 2020)
LIG dopado com B <sup>c</sup>	0,05	16,5	(Peng et al., 2015)
NiO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /LIG <sup>d</sup>	0,05	29,5	(Wang et al., 2020)
LSG/Ni-CAT MOF <sup>e</sup>	0,2	15,2	(Wu et al., 2019)
LIG-FeOOH//LIG-MnO <sub>2</sub> <sup>f</sup>	0,25	21,9	(Li et al., 2016)
NG//MnO <sub>2</sub> MSC <sup>g</sup>	0,25	13	(Na et al., 2018)

LIG/KOH<sup>a</sup> – Grafeno induzido por laser a partir de filmes de poliimida com ativação por meio de hidróxido de potássio nos filmes poliméricos. LIG/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>b</sup> – Grafeno induzido por laser utilizando filmes comerciais de poliimida como precursor de grafeno modificados com um gel contendo cloreto de cobalto para formação do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. LIG dopado com B<sup>c</sup> – grafeno induzido por laser em filmes de poliimida contendo ácido bórico para dopagem com boro. NiO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/LIG<sup>d</sup> – grafeno induzido por laser a partir de irradiação de laser em filmes de poliimida recobertos com um gel contendo íons de cobalto e níquel para formação *in-situ* das partículas decorando o grafeno. LSG/Ni-CAT MOF<sup>e</sup> – Grafeno induzido por laser em filmes comerciais de poliimida modificado com níquel-*metal organic frameworks* por meio solvotérmico. LIG-FeOOH//LIG-MnO<sub>2</sub><sup>f</sup> – Grafeno induzido por laser oriundo de filmes de poliimida modificados com FeOOH e MnO<sub>2</sub> por meio de eletrodeposição. NG//MnO<sub>2</sub> MSC<sup>g</sup> – Dispositivo assimétrico de grafeno reduzido por laser dopado com nitrogênio contendo MnO<sub>2</sub> eletrodepositado em sua superfície.

Além disso, uma estratégia que é normalmente relatada por diversos autores, visando o aumento da janela de potencial de trabalho do dispositivo, é a ligação de 2 ou mais dispositivos em série. Devido a facilidade de produção de eletrodos interdigitais através do método de gravação direta a laser, esta conexão pode ser facilmente realizada, como ilustrado na Figura 44. Assim, dois MSCs LIG/Ni-Co-S foram conectados em série e testados em uma janela de potencial de 4V. A Figura 44

(a) exibe a comparação dos perfis das curvas de GCD de um dispositivo isolado e de dois conectados em série a uma densidade de corrente de  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Quando os dois MSCs foram conectados em série, a janela de potencial aumentou duas vezes quando comparada a um único MSC, porém, em termos de tempo de carga/descarga, ambos dispositivos apresentaram comportamentos semelhantes. Além disso, pode-se verificar que o formato das curvas de carga/descarga foi preservado mesmo após aumentar a janela de potencial (Figura 44 (b)), confirmando o bom comportamento eletroquímico. Como esperado, a maior densidade de energia foi obtida quando o dispositivo foi carregado até um potencial de 4 V, atingindo  $32,25 \text{ } \mu\text{Wh.cm}^{-2}$  a uma densidade de potência de  $1210 \text{ } \mu\text{W.cm}^{-2}$ .

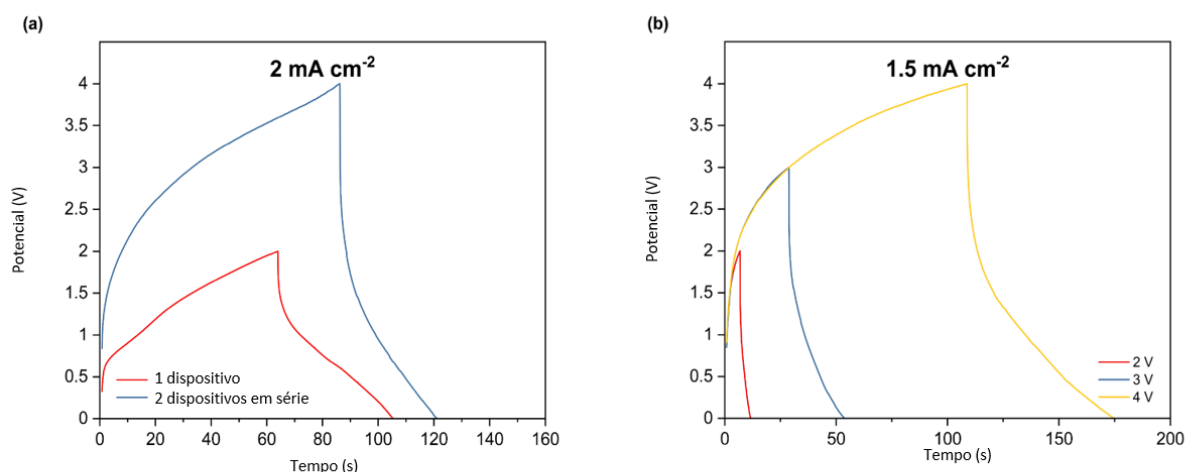


Figura 44: (a) Curvas de carga/descarga galvanostática de um único MSC LIG/Ni-Co-S em comparação com dois MSC LIG/Ni-Co-S conectados em série e; (b) Curvas de carga/descarga galvanostática de dois MSC LIG/Ni-Co-S conectados em série, na faixa de potencial variando de 2 a 4 V com densidade de corrente de  $1,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

## 8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta pesquisa teve como o intuito a fabricação de microsupercapacitores de grafeno induzido por laser produzido pela técnica de gravação direta a laser modificados por meio de eletrodeposição de sulfeto de níquel e cobalto.

Foi observado que os parâmetros de potência do laser de CO<sub>2</sub> no processo de obtenção do LIG altera significativamente as propriedades elétricas e eletroquímicas do filme de LIG. Também foi definido que a eletrodeposição de Ni-Co-S realizada em 10 ciclos de CV a uma taxa de varredura de 5 mV.s<sup>-1</sup> apresentou melhor desempenho eletroquímico. Além disso, verificou-se que a metodologia proposta se mostrou extremamente eficaz para a produção de um filme homogêneo contendo Ni-Co-S disperso ao longo do substrato poroso de LIG.

Dentre todas as amostras testadas em configuração simétrica de dois eletrodos do tipo *coin cell*, verificou-se que os melhores parâmetros de eletrodeposição de Ni-Co-S foram os eletrodos fabricados nos 10 ciclos de eletrodeposição a uma taxa de varredura de 5 mV.s<sup>-1</sup>. O maior valor de capacitância específica alcançado por esse dispositivo foi 28 mF.cm<sup>-2</sup> a uma densidade de corrente de 0.05 mA.cm<sup>-2</sup>. Além disso, apresentou melhor combinação de propriedades como valores de ESR, corrente de folha e molhabilidade.

O MSC LIG/Ni-Co-S apresentou uma capacitância específica de 30.4 mF.cm<sup>-2</sup> a uma densidade de corrente de 0.75 mA.cm<sup>-2</sup>. Além disso, observou-se que as boas propriedades eletroquímicas foram preservadas mesmo para maiores janelas de potencial, o que resultou em maiores valores de densidades de energia e de potência, atingindo uma densidade de energia máxima de 16.9 μWh.cm<sup>-2</sup> a uma densidade de potência de 367.5 μW.cm<sup>-2</sup>. Esses valores aumentaram ainda mais quando dois dispositivos foram conectados em série, resultando em uma densidade de energia de 32.25 μWh.cm<sup>-2</sup> a uma densidade de potência de 1210 μW.cm<sup>-2</sup>. Além disso, uma retenção de capacitância de 122% foi alcançada. Com isso, os resultados obtidos por essa pesquisa revelam que o LIG/Ni-Co-S MSC é um candidato promissor para o futuro da indústria eletrônica miniaturizada e portátil.

## 9. Perspectivas futuras

Através dos grandes avanços tecnológicos que estamos vivenciando atualmente, novos produtos e processos estão sendo diariamente desenvolvidos por pesquisadores ao redor do mundo em busca da melhoria da qualidade das nossas vidas.

É importante salientar que as técnicas estudadas durante essa pesquisa fornecem uma ampla variedade de possíveis modificações em materiais semelhantes aos aqui produzidos. A técnica de gravação direta a laser possibilita uma modificação simples e eficaz nos substratos precursores de LIG. Desde de modificações mais simples, envolvendo a incorporação de heteátomos como nitrogênio, enxofre e fosforo através da formação de filmes de uréia, tioureia e ácido fosfórico na superfície dos filmes de poliimida, previamente ao processo de irradiação do laser, até as mais complexas envolvendo processos em atmosferas controladas e modificações em equipamentos mais robustos. Além disso, a realização de processos de eletredeposição de outros materiais pseudocapacitivos, como por exemplo,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , polianilina, polipirrol, dentre outros.

Outra alternativa que chama muito a atenção é a substituição dos precursores utilizados para geração de grafeno durante o processo de gravação a laser. Nesse sentido, o aproveitamento de resíduos que não possuem alto valor agregado. A combinação entre a reutilização de resíduos com posteriores modificações visando a melhora de suas propriedades eletroquímicas podem ser eficientemente realizadas por meio de técnicas semelhantes as apresentadas aqui, não só visando a aplicação como dispositivos de armazenamento de energia, mas também como sensores eletroquímicos para diferentes patologias, fluidos biológicos, contaminantes, agrotóxicos e também sensores visando a detecção de gases nocivos a meio ambiente.

Além disso, a produção de dispositivos microeletrônicos adaptáveis, flexíveis e vestíveis se tornaram fundamentais para atender as demandas de diferentes indústrias, como médica, biológica, esportiva, automobilística, militar, dentre outras. Nesse sentido, baseado no que está descrito na literatura, a técnica de gravação direta a laser é uma técnica que se torna uma das principais alternativas para a produção de materiais que preenchem todos estes requisitos citados acima, com potencial para a fabricação de dispositivos de alta qualidade e com custo reduzido.



## 9. Referências

AKHTAR, M. S. et al. Binder-free pseudocapacitive nickel cobalt sulfide/MWCNTs hybrid electrode directly grown on nickel foam for high rate supercapacitors. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 264, n. January 2020, p. 114898, 2021.

AKINWOLEMIWA, B.; PENG, C.; CHEN, G. Z. Redox Electrolytes in Supercapacitors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 5, p. A5054–A5059, 2015.

ALIPOORI, S. et al. Review of PVA-based gel polymer electrolytes in flexible solid-state supercapacitors: Opportunities and challenges. **Journal of Energy Storage**, v. 27, n. November 2019, p. 101072, 2020.

AMIRI, M. H. et al. Flexible micro supercapacitors based on laser-scribed graphene/ZnO nanocomposite. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 18, n. 8, p. 1–14, 2016.

BEIDAGHI, M.; WANG, C. Micro-supercapacitors based on interdigital electrodes of reduced graphene oxide and carbon nanotube composites with ultrahigh power handling performance. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 21, p. 4501–4510, 2012.

BROUSSE, T. et al. Materials for electrochemical capacitors. **Springer Handbooks**, p. 495–561, 2017.

CAI, J.; LV, C.; WATANABE, A. Cost-effective fabrication of high-performance flexible all-solid-state carbon micro-supercapacitors by blue-violet laser direct writing and further surface treatment. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 5, p. 1671–1679, 2016.

CHEE, W. K. et al. Performance of Flexible and Binderless Polypyrrole/Graphene Oxide/Zinc Oxide Supercapacitor Electrode in a Symmetrical Two-Electrode Configuration. **Electrochimica Acta**, v. 157, p. 88–94, 2015.

CHMIOLA, J. et al. Monolithic carbide-derived carbon films for micro-supercapacitors. **Science**, v. 328, n. 5977, p. 480–483, 2010.

CHO, S. et al. Calcium nitrate (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-based inorganic salt electrode for supercapacitor with long-cycle life performance. **Current Applied Physics**, v. 17, n. 9, p. 1189–1193, 2017.

CHYAN, Y. et al. Laser-Induced Graphene by Multiple Lasing: Toward Electronics on Cloth, Paper, and Food. **ACS Nano**, v. 12, n. 3, p. 2176–2183, 2018.

CLERICI, F. et al. In situ MoS<sub>2</sub> Decoration of Laser-Induced Graphene as Flexible Supercapacitor Electrodes. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 16, p. 10459–10465, 2016.

DOSI, M. et al. Ultrasensitive Electrochemical Methane Sensors Based on Solid Polymer Electrolyte-Infused Laser-Induced Graphene. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 6, p. 6166–6173, 2019.

EL-KADY, M. F. et al. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors. **Science**, v. 335, n. 6074, p. 1326–1330, 2012.

EL-KADY, M. F.; KANER, R. B. Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage. **Nature Communications**, v. 4, 2013.

FAN, X.; YANG, Z.; HE, N. Hierarchical nanostructured polypyrrole/graphene composites as supercapacitor electrode. **RSC Advances**, v. 5, n. 20, p. 15096–15102, 2015.

FOO, C. Y. et al. High-performance supercapacitor based on three-dimensional hierarchical rGO/nickel cobaltite nanostructures as electrode materials. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 38, p. 21202–21210, 2016.

GAO, M.; LI, L.; SONG, Y. Inkjet printing wearable electronic devices. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 12, p. 2971–2993, 2017.

GEHRKE, V. et al. Facile preparation of a novel biomass-derived H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> activated carbon from citrus bergamia peels for high-performance supercapacitors. **Materials Today Communications**, n. xxxx, p. 101779, 2020.

GIANNAKOU, P. et al. Energy storage on demand: Ultra-high-rate and high-energy-density inkjet-printed NiO micro-supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 37, p. 21496–21506, 2019.

GONZÁLEZ, A. et al. Review on supercapacitors: Technologies and materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1189–1206, 2016.

HAWES, G. F. et al. Supercapacitors Fabricated via Laser-Induced Carbonization of Biomass-Derived Poly(furfuryl alcohol)/Graphene Oxide Composites. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 10, p. 6312–6324, 2019.

HUSSAIN, S.; AMADE, R.; BERTRAN, E. Study of CNTs structural evolution

during water assisted growth and transfer methodology for electrochemical applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 148, n. 3, p. 914–922, 2014.

IKE, I. S.; SIGALAS, I.; IYUKE, S. Understanding performance limitation and suppression of leakage current or self-discharge in electrochemical capacitors: A review. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 2, p. 661–680, 2015.

IN, J. BIN et al. Facile fabrication of flexible all solid-state micro-supercapacitor by direct laser writing of porous carbon in polyimide. **Carbon**, v. 83, p. 144–151, 2015.

IQBAL, M. Z.; ZAKAR, S.; HAIDER, S. S. Role of aqueous electrolytes on the performance of electrochemical energy storage device. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 858, p. 113793, 2020.

JIANG, J. et al. One-step synthesis of nickel cobalt sulfide nanostructure for high-performance supercapacitor. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 18, p. 11936–11950, 2019.

JOST, K. et al. Knitted and screen printed carbon-fiber supercapacitors for applications in wearable electronics. **Energy and Environmental Science**, v. 6, n. 9, p. 2698–2705, 2013.

KARUPPASAMY, K. et al. Ionic liquid-based electrolytes for energy storage devices: A brief review on their limits and applications. **Polymers**, v. 12, n. 4, p. 1–37, 2020.

KEAWPLOY, N. et al. Eco-Friendly Conductive Cotton-Based Textile Electrodes Using Silver-and Carbon-Coated Fabrics for Advanced Flexible Supercapacitors. **Energy and Fuels**, v. 34, n. 7, p. 8977–8986, 2020.

KIM, H.-K. et al. All solid-state rechargeable thin-film microsupercapacitor fabricated with tungsten cosputtered ruthenium oxide electrodes. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 21, n. 3, p. 949, 2003.

KIRUBASANKAR, B. et al. Recent Progress in Graphene-Based Microsupercapacitors. **Energy Technology**, v. 9, n. 5, p. 1–24, 2021.

LEHTIMÄKI, S. et al. Performance, stability and operation voltage optimization of screen-printed aqueous supercapacitors. **Scientific Reports**, v. 7, n. March, p. 1–9, 2017.

LI, L. et al. High-Performance Pseudocapacitive Microsupercapacitors from Laser-Induced Graphene. **Advanced Materials**, v. 28, n. 5, p. 838–845, 2016.

LI, M. et al. Embedding hollow Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoboxes into a three-dimensional macroporous graphene framework for high-performance energy storage devices. **Nano Research**, v. 11, n. 5, p. 2836–2846, 2018a.

LI, P. et al. A Review of Compact Carbon Design for Supercapacitors with High Volumetric Performance. **Small**, v. 2007548, n. 1, p. 1–13, 2021.

LI, X. et al. Two-Dimensional, Porous Nickel-Cobalt Sulfide for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 34, p. 19316–19323, 2015.

LI, X. et al. High-Voltage Flexible Microsupercapacitors Based on Laser-Induced Graphene. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 31, p. 26357–26364, 2018b.

LIN, J. et al. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. **Nature Communications**, v. 5, p. 1–8, 2014a.

LIN, J. et al. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. **Nature Communications**, v. 5, p. 5–12, 2014b.

LING, Y. et al. Laser-Induced Graphene for Electrothermally Controlled, Mechanically Guided, 3D Assembly and Human–Soft Actuators Interaction. **Advanced Materials**, v. 32, n. 17, p. 1–9, 2020.

LIU, H. et al. Laser-induced and KOH-activated 3D graphene: A flexible activated electrode fabricated via direct laser writing for in-plane micro-supercapacitors. **Chemical Engineering Journal**, v. 393, n. December 2019, p. 124672, 2020a.

LIU, J. et al. Preparation of multifunctional porous carbon electrodes through direct laser writing on a phenolic resin film. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 37, p. 21168–21175, 2019.

LIU, T. et al. Construction of nickel cobalt sulfide nanosheet arrays on carbon cloth for performance-enhanced supercapacitor. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 47, p. 113–121, 2020b.

LIU, Z. et al. Ultraflexible In-Plane Micro-Supercapacitors by Direct Printing of Solution-Processable Electrochemically Exfoliated Graphene. **Advanced Materials**, v. 28, n. 11, p. 2217–2222, 2016.

LU, B. et al. Planar Graphene-Based Microsupercapacitors. **Small**, v. 2006827, p. 1–21, 2021.

MARON, G. K. et al. Carbon fiber/epoxy composites: Effect of zinc sulphide coated carbon nanotube on thermal and mechanical properties. **Polymer Bulletin**, v. 75, n. 4, 2018.

MARON, G. K. et al. Electrochemical supercapacitors based on 3D nanocomposites of reduced graphene oxide/carbon nanotube and ZnS. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 836, 2020a.

MARON, G. K. et al. Electrochemical supercapacitors based on 3D nanocomposites of reduced graphene oxide/carbon nanotube and ZnS. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 836, 2020b.

MILLER, E. E.; HUA, Y.; TEZEL, F. H. Materials for energy storage: Review of electrode materials and methods of increasing capacitance for supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 20, n. February, p. 30–40, 2018.

MOHAMMADI, A. et al. Engineering rGO-CNT wrapped Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub> nanocomposites for high-performance asymmetric supercapacitors. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. September 2017, p. 66–80, 2018.

MORAES, F. C. et al. Coupled electronic and morphologic changes in graphene oxide upon electrochemical reduction. **Carbon**, v. 91, p. 11–19, 2015.

NA WANG, A JINZHANG LIU, A,\* YI ZHAO, A MINGJUN HU, A G. S. High-performance asymmetric micro-supercapacitors based on electrodeposited MnO<sub>2</sub> and N-doped graphene. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, p. 22408–22418, 2018.

NOREMBERG, B. S. et al. From banana stem to conductive paper: A capacitive electrode and gas sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 240, p. 459–467, 2017.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

PATIL, D. S. et al. Hierarchical manganese-iron-layered double hydroxide nanosheets for asymmetric supercapacitors. **Energies**, v. 13, n. 18, 2020.

PENG, Z. et al. Flexible and stackable laser-induced graphene supercapacitors. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 5, p. 3414–3419, 2015a.

PENG, Z. et al. Flexible Boron-Doped Laser-Induced Graphene Microsupercapacitors. **ACS Nano**, v. 9, n. 6, p. 5868–5875, 2015b.

PLIS, E. et al. Degradation of polyimide under exposure to 90 keV electrons.

**Physica Status Solidi (B) Basic Research**, v. 254, n. 7, p. 1–7, 2017.

POONAM et al. Review of supercapacitors: Materials and devices. **Journal of Energy Storage**, v. 21, n. October 2018, p. 801–825, 2019.

QI, D. et al. Suspended Wavy Graphene Microribbons for Highly Stretchable Microsupercapacitors. **Advanced Materials**, v. 27, n. 37, p. 5559–5566, 2015.

RAMADAN, M. et al. 3D interconnected binder-free electrospun MnO@ C nanofibers for supercapacitor devices. **Scientific reports**, v. 8, n. 1, p. 1–8, 2018.

RAMESH, S. et al. Nanostructured CuO/Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ nitrogen doped MWCNT hybrid composite electrode for high-performance supercapacitors. **Composites Part B: Engineering**, v. 166, n. June 2018, p. 74–85, 2019.

RANI, B. J. et al. Electrochemical Water Oxidation of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Nanospheres Supported on Ni Foam Substrate. **ChemistrySelect**, v. 4, n. 34, p. 10122–10132, 2019.

SEZER HICYILMAZ, A.; CELIK BEDELOGLU, A. Applications of polyimide coatings: a review. **SN Applied Sciences**, v. 3, n. 3, p. 1–22, 2021.

SHEN, L. et al. Formation of nickel cobalt sulfide ball-in-ball hollow spheres with enhanced electrochemical pseudocapacitive properties. **Nature Communications**, v. 6, p. 1–8, 2015.

SHI, Q. et al. 3D Graphene Based Hybrid Materials: Synthesis and Applications in Energy Storage and Conversion. **Nanoscale**, v. 8, p. 15414–15447, 2016.

SINGH, S. P. et al. Sulfur-Doped Laser-Induced Porous Graphene Derived from Polysulfone-Class Polymers and Membranes. **ACS Nano**, v. 12, n. 1, p. 289–297, 2018.

SOARES, R. R. A. et al. Laser-Induced Graphene Electrochemical Immunosensors for Rapid and Label-Free Monitoring of Salmonella enterica in Chicken Broth. **ACS Sensors**, v. 5, n. 7, p. 1900–1911, 2020.

SOKOLOV, D. A.; SHEPPERD, K. R.; ORLANDO, T. M. Formation of graphene features from direct laser-induced reduction of graphite oxide. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 18, p. 2633–2636, 2010.

SONG, W. et al. Flexible, Stretchable, and Transparent Planar Microsupercapacitors Based on 3D Porous Laser-Induced Graphene. **Small**, v. 14, n. 1, p. 1–7, 2018.

SUNG, J. H.; KIM, S. J.; LEE, K. H. Fabrication of microcapacitors using

conducting polymer microelectrodes. **Journal of Power Sources**, v. 124, n. 1, p. 343–350, 2003.

TILIAKOS, A. et al. Laser-induced graphene as the microporous layer in proton exchange membrane fuel cells. **Applied Surface Science**, v. 504, n. September 2019, 2020.

VELUSAMY, V. et al. Novel electrochemical synthesis of cellulose microfiber entrapped reduced graphene oxide: A sensitive electrochemical assay for detection of fenitrothion organophosphorus pesticide. **Talanta**, v. 192, p. 471–477, 2019.

VIDHYA, M. S. et al. Nickel-cobalt hydroxide: A positive electrode for supercapacitor applications. **RSC Advances**, v. 10, n. 33, p. 19410–19418, 2020.

WANG, F. et al. Laser-induced nitrogen-doped hierarchically porous graphene for advanced electrochemical energy storage. **Carbon**, v. 150, p. 396–407, 2019a.

WANG, G.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, n. 2, p. 797–828, 2012.

WANG, H. et al. Flexible hybrid yarn-shaped supercapacitors based on porous nickel cobalt sulfide nanosheet array layers on gold metalized cotton yarns. **Journal of Colloid And Interface Science**, 2018.

WANG, M.; MA, Y.; YE, J. Controllable layer-by-layer assembly of metal-organic frameworks/polyaniline membranes for flexible solid-state microsupercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 474, n. July, p. 228681, 2020.

WANG, S. et al. High-performance nickel cobalt sulfide materials: Via low-cost preparation for advanced asymmetric supercapacitors. **RSC Advances**, v. 6, n. 48, p. 42633–42642, 2016.

WANG, S. et al. High-performance stacked in-plane supercapacitors and supercapacitor array fabricated by femtosecond laser 3D direct writing on polyimide sheets. **Electrochimica Acta**, v. 241, p. 153–161, 2017a.

WANG, W. et al. Tailoring the surface morphology and nanoparticle distribution of laser-induced graphene/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for high-performance flexible microsupercapacitors. **Applied Surface Science**, v. 504, p. 144487, 2020a.

WANG, W. et al. A Highly Stretchable Microsupercapacitor Using Laser-Induced Graphene/NiO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Electrodes on a Biodegradable Waterborne Polyurethane Substrate. **Advanced Materials Technologies**, v. 5, n. 2, p. 1–11, 2020b.

WANG, X. et al. Enhancing capacitance of supercapacitor with both organic

electrolyte and ionic liquid electrolyte on a biomass-derived carbon. **RSC Advances**, v. 7, n. 38, p. 23859–23865, 2017b.

WANG, X. et al. Review on carbon/polyaniline hybrids: Design and synthesis for supercapacitor. **Molecules**, v. 24, n. 12, 2019b.

WANG, Y. et al. Electrodeposited nickel cobalt sulfide nanosheet arrays on 3D-graphene/Ni foam for high-performance supercapacitors. **RSC Advances**, v. 5, n. 121, p. 100106–100113, 2015.

WEI ZHANG, S. R. P. S. Application of carbon nanotubes in polymer electrolyte based fuel cells. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 29, p. 1–14, 2011.

WU, H. et al. Conductive Metal–Organic Frameworks Selectively Grown on Laser-Scribed Graphene for Electrochemical Microsupercapacitors. **Advanced Energy Materials**, v. 9, n. 21, p. 1–8, 2019.

WU, Z. S.; FENG, X.; CHENG, H. M. Recent advances in graphene-based planar micro-supercapacitors for on-chip energy storage. **National Science Review**, v. 1, n. 2, p. 277–292, 2014.

XU, R. et al. [ASAP] Versatile Strategy to Design Flexible Planar-Integrated Microsupercapacitors Based on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Decorated Laser-Induced Graphene. **ACS Applied Energy Materials**, 2020.

XUE, Y. et al. Graphdiyne-Supported NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Nanowires: A Highly Active and Stable 3D Bifunctional Electrode Material. **Small**, v. 13, n. 31, p. 1–10, 2017.

YAN, J. et al. Towards optimization of functionalized single-walled carbon nanotubes adhering with poly(3-hexylthiophene) for highly efficient polymer solar cells. **Diamond and Related Materials**, v. 41, p. 79–83, 2014.

YANG, J. et al. Electroactive edge site-enriched nickel-cobalt sulfide into graphene frameworks for high-performance asymmetric supercapacitors. **Energy and Environmental Science**, v. 9, n. 4, p. 1299–1307, 2016.

YE, R. et al. Laser-Induced Graphene Formation on Wood. **Advanced Materials**, v. 29, n. 37, p. 1–7, 2017.

YE, R.; JAMES, D. K.; TOUR, J. M. Laser-Induced Graphene: From Discovery to Translation. **Advanced Materials**, v. 31, n. 1, p. 1–15, 2019.

YOON, H. et al. A chemically modified laser-induced porous graphene based flexible and ultrasensitive electrochemical biosensor for sweat glucose detection. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 311, n. February, p. 127866, 2020.



YU, W. et al. 3D Printing of Carbon Nanotubes-Based Microsupercapacitors. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 5, p. 4597–4604, 2017.

ZHANG, C. et al. Electrochemically Synthesis of Nickel Cobalt Sulfide for High-Performance Flexible Asymmetric Supercapacitors. **Advanced Science**, v. 5, n. 2, 2018a.

ZHANG, C. et al. Electrochemically Synthesis of Nickel Cobalt Sulfide for High-Performance Flexible Asymmetric Supercapacitors. **Advanced Science**, v. 5, n. 2, 2018b.

ZHANG, H. et al. Recent advances in micro-supercapacitors. **Nanoscale**, v. 11, n. 13, p. 5807–5821, 2019a.

ZHANG, J. et al. Efficient Water-Splitting Electrodes Based on Laser-Induced Graphene. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 32, p. 26840–26847, 2017.

ZHANG, J. et al. In Situ Synthesis of Efficient Water Oxidation Catalysts in Laser-Induced Graphene. **ACS Energy Letters**, v. 3, n. 3, p. 677–683, 2018c.

ZHANG, L. L.; ZHOU, R.; ZHAO, X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 38, n. 29, p. 2520–2531, 2009.

ZHANG, P. et al. Flexible in-plane micro-supercapacitors: Progresses and challenges in fabrication and applications. **Energy Storage Materials**, v. 28, n. March, p. 160–187, 2020.

ZHANG, X. et al. Recent advances in porous graphene materials for supercapacitor applications. **RSC Advances**, v. 4, n. 86, p. 45862–45884, 2014.

ZHANG, Y. et al. Recent advances and challenges of electrode materials for flexible supercapacitors. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 438, p. 213910, 2021.

ZHANG, Y. Z. et al. Printed supercapacitors: Materials, printing and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 12, p. 3229–3264, 2019b.

ZHANG, Z. et al. Visible light laser-induced graphene from phenolic resin: A new approach for directly writing graphene-based electrochemical devices on various substrates. **Carbon**, v. 127, p. 287–296, 2018d.

ZHONG, C. et al. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 21, p. 7484–7539, 2015.

ZHOU, Y. et al. Microstructuring of graphene oxide nanosheets using direct laser

writing. **Advanced Materials**, v. 22, n. 1, p. 67–71, 2010.

ZHU, C. et al. Direct laser writing of graphene films from a polyether ether ketone precursor. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 5, p. 4192–4201, 2019.

ZHU, C. et al. Direct laser writing of MnO<sub>2</sub> decorated graphene as flexible supercapacitor electrodes. **Journal of Materials Science**, 2020.

### **Anexo I**

Artigos publicados na área de dispositivos de armazenamento de energia durante o período de doutorado.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>

## Electrochemical supercapacitors based on 3D nanocomposites of reduced graphene oxide/carbon nanotube and ZnS

Guilherme Kurz Maron <sup>a</sup>, José Henrique Alano <sup>b</sup>, Bruno da Silveira Noremberg <sup>a</sup>,  
Lucas da Silva Rodrigues <sup>a</sup>, Vlad Stolojan <sup>c</sup>, S. Ravi P. Silva <sup>c</sup>,  
Neftali Lenin Villarreal Carreño <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Graduate Program in Science and Materials Engineering, Technology Development Center, Federal University of Pelotas, Gomes Carneiro 1, 96010-000, Pelotas, RS, Brazil

<sup>b</sup> FPMec, Federal University of Rio Grande—FURG, Campus Carreiros, Itália Ave, km 8, 96208-900, Rio Grande, RS, Brazil

<sup>c</sup> Nano-Electronics Centre, Advanced Technology Institute, University of Surrey, Guildford, GU2 7XH, UK

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 14 February 2020

Received in revised form

16 April 2020

Accepted 27 April 2020

Available online 6 May 2020

#### Keywords:

Carbon nanotubes

Zinc sulfide

Reduced graphene oxide

Supercapacitors

### ABSTRACT

Carbon-based hybrid structures have attracted much attention due to their superior chemical, thermal, mechanical and electrical properties. A 3D sponge-like structure based on reduced graphene oxide/carbon nanotubes decorated with zinc sulfide synthesized by a hydrothermal micro-wave assisted synthesis (MHS) was produced and its chemical, structural, morphological and electrochemical properties evaluated as electrodes for supercapacitor devices. XRD confirmed the structure of the nanocomposite, XPS was performed to examine the chemical state of the compounds. The morphology analysis realized by FESEM confirmed the success of the proposed methodology to produce the rGO/MWCNTf-ZnS nanocomposites revealing good homogeneity. The electrochemical properties were studied by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic charge/discharge. It was observed that the increase of MWCNTf-ZnS content increased the specific capacitance and reduced the resistivity of the 3D hybrid structure, reaching  $95 \text{ F g}^{-1}$ , thus, approaching the ideal electric double layer storage capacitor behavior in samples containing MWCNTf-ZnS.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Increased energy consumption, primarily based on fossil fuels is causing non-reversible environmental impact, resulting in the demand for new sustainable processes of energy storage and generation. Owing to this, studies focused on the use of green energy, such as, wind and solar, and its storage on electrochemical devices are exponentially increasing [1–3]. Supercapacitors are one such technology that store energy with high energy density, quick charge/discharge, long cyclic life and simple configurations [4–6]. They can be sub-divided according to the mechanism of energy storage: (i) electric double layer capacitor (EDLC), which stores energy based on electrostatic charge assembled at the interface between the electrode and the electrolyte; and (ii) pseudocapacitors (PC), where the energy is stored due to fast and reversible

Faradaic process near to the electroactive material surface [7]. For supercapacitors, the behavior of charge storage and charge dynamics in EDLC or PC format depends on the structure, properties of the material and the type of electrolyte used to develop the capacitor [8].

Carbon-based materials, such as, carbon nanotubes and reduced graphene oxide are materials that have been extensively explored for numerous applications, including as reinforcement agents on structural nanocomposites, fuel cells, electrodes for sensors, water purification, among others [9–13]. They are considered one of the most promising materials due to their excellent mechanical properties, good thermal stability, high electrical conductivity and electronic mobility, and is considered an excellent alternative for the development of supercapacitors electrodes [14,15].

Thus, studies concerning the development of carbon-based materials/transition metal oxide nanocomposites, aiming to increase the behavior of supercapacitors have been reported [16–18]. Polyaniline [19] and polypyrrole [20] are conductive polymers that are also used for such applications. Recently, metal sulfides, such as

\* Corresponding author.

E-mail address: [neftali@ufpel.edu.br](mailto:neftali@ufpel.edu.br) (N.L. Villarreal Carreño).



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Today Communications

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/mtcomm](http://www.elsevier.com/locate/mtcomm)

# Facile preparation of a novel biomass-derived $H_3PO_4$ and $Mn(NO_3)_2$ activated carbon from *citrus bergamia* peels for high-performance supercapacitors

Veridiana Gehrke<sup>a</sup>, Guilherme Kurz Maron<sup>a</sup>, Lucas da Silva Rodrigues<sup>a</sup>, José Henrique Alano<sup>b</sup>, Claudio Martin Pereira de Pereira<sup>a,c</sup>, Marcelo Omaghi Orlandi<sup>d</sup>, Neftali Lenin Villarreal Carreño<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Graduate Program in Materials Science and Engineering, Technology Development Center, Federal University of Pelotas, 96010-000, Pelotas, RS, Brazil

<sup>b</sup> FPMec, Federal University of Rio Grande-FURG, Campus Carreiros, Itália Ave, km 8, 96203-900, Rio Grande, RS, Brazil

<sup>c</sup> Laboratory of Lipidomic and Bio-Organic, Federal University of Pelotas, Av. Elton Maciel building 31, 96010-900, Capão do Leão, RS, Brazil

<sup>d</sup> Interdisciplinary Laboratory of Ceramics, IQ, São Paulo State University, Av. Prof. 16, Francisco Degni, 55, 14800-060, Araraquara, SP, Brazil

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Activated carbon  
Supercapacitor  
*Citrus bergamia* peels  
Biomass

## ABSTRACT

The increase in global energy demand, with consequent environmental effects caused by the extensive use of fossil fuels, resulted in the intensification of studies concerning the development of new sustainable processes of energy storage. Aiming to solve issues like complex fabrication processes, high cost and side effects on the environment, the use of activated carbons derived from residual biomass as electrodes for energy storage devices has attracted much attention. In this study, activated carbons derived from *citrus bergamia* peels activated with phosphoric acid (AC- $H_3PO_4$ ) and manganese nitrate (AC- $Mn(NO_3)_2$ ) were produced, and its chemical, structural, morphological and electrochemical properties were evaluated as electrodes for supercapacitor. The electrochemical properties were studied by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic charge/discharge, revealing the excellent performance of both AC- $H_3PO_4$  and AC- $Mn(NO_3)_2$  materials. The maximum value of specific capacitance was achieved by AC- $Mn(NO_3)_2$ , reaching 289  $F\ g^{-1}$  at a current density of 0.1  $A\ g^{-1}$ . Outstanding results regarding energy density in ionic liquid electrolyte were also obtained, with values of 50.8  $Wh\ kg^{-1}$  at a power density of 240  $W\ kg^{-1}$ .

## 1. Introduction

The increased global energy consumption observed in the last years, highly based on fossil fuels, has already caused non-reversible environmental impacts [1]. Owing to this, studies concerning the development of new sources of renewable materials applied to energy conversion and storage, aiming to offer efficient and sustainable technologies, are receiving much attention [2,3]. Among the energy storage devices, supercapacitors have received significant consideration, mainly due to their excellent electrochemical properties, such as high energy and power density, quick charge/discharge and long cycle life [4,5]. According to the storage mechanism, they can be classified into an electric double-layer capacitor (EDLC) or pseudocapacitor (PC). For devices that present the EDLC mechanism, the energy is stored electrostatically at the electrode interface, while for PC, fast and reversible

faradaic processes in the electroactive material surface are responsible for storing the energy [6].

Amid the most promising materials considered for application as active electrodes for supercapacitors, a significant number of studies are focused on exploring the use of carbon-based structures, such as graphene oxide, carbon nanotubes, carbon aerogels, and carbon fibers [7–10]. However, factors including high production cost and complex fabrication procedures have limited their practical application. Therefore, the development of high-performance supercapacitors based on a novel, renewable and sustainable materials are still needed. As an interesting alternative, the use of activated carbons (ACs) derived from waste shows great potential for application as renewable electrode material.

ACs are normally produced via physical or chemical activation followed by pyrolysis of carbon precursors, resulting in a low-cost carbon-

\* Corresponding author.

E-mail address: [neftali@ufpel.edu.br](mailto:neftali@ufpel.edu.br) (N.L.V. Carreño).

<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101779>

Received 21 August 2020; Accepted 12 October 2020

Available online 23 October 2020

2352-4928/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## TECHNICAL NOTE

# A Simple and Complete Supercapacitor Characterization System Using a Programmable Sourcemeter

José Henrique Alano<sup>a</sup>, Lucas da Silva Rodrigues<sup>a</sup>, Guilherme Kurz Maron<sup>a</sup>, Bruno da Silveira NoreMBERG<sup>a</sup>, Amanda Dantas de Oliveira<sup>a</sup>, Oscar Paniz<sup>a</sup>, Rubens Maribondo Do Nascimento<sup>b</sup>, Neftalí Lenin Villarreal Carreño<sup>\*a</sup>

<sup>a</sup>Graduate Program in Materials Science and Engineering, Technology Development Center, Federal University of Pelotas, Gomes Carneiro 1, Pelotas, RS, 96010-000, Brazil.

<sup>b</sup>Department of Materials Engineering, Technology Center, Federal University of Rio Grande do Norte, 1534, Natal, RN, 59078-970, Brazil.

Article history: Received: 19 December 2019; revised: 12 March 2019; accepted: 12 March 2019. Available online: 22 April 2019. DOI: [http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v11i2.1374](https://doi.org/10.17807/orbital.v11i2.1374)

## Abstract:

The development of new materials and systems capable of storing energy efficiently with a fast power delivering has been the subject of several studies. Many techniques and instruments are used for the characterization of these systems. Some involve the use of electrochemical techniques, such as cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy, while others use instruments specially developed for this purpose. In this study, we provide a simple and functional supercapacitor characterization system using a programmable sourcemeter with an embedded scripting language. For the validation of the system, commercial capacitors and supercapacitors devices based on activated carbon and manganese dioxide were used. In a few steps, the system is capable of efficiently determine the main parameters used in the characterization of supercapacitors, for instance, specific capacitance, specific energy density, specific power density and equivalent series resistance. From the data collected, the system can also determine the stability and performance of supercapacitors, which are fundamental parameters used in the development of new electrodes for energy storage devices.

**Keywords:** electrochemical characterization; energy storage devices; programmable sourcemeter; supercapacitors

## 1. Introduction

Supercapacitors are energy storage devices (ESDs) that has been a matter of recurrent interest. Unlike batteries, which store energy through slow bulk redox reactions, supercapacitors store energy by ion adsorption or fast surface redox reactions [1, 2]. These storage mechanisms allows the use of these ESDs in applications that require high power delivery, such as in hybrid electric vehicles and portable electronics. As limitation, supercapacitors presents lower energy storage capacity than batteries [2, 3]. To outstanding this limitation, much effort has been made to overcome the levels of power, energy and stability of electrode materials currently used in supercapacitors.

Many methods have been used for the characterization of supercapacitors, the majority using testing instruments that run the manufacturer's system [4–6]. Depending on the brand and model of the equipment, the system does not allow existing routines to be modified or elaborated. On the other hand, there is an increasing trend in the use of testing instruments that have embedded processors and flexible programmability. These features allow the user to create their own routines or perform on-board tasks on the instrument. A full-featured embeddable scripting language, such as Lua, has been widely used in these types of instruments due to its portability and ease of integration with other programming languages [7, 8]. The use of scripting programs facilitates the experimental

\*Corresponding author. E-mail: [neftali@ufpel.edu.br](mailto:neftali@ufpel.edu.br)





## Research article

Vanadium effect over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Ni catalysts for valorization of glycerol

Ricardo Velloso Lelo<sup>a</sup>, Guilherme Kurz Maron<sup>d</sup>, Anderson Thesing<sup>c</sup>, José Henrique Alano<sup>b</sup>, Lucas da Silva Rodrigues<sup>d</sup>, Bruno da Silveira Noremborg<sup>d</sup>, Marcia Tsuyama Escote<sup>e</sup>, Antoninho Valentini<sup>f</sup>, Luiz Fernando Dias Probst<sup>a</sup>, Neftali Lenin Villarreal Carreño<sup>d,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Federal University of Santa Catarina, 88040-900, Santa Catarina, Brazil

<sup>b</sup> Graduate Program in Mechanical Engineering, Federal University of Rio Grande, 96203-900, Rio Grande do Sul, Brazil

<sup>c</sup> Institute of Physics, Federal University of Rio Grande do Sul, Bento Gonçalves 9500, CP 15003, Porto Alegre, RS 91501-970, Brazil

<sup>d</sup> Graduate Program in Materials Science and Engineering, Technology Development Center, Federal University of Pelotas, 96010-000 Pelotas, Rio Grande do Sul, Brazil

<sup>e</sup> Centro de Engenharia e Ciências Sociais Aplicadas, Federal University of ABC, 09210-580 Santo André, São Paulo, Brazil

<sup>f</sup> Department of Analytical Chemistry and Physical Chemistry, Federal University of Ceará, 60440-900 Fortaleza, Ceará, Brazil

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Heterogeneous catalysts

V-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Glycerol

Hydrogen production

Methanol production

Energy storage

## ABSTRACT

The production of biodiesel generates high amounts of glycerol as a byproduct. Thus, alternatives to reuse this byproduct need to be investigated. In this study, we evaluated the valorization of glycerol through a catalytic process with nickel/vanadium supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in different compounds, followed by the electrochemical characterization for energy storage of carbon-based materials (coke) produced during the catalytic reaction. The structural, morphological and compositional properties of the catalysts and carbon-based materials were investigated by X-ray diffraction, N<sub>2</sub>-physisorption, thermogravimetric analysis, Raman spectroscopy, inductively coupled plasma mass spectroscopy, scanning electron microscopy and high-resolution transmission electron microscopy. The glycerol reaction generated acrolein, dihydroxyacetone and methanol as main products. The addition of nickel to the catalyst increased the selectivity for methanol by ca. 44% for the catalytic cracking, while for the vapor reforming is observed a higher H<sub>2</sub> production. The use of the coke residues for energy storage was investigated through cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge and electrochemical impedance spectroscopy. A maximum specific capacitance of 7.3 F g<sup>-1</sup> at 3.75 mA g<sup>-1</sup> was achieved, attributed to the high surface area, ease of access of the electrolyte ions to the entire surface of the electrode. This research reveals a zero-waste approach for the glycerol valorization reaction.

## 1. Introduction

As a consequence of the constant increase in the global demand for biodiesel, a high amount of glycerol is being generated as an industrial waste, which according to a recent report, exceeded 4.2 million tons per year, becoming a potential environmental pollutant [1]. Therefore, the development of efficient and sustainable processes, able to convert the raw glycerol into different value-added compounds, such as solvents and/or other chemicals, is an interesting alternative that would contribute to the economic viability of the biodiesel program as well as to prevent potential environmental problems. In the presence of catalysts, glycerol can be converted into high-value chemical compounds, such as: dihydroxyacetone [2,3], acetaldehyde [4,5], acrolein [6],

acetone [7], and methanol [8,9]. Additionally, glycerol can be used to produce H<sub>2</sub> by means of catalytic vapor reforming or catalytic cracking, which has wide application [10].

As catalysts, transition metal-based materials are the most commonly used, especially metals that do not have a completely filled *d* orbital [11]. Since the catalytic reactions takes place at the surface of the particles, different oxidation numbers facilitate the electron transfer, ensuring a superior efficiency in the catalytic process [11,12]. Accordingly, numerous studies describe the use of transition monometallic (Ru, Cu, Pt, Ni) and bimetallic (Pt–Ru, Ru–Re) materials as catalysts [3,13–17]. Among them, Ni is regarded as one of the best alternatives, even for scaled up production, owing to its good activity/price ratio when compared to other metals, such as Ru and Pt. [18,19]

\* Corresponding author.

E-mail address: [neftali@ufpel.edu.br](mailto:neftali@ufpel.edu.br) (N.L.V. Carreño).

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106773>

Received 29 October 2020; Received in revised form 25 January 2021; Accepted 5 February 2021

Available online 16 February 2021

0378-3820/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.