

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

MARCEL CASTILHO BATISTA DE CARVALHO

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERCAPACITORES COM
ELETRODOS DE SILÍCIO POROSO PASSIVADOS COM GRAFENO**

São Paulo

2021

MARCEL CASTILHO BATISTA DE CARVALHO

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERCAPACITORES COM
ELETRODOS DE SILÍCIO POROSO PASSIVADOS COM GRAFENO**

Versão Corrigida

(Versão original encontra-se na unidade que aloja
o Programa de Pós-graduação)

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Elétrica /
Microeletrônica.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Gomes dos
Santos Filho

São Paulo

2021

MARCEL CASTILHO BATISTA DE CARVALHO

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERCAPACITORES COM
ELETRODOS DE SILÍCIO POROSO PASSIVADOS COM GRAFENO**

Versão Corrigida

(Versão original encontra-se na unidade que aloja
o Programa de Pós-graduação)

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Elétrica /
Microeletrônica.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Gomes dos
Santos Filho

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 18 de Fevereiro de 2021

Assinatura do autor: Marcel C. B. de Carvalho

Assinatura do orientador: Roberto Gomes dos Santos Filho

Catálogo-na-publicação

Carvalho, Marcel Castilho Batista de

Fabricação e caracterização de supercapacitores com eletrodos de silício poroso passivados com grafeno / M. C. B. Carvalho -- versão corr. -- São Paulo, 2021.

134 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Supercapacitor 2.Silício poroso 3.Grafeno 4.Grafitização I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao meu pai, Olímpio Batista de Carvalho Neto (*in memoriam*) cuja batalha contra um câncer foi perdida no decorrer deste metrado. Foi uma pessoa que sempre me incentivou em atividades voltadas à eletrônica e ciências e me ensinou os valores que forjaram o homem que hoje sou.

Ao Professor Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho, pela orientação, apoio, incentivo e *insights* ao longo da realização desse trabalho.

Ao técnico de sala limpa Ricardo Rangel pelos constantes conselhos, discussões e apoio.

Ao especialista em Raman Igor Yamamoto Abê do laboratório de microeletrônica (LME) que operou o equipamento para a realização desta técnica de caracterização tão importante.

Ao especialista Nelson Ordonez por fabricar a partir de meus desenhos as peças das células de corrosão em PTFE e da câmara de vácuo em alumínio.

Ao Laboratório de Sistemas Integráveis, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e seus colaboradores pela disponibilidade da infraestrutura necessária para essa atividade de pesquisa.

“Progress is made by trial and failure; the failures are generally a hundred times more numerous than the successes; yet they are usually left unchronicled.”

William Ramsay

RESUMO

A sociedade caminha para um futuro onde a eletricidade, a forma de energia mais versátil que conhecemos, domina praticamente todos os aspectos de nossas vidas. Os principais empecilhos para alcançar novos avanços se encontram no armazenamento de energia gerada através de fontes renováveis e na área de transporte no uso em veículos elétricos. A densidade de energia armazenada em dispositivos é a principal característica que se busca aumentar, porém outras características como densidade de potência e tempo de vida não devem ser deixadas de lado. O supercapacitor é um dispositivo de armazenamento de energia eletroquímica que não possui uma densidade de energia alta, porém sua densidade de potência e tempo de vida estão entre os mais altos já criados, o que abre nichos de mercado onde tais características se mostram vantajosas. O principal material utilizado na fabricação destes dispositivos é o carbono ativado, mas novos e melhores materiais vêm surgindo a cada ano como por exemplo o grafeno em suas mais diversas formas. Neste trabalho, supercapacitores com eletrodos de silício poroso passivados com grafeno foram fabricados baseado em artigos de referência encontrados na literatura, onde foram desenvolvidos novos procedimentos de fabricação e caracterização. O silício poroso foi produzido por corrosão anódica pelo método contínuo, usual na literatura, e o método *stop-etch*, com o uso de máscaras de PVC cortadas a laser, algo inovador em relação à literatura. Os filmes resultantes foram caracterizados minuciosamente através de diferentes técnicas de caracterização tais como gravimetria, microscopia eletrônica, porosimetria e perfilometria. Múltiplas camadas de grafeno foram crescidas no silício poroso através de deposição química a vapor utilizando-se um forno RTP a fim de passivar a superfície do material poroso. Esse material crescido de modo conforme à superfície do silício poroso foi caracterizado por retro espalhamento de Rutherford, espectroscopia Raman, Raman *map* e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. Após a confecção e caracterização dos eletrodos, o supercapacitor foi montado com um eletrólito orgânico utilizando-se um separador comercial. Esses dispositivos, por sua vez, foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica, curva de carga e descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica. A nível de eletrodos, capacitâncias máximas de aproximadamente 19 mF/cm², 11 F/g e 9 F/cm³ foram alcançadas. À nível de dispositivo, valores máximos de densidade de energia gravimétrica e volumétrica de 10 mWh/kg e 20 mWh/L, respectivamente, foram atingidos. E valores máximos de densidade de potência gravimétrica e volumétrica de 29 W/kg e 60 W/L, respectivamente, foram obtidos.

Palavras-Chave: Supercapacitor. Silício poroso. Grafeno. Grafitação.

ABSTRACT

Society is heading for a future where electricity, the most versatile form of energy we know, dominates virtually every aspect of our lives. The main obstacles to achieving new advances lie in the storage of energy generated from renewable sources and in the transport area for use in electric vehicles. The density of energy stored in devices is the main feature that is intended to be increased, but other features such as power density and lifetime should not be overlooked. The supercapacitor is an electrochemical energy storage device that does not have a high energy density, but its power density and lifetime are among the highest ever created, which opens up niche markets where such features are advantageous. The main material used in the manufacture of these devices is activated carbon, but new and better materials are emerging every year such as graphene in its various forms. In this work, graphene passivated porous silicon supercapacitors were fabricated based on reference articles found in the literature, where new fabrication and characterization procedures were developed. Porous silicon was produced by anodic corrosion by the continuous method, usual in the literature, and the stop-etch method, using laser cut PVC masks, something innovative in relation to the literature. The resulting films were thoroughly characterized by different characterization techniques such as gravimetry, electron microscopy, porosimetry and profilometry. Multiple layers of graphene were grown on porous silicon by chemical vapor deposition using an RTP oven to passivate the surface of the porous material. This material grown conformally within the porous silicon surface was characterized by Rutherford back scattering, Raman spectroscopy, Raman map and X-ray photoelectron spectroscopy. After electrode fabrication and characterization, the supercapacitor was mounted with an organic electrolyte using a commercial separator. These devices were electrochemically characterized by cyclic voltammetry, galvanostatic charge and discharge curve and electrochemical impedance spectroscopy. At the electrode level, maximum capacitance of approximately 19 mF / cm², 11 F / g e and 9 F / cm³ were reached. At the device level, maximum gravimetric and volumetric energy density values of 10 mWh/kg and 20 mWh/L, respectively, were reached. And maximum gravimetric and volumetric power density values of 29 W/kg and 60 W/L, respectively, were obtained.

Keywords: Supercapacitor. Porous silicon. Graphene. Graphitization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – comparação do uso da palavra “supercapacitor” vs “capacitor eletroquímico” em títulos de artigos publicados de 1997 a 2017.	18
Figura 2 – <i>Ragone plot</i> para diferentes dispositivos eletroquímicos armazenadores de energia.	19
Figura 3 – Classificação dos supercapacitores.	20
Figura 4 – Diagrama esquemático estrutural de um EDLC.	21
Figura 5 – Modelo de Helmholtz.	27
Figura 6 – Modelo de Gouy-Chapman.	28
Figura 7 – Modelo de Stern.	29
Figura 8 – Modelo de Grahame.	31
Figura 9 – Perfil de potencial para diferentes polarizações.	31
Figura 10 – Modelo BDM.	32
Figura 11 – Efeito da saturação da constante dielétrica (ou permissividade elétrica relativa) em solventes.	33
Figura 12 – Circuitos equivalentes para um EDLC.	34
Figura 13 – Modelo simplificado de um SC conhecido como circuito de Randles.	35
Figura 14 – Circuito para análise da condição de máxima transferência de potência.	36
Figura 15 – Gráfico de potência e eficiência na carga R_L em função de R_L/R_i	38
Figura 16 – Representação de uma célula eletroquímica.	39
Figura 17 – Diagrama de caracterização de um EDLC por voltametria cíclica.	40
Figura 18 – Simulação de curvas CV indicando o grau de bi convexidade com a variação da ESR.	41
Figura 19 – Simulação de curvas CV indicando a rotação conforme variação da EPR.	41
Figura 20 – Diagrama de caracterização de um EDLC por curva de carga/descarga galvanostática.	42
Figura 21 – Gráfico de <i>Nyquist</i> para diferentes circuitos.	43
Figura 22 – Exemplo de uma célula de corrosão anódica para formação do silício poroso.	46
Figura 23 – Curva $J \times V$ da corrosão anódica de silício tipo P e tipo N.	47
Figura 24 – Etapa de processo: deposição de fotorresiste em ambos lados da lâmina de silício.	53
Figura 25 – Etapa de processo: ablação a laser para criação dos sulcos nas costas da lâmina de silício.	54

Figura 26 – Etapa de processo: clivagem manual da lâmina de silício.....	54
Figura 27 – Componentes da célula de corrosão.	56
Figura 28 – Etapa de processo: corte a laser de máscaras macroscópicas.	57
Figura 29 – Corte da célula de corrosão empregada na obtenção do silício poroso.	57
Figura 30 – Métodos de corrosão para formação de silício poroso.	58
Figura 31 – Perfil de temperatura para crescimento de grafeno no silício poroso.....	62
Figura 32 – Diagrama do forno RTP utilizado.....	63
Figura 33 – Validação da passivação do PS por solução alcalina.....	64
Figura 34 –Seção transversal em função da energia para os isótopos ^{28}Si , ^{12}C e ^{16}O	65
Figura 35 - Etapas de montagem.....	67
Figura 36 – Imagens de amostras com filmes de silício poroso.	71
Figura 37 – Perfilometria 3D de amostra de silício poroso produzidas.....	72
Figura 38 – Perfilometria 2D de amostras de silício poroso produzidas com máscara circular.	73
Figura 39 – Isotermas de amostras de silício poroso produzidas.....	74
Figura 40– Comparativo entre a distribuição de largura de poros pelo método contínuo e <i>stop-etch</i>	75
Figura 41 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras de silício poroso fabricadas.	77
Figura 42 – Espectroscopia Raman de amostras produzidas.	78
Figura 43 – Espectroscopia Raman com fluorescência de amostras de silício poroso produzidas.	78
Figura 44 – Raman <i>map</i> , corte transversal.....	80
Figura 45 – Espectro RBS de amostras de silício poroso produzidas pelo método contínuo.	81
Figura 46 – Espectro RBS de amostras de silício poroso produzidas pelo método <i>stop-etch</i>	81
Figura 47 - <i>Survey spectrum</i> do silício poroso produzido pelo método contínuo.....	83
Figura 48 - <i>Survey spectrum</i> do silício poroso produzido pelo método contínuo e grafitizado.	84
Figura 49 – espectro carbono de uma amostra produzida pelo método contínuo e grafitizado.	84
Figura 50 - Voltametria cíclica a 20 mV/s para diferentes janelas eletroquímicas.....	85

Figura 51 - Voltametria cíclicas para supercapacitor CON e supercapacitor SE.....	86
Figura 52 -Diagrama de <i>Nyquist</i> e diagrama de Bode mostrando a resposta em frequência de ambos supercapacitores.....	87
Figura 53 - Curvas de carga/descarga galvanostatica para diferentes densidades de corrente, supercapacitor CON.....	88
Figura 54 - Curvas de carga/descarga galvanostatica para diferentes densidades de corrente, supercapacitor SE.....	88
Figura 55 – Gráficos de capacitância por área, capacitância específica e capacitância volumétrica em função do <i>scan rate</i> e em função da densidade de corrente, corrente específica e densidade de corrente volumétrica.	91
Figura 56 - retenção capacitiva e eficiência coulombiana.	93
Figura 57 - Medidas gravimétricas dos dispositivos encapsulados.	94
Figura 58 - <i>Ragone plot</i> gravimétrico dos dispositivos CON e SE.....	95
Figura 59 - <i>Ragone plot</i> volumétrico dos dispositivos CON e SE.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relação de características de interesse de alguns eletrólitos aquosos.....	49
Tabela 2 – Relação de características de interesse de alguns eletrólitos orgânicos.	50
Tabela 3 – Relação de características de interesse de alguns RTILs.	51
Tabela 4 – Dados extraídos da perfilometria 3D.	72
Tabela 5 – Dados relativos à adsorção de nitrogênio.....	76
Tabela 6 - Medidas gravimétricas para estimação de massa de material ativo (silício poroso + grafeno).	89
Tabela 7 – Dados provenientes das curvas de carga e descarga galvanostática.	90
Tabela 8 - Tabela comparativa de dados de capacitância SE/CON provenientes da tabela 7.	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ALD	<i>Atomic Layer Deposition</i> ou Deposição de Camadas Atômicas
AN	<i>Acetonitrile</i> ou Acetonitrila
BDM	Bockris, Devanathan e Müller
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
CE	<i>Counter Electrode</i> ou Contra Eletrodo
CV	<i>Cyclic Voltammetry</i> ou Voltametria Cíclica
DUT	<i>Device Under Test</i> ou Dispositivo Sobre Teste
EDL	<i>Electric Double Layer</i> ou Camada Elétrica Dupla
EDLC	<i>Electric Double Layer Capacitor</i> ou Capacitor de Camada Elétrica Dupla
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> ou Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EPR	<i>Equivalent Parallel Resistance</i> ou Resistência Paralela Equivalente
ESR	<i>Equivalent Series Resistance</i> ou Resistência Série Equivalente
FEG	<i>Field Emission Gun</i> ou Canhão de Emissão de Campo
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> ou Largura à Meia Altura
GCD	<i>Galvanostatic Charge/Discharge</i> ou Carga/Discarga Galvanostática
GISAXS	<i>Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering</i> ou Dispersão de Raios X de Pequeno Ângulo com Incidência Rasante
HR	<i>High Resolution</i> ou Alta Resolução
IBANDL	<i>Ion Beam Analysis Nuclear Data Library</i> ou Biblioteca de Dados Nucleares por Análise de Feixe de Íons
IF	Instituto de Física
IHP	<i>Inner Helmholtz Plane</i> ou Plano de Helmholtz Interno
IRdrop	Queda de tensão proveniente da corrente circulante multiplicada pela resistência interna (ESR)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> ou União Internacional de Química Pura e Aplicada
LAMFI	Laboratório de Análise de Materiais por Feixe Iônico
Li-ion	lítio ion

MFC	<i>Mass Flow Controller</i> ou Controlador de Fluxo de Massa
OHP	<i>Outer Helmholtz Plane</i> ou Plano de Helmholtz Externo
PC	<i>Propylene Carbonate</i> ou Carbonato de Propileno
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PS	<i>Porous Silicon</i> ou Silício Poroso
PSD	<i>Pore Size Distribution</i> ou Distribuição de Largura de Poros
PTFE	<i>Polytetrafluoroethylene</i> ou Politetrafluoretileno
PVD	<i>Physical Vapour Deposition</i> ou Deposição Física a Vapor
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectroscopy</i> ou Espectroscopia de Retrodispersão de Rutherford
RC	constante de tempo resistor capacitor
RCA	<i>Radio Corporation of America</i> , nome da limpeza padrão desenvolvida nos laboratórios RCA
RE	<i>Reference Electrode</i> ou Eletrodo de Referência
RTIL	<i>Room Temperature Ionic Liquid</i> ou Líquido Iônico a Temperatura Ambiente
RTP	<i>Rapid Thermal Processing</i> ou Processamento Térmico Rápido
SAXS	<i>Small-Angle X-ray Scattering</i> ou Dispersão de Raios X de Pequeno Ângulo
SC	Supercapacitor
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> ou Microscopia Eletrônica de Varredura
TEABF ₄	<i>Tetraethylammonium tetrafluoroborate</i> ou tetrafluoroborato de tetraetilamônio (Et ₄ NBF ₄)
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> ou Microscopia Eletrônica de Transmissão
USP	Universidade de São Paulo
WE	<i>working electrode</i> ou Eletrodo de Trabalho
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> ou Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Capacitância
C_s	Capacitância por área ou capacitância específica
A	Área
Å	Angstrom
ϵ_0	Permissividade elétrica do vácuo
ϵ_r	Permissividade elétrica relativa
d	Distância
E	Energia
V	Tensão ou potencial
P_{max}	máxima potência
ESR	Resistência série equivalente
U_e	Energia eletrostática
U_c	Energia de quimissorção
k_B	Constante de Boltzman
T	Temperatura
C_S^H	Capacitância específica da camada de Helmholtz
ψ	Tensão ou potencial
C_{diff}	Capacitância da camada difusa
C_{edl}	Capacitância da camada elétrica dupla
\vec{E}	Campo elétrico
R_{ct}	Resistência elétrica de contato
R_{ct}	<i>Charge transfer resistance</i> ou Resistência de transferência de carga
R_{por}	Resistência elétrica dos poros
R_{el}	Resistência elétrica do eletrodo
R_{sep}	Resistencia elétrica do separador
R_i	Resistência interna
R_L	<i>Load resistance</i> ou resistência de uma carga
P_L	<i>Load Power</i> ou potência na carga
P_{max}	Máxima potência
η	Eficiência energética
V_{por}	Volume total de poros
V_{sep}	Volume do separador
m	Massa
m_0	Massa inicial
m_f	Massa final
ρ_{el}	Densidade do eletrólito
I	Corrente elétrica
J	Densidade de corrente elétrica
t_{on}	Tempo de aplicação de corrente
t_{off}	Tempo sem aplicar corrente
P%	Porosidade gravimétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVO.....	24
1.2	ESTRUTURA DO TRABALHO	24
2	FUNDAMENTOS TEORICOS	26
2.1	<i>ELECTRICAL DOUBLE LAYER</i>	26
2.1.1	<i>MODELO DE HELMHOLTZ</i>	26
2.1.2	<i>MODELO DE GOUY-CHAPMAN</i>	27
2.1.3	<i>MODELO DE STERN</i>	29
2.1.4	<i>MODELO DE GRAHAME</i>	30
2.1.5	<i>MODELO BDM</i>	32
2.2	CIRCUITO EQUIVALENTE DE UM SUPERCAPACITOR EDLC.....	33
2.3	CONDIÇÃO DE MÁXIMA TRANSFERÊNCIA DE POTÊNCIA	36
2.4	CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS APLICADAS A SUPERCAPACITORES	38
2.4.1	<i>VOLTAMETRIA CÍCLICA</i>	40
2.4.2	<i>CURVA DE CARGA/DESCARGA GALVANOSTÁTICA</i>	42
2.4.3	<i>ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA</i>	43
2.5	COMPONENTES DE UM SUPERCAPACITOR	44
2.3.1	<i>MATERIAIS DE ELETRODO</i>	44
2.3.2	<i>ELETRÓLITOS</i>	48
2.3.3	<i>SEPARADOR</i>	52
3	MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1	EXTRAÇÃO DE QUADRADOS DE SILÍCIO	53
3.2	FORMAÇÃO DO SILÍCIO POROSO	55
3.3	MEDIDAS DE POROSIDADE GRAVIMÉTRICA.....	59
3.4	PERFILOMETRIA	60
3.5	SORÇÃO DE NITROGÊNIO	60
3.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA.....	61
3.7	CRESCIMENTO DE GRAFENO EM SILÍCIO POROSO	61
3.8	ESPECTROSCOPIA RAMAN E XPS	64
3.9	ANÁLISE RBS COM RESSONÂNCIA.....	64
3.10	DEPOSIÇÃO DE ALUMÍNIO NAS COSTAS DA AMOSTRA	66

3.11 PREPARAÇÃO DO ELETRÓLITO ORGÂNICO E MONTAGEM DO SUPERCAPACITOR.....	66
3.12 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS.....	68
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
4.1 SILÍCIO POROSO.....	70
4.2 PERFILOMETRIA 3D.....	71
4.3 ANÁLISE DE CARACTERIZAÇÃO POR SORÇÃO DE NITROGÊNIO.....	73
4.4 ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	76
4.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	77
4.6 ANÁLISE RBS COM RESSONÂNCIA.....	80
4.7 ANÁLISE XPS.....	82
4.8 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS.....	85
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	97
5.1 SILÍCIO POROSO.....	97
5.2 PASSIVAÇÃO POR CRESCIMENTO DE GRAFENO NO SILÍCIO POROSO.....	98
5.3 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS.....	99
5.4 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	99
REFERÊNCIAS.....	101

1 INTRODUÇÃO

A eletricidade é certamente a forma de energia mais versátil que a humanidade conhece estando intimamente relacionada à tecnologia hoje em dia, porém, um de seus maiores problemas desde sua descoberta é seu armazenamento de forma eficaz e compacta. Para os dispositivos de armazenamento de energia, as principais características que costumam ser consideradas são:

- **Densidade energética gravimétrica** ou **energia específica**: é a energia armazenada por massa de um dado dispositivo, sendo sua unidade mais comum o Wh/kg.
- **Densidade energética volumétrica**: é a energia armazenada por volume de um dado dispositivo, sendo sua unidade mais comum o Wh/L.
- **Densidade de potência gravimétrica** ou **potência específica**: é a máxima potência que um dado dispositivo de armazenamento consegue transferir para uma carga, sendo este valor dividido pela massa total desse dispositivo, tendo sua unidade mais comum o W/kg.
- **Densidade de potência volumétrica**: é a máxima potência que um dado dispositivo de armazenamento consegue transferir para uma carga, sendo este valor dividido pelo volume total desse dispositivo, tendo sua unidade mais comum o W/L.
- **Ciclabilidade ou tempo de vida**: é a quantidade de ciclos de carga e descarga de um dispositivo sem que ocorra perda considerável (até 20 %) de sua capacidade inicial de armazenamento ou um aumento da resistência interna de 100 %. (1)

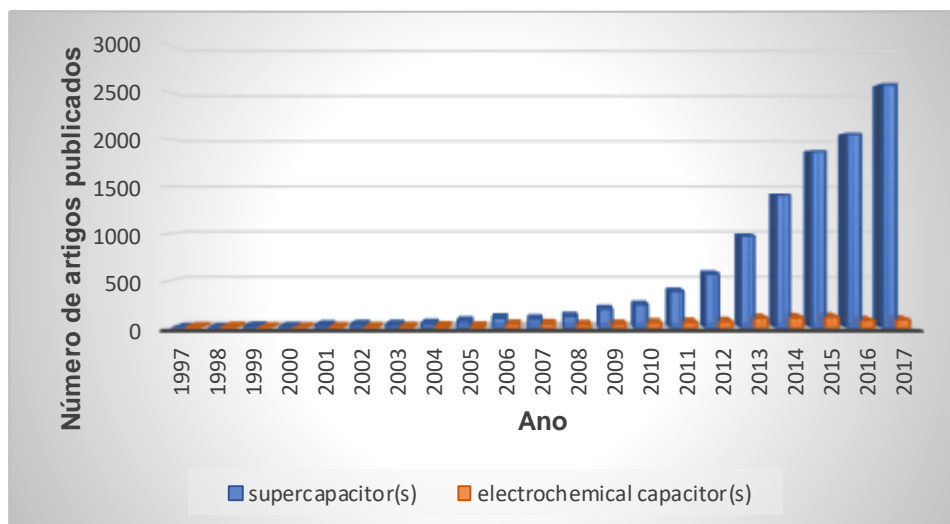
Há hoje em dia uma pressão de diversos setores técnicos e governamentais pela melhora nas características de dispositivos de armazenamento de energia, como por exemplo, de fontes de energia renovável. O sol não brilha o dia todo e o vento não sopra o ano todo, desta forma o grande empecilho das fontes de energia solar e eólica, é sua disponibilidade intermitente sendo necessário o armazenamento da energia gerada a partir dessas fontes para posterior fornecimento contínuo de forma segura à rede elétrica. Atualmente este armazenamento é feito por bancos de baterias, sendo as de chumbo ácido as mais utilizadas por serem as de menor custo, porém estas duram cerca de 4 anos o que gera custo adicional a longo prazo se analisarmos o valor gasto por kWh e por ciclo ($\$/\text{kWh.ciclo}$), o que não condiz com o tempo

de vida de ativos da rede elétrica, além da necessidade de climatização adequada dessas baterias e de riscos relacionados a incêndios.

Veículos elétricos utilizam exclusivamente energia elétrica armazenada em baterias, geralmente através de baterias de íon de lítio. Estes necessitam que as mesmas possam armazenar cada vez mais energia para massas e volumes cada vez menores de modo a se tornarem mais baratos e mais competitivos frente aos carros com motores a combustão interna. Porém, estas baterias não conseguem de forma eficaz fornecer picos de corrente apropriados para a aceleração ou armazenar energia rapidamente para o uso, por exemplo, de frenagem regenerativa.

O supercapacitor, também conhecido como capacitor eletroquímico é um capacitor com uma alta densidade de energia comparado com capacitores comuns. Apesar do nome capacitor eletroquímico ser o primeiro nome empregado, este vem caindo em desuso ao longo dos anos sendo o termo supercapacitor muito mais empregado em títulos de artigos científicos de 1997 até 2017 conforme pesquisa realizada na base de dados Scopus mostrada na figura 1. (2)

Figura 1 – comparação do uso da palavra “supercapacitor” vs “capacitor eletroquímico” em títulos de artigos publicados de 1997 a 2017.



Fonte: autor. Extraído da base de dados Scopus. (2)

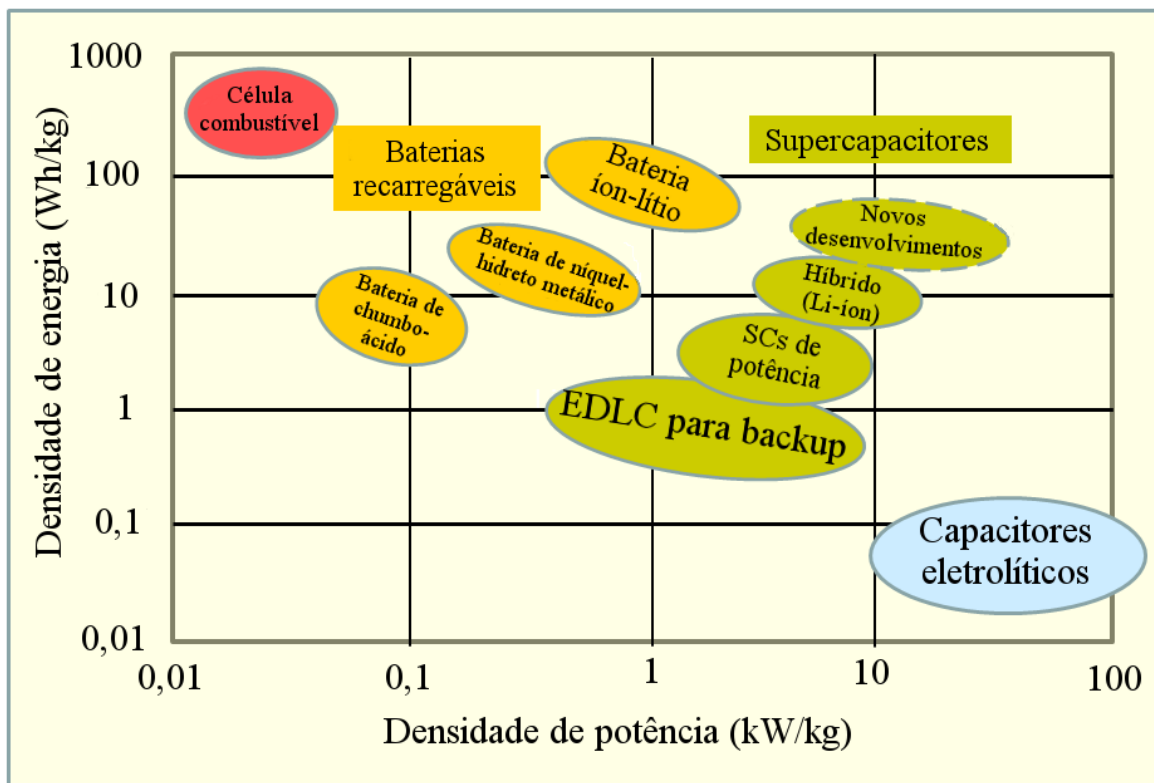
Supercapacitores apresentam uma densidade energética maior que a de capacitores eletrolíticos, porém de uma a duas ordens de grandeza menor que a de baterias de íon-lítio. Já a sua densidade de potência é menor que a de capacitores eletrolíticos, porém cerca de duas a três ordens de grandeza maior que a de baterias de íon-lítio.

Outra característica interessante nos supercapacitores é o tempo de vida destes que pode passar de 100000 ciclos de carga e descarga enquanto baterias de íon-lítio duram cerca de

alguns milhares de ciclos, (1) tornando esta característica atrativa para sistemas que exigem baixa ou nenhuma manutenção, além da baixa probabilidade de falhas como por exemplo em foguetes e satélites. (3)

O *Ragone plot* é um gráfico que, para um determinado dispositivo de armazenamento de energia, mostra em um eixo sua densidade de energia e em outro sua densidade de potência, seja gravimétrica ou volumétrica para ambos os eixos. É um gráfico muito útil pois permite visualizar em uma imagem, duas das principais características de um dispositivo, e compará-las com características de diversos outros tipos de dispositivos de armazenamento de energia. Na figura 2 vemos tal gráfico onde é possível comparar supercapacitores com outras tecnologias como a de capacitores eletrolíticos, baterias e células combustíveis.

Figura 2 – *Ragone plot* para diferentes dispositivos eletroquímicos armazenadores de energia.



Fonte: adaptado de (4).

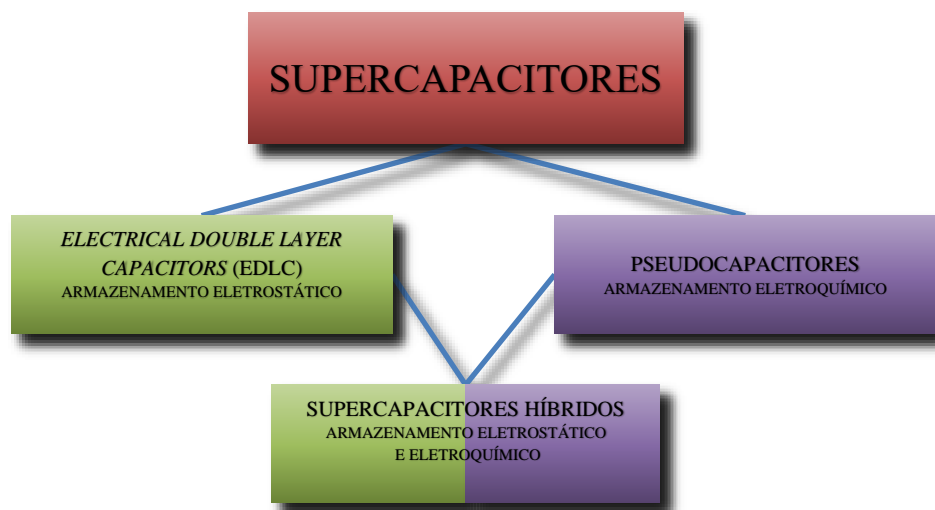
Observa-se que os supercapacitores preenchem o vazio entre baterias e capacitores eletrolíticos, sendo utilizados em aplicações que exijam altos picos de corrente, permitindo uma rápida carga e uma descarga lenta ou vice-versa possuindo uma constante de tempo de segundos até vários minutos.

Como exemplos de aplicações temos: nivelamento do pico de consumo em redes de fornecimento de eletricidade, (5) *buffer* entre fontes de energia renovável (eólica e solar) e a

rede elétrica, (6) Substituição de baterias de chumbo-ácido em partida de motores de combustão interna com vida útil de 10 anos e CCA 2 vezes maior, (7) fonte de energia para (*Uninterruptible Power Supply*), (8) alimentador de atuadores de emergência para portas e escorregadores de evacuação em aeronaves como o Airbus 380, (3) iluminação LED pública fotovoltaica, (9) sistema de aceleração e freio regenerativo para veículos elétricos como carros, (10) trens, (11) (*Light Rail Vehicles*), (12) guias diesel/elétrica, (13) fonte de energia para veículos elétricos de transporte coletivo como, ônibus com recarga a cada ponto, (14) dispositivos de *energy harvesting* aplicados à internet das coisas. (15)(16)

Há basicamente dois tipos de fenômenos que contribuem para a elevada capacitância de um supercapacitor como visto na figura 3. (17)

Figura 3 – Classificação dos supercapacitores.



Fonte: autor.

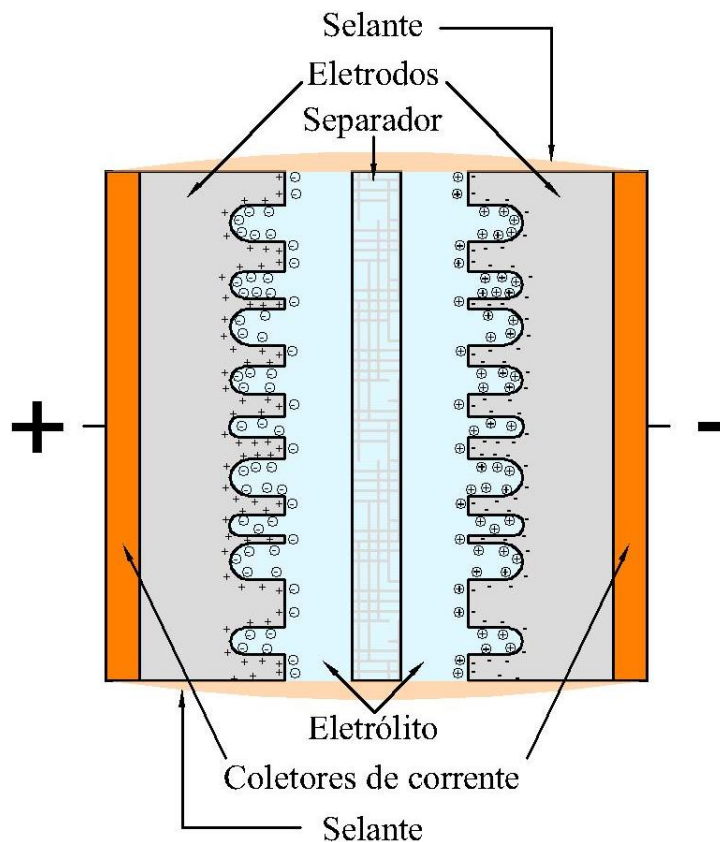
Para supercapacitores com armazenamento eletrostático conhecidos como EDLC temos o fenômeno chamado de camada elétrica dupla ou *Electric Double Layer* (EDL) que ocorre onde os eletrodos sejam apenas um material poroso e condutor de eletricidade que apresente capacitância devido apenas à adsorção de íons em sua superfície e sem reações faradaicas. Por ser um processo meramente físico (adsorção de íons) este apresenta um tempo de vida (*cyclability*) alto, sendo o tipo mais comum em supercapacitores comerciais. (17)

A pseudocapacitância é a capacitância que surge devido a reações redox ou de adsorção química (*Chemisorption*) de espécies na superfície do eletrodo. Estas reações faradaicas concedem uma capacitância muito maior do que eletrodos puramente EDL, porém devido à

velocidade dessas reações ocorrerem mais lentamente comparada à adsorção de íons, estes eletrodos acabam apresentando densidades de potência menores que os EDLCs além de uma degradação maior com os ciclos de carga e descarga. Eletrodos que apresentem pseudocapacitância exibem também uma parcela de capacitância devido à camada elétrica dupla. (17)

A estrutura de um supercapacitor EDLC consiste basicamente em um sanduiche de dois eletrodos, assim como em um capacitor de placas paralelas, porém embebidos em um eletrólito. Nas costas dos eletrodos há um filme metálico chamado de coletor que facilita o contato elétrico do material do eletrodo com um circuito externo. Entre os eletrodos há um filme dielétrico poroso (separador) embebido em eletrólito. Quando é acumulada uma carga elétrica na superfície de um de seus eletrodos, íons do eletrólito de carga contrária (contra-íons) tendem a ir em direção a este e adsorverem na superfície conforme a figura 4.

Figura 4 – Diagrama esquemático estrutural de um EDLC.



Fonte: autor.

A capacitância aproximada de um eletrodo é dada pela equação 1, assim como em um capacitor de placas paralelas:

$$C_s = \frac{C}{A} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad (1)$$

Onde C é a capacitância da EDL, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, ϵ_r é a permissividade relativa do solvente do eletrólito, A é a área superficial do eletrodo, d é a distância entre a superfície do eletrodo e os íons adsorvidos neste e C_s é a capacitância específica da EDL. Tipicamente na EDL encontra-se valores de capacitância específica que vão de $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ a $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ devido à distância de máxima de aproximação dos íons em relação ao eletrodo ser da ordem de alguns angstroms. (17)

Sendo a EDL tão fina, pode-se utilizar materiais com uma área específica alta e assim maximizar a capacitância dos eletrodos conforme a equação 1.

A equação 2 mostra a expressão da energia armazenada em um supercapacitor (considerando-se C constante) onde é observada que esta é em função do quadrado da tensão aplicada ao dispositivo. (17)

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2)$$

Onde E é a energia armazenada no dispositivo, C é sua capacitância e V é a tensão aplicada a ele. Portanto, a máxima energia que o supercapacitor pode armazenar é em função da máxima tensão de trabalho deste.

A potência máxima que um supercapacitor pode fornecer é dada pela equação 3 e será explicada de forma detalhada no item 2.3.

$$P_{max} = \frac{V^2}{4 \cdot ESR} \quad (3)$$

Onde P_{max} é a máxima potência que o dispositivo pode fornecer, C é sua capacitância, V é a tensão aplicada a ele e *Equivalent Series Resistance (ESR)* é a resistência série equivalente do supercapacitor também chamado de resistência interna.

Os primeiros eletrólitos utilizados no passado foram soluções aquosas de ácidos ou bases como, por exemplo, o ácido sulfúrico ou o hidróxido de potássio, respectivamente. Dentre todos eletrólitos, esses são os que possuem maior condutividade (baixa resistividade) o que faz com que a ESR do dispositivo seja baixa. Além disso, o solvente, a água, possui uma alta permissividade elétrica apesar desse valor cair consideravelmente sob os fortes campos elétricos que ocorrem na interfase eletrodo/eletrólito. O contraponto dos eletrólitos

aquosos é a tensão de operação (janela eletroquímica) que é de aproximadamente 1 V, onde acima disso começa a haver a eletrólise da água. (17) Esta baixa janela eletroquímica limita substancialmente a densidade de energia que esses supercapacitores podem atingir.

Eletrólitos baseados em solventes orgânicos consistem em sais solubilizados em acetonitrila (*acetonitrile* (AN)) ou carbonato de propileno (*Propylene Carbonate* (PC)) e suportam até aproximadamente 2,5 V. (17)

Ainda que supercapacitores com eletrólitos orgânicos possuam uma capacitância específica menor quando comparados aos eletrólitos aquosos, tanto a densidade de energia quanto a densidade de potência ainda são maiores devido à relação quadrática com a tensão conforme mostrado na equação 2.

Sais Líquidos, que nada mais são que líquidos iônicos a temperatura ambiente (*Room Temperature Ionic Liquids* (RTILs)), são eletrólitos promissores por possuírem uma maior janela eletroquímica. Destes alguns apresentam uma janela eletroquímica de 5,9 V, porém com uma resistividade maior que a de eletrólitos orgânicos sendo da ordem de 37 Ω .cm. (18) Em comparação com solventes orgânicos, eles apresentam baixa volatilidade, baixa toxicidade e boa estabilidade térmica. (18)

Com o uso de eletrólitos com janelas eletroquímicas maiores, como é o caso dos líquidos iônicos, há uma desvantagem que é o aumento da resistência interna (ESR) do dispositivo devido a maior resistividade destes eletrólitos.

Uma boa parte do ESR do dispositivo se deve à resistência do eletrólito dentro dos poros dos eletrodos como vem sendo estudado intensamente na literatura. (19) Porém, outra parte com certeza não desprezível se deve à resistência do eletrólito embebido no separador que é diretamente proporcional à espessura e a tortuosidade deste separador e inversamente proporcional a porosidade deste. (20)(21)

1.1 OBJETIVO

O objetivo principal do trabalho apresentado foi fabricar e caracterizar supercapacitores com eletrodos de silício mesoporosos passivados com grafeno de modo a reproduzir dispositivos encontrados em artigos na literatura produzidos por outros grupos através de procedimentos alternativos de fabricação.

Alguns estudos a mais foram realizados como a comparação de filmes de silício poroso produzidos pelo método contínuo e pelo método *stop-etch* de modo a encontrar o melhor eletrodo para um supercapacitor efetuando caracterizações pouco usadas na literatura de supercapacitores de silício poroso como a análise superficial por adsorção de nitrogênio.

Quanto ao crescimento do grafeno, este não foi realizado em um forno convencional, como encontrado na literatura, e sim em um forno RTP (aquecimento a lâmpadas) sendo o resultado deste processo comparado com aquele encontrado na literatura.

Ao final, foi montado um supercapacitor com eletrólito orgânico de TEABF₄/acetonitrila com um separador comercial.

Também foi realizado a caracterização dos eletrodos por adsorção de nitrogênio, MEV, RBS, XPS e a comparação dos dispositivos por voltametria cíclica, curva galvanostática de carga e descarga e espectroscopia de impedância eletroquímica sendo especificamente estudado a influência de eletrodos produzidos pelos dois diferentes métodos de produção dos filmes de silício poroso.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está dividido em cinco capítulos, cuja descrição está apresentada abaixo:

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO: Este capítulo introduz a importância e o conceito de dispositivos de armazenamento de energia bem como as suas principais características gerais. Mostra como os supercapacitores se posicionam no cenário atual bem como aplicações dos

mesmos. Também são apresentados nesse capítulo a motivação e objetivo do trabalho além de sua estrutura.

Capítulo 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS: Neste capítulo, os fenômenos que levam a uma elevada capacitância nos supercapacitores são abordados, circuitos equivalentes, técnicas de caracterização eletroquímica, materiais de eletrodo, eletrólitos utilizados, separadores e suas características.

Capítulo 3 – MATERIAIS E MÉTODOS: Neste capítulo, são apresentadas detalhadamente os materiais empregados e as etapas de processo para fabricação dos dispositivos a serem estudados neste trabalho além das caracterizações a serem realizadas.

Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO: Neste capítulo, são apresentados os resultados de fabricação e caracterização de supercapacitores obtidos pelo método *stop-etch* e contínuo, passivados com grafeno que foi produzido por RTP-CVD.

Capítulo 7 – CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS: O último capítulo aborda as conclusões e perspectivas futuras do trabalho até então desenvolvido seguido pelas referências bibliográficas.

2 **FUNDAMENTOS TEORICOS**

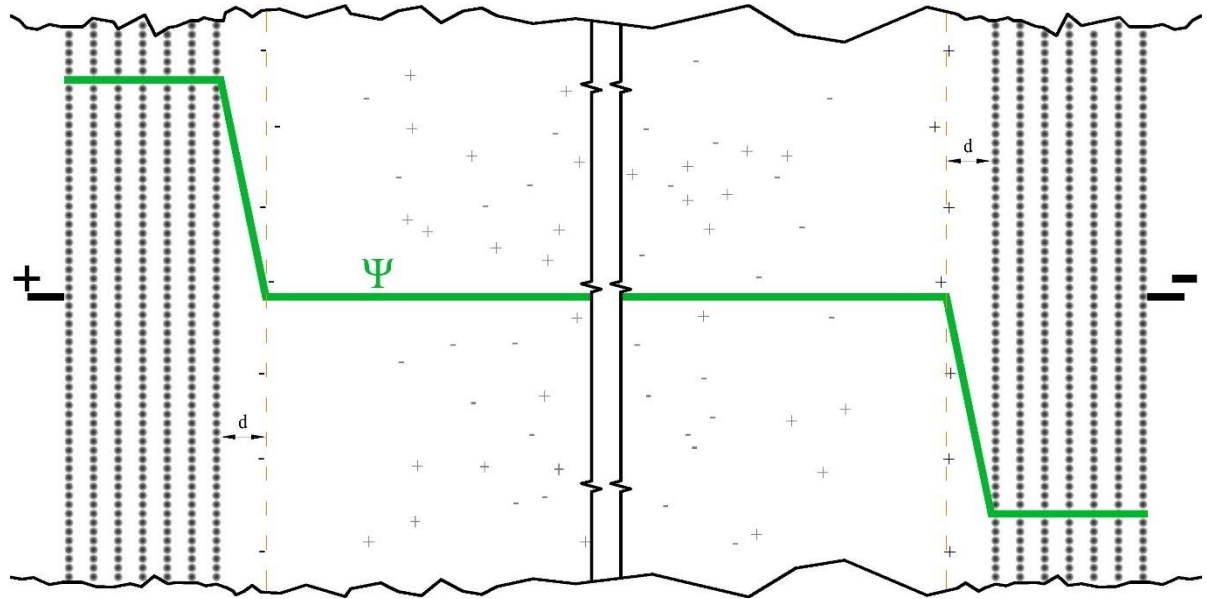
2.1 ***ELECTRICAL DOUBLE LAYER***

O fenômeno conhecido como camada elétrica dupla ocorre quando objetos contendo cargas elétricas superficiais são imersos em fluídos contendo íons (eletrólitos). O objeto carregado pode ser tanto uma partícula como é extensivamente estudado em coloides ou em um eletrodo como estudado em eletroquímica. A vantagem de se usar um eletrodo condutor de eletricidade é a possibilidade de carregar (positivamente ou negativamente) ou descarregar a superfície deste através de uma diferença de potencial entre este eletrodo e um contra-eletrodo. Ao longo dos anos diversos modelos surgiram tentando explicar a natureza dessa interfase sólido/eletrólito.

2.1.1 **MODELO DE HELMHOLTZ**

Um dos primeiros modelos de como cargas em soluções se comportam próximo à superfície de uma partícula coloidal carregada foi proposto por Hermann von Helmholtz em 1879 o qual baseia-se na existência de duas camadas de cargas opostas na interfase sólido/eletrólito como em um simples capacitor de placas paralelas. (22) Há no sólido uma carga superficial e no eletrólito, a uma distância mínima de tipicamente alguns angstroms, uma parede de íons adsorvidos e estáticos de carga contrária (contra-íons) como pode ser observado na figura 5.

Figura 5 – Modelo de Helmholtz. Eletrodos de grafite carregados. Perfil de potencial dado por Ψ .



Fonte: autor.

Neste modelo, a capacitância de cada eletrodo seria dada simplesmente pela equação 4, assim como em um capacitor de placas paralelas: (22)

$$C_S^H = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad (4)$$

onde C_S^H é a capacitância específica da EDL (também chamada de camada de Helmholtz) dada em F/cm²;

ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo;

ϵ_r é a permissividade relativa do solvente entre eletrodo e a carga na solução;

d é a distância entre as cargas.

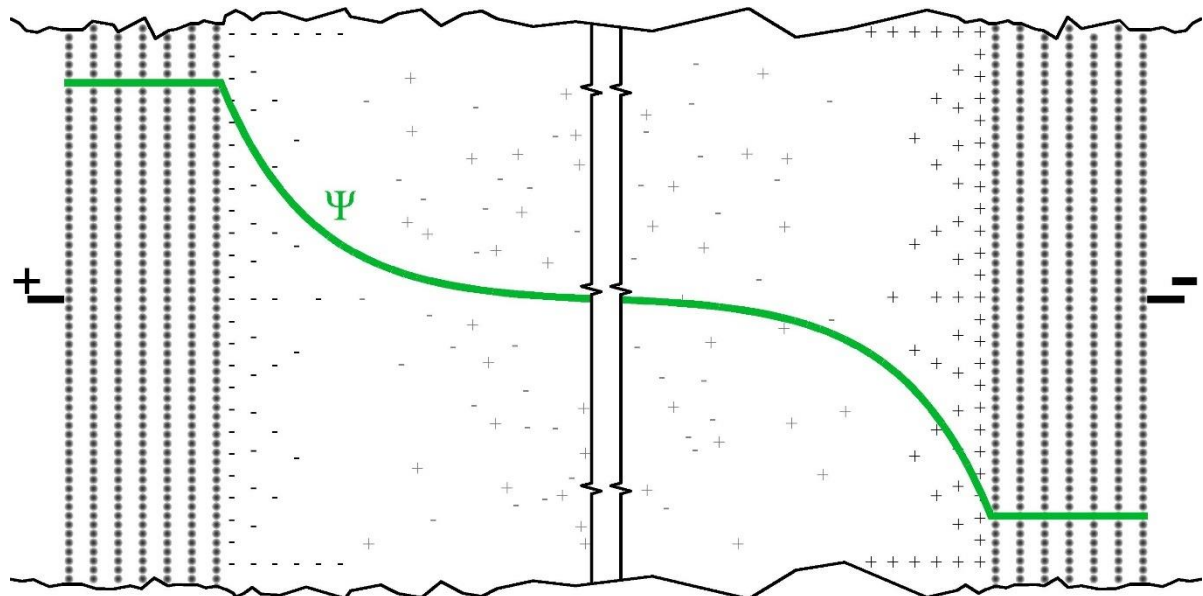
2.1.2 MODELO DE GOUY-CHAPMAN

Após a proposta do modelo de Helmholtz, percebeu-se que íons não ficariam estáticos, mas sim em constante agitação térmica dependendo de como a interação da energia eletrostática (U_e) e de quimissorção (U_c) com o eletrodo excedesse ou fosse excedida pela energia térmica média do eletrólito $(U_e + U_c) / k_B T$.

Gouy em 1910 introduziu uma EDL considerando a agitação térmica dos íons em solução onde estes formavam uma população de aníons e cátions com distribuição tridimensional difusa com densidade de carga total igual e de sinal contrário à carga superficial bidimensional no metal do eletrodo devido ao excesso ou deficiência de elétrons.

Um tratamento matemático mais completo da camada difusa de Gouy foi consolidado em 1913 por Chapman combinando-se a equação de Boltzman para distribuição de energia e a equação de Poisson que relaciona a densidade volumétrica de cargas com a segunda derivada do potencial elétrico no espaço na chamada equação de Poisson-Boltzman. (17) O potencial a partir da superfície do eletrodo cai de forma exponencial conforme a figura 6.

Figura 6 – Modelo de Gouy-Chapman. Eletrodos de grafite carregados. Perfil de potencial dado por Ψ .



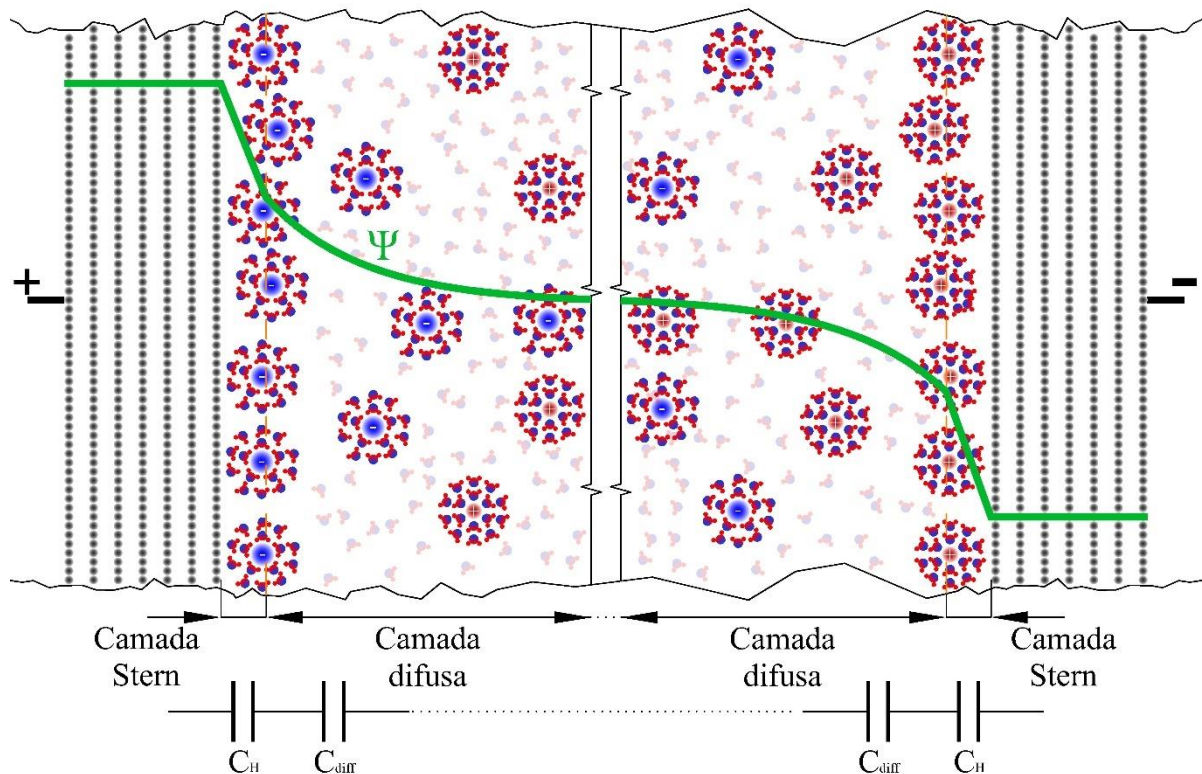
Fonte: autor.

No modelo de Gouy-Chapman, a concentração de íons cai de forma exponencial conforme se afasta do eletrodo formando uma camada difusa de íons. O modelo considera íons como cargas pontuais que teoricamente poderiam se aproximar infinitesimalmente do eletrodo. Em concentrações de eletrólito alta isso leva a uma falha do modelo ao considerar de forma errada o perfil do potencial a partir da superfície do eletrodo e conseqüentemente uma capacitância prevista muito alta.

2.1.3 MODELO DE STERN

Em 1924, Stern reconheceu que íons em solução não se comportavam como cargas pontuais com no tratamento de Gouy-Chapman, mas apresentam um tamanho finito, incluindo a espessura de sua concha de solvatação. (23) No modelo de Stern, a EDL é composta por duas camadas, a camada de Stern que é semelhante àquela proposta por Helmholtz onde considera-se uma distância de aproximação mínima dos contra-íons adsorvidos de acordo com uma isoterma de Lagmuir. E a região além da camada de Stern em direção à solução que seria a camada difusa regida pelo modelo de Gouy-Chapman, conforme mostrado na figura 7.

Figura 7 – Modelo de Stern. Eletrodos de grafite carregados. Raios atômicos e iônicos em escala. Solução de NaCl. Perfil de potencial dado por Ψ .



Fonte: autor.

Considerando a capacitância da camada de Stern (também chamada de camada de Helmholtz) como C_H e a capacitância da camada difusa como C_{diff} , conclui-se que a capacitância da camada elétrica dupla C_{EDL} é dada pela associação em série dessas capacitâncias:

$$\frac{1}{C_{EDL}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}} \quad (5)$$

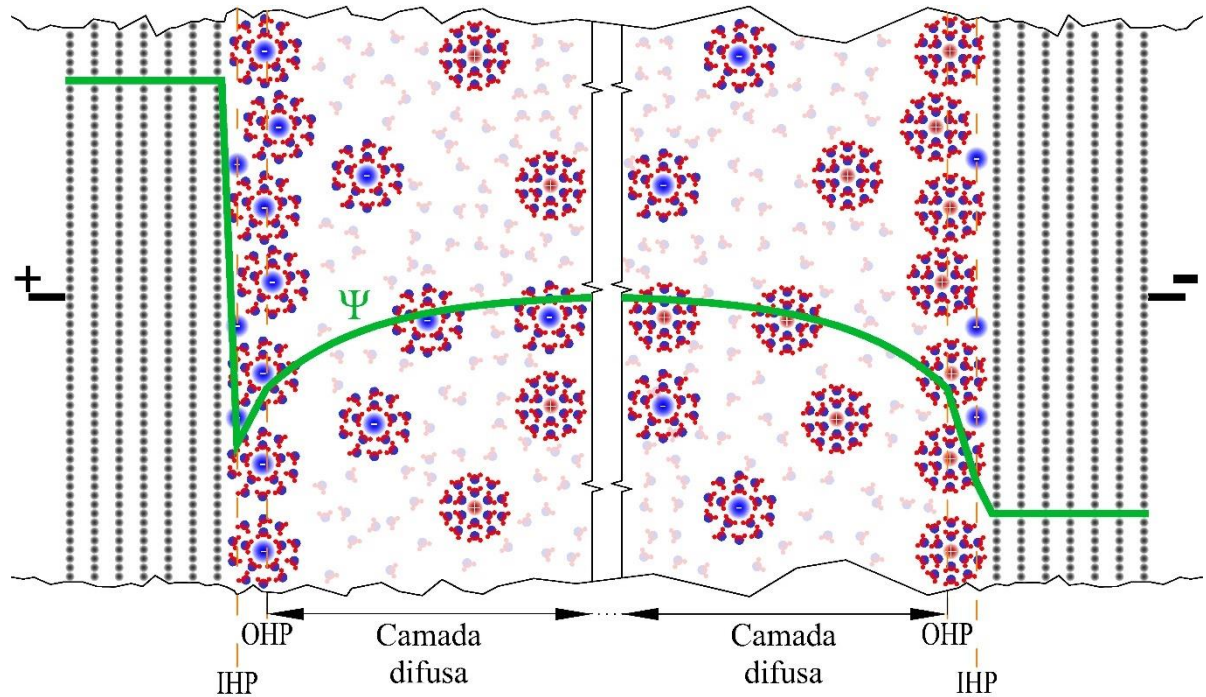
A capacitância do eletrodo neste caso, é menor que a menor das capacitâncias em série. Em eletrólitos para supercapacitores, usam-se altas concentrações a fim de se diminuir a resistividade do eletrólito o que faz com que $C_{diff} \gg C_H$ sendo, portanto, C_H o limitante da capacitância nestes casos.

2.1.4 MODELO DE GRAHAME

Posteriormente ao modelo proposto por Stern, (23) em 1947 Grahame modificou-o considerando espécies iônicas ou neutras que poderiam penetrar a camada de Stern e adsorverem fisicamente ou quimicamente ao eletrodo. (24) O estudo de Grahame introduz uma importante distinção na camada de Stern de acordo com a distância de aproximação dos íons apresentando um plano interno e um plano externo chamados de *Inner Helmholtz Plane* (IHP) e *Outer Helmholtz Plane* (OHP), respectivamente, conforme mostrado na figura 8.

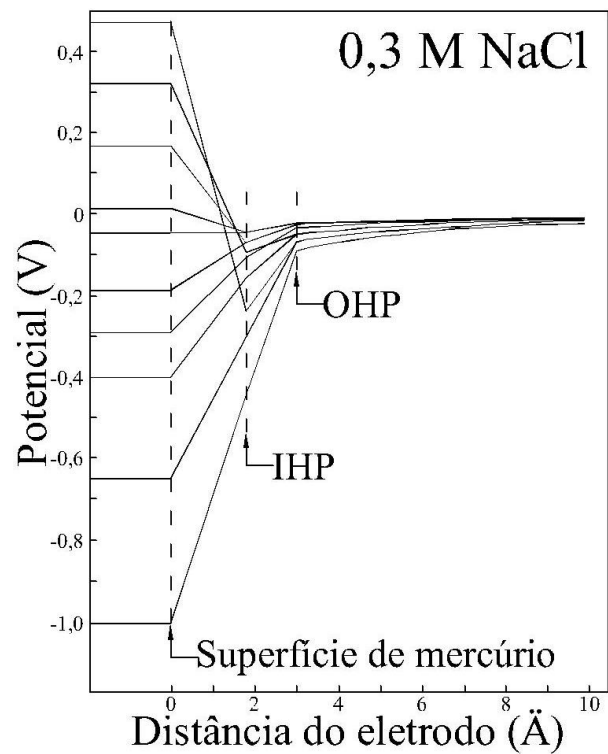
Esta diferença na distância de aproximação é principalmente causada pela diferença de raio iônico, sendo geralmente o cátion menor que o ânion. Assim, cátions retêm sua concha de solvatação devido a fortes interações dipolo solvente - cátion. Como a distância de aproximação de ânions é menor que a de cátions solvatados, a capacitância da IHP em eletrodos carregados positivamente é geralmente duas vezes maior que em um eletrodo carregado negativamente, apesar de variar de acordo com o material do eletrodo, íons do eletrólito e solvente utilizado conforme sugere a figura 9.

Figura 8 – Modelo de Grahame. Eletrodos de grafite carregados. Raios atômicos e iônicos em escala. Solução de NaCl. Perfil de potencial dado por Ψ .



Fonte: autor.

Figura 9 – Perfil de potencial para diferentes polarizações.

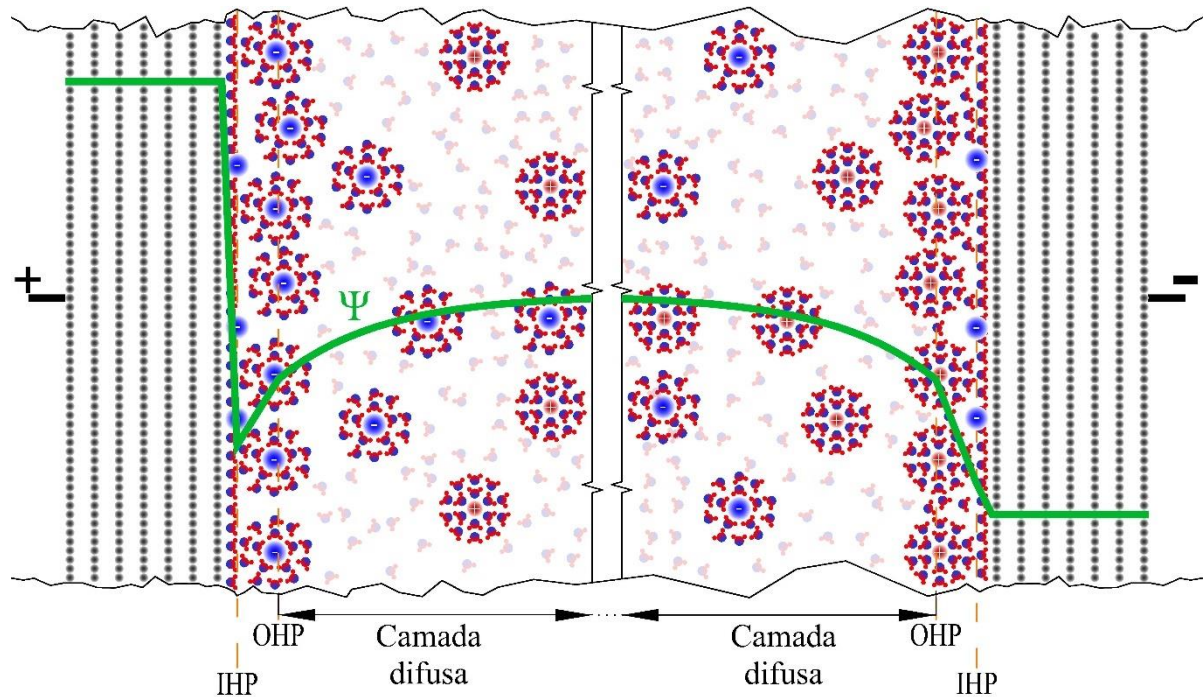


Fonte: adaptado de Grahame, 1947. (24)

2.1.5 MODELO BDM

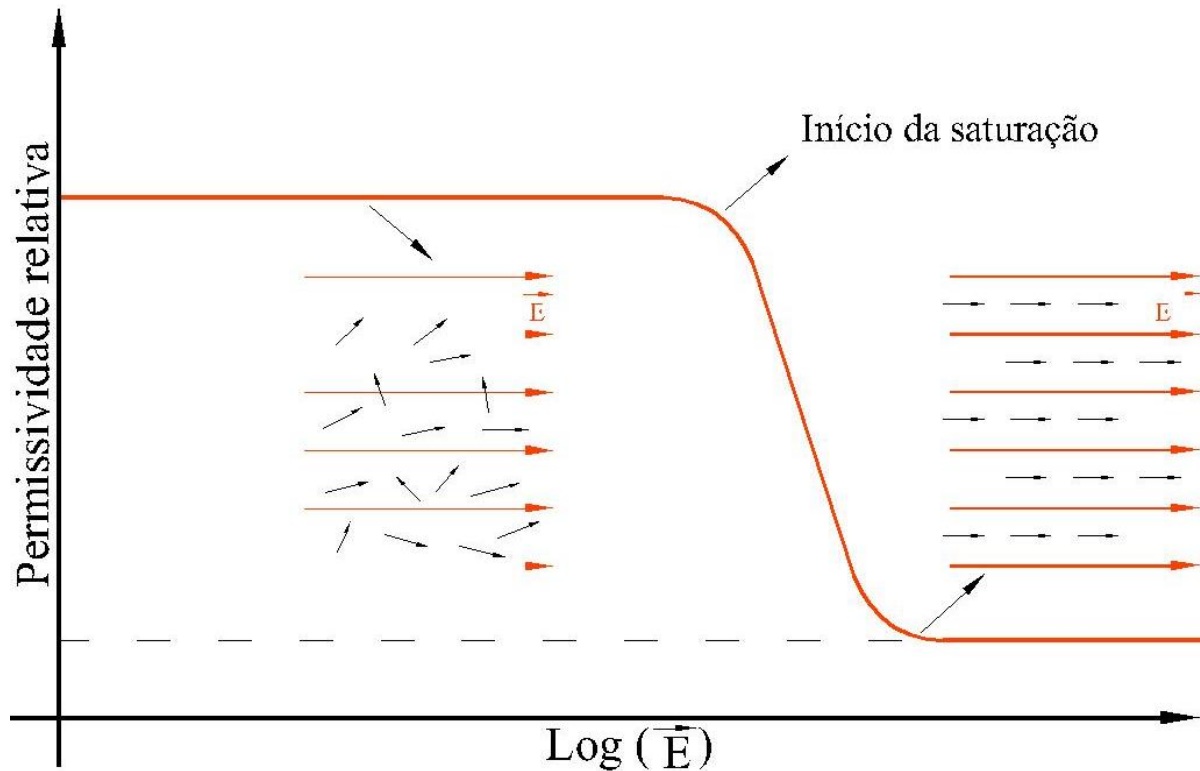
O modelo desenvolvido por Bockris, Devanathan e Müller em 1963, considera ainda a orientação das moléculas do solvente adsorvidas no eletrodo (figura 10). (25) Como na região da camada de Stern o campo elétrico chega a valores altos, ocorre uma degradação da permissividade elétrica do solvente em comparação com a permissividade do “*bulk*”, como mostrado na figura 11. Isto se deve à orientação completa (saturação) dos dipolos do solvente com o campo elétrico na EDL para solventes polares.

Figura 10 – Modelo BDM. Eletrodos de grafite carregados. Raios atômicos e iônicos em escala. Solução de NaCl. Perfil de potencial dado por Ψ .



Fonte: autor.

Figura 11 – Efeito da saturação da constante dielétrica (ou permissividade elétrica relativa) em solventes.



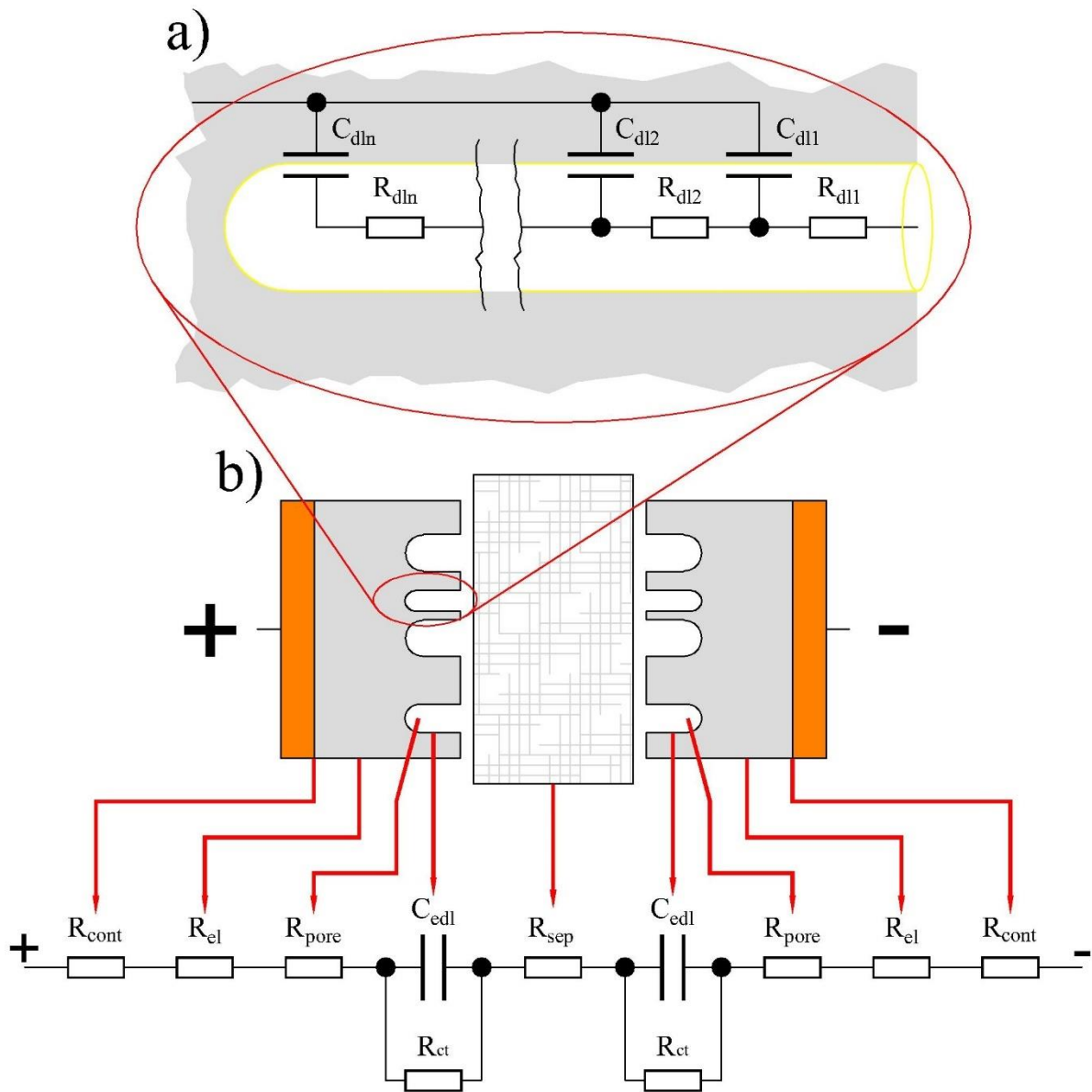
Fonte: adaptado de Conway. (17)

2.2 CIRCUITO EQUIVALENTE DE UM SUPERCAPACITOR EDLC

Na figura 12 é apresentado um esquema do circuito equivalente de um supercapacitor EDLC. Dentro dos poros, costuma-se utilizar um modelo simplificado de linha de transmissão RC onde a resistência do eletrólito aumenta com a profundidade do poro ocasionando diversas constantes de tempo RC (figura 12a). (17) Em um modelo realístico, a complexidade seria enorme pois existem poros que se ramificam em outros poros. Além de uma enorme quantidade de poros em paralelo que corresponderiam a modelos de linha de transmissão RC com ramificações e em paralelo.

Uma simplificação para esse modelo seria um simples circuito RC, com uma resistência R_{ct} em paralelo com o capacitor, como ilustrado na figura 12b.

Figura 12 – Circuitos equivalentes para um EDLC. a) Modelo linha de transmissão RC no interior dos poros. b) Circuito equivalente de um supercapacitor mostrando os contribuintes.



Fonte: autor.

Apesar da simetria, C_{edl} não é exatamente o mesmo para os dois eletrodos pois depende da distância de aproximação dos íons adsorvidos não sendo a mesma para cátions e ânions, conforme abordado durante a exposição do modelo de Grahame no item 2.1.4.

R_{cont} é a resistência de contato entre o material do eletrodo e o metal do coletor de corrente. Esta pode ser um fator limitante na resistência interna do dispositivo principalmente em supercapacitores com eletrodos de carbono, seja este composto por partículas de carbono ativado, nanotubos de carbono ou folhas de grafeno.

R_{el} é a resistência do corpo do eletrodo que varia de acordo com o material utilizado. Geralmente, eletrodos de carbono ativado consistem em uma mistura de partículas de carbono ativado com um aglomerante e negro de fumo (*carbon black*), sendo este último utilizado justamente para melhorar a condutividade do eletrodo.

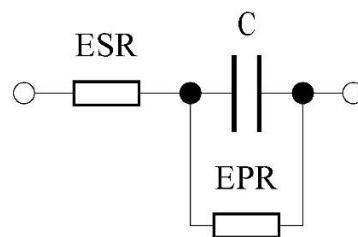
R_{ct} é a resistência decorrente de reações faradaicas, ou seja, decorrente da troca de elétrons (transferência de cargas – *Charge Transfer*) entre o eletrodo e os íons adsorvidos neste, sendo a resistência menor quanto maior a tensão aplicada no supercapacitor. A corrente se deve ao tunelamento dos elétrons entre eletrodo e íons adsorvidos. (26) Esta está correlacionada à fuga de corrente (*leakage*) que o supercapacitor apresenta e, portanto, à autodescarga do dispositivo que chega a ser alta em comparação com baterias de íon lítio. Particularmente, em EDLC, onde se desejam eletrodos idealmente polarizáveis, esta resistência deve ser relativamente alta dentro da janela eletroquímica do eletrólito utilizado.

R_{pore} é a resistência equivalente de todos os poros, também proveniente do modelo linha de transmissão RC dentro do poro. Devido à condutividade do eletrólito ser muito menor que a de outros componentes do dispositivo, esta resistência é a maior contribuinte para resistência interna do dispositivo.

R_{sep} é a resistência apresentada pelo eletrólito embebido no separador. Esta resistência varia em função da área do eletrodo, espessura e tortuosidade dos poros do separador, considerando-se a segunda lei de ohm.

O modelo acima pode ser simplificado ainda mais, resultando em um circuito de Randless conforme mostrado na figura 13. (17)

Figura 13 – Modelo simplificado de um SC conhecido como circuito de Randless.



Fonte: autor.

No circuito de Randless, a *Equivalent Series Resistance* (ESR) é a resistência equivalente do dispositivo e pode ser estimada simplesmente somando-se as resistências em série apresentadas na figura 12b.

$$ESR = 2.R_{cont} + 2.R_{el} + 2.R_{pore} + R_{sep} \quad (6)$$

A capacitância C equivale à capacitância em série dos dois eletrodos. Assumindo-se que a capacitância dos dois eletrodos seja a mesma teremos:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{EDL1}} + \frac{1}{C_{EDL2}} \quad (7)$$

$$\text{Para } C_{EDL1} = C_{EDL2}$$

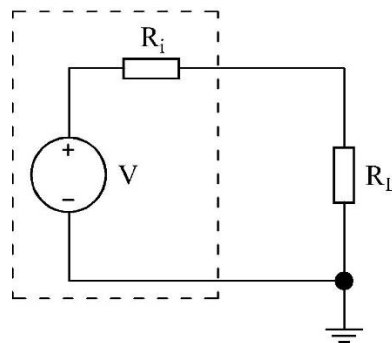
$$C = C_{EDL} / 2 \quad (8)$$

EPR é a resistência equivalente paralela a C para o circuito de Randless.

2.3 CONDIÇÃO DE MÁXIMA TRANSFERÊNCIA DE POTÊNCIA

A condição de máxima transferência de potência pode ser entendida a partir do circuito mostrado na figura 14, com uma carga (R_L) alimentada por uma fonte de tensão (V) com uma resistência interna (R_i). A máxima transferência de potência possível na carga ocorre se a resistência ou impedância da carga for igual a resistência interna da fonte.

Figura 14 – Circuito para análise da condição de máxima transferência de potência.



Fonte: autor.

Nesta condição, a potência total dissipada tanto pela carga quanto pela resistência interna da fonte é a mesma, o que leva a uma eficiência neste ponto de 50 %. Podemos provar esta condição através das seguintes equações:

$$P_L = R_L \cdot I^2 = R_L \cdot \left(\frac{V_0}{R_i + R_L} \right)^2 = \frac{R_L \cdot V_0^2}{R_i^2 + 2 \cdot R_i \cdot R_L + R_L^2} = \frac{V_0^2}{\frac{R_i^2}{R_L} + 2 \cdot R_i + R_L} \quad (9)$$

Derivando o denominador para achar o valor que este será mínimo e assim a potência será máxima

$$\frac{d(R_i^2 \cdot R_L^{-1} + 2 \cdot R_i + R_L)}{dR_L} = -R_i^2 \cdot R_L^{-2} + 1 \quad (10)$$

Portanto para um mínimo esta primeira derivada é zero quando $R_i = R_L$ temos então a potência máxima na carga nessas condições como sendo

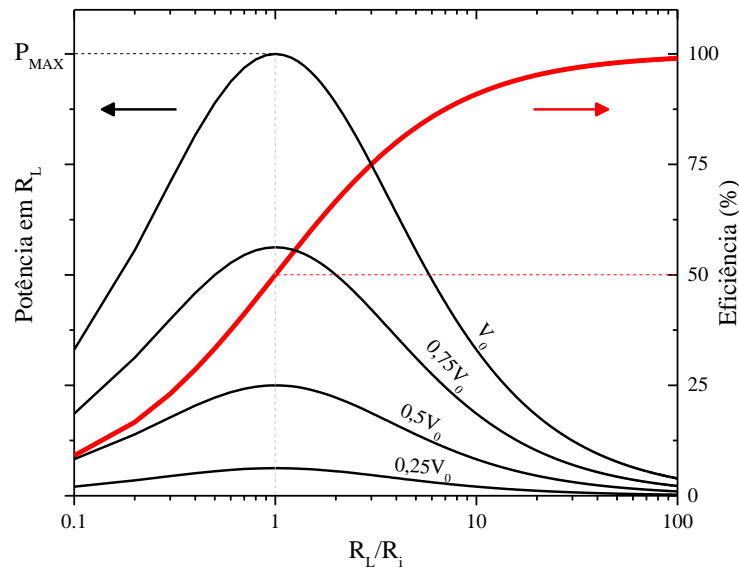
$$P_{MAX} = R_L \cdot I^2 = R_i \cdot \left(\frac{V_0}{R_i + R_i} \right)^2 = \frac{R_i \cdot V_0^2}{4 \cdot R_i^2} \therefore P_{MAX} = \frac{V_0^2}{4 \cdot R_i} \quad (11)$$

A eficiência é dada por

$$\eta = \frac{P_{R_L}}{(P_{R_i} + P_{R_L})} = \frac{R_L \cdot I^2}{(R_i + R_L) \cdot I^2} = \frac{R_L}{R_i + R_L} \quad (12)$$

No gráfico da figura **15** vemos a potência na carga em função da relação R_L/R_i com o pico de máxima potência ocorrendo quando $R_L = R_i$. Observamos que a eficiência do circuito aumenta quando $R_L > R_i$, e quando $R_L = R_i$ a eficiência é de 50% para o ponto de máxima potência na carga.

Figura 15 – Gráfico de potência e eficiência na carga R_L em função de R_L/R_i .



Fonte: autor.

Observamos também no gráfico da figura 15 a “curva” de potência para diferentes tensões da fonte de modo a se assimilar à descarga do capacitor com o quadrado da tensão. Esta é outra desvantagem dos supercapacitores em relação às baterias, pois estes possuem sua tensão proporcional à carga armazenada. Já as baterias apresentam uma tensão relativamente estável para uma determinada faixa de sua carga.

Conclui-se que para alimentar um circuito com uma tensão constante através de um supercapacitor é necessário um conversor CC / CC eficiente que consiga lidar com a variação da tensão do supercapacitor em função de sua carga armazenada.

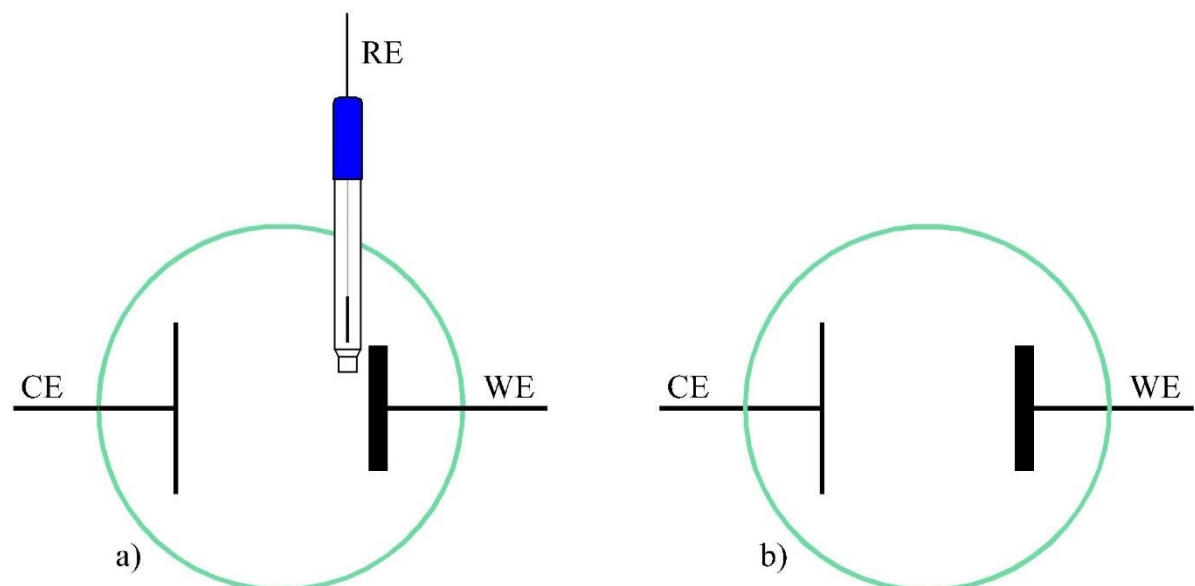
2.4 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS APLICADAS A SUPERCAPACITORES

Algumas características dos supercapacitores tais como capacitância (do dispositivo ou do eletrodo), resistência série equivalente, janela eletroquímica do eletrólito, densidade de energia e densidade de potência podem ser levantados por voltametria cíclica (Cyclic Voltammetry (CV)), curva de carga/descarga galvanostática (Galvanostatic Charge/Discharge (GCD)) e espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy* ((EIS))). (17)

Em eletroquímica a célula de caracterização pode ser de três eletrodos ou de dois eletrodos. Na célula de três eletrodos (figura 16a) há um eletrodo de trabalho (*Working Electrode* (WE)) que é o efetivamente caracterizado, um contra-eletrodo (*Counter Electrode* (CE)) geralmente de um material inerte como platina, ouro, prata ou carbono vítreo e um eletrodo de referência (*Reference electrode* (RE)) onde este último deve ficar o mais próximo possível do eletrodo de trabalho de modo a medir de forma precisa a tensão entre a superfície do eletrodo de trabalho (ground) e o fio ligado ao eletrodo de trabalho de modo a eliminar a queda de tensão no eletrólito (iR). A vantagem desta montagem (*setup*) é a possibilidade de medir de forma precisa a capacitância do eletrodo de trabalho, tanto para potenciais positivos quanto negativos em função de um referencial. (17)

Para aplicações em supercapacitores simétricos, na célula de dois eletrodos (figura 16b) o eletrodo de trabalho (WE) e o contra-eletrodo (CE) são do mesmo material sendo a tensão medida entre estes dois eletrodos. Nesta montagem (*setup*), a capacitância medida é a do dispositivo e não é possível discriminar a capacitância individual de cada eletrodo. Assume-se geralmente que as capacitâncias sejam iguais e o valor destas sejam estimados através da capacitância do dispositivo de acordo com a equação 7.

Figura 16 – Representação de uma célula eletroquímica a) de 3 eletrodos, b) de 2 eletrodos.

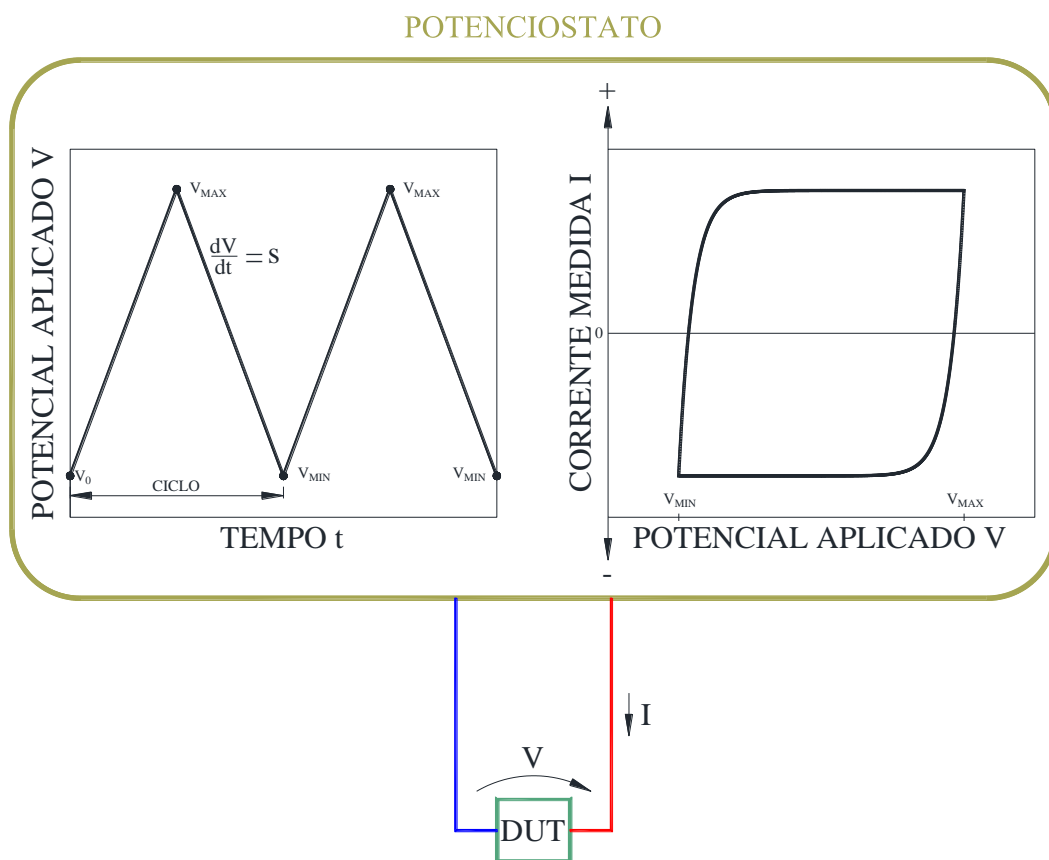


Fonte: autor.

2.4.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica consiste em se aplicar a um dispositivo ou uma célula, uma tensão com forma de onda triangular e com parâmetros definidos pelo usuário tais como tensão inicial, tensão máxima, tensão mínima e taxa de variação da tensão (*scan rate*) conforme moatrado na figura 17.

Figura 17 – Diagrama de caracterização de um EDLC por voltametria cíclica.

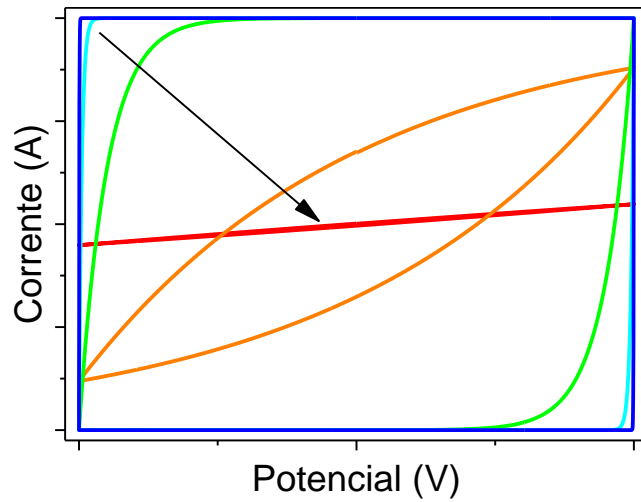


Fonte: autor.

O gráfico de voltametria cíclica (IxV) é importante pois através dele é possível dizer se o supercapacitor apresenta pseudocapacitancia (picos de oxidação/redução) ou se assemelha a um EDLC com uma curva CV idealmente retangular. Pode-se ainda inferir através do desvio que a curva apresenta em relação à uma curva ideal, a ESR e EPR do supercapacitor.

Se considerarmos o circuito da figura 13 temos para um capacitor puro com ESR próxima de zero algo próximo a um retângulo. Conforme aumenta-se a ESR e mantendo-se o *scan rate*, a curva passa a se tornar biconvexa, conforme ilustrado na figura 18.

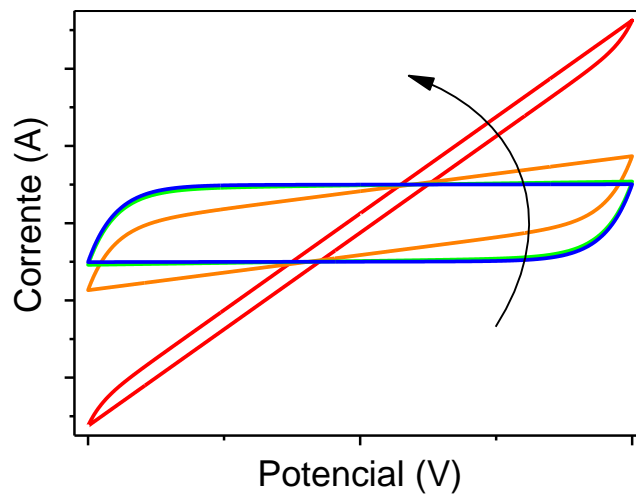
Figura 18 – Simulação de curvas CV indicando o grau de bi convexidade com a variação da ESR. $C = 1 \text{ F}$, $s = 1 \text{ V/s}$, $EPR = \infty$. Seta indicando ESR crescente ($0,001 \ \Omega$, $0,01 \ \Omega$, $0,1 \ \Omega$, $1 \ \Omega$ e $10 \ \Omega$).



Fonte: autor.

Mantendo a ESR constante e variando-se a EPR, observa-se uma rotação da curva CV, conforme mostrado na figura **19**.

Figura 19 – Simulação de curvas CV indicando a rotação conforme variação da EPR. $C = 1 \text{ F}$, $s = 1 \text{ V/s}$, $ESR = 0,1 \ \Omega$. Seta indica sentido decrescente de EPR ($100 \ \Omega$, $10 \ \Omega$, $1 \ \Omega$ e $0,1 \ \Omega$).

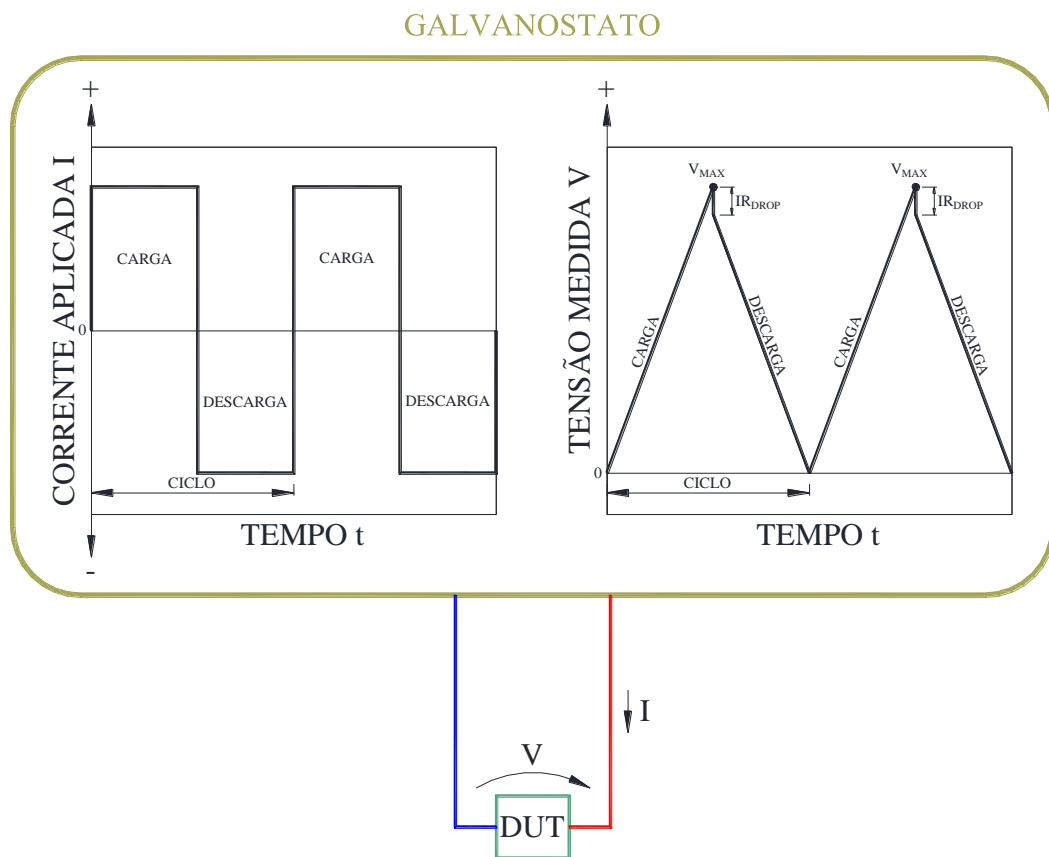


Fonte: autor.

2.4.2 CURVA DE CARGA/DESCARGA GALVANOSTÁTICA

Esta caracterização envolve carregar o supercapacitor com uma corrente constante e ao atingir um determinado valor de tensão (V_{MAX}), o capacitor é descarregado com uma corrente constante de mesmo valor, porém de sinal contrário, conforme mostrado na figura 20.

Figura 20 – Diagrama de caracterização de um EDLC por curva de carga/descarga galvanostática.



Fonte: autor.

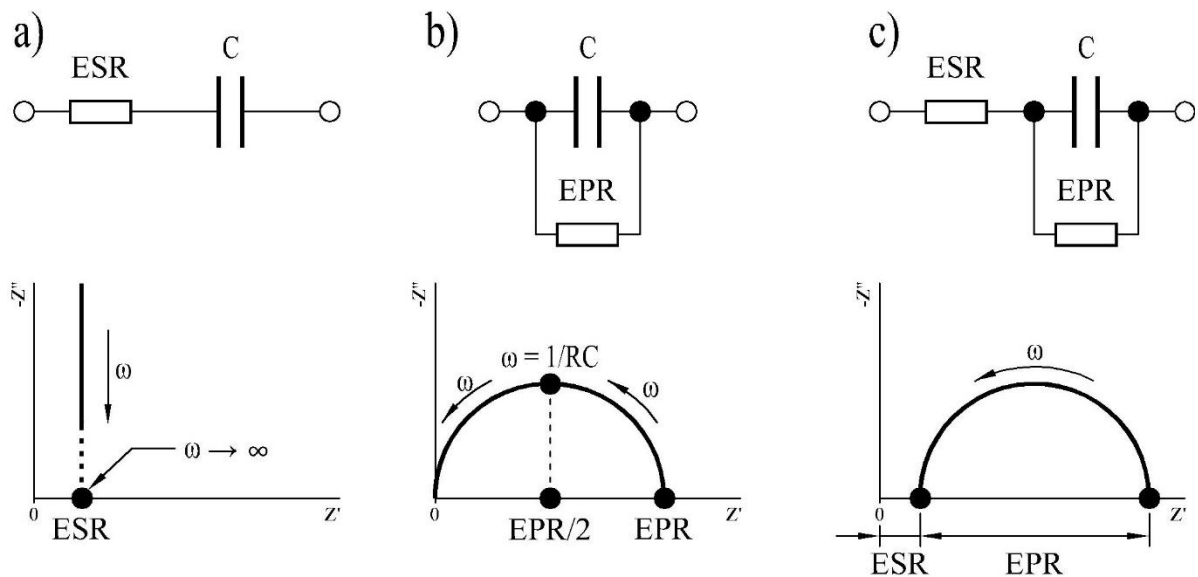
A corrente pode ser normalizada pela massa do material ativo em um eletrodo ou pela área deste (densidade de corrente). Observa-se uma queda de tensão (IR_{drop}) ao se inverter o sinal da corrente. Através dessa queda de tensão pode ser estimado a ESR do dispositivo facilmente pois I é constante.

É possível extrair a partir da curva de descarga outras características tais como energia armazenada e capacitância.

2.4.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS)) consiste em se aplicar a um dispositivo um sinal de tensão alternada de cerca de 10 mVpp em uma dada faixa de frequências e medindo-se para cada frequência a impedância real e imaginária do circuito. O principal gráfico que pode ser obtido através dessa análise é o gráfico de *Nyquist* que consiste em um eixo vertical com o valor imaginário da impedância ($-Z''$) e no eixo horizontal o valor real da impedância (Z'), como indicado na figura 21 para diferentes circuitos.

Figura 21 – Gráfico de *Nyquist* para diferentes circuitos. As setas indicam o sentido crescente da frequência angular. a) Circuito RC série; b) Circuito RC paralelo; c) Circuito de Randless.



Fonte: autor. Adaptado de (17).

Através desta técnica de caracterização é possível obter a ESR (figura 21) do dispositivo além da EPR através do raio do semicírculo quando este está presente.

2.5 COMPONENTES DE UM SUPERCAPACITOR

2.3.1 MATERIAIS DE ELETRODO

As características desejáveis para o eletrodo de um supercapacitor EDLC são uma área superficial bastante elevada, e uma boa condutividade (ou baixa resistividade). O primeiro material a ser empregado em eletrodos de supercapacitores foi o carbono ativado e ainda são os mais utilizados comercialmente devido às boas características citadas anteriormente além do baixo custo comparado com outros materiais, pois o carvão ativado possui diversas outras aplicações comerciais. Novos materiais têm sido pesquisados sendo que a maioria das publicações relacionadas a supercapacitores envolvem justamente novos materiais para eletrodos.

2.3.1.1 CARBONO ATIVADO

O carbono ativado consiste em partículas com poros que lhes conferem uma elevada área superficial podendo chegar a $3000 \text{ m}^2/\text{g}$, conforme relatos reportados ao medi-la por adsorção de nitrogênio. (17) O carbono ativado tem sido produzido a partir de materiais carbonáceos como bambu, casca de coco, madeira, etc, sendo a matéria prima mais utilizada para aplicações com alta área superficial a casca de coco. A matéria prima é pirolisada ao ser aquecida em uma atmosfera inerte a $(600-900)^\circ\text{C}$, produzindo um carvão vegetal. (27)

Em seguida, é realizado o processo de ativação onde esse carvão é levado a fornos a alta temperatura $(600 - 1200)^\circ\text{C}$ na presença controlada de vapor d'água ou oxigênio. Isso faz com que poros se abram nas partículas conforme o carvão reage com oxigênio, seguido da formação de CO_2 . (27) O carvão ativado é então separado em peneiras de acordo com o tamanho das partículas e, se necessário partículas mais finas, o carvão ativado pode ser triturado até se chegar no tamanho desejado. A maioria dos poros do carvão ativado possuem aberturas menores que 2 nm sendo estes classificados de acordo com a IUPAC como

microporos. (28) Porém também apresentam uma minoria de mesoporos com aberturas de 2 nm a 50 nm.

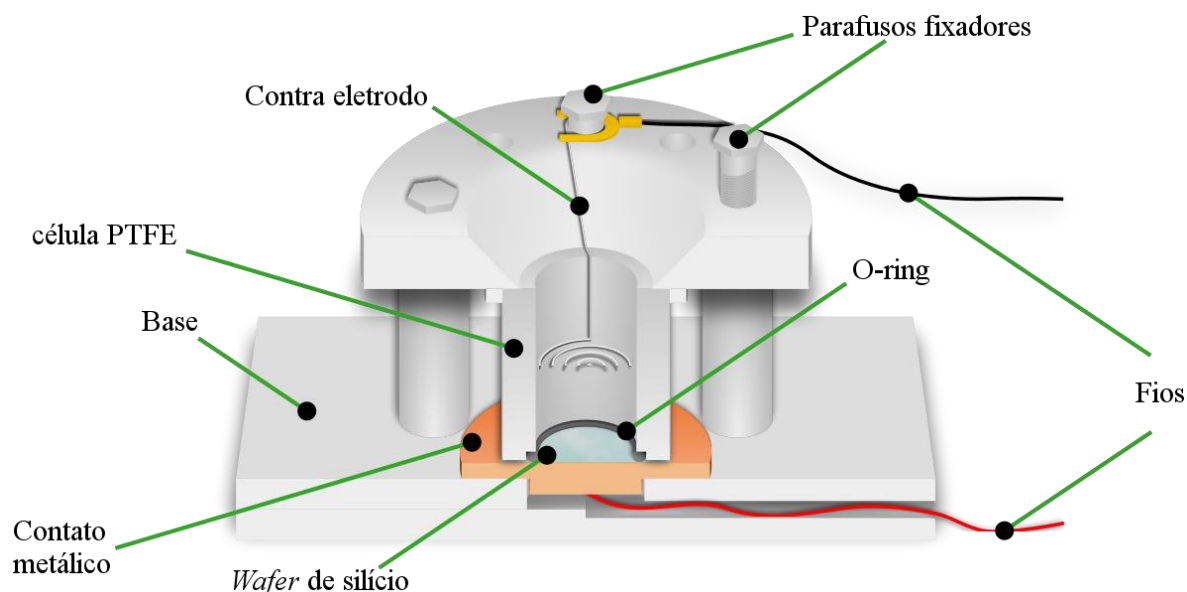
Como o carbono ativado consiste em partículas soltas, para a fabricação de eletrodos é necessário utilizar um aglomerante que una mecanicamente essas partículas. Para aumentar a condutividade entre partículas e diminuir-se a resistência geral do eletrodo utiliza-se na mistura, partículas de negro de fumo (*carbon black*). Essa mistura é preparada e então depositada em uma folha de metal, conhecida como coletor (de cargas), que faz a conexão elétrica entre o eletrodo e o mundo exterior.

2.3.1.2 SILÍCIO POROSO

O silício poroso, *Porous Silicon* (PS) é um material obtido a partir do silício monocristalino, composto de poros que se assemelham a poços cilíndricos que se estendem perpendiculares à superfície do substrato de silício, cuja profundidade determina a espessura da camada. O PS não é um material novo sendo descrito sua primeira obtenção já na década de 50. Porém, a partir dos anos 90 é que surgiu um grande interesse da comunidade científica em estudar as propriedades deste material. Pode-se fabricar este material com poros cujos diâmetros vão de alguns nanômetros a até dezenas de micrometros que, portanto, podem ser classificados de acordo com a IUPAC como microporos (diâmetros menores que 2 nm), mesoporos (diâmetros entre 2 nm e 50 nm) ou macroporos (diâmetros maiores que 50 nm). (28)

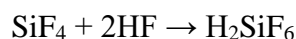
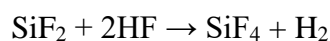
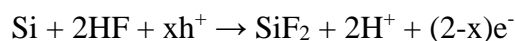
Sua principal rota de formação se dá através da corrosão anódica de um substrato de silício monocristalino em solução de ácido fluorídrico (HF). Neste processo, o substrato é o eletrodo de trabalho, polarizado anodicamente e o contra-eletrodo é formado por um metal inerte ao eletrólito, polarizado catodicamente. Um exemplo de uma célula de corrosão comumente usada é mostrado na figura 22 onde a área onde ocorrerá a formação do filme de silício poroso é definida pela área delimitada pelo *o-ring*.

Figura 22 – Exemplo de uma célula de corrosão anódica para formação do silício poroso.



Fonte: adaptado de (29).

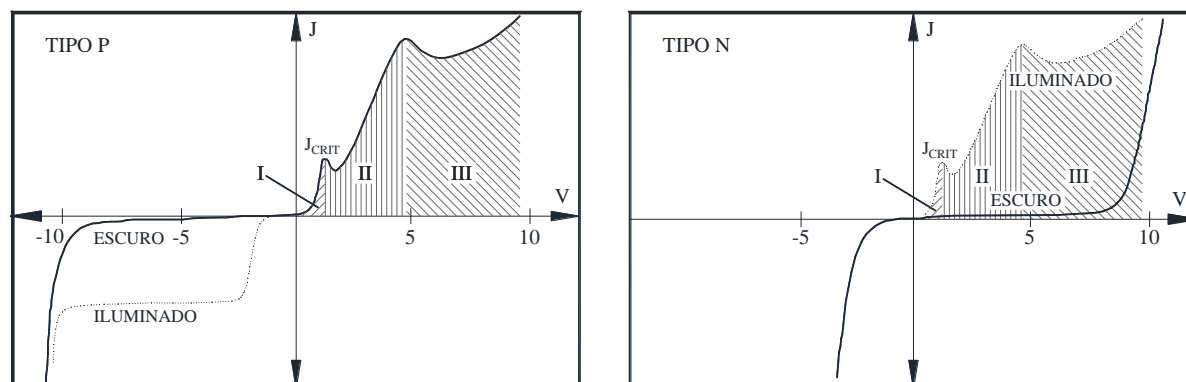
A formação dos poros acontece quando a corrente elétrica passa através da interface Si/Eletrólito. Durante este processo, lacunas são consumidas, promovendo, desta forma, a dissolução de átomos de Si, conforme as reações químicas a seguir: (30)



Onde h^+ e e^- são a lacuna e elétron trocados. Observa-se então que para a formação dos poros é necessária a presença de lacunas. O que não é um problema para silício tipo P onde as lacunas são os portadores majoritários. Porém para o silício tipo N isso é um problema pois os elétrons são os portadores majoritários e as lacunas os portadores minoritários. Polarizando-se a tensões altas (>5 V) é possível ocorrer a formação de macroporos através da geração de pares elétron-lacuna por avalanche. Iluminando-se a lâmina, pares elétron-lacuna podem ser gerados por foto geração. Isto possibilitará a formação de mesoporos em silício tipo N e a baixos valores de polarização (< 1 V). (30)

A polarização anódica do silício apresenta três regiões conforme a figura 23: a primeira região (I) corresponde à condição de densidade de correntes menores que o primeiro pico (J_{CRIT}). Nesta região acontecerá a formação do filme de silício poroso.

Figura 23 – Curva JxV da corrosão anódica de silício tipo P e tipo N.



Fonte: adaptado de (31).

A segunda região (II), acima de J_{CRIT} , vai até o segundo pico de densidade de corrente e corresponde à região de transição onde começa a aparecer o efeito de eletropolimento do Si junto com a formação de poros. A terceira região (III), acima do segundo pico é a região onde acontece o efeito de eletropolimento propriamente dito, sem a formação de poros. (31)

Observa-se que na região de anodização, o silício tipo P e N apresentam diferentes comportamentos quando a célula está no escuro, mostrando a seletividade do processo em relação ao tipo de dopante. Quando o Si tipo N é submetido à iluminação, durante o processo de anodização, a região anódica apresenta o mesmo comportamento que o do Si tipo P, isso corrobora o dito anteriormente de que para a formação do silício poroso, é necessária a presença de lacunas que no caso do tipo N surgem pela foto-geração de pares elétron-lacuna. Nesta região do processo, a reação de dissolução do silício é a seguinte:



É importante mencionar que o valor de J_{CRIT} depende dos parâmetros de processo especialmente da concentração eletrolítica e da resistividade da lâmina. As características do PS são moduláveis de acordo com as características do silício, do eletrólito e de parâmetros da corrosão eletroquímica. (31) Os principais parâmetros no controle do processo de dissolução do silício são os seguintes:

Concentração de dopantes ativos da lâmina de silício: está diretamente relacionado ao tipo de poro (macroporo, mesoporo ou microporo) que será formado. Por via de regra, quanto maior a concentração de dopantes menor será o diâmetro do poro e dependendo do tipo de eletrólito.

Densidade de corrente: é inversamente proporcional ao diâmetro do poro produzido (dentro de uma determinada faixa ditada pela dopagem);

Tempo de corrosão: é diretamente proporcional à profundidade dos poros (espessura do filme), porém há uma diminuição no crescimento dos poros para profundidades grandes devido à dificuldade de difusão de espécies para o extremo dos poros e vice-versa.

Outros fatores são: a concentração do eletrólito, orientação cristalográfica, nível de iluminação sobre a amostra, processo de secagem e temperatura.

A área superficial específica do filme de silício poroso pode chegar a até 864 m²/g dependendo dos parâmetros citados anteriormente. (32) Devido a isto ele é um material atrativo à diversas aplicações inclusive como eletrodo de supercapacitores. Porém devido à alta área superficial ele apresenta uma reatividade alta em contato com eletrólitos e oxida facilmente quando exposto à atmosfera por alguns minutos. (30)

2.3.2 ELETRÓLITOS

Nesta seção serão apresentadas as classes de eletrólitos utilizados em supercapacitores e suas respectivas características. Para aplicação em supercapacitores, é interessante que o eletrólito tenha a maior condutividade possível para reduzir a ESR do dispositivo e uma larga janela eletroquímica. A janela eletroquímica é a máxima tensão que pode ser aplicada ao eletrólito sem que este venha a se decompor. É importante que ela seja elevada, pois isso possibilita que o supercapacitor armazene mais energia para uma determinada capacitância, de acordo com a equação 2. Outros fatores que devem ser levados em consideração quanto ao eletrólito é o poder de corrosão sobre os eletrodos, inflamabilidade e toxicidade aos seres vivos.

2.3.3.1 ELETRÓLITOS AQUOSOS

Os eletrólitos aquosos consistem basicamente em soluções de ácidos, bases ou sais que possuem boa condutividade (Tabela 1) quando comparados com outras classes de eletrólitos. A baixa ESR, permite que o dispositivo tenha tempos de resposta rápidos, devido à baixa constante de tempo RC. O eletrólito deve ser compatível com o material do eletrodo e do coletor de corrente para que não haja a corrosão dos mesmos. Por outro lado, são eletrólitos fáceis de serem encontrados e de baixo custo, possuem baixa toxicidade e não apresentam problemas de contaminação com água como os eletrólitos orgânicos.

Tabela 1 – Relação de características de interesse de alguns eletrólitos aquosos. Máxima condutividade, concentração para a máxima condutividade e o ponto de solubilidade máxima à 25 °C.

Eletrólito	Ponto de solubilidade máxima (% w/w)	concentração à máxima condutividade (% w/w)	máxima condutividade (mS/cm)
NaCl	26	26	244
NaOH	50	16	412
HCl	37	18,5	852
H ₂ SO ₄	-	31	830
HNO ₃	-	31	862
CH ₃ COOH	-	19	1,6
H ₃ PO ₄	-	47	234
CaCl ₂	46	24	204
KNO ₃	22	22	185
CuSO ₄	17,5	17,5	52

Fonte: adaptado de (33).

Apesar da baixa resistividade são eletrólitos que possuem uma baixa janela eletroquímica da ordem de 1 V. Acima deste valor ocorre a eletrólise do solvente (água) gerando gases nos eletrodos.

2.3.3.2 ELETRÓLITOS ORGÂNICOS

Os eletrólitos orgânicos são atualmente os mais usados em supercapacitores comerciais devido à sua janela eletroquímica na faixa de 2,2 V a 2,7 V. Isto lhes concede uma densidade de energia maior que a de supercapacitores com eletrólitos aquosos, apesar de apresentarem capacitâncias específicas menores e resistividades maiores (cerca de uma ordem de grandeza) comparado aos eletrólitos aquosos. Isto, conforme visto anteriormente, se deve a relação quadrática com a tensão do dispositivo.

O sal mais utilizado nestes eletrólitos é o tetrafluoroborato de tetraetilamônio (Et_4NBF_4) na concentração de 1 mol/L. O solvente acetonitrila (AN) é atualmente o mais usado comercialmente, porém seus maiores problemas são a alta volatilidade e a toxicidade elevada. Este vem sendo substituído, quando possível, pelo carbonato de propileno (PC) que possui uma condutividade menor que a acetonitrila mas sem os problemas citados acima. As condutâncias em acetonitrila e carbonato de propileno são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 – Relação de características de interesse de alguns eletrólitos orgânicos. Tetrafluoroborato de tetraetilamônio (Et_4NBF_4) dissolvido em acetonitrila (AN) e carbonato de propileno (PC) e suas respectivas condutividades.

Eletrólito	Solvente	σ ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)
$[\text{Et}_4\text{N}]^+ [\text{BF}_4]^-$ (1 mol/L)	AN	60
$[\text{Et}_4\text{N}]^+ [\text{BF}_4]^-$ (0,65 mol/L)	PC	10,6

Fonte: adaptado de (34).

Outra desvantagem dos solventes orgânicos é a contaminação por água provinda da umidade ambiente a qual pode ocasionar a geração de gases para polarizações acima da tensão de decomposição da água além da alteração das características eletroquímicas do supercapacitor (reações irreversíveis).⁽¹⁷⁾ A manipulação desses solventes deve ser feita em *glove box* com atmosfera inerte e a menor concentração de água possível.

2.3.3.3 LÍQUIDOS IONICOS À TEMPERATURA AMBIENTE *ROOM TEMPERATURE IONIC LIQUIDS (RTILS)*

Líquidos iônicos a temperatura ambiente (*Room temperature ionic liquids (RTILs)*) são sais líquidos e viscosos à temperatura ambiente que não necessitam de solventes e não apresentam os problemas de eletrólitos orgânicos como volatilidade, flamabilidade e toxicidade. Sua principal vantagem é a janela eletroquímica alta que pode chegar a 5,7 V como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Relação de características de interesse de alguns RTILs. Janela eletroquímica (ΔU) e condutividade (σ) para sais líquidos à temperatura ambiente.

Líquido Iônico	Estabilidade eletroquímica					Condutividade
	Limite catódico (V)	Limite anódico (V)	ΔU (V)	Eletrodo de trabalho	Eletrodo de referência	σ a 25 °C (mS.cm ⁻¹)
Imidazolium						
[EtMeIm] ⁺ [BF ₄] ⁻	-2,1	2,2	4,3	Pt	Ag/Ag ⁺ , DMSO	14
[EtMeIm] ⁺ [CF ₃ SO ₃] ⁻	-1,8	2,3	4,1	Pt	I ⁻ /I ₃ ⁻	8,6
[EtMeIm] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-2	2,1	4,1	Pt, GC	Ag	8,8
[EtMeIm] ⁺ [(CN) ₂ N] ⁻	-1,6	1,4	3	Pt	Ag	-
[BuMeIm] ⁺ [BF ₄] ⁻	-1,6	3	4,6	Pt	Pt	3,5
[BuMeIm] ⁺ [PF ₆] ⁻	-1,9	2,5	4,4	Pt	Ag/Ag ⁺ , DMSO	1,8
[BuMeIm] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-2	2,6	4,6	Pt	Ag/Ag ⁺ , DMSO	3,9
[PrMeMeIm] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-1,9	2,3	4,2	GC	Ag	3
[PrMeMeIm] ⁺ [C(CF ₃ SO ₂) ₃] ⁻		5,4	5,4	GC	Li/Li ⁺	-
Pyrrolidinium						
[nPrMePyrrol] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-2,5	2,8	5,3	Pt	Ag	1,4
[nBuMePyrrol] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-3,0	2,5	5,5	GC	Ag/Ag ⁺	2,2
[nBuMePyrrol] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-3,0	3	6	Grafite	Ag/Ag ⁺	-
Tetraalkylammonium						
[nMe ₃ BuN] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-2,0	2	4	Carbono		1,4
[nPrMe ₃ N] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-3,2	2,5	5,7	GC	Fc/Fc ⁺	3,3
[nOctEt ₃ N] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻			5	GC		0,33
[nOctBu ₃ N] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻			5	GC		0,13
Pyridinium						
[BuPyr] ⁺ [BF ₄] ⁻	-1	2,4	3,4	Pt	Ag/AgCl	1,9
Piperidinium						
[MePrPip] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-3,3	2,3	5,6	GC	Fc/Fc ⁺	1,5
Sulfonium						
[Et ₃ S] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻			4,7	GC		7,1
[nBu ₃ S] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻			4,8	GC		1,4

Fonte: adaptado de (34)(35).

As desvantagens dos líquidos iônicos são: a baixa resistividade se comparado com eletrólitos orgânicos e a alta viscosidade que acaba dificultando a molhabilidade nos poros dos eletrodos.

2.3.3 SEPARADOR

O separador, como o próprio nome diz tem a função de separar os eletrodos, como em um sanduíche, seja de um supercapacitor ou uma bateria de modo a proteger um eventual curto circuito entre eletrodos o que causaria a destruição do dispositivo. Para isso este material deve ser um isolante de eletricidade e deve conter canais por onde íons possam transitar sem muita resistência durante o funcionamento do dispositivo.

Outra função do separador é armazenar o eletrólito em seus poros e este deve ter uma boa molhabilidade para o eletrólito em questão. A relação entre o volume dos poros (V_{POROS}) e o volume geométrico do separador (V_{SEP}) dá a porosidade de acordo com a equação 12. (36)

$$Porosidade \% = \frac{V_{POROS}}{V_{SEP}} * 100\% \quad (12)$$

Na prática a porosidade do separador pode ser medida gravimetricamente pela relação da massa do eletrólito absorvido no separador pela massa do eletrólito caso esse ocupasse o volume do separador como mostrado na equação 13:

$$Porosidade \% = \frac{m - m_0}{\rho_L * V_{SEP}} * 100\% \quad (13)$$

onde m_0 e m é a massa do separador antes e depois de absorver o eletrólito, respectivamente, ρ_L é a densidade do eletrólito e V_{SEP} é o volume geométrico do separador dado pela área vezes a espessura deste.

O separador deve ser o mais fino possível, de modo a não acrescentar muito peso ao dispositivo e diminuir a resistência do eletrólito entre eletrodos. Além de prover resistência à tração o suficiente para que não se rompa durante o processo de enrolamento no caso de dispositivos cilíndricos. Alguns materiais comumente usados são fibra de vidro, nylon, celofane, polietileno (PE) e polipropileno (PP). (37)

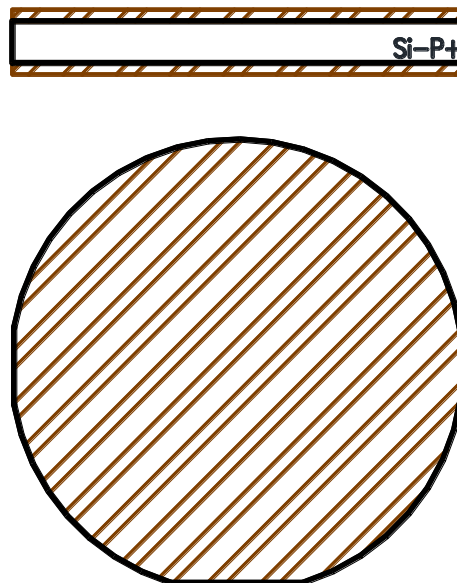
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as etapas de processo para fabricação dos supercapacitores de silício poroso com suas respectivas caracterizações realizadas.

3.1 EXTRAÇÃO DE QUADRADOS DE SILÍCIO

Partindo-se de lâminas de silício <100> tipo P+ de 3” de diâmetro com espessura de (381 ± 25) μm e resistividade de 1 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ a 5 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ (*Adisson Engineering Inc.*), é depositada uma camada de fotorresiste em ambos os lados desta a fim de proteger a superfície de contaminação nos passos subsequentes, conforme mostrado na figura 24.

Figura 24 – Etapa de processo: deposição de fotorresiste em ambos lados da lâmina de silício. Perfil e vista superior.

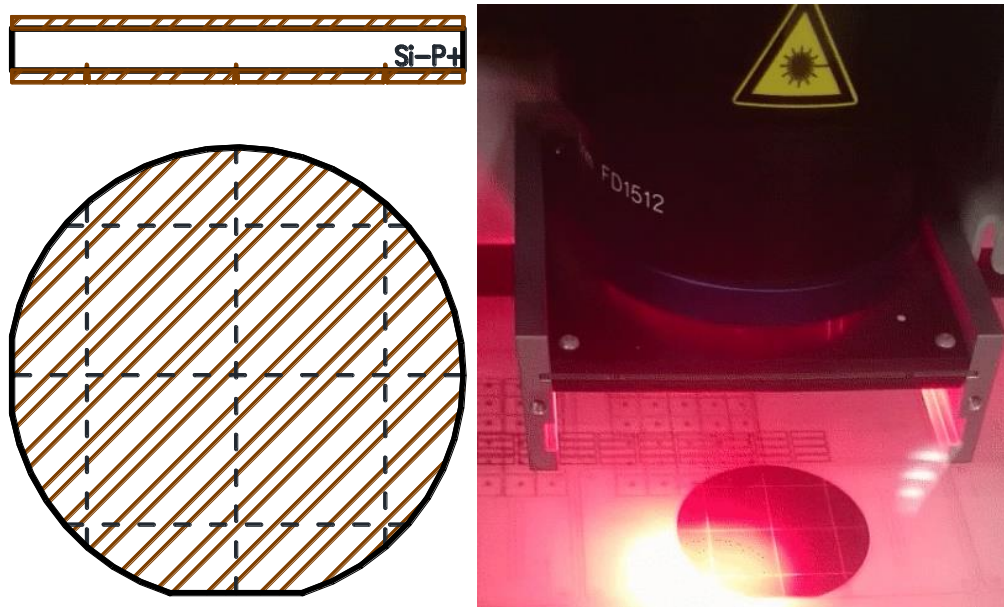


Fonte: autor.

Para obter amostras quadradas de 25 mm x 25 mm a partir de lâminas de 3”, as mesmas foram cortadas de forma exata fazendo-se sulcos nas costas da lâmina com o uso de uma máquina de prototipagem rápida de circuitos impressos à laser ultravioleta de 355 nm (LPKF

protolaser U3). Na figura 25 vemos uma imagem da amostra sendo processada neste equipamento e uma representação da etapa de processo correspondente.

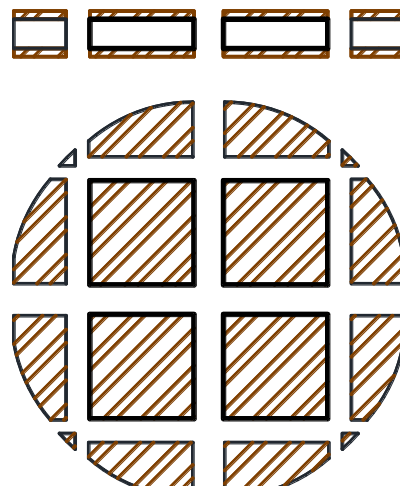
Figura 25 – Etapa de processo: ablação a laser para criação dos sulcos nas costas da lâmina de silício. À esquerda, perfil e vista superior. À direita, foto da lâmina posicionada no equipamento LPKF.



Fonte: autor.

Após a formação dos sulcos nas costas da lâmina, esta é facilmente clivada à mão resultando em quadrados de 25 x 25 mm (figura 26). Essa clivagem auxiliada por laser mostrou-se rápida e com uma precisão melhor que ferramentas específicas para esta tarefa que consistem em um riscador automatizado com ponta diamantada.

Figura 26 – Etapa de processo: clivagem manual da lâmina de silício. Perfil e vista superior.



Fonte: autor.

Em seguida, o fotorresiste foi removido das amostras em acetona e em seguida foi feita uma limpeza RCA, conforme as seguintes etapas:

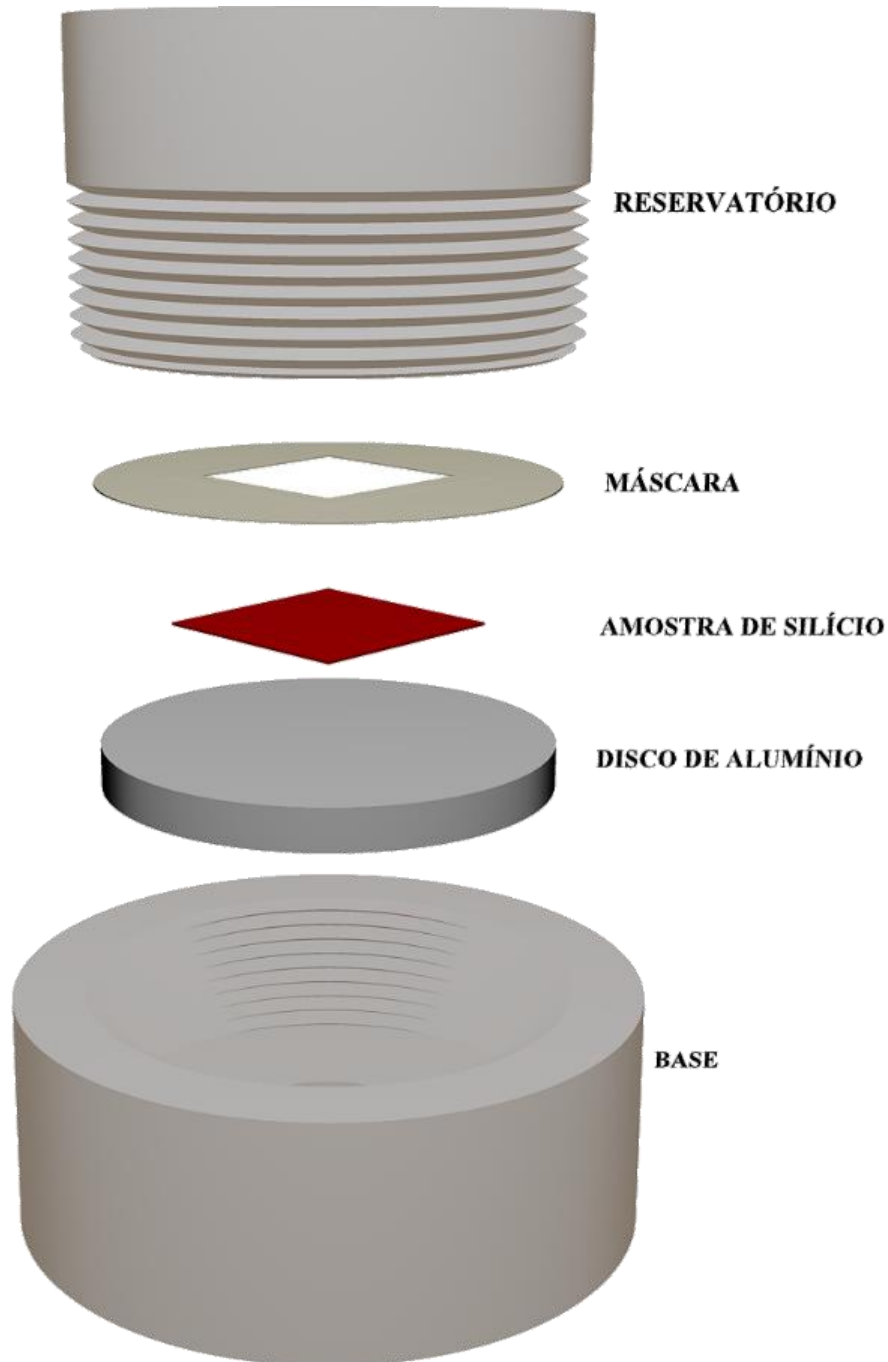
- *Sulphur Peroxide Mixture* (1:H₂O₂ + 4:H₂SO₄) a 90 °C por 15 minutos;
- Enxague em água deionizada por 5 minutos;
- *Standard Clean 1* (1:H₂O₂ + 4:H₂O + 1:NH₄OH) a 90 °C por 15 minutos;
- Enxague em água deionizada por 5 minutos;
- *Standard Clean 2* (4:H₂O + 1:HCl) a 90 °C por 15 minutos;
- Enxague em água deionizada por 5 minutos;
- Secagem com jato de N₂ e armazenamento da amostra;
- “dip” em HF diluído até a remoção do óxido de silício crescido (a ser realizado quando a amostra for utilizada);
- Enxague em água deionizada;
- Secagem com jato de N₂.

Esta limpeza RCA modificada teve por objetivo principal a remoção de materiais particulados de silício provenientes da ablação à laser e também remover contaminantes metálicos presentes na superfície.

3.2 FORMAÇÃO DO SILÍCIO POROSO

A corrosão anódica do silício para a obtenção do silício poroso tem sido um assunto bastante explorado na literatura. (30)(38) Para realizá-la, foi construída uma célula de politetrafluoretileno (PTFE) conforme mostrado na figura 27.

Figura 27 – Componentes da célula de corrosão.

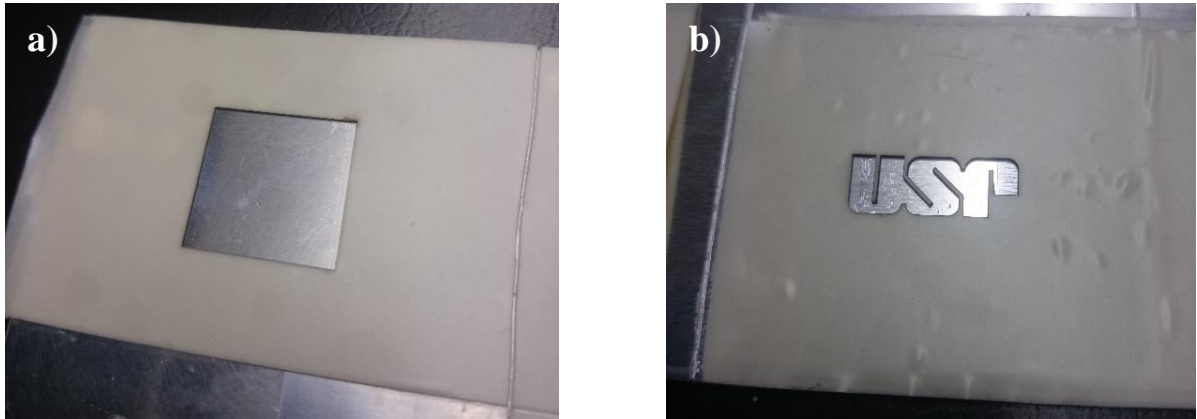


Fonte: autor.

Na montagem mostrada na figura 27, a amostra é posicionada sobre um disco de alumínio e sob uma máscara. A área onde será formado o silício poroso é definida por uma máscara feita de uma fita adesiva resistente a HF de 50 mm de largura (3M™ 470) previamente cortada à laser nas dimensões 22 mm x 22 mm conforme mostrado na figura 28a. Outras geometrias são possíveis como no exemplo mostrado na figura 28b onde uma

geometria mais complexa foi realizada ilustrando o potencial do laser como ferramenta para obter geometrias únicas de forma exata.

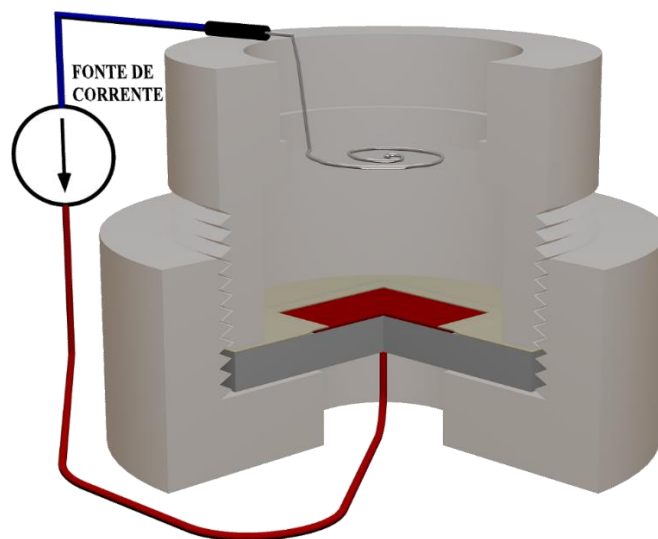
Figura 28 – Etapa de processo: corte a laser de máscaras macroscópicas. a) Máscara de 22 mm x 22 mm utilizada neste trabalho após corte a laser sobre substrato metálico. b) Máscara com logotipo da Universidade de São Paulo demonstrando a possibilidade de obtenção de geometrias mais complexas.



Fonte: autor.

A seguir, foi montada a célula de corrosão conforme mostrado na figura 29 e inserido o eletrólito (1:HF(51% m/m) + 1:C₂H₆O (96% v/v)). O ácido fluorídrico utilizado (J. T. Baker) foi de grau eletrônico e, diferente do encontrado na literatura, sua concentração foi confirmada através de titulação com eletrodo de pH conforme experimento descrito no apêndice A. A amostra foi polarizada anodicamente e como contra-eletrodo usou-se uma espiral de fio de platina como indicado na figura 29.

Figura 29 – Corte da célula de corrosão empregada na obtenção do silício poroso.



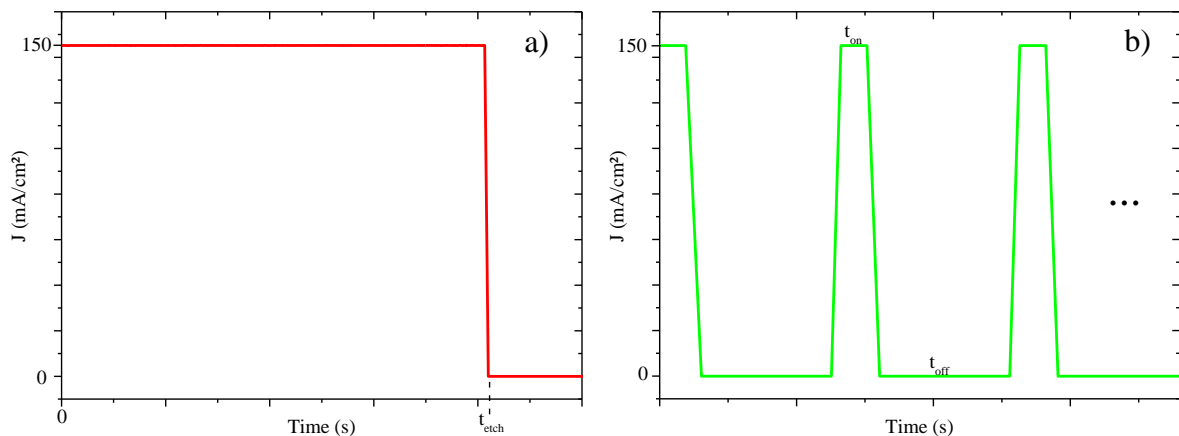
Fonte: autor.

No caso da fonte de corrente, foi utilizado um potenciostato/galvanostato (PGSTAT302N da Metrohm Autolab) controlado pelo software Nova 2.1.4. Dois métodos de corrosão foram utilizados para a fabricação do silício poroso com uma porosidade gravimétrica próxima do valor encontrado na literatura de 75%. (39)

O método contínuo consiste em se aplicar uma corrente constante I para obter-se uma densidade de corrente J por um determinado tempo de corrosão t_{etch} conforme a figura 30a. Este é o método que tem sido majoritariamente utilizado na literatura. (38)

O método pulsado ou *stop-etch*, (38) consiste em aplicar uma densidade de corrente J por t_{on} , e $J = 0$ por t_{off} (relação de $t_{\text{on}}:t_{\text{off}} = 2:10$ no caso do presente trabalho) repetindo-se o ciclo até atingir um tempo de corrosão desejado, conforme mostrado na figura 30b. Este método *stop-etch* foi utilizado pois, de acordo com a literatura, no método contínuo conforme os poros crescem para dentro do silício mais difícil fica para as espécies envolvidas na corrosão anódica difundirem do *bulk* do eletrólito para o extremo do poro e vice-versa. Isto acarretaria uma alteração na largura do poro em função da profundidade e conseqüentemente na distribuição de tamanho de poros (*Pore Size Distribution PSD*), o que poderia alterar características no supercapacitor como capacitância e ESR. (17) Nesse método, há um tempo de espera de 10 segundos para que ocorra essa difusão de espécies antes do próximo pulso de corrosão, de duração de 2s o que teoricamente leva a uma PSD mais estreita.

Figura 30 – Métodos de corrosão para formação de silício poroso. a) contínuo aplicando uma densidade de corrente de 150 mA/cm² por 220 s totalizando 220 s de corrosão e de processo, b) pulsado ou *stop-etch* aplicando uma densidade de corrente de 150 mA/cm² por 2 s e 0 mA/cm² por 10 s (110 ciclos) totalizando 220 s de corrosão e 22 minutos de processo.



Fonte: autor.

3.3 MEDIDAS DE POROSIDADE GRAVIMÉTRICA

A caracterização física mais utilizada em se tratando de silício poroso é a medida de porosidade gravimétrica devido a sua rapidez e simplicidade. Consiste basicamente em medir a massa inicial do silício antes da corrosão (m_0), a massa depois da corrosão e formação dos poros (m_1) e a massa depois da remoção do filme de silício poroso em solução alcalina (m_2). Algumas informações que podem obtidas desta caracterização são:

- Massa removida do silício: $m_0 - m_1$
- Massa do filme de silício poroso: $m_1 - m_2$
- Porosidade gravimétrica:

$$P\% = 100\% \cdot \frac{(m_0 - m_1)}{(m_0 - m_2)} = 100\% \cdot \frac{(m_0 - m_1)}{\rho_{Si} \cdot A \cdot t} \quad (14)$$

- Espessura média do filme:

$$t = \frac{(m_0 - m_2)}{\rho_{Si} \cdot A} \quad (15)$$

Onde:

P% é a porosidade gravimétrica;

m₀ é a massa da amostra antes da corrosão;

m₁ é a massa depois da corrosão;

m₂ é a massa após a remoção do filme de silício poroso;

ρ_{Si} é a densidade do silício;

A é a área geométrica do filme de silício poroso;

t é a espessura média do filme.

Algumas caracterizações foram realizadas medindo-se as massas descritas anteriormente em uma semi-micro balança analítica (Shimadzu AUW220D) e calculando-se a porosidade gravimétrica, chegou-se a uma porosidade de aproximadamente 76,7% para uma densidade de corrente de 150 mA/cm² aplicada a uma área de 4,84 cm² (máscara com abertura

de 22 mm x 22 mm) tanto para o método de corrosão contínuo, quanto para o método *stop-etch*.

3.4 PERFILOMETRIA

Outra caracterização física realizada envolveu a remoção do filme de silício poroso em solução alcalina deixando-se um degrau para uma análise perfilométrica 3D (Bruker DektakXT) para medição precisa da **espessura média do filme, profundidade máxima e mínima**, cálculo da **desuniformidade** e **volume exato** que ora foi ocupado pelo filme fabricado tanto pelo método contínuo como pelo método *stop-etch*. Foi estudado também a perfilometria 2D (Dektak 6M) de amostras com filme de silício poroso feitas com máscaras circulares.

3.5 SORÇÃO DE NITROGÊNIO

Para esta análise, amostras de silício poroso foram produzidas pelo método contínuo e *stop-etch*. Em seguida à formação do filme de silício poroso, este foi destacado do substrato de silício na condição de *electropolishing* (figura 23), técnica que consiste em utilizar um eletrólito mais diluído (1:HF + 7:C₂H₆O) e, no caso deste trabalho, aplicando-se uma tensão de 28 V com uso de uma fonte (Minipa mps-303D) por cerca de 5 segundos para destacar o filme de silício poroso. Este filme foi enxaguado com etanol e foi deixado imerso em um recipiente com etanol. Repetiu-se o processo até juntar-se cerca de 100 mg de silício poroso. Os filmes foram então degaseificados em vácuo a 200 °C por algumas horas e sequencialmente caracterizados por adsorção/desorção de nitrogênio (ASAP 2020 micromeritics). A partir das isotermas obtidas, foi calculado através do próprio software do equipamento a **área superficial específica, distribuição de largura de poros e distribuição de volume de poros** utilizando-se o cálculo Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA

Imagens de SEM-FEG foram obtidas das amostras de silício poroso fabricadas por ambos métodos de forma a complementar as técnicas anteriores.

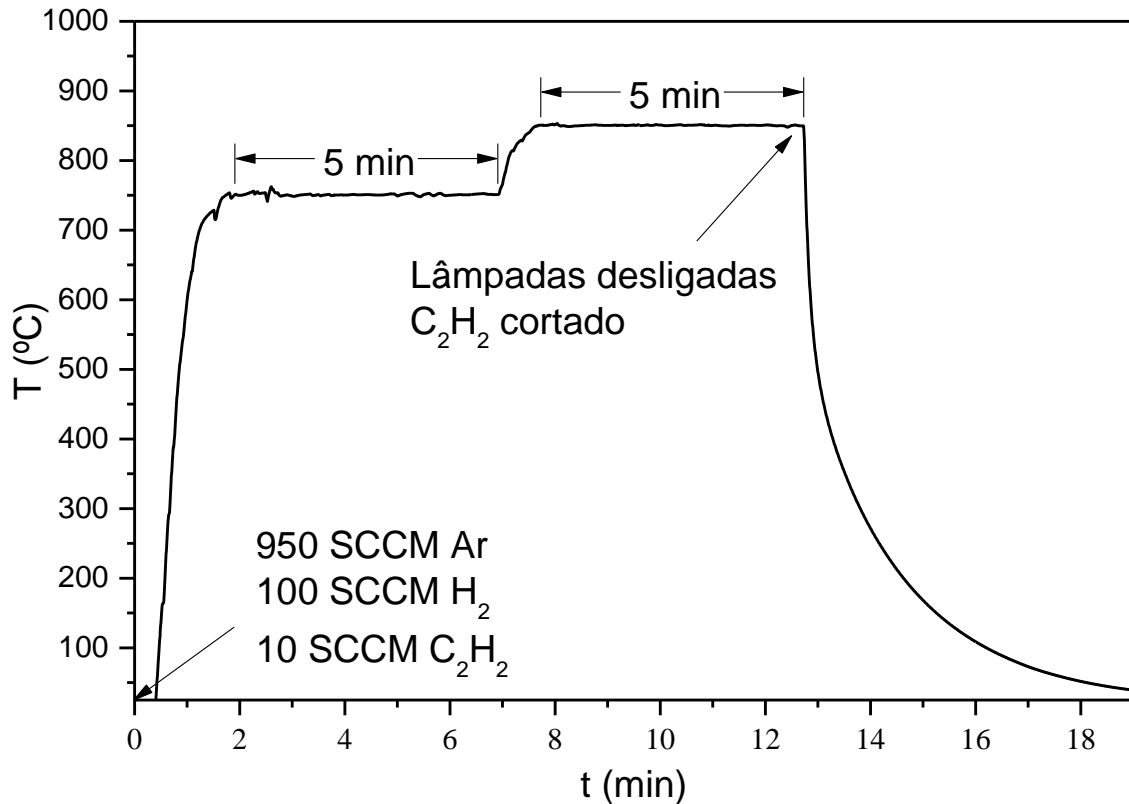
3.7 CRESCIMENTO DE GRAFENO EM SILÍCIO POROSO

O silício poroso devido à sua área superficial alta é muito reativo tanto com o eletrólito quanto com o oxigênio da atmosfera formando rapidamente uma fina camada de óxido de silício mesmo à temperatura ambiente. Também possui uma quantidade expressiva de armadilhas de interface (devido à elevada área superficial) o que faz com que a condução elétrica principalmente a coplanar seja prejudicada, reduzindo-se muito sua condutividade mesmo quando este é altamente dopado como é o caso deste trabalho ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). (38)

Para mitigar este problema pode-se depositar conformalmente nos poros de silício filmes condutores e quimicamente estáveis como nitreto de titânio (TiN) por *Atomic Layer Deposition* (ALD). (20) Ou realizar o crescimento de poucas camadas de grafeno de forma catalítica no silício poroso. (38)(40)(41)

Neste trabalho o segundo método foi escolhido devido a facilidades de equipamentos disponíveis no LSI/PSI/EPUSP. Para isto, seguiu-se os passos encontrados na literatura para o crescimento catalítico em silício poroso onde é utilizado um forno com uma mistura de gases acetileno:hidrogênio:argônio na proporção 10:100:950 SCCM de acordo com o perfil de temperatura mostrado na figura 31.

Figura 31 – Perfil de temperatura para crescimento de grafeno no silício poroso.



Fonte: autor.

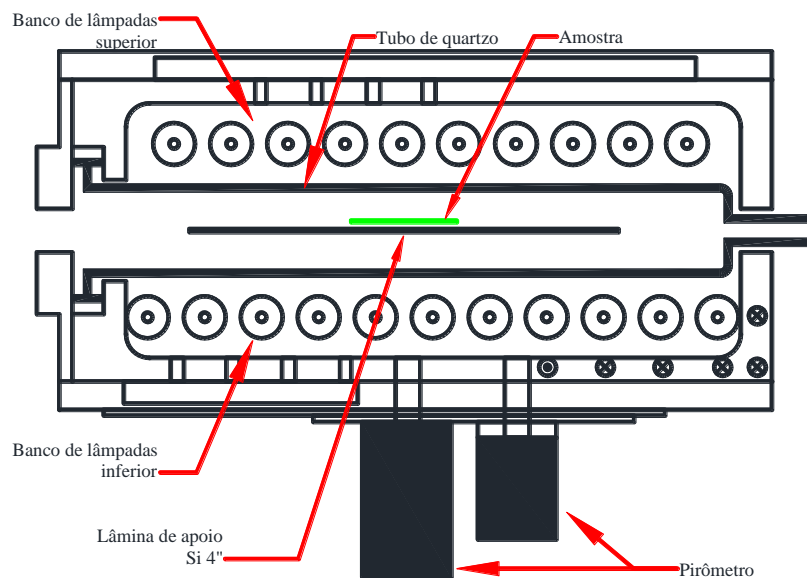
Apesar de outros grupos utilizarem fornos convencionais, neste trabalho foi utilizado um forno *Rapid Thermal Processing* (RTP) (Healtpulse 410) comumente utilizado em microeletrônica para recozimento e ativação de dopantes em lâminas de silício. O diferencial deste forno é que seu aquecimento é realizado por lâmpadas halógenas dispostas em bancos acima e abaixo da amostra sendo a temperatura da amostra medida através de um pirômetro ou um termopar tipo K onde a potência dessas lâmpadas são controladas manualmente de modo a se obter o perfil de temperatura adequado concomitantemente com a injeção da estequiometria adequada de gases com o uso de *Mass Flow Controllers*. Na figura 32 vemos um diagrama esquemático do forno RTP utilizado e no apêndice C está detalhado o procedimento empregado para obtenção dos filmes de grafeno.

Imediatamente após a formação do silício poroso, a amostra foi enxaguada em etanol, imersa em acetona P.A. por cerca de 1 hora para remover prováveis resquícios do eletrólito seguido de imersão em álcool isopropílico por 15 minutos para remoção da acetona, seguido de imersão em pentano por 15 minutos sendo este último utilizado a fim de evitar rachaduras

no filme em regiões com alta porosidade, já que este possui uma das menores tensões superficiais. (30)

Na sequência, os eletrodos de silício poroso foram retirados do pentano dentro de uma “mini glove box” com fluxo de N_2 e colocados dentro de uma câmara de vácuo. Com o uso de uma bomba mecânica de palhetas de duplo estágio, chegou-se a uma pressão de 0,05 mbar e então a câmara foi colocada em um “hotplate” que foi ligado e aquecido até $200\text{ }^\circ\text{C}$ o qual foi mantido por 2 horas. Após este período, a câmara foi retirada do “hotplate” e resfriada em temperatura ambiente. O vácuo da câmara foi quebrado dentro da “mini glove box” em atmosfera de N_2 . Em seguida, as amostras foram acondicionadas dentro de recipientes plásticos hermeticamente selados e levadas ao forno RTP para crescimento dos filmes de grafeno.

Figura 32 – Diagrama do forno RTP utilizado.



Fonte: autor. Adaptado do manual do usuário do forno heatpulse 610.

A validação inicial do crescimento de filme passivador de grafeno foi realizada pela colocação de uma pequena quantidade de solução alcalina (NaOH 1 mol/L) sobre a superfície do material poroso. Na figura 33 podemos comparar uma amostra de silício poroso que foi passivada com uma não passivada. Apesar da presença do filme passivador, caracterizações por espectroscopia Raman foram realizadas a fim de verificar se o filme crescido realmente era grafeno ou outra forma de carbono.

Figura 33 – Validação da passivação do PS por solução alcalina. Amostra da esquerda não passivada borbulha imediatamente indicando a corrosão do silício poroso. Amostra da direita passivada permanece estável em solução alcalina por tempo indeterminado.



Fonte: autor.

3.8 ESPECTROSCOPIA RAMAN E XPS

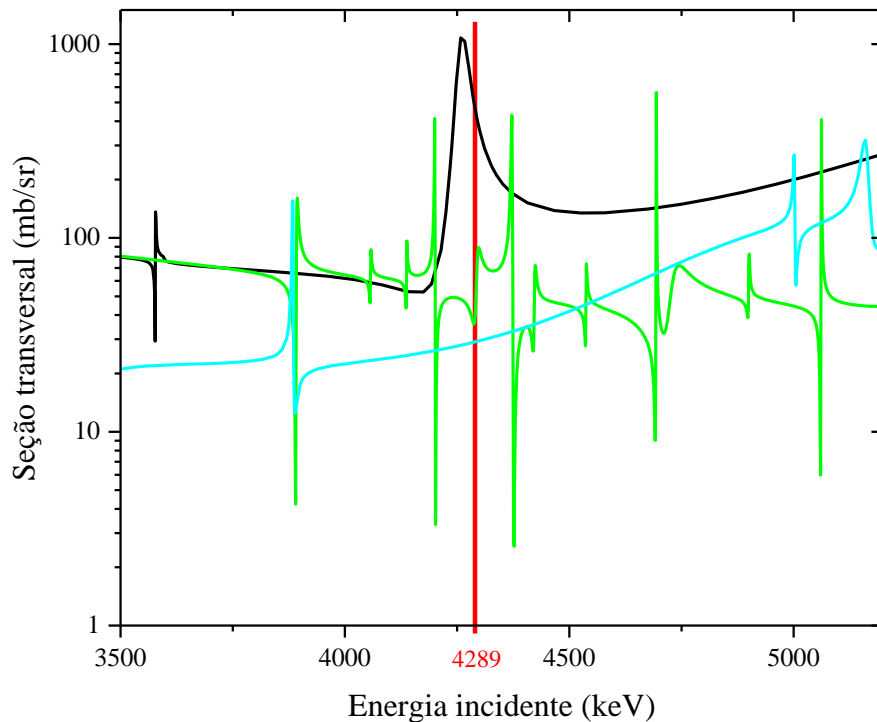
As caracterizações por espectroscopia Raman (WITEC, Confocal Raman Microscope Alpha300 R, 532 nm, 2,33 eV e 45 mW) foram realizadas a fim de confirmar a existência de picos relacionados ao grafeno e à quantidade de camadas desse. Mapas Raman foram levantados para análise da uniformidade de recobrimento do grafeno sobre o silício poroso através da relação de picos IG/ISi e análise de defeitos no filme ao longo da amostra através da relação ID/IG. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS*) foi realizada na Central Multi Usuários da UFABC em um equipamento ThermoFisher Scientific, modelo Al K-alpha+ 1486 eV com passo de 0,1 eV para os picos individuais e 1 eV para o modo *survey spectrum*.

3.9 ANÁLISE RBS COM RESSONÂNCIA

Análises de retro-espalhamento de Rutherford (*Rutherford Back Scattering RBS*) foram realizadas no Laboratório de Análise de Materiais por Feixe Iônico do Instituto de Física da

Universidade de São Paulo (LAMFI IFUSP) com feixe de partículas alfa (He^{++}) com energia de 4289 keV, próximo da energia de ressonância do carbono (4258 keV para o ^{12}C), conforme gráfico mostrado na figura 34.

Figura 34 –Seção transversal em função da energia para os isótopos ^{28}Si , ^{12}C e ^{16}O em verde, preto e ciano, respectivamente. Linha vertical vermelha indica a energia do feixe usada no experimento. Feixe de partículas α , ângulo do detector de 170° .



Fonte: autor. Gerado a partir da base de dados IBANDL. (42)

A figura 34 ilustra que utilizando-se uma energia próxima da ressonância, aumenta-se significativamente a sensibilidade para o carbono, o que é ideal para um filme que possui poucas camadas de grafeno. As amostras caracterizadas foram de silício poroso fabricadas pelo método contínuo e *stop-etch* com e sem passivação de grafeno. A caracterização RBS foi realizada nas seguintes condições:

- $E = 4289$ keV;
- Carga coletada = $10 \mu\text{C}$;
- Ângulo do detector: 170° ;
- Ângulo sólido = $1,464$ msr;
- keV/canal = $5,981$;
- Offset = $90,9$ keV;
- FWHM = 0 ;
- Resolução do detector = 31 keV.

As análises dos dados experimentais foram realizadas no software SIMNRA 7.0.

3.10 DEPOSIÇÃO DE ALUMÍNIO NAS COSTAS DA AMOSTRA

Após o crescimento do grafeno nas amostras que foram utilizadas como eletrodos em supercapacitores, foi feita a deposição de alumínio (Al) nas costas das amostras por evaporação térmica, *Physical Vapour Deposition* (PVD), formando um filme de aproximadamente 0,5 μm de espessura que foi empregado como o coletor do supercapacitor onde foi soldado um fio para posterior contato elétrico.

3.11 PREPARAÇÃO DO ELETRÓLITO ORGÂNICO E MONTAGEM DO SUPERCAPACITOR

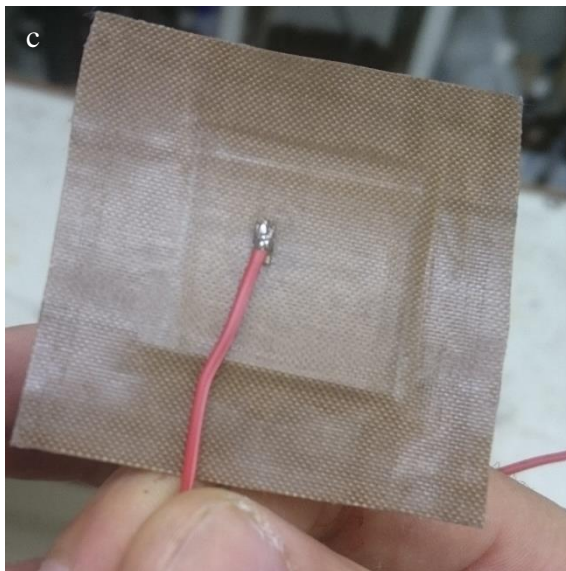
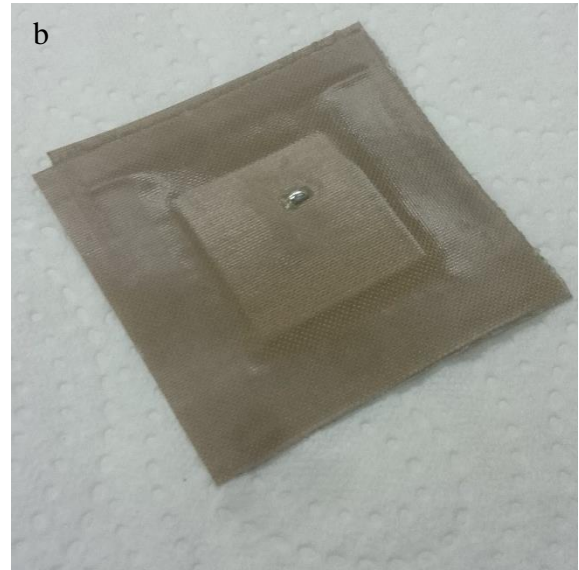
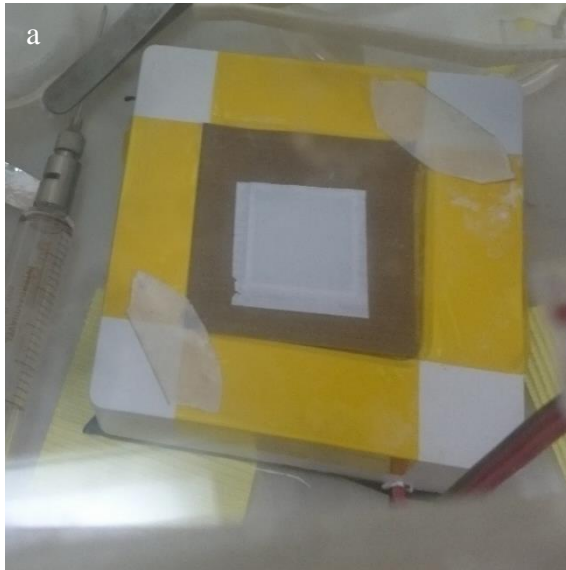
Uma solução de tetrafluoroborato de tetraetilamônio em acetonitrila (TEABF₄/AN) 1 mol/L foi preparada dentro de uma “*glove box*” com controle de umidade (<8%) sendo o eletrólito posteriormente acondicionado em *vials* de 2 ml com septo de silicone/PTFE.

Todas as etapas de montagem do supercapacitor foram realizadas dentro de uma “*mini glove box*” com fluxo constante de nitrogênio (~100 PPM H₂O). Primeiramente, foi colocada as costas do eletrodo em contato com uma fita adesiva de PTFE com uma malha de vidro com dimensões de 50 mm x 50 mm. Abriu-se uma pequena janela no meio da fita para expor o alumínio das costas do eletrodo onde se coloca uma pequena quantidade de solda. Feito isso para os dois eletrodos, posicionou-se um conjunto fita+eletrodo sobre uma fonte luminosa (uma lâmpada LED quadrada em nosso caso) conforme a figura 35a, sequencialmente colocou-se o separador (Celgard 2500 35 mm x 35 mm) o qual foi posicionado sobre um eletrodo e com outro eletrodo alinhou-se este sobre o eletrodo que está sendo iluminado.

Foi feito o contato das fitas em apenas um lado a fim de manter o alinhamento dos eletrodos e com os conjuntos ainda separados em 3 lados, colocou-se o eletrólito sobre o separador com a ajuda de uma seringa de vidro. Este foi espalhado com a ajuda de uma pinça a fim de molhar o separador em toda a área do eletrodo e com o mínimo possível de bolhas. Juntou-se então os 3 lados restantes de forma a ficarem bem justos às bordas dos eletrodos com exceção de um lado onde deixou-se um pequeno reservatório contendo eletrólito em

excesso e eventuais bolhas de N_2 . Em seguida prensou-se os 4 lados da fita em uma prensa hidráulica a uma força de 4 toneladas por 20 segundos. O dispositivo encapsulado resultante está mostrado na figura 35b.

Figura 35 - Etapas de montagem. a) Alinhamento óptico dos eletrodos, b) dispositivo encapsulado sem fios, c) dispositivo encapsulado com fios soldados, d) dispositivo aberto e com fios imerso em excesso de eletrólito.



Fonte: autor.

Foram soldados os fios para contato elétrico do supercapacitor, conforme figura 35c, e também foi aplicada cola quente no contato entre o fio e a solda do dispositivo. Para o dispositivo com excesso de eletrólito, cortou-se 3 lados do encapsulamento bem rente aos eletrodos deixando apenas um dos lados colado. Isso faz com que os dois eletrodos tenham

uma pequena separação angular o que garante a penetração do eletrólito entre os eletrodos quando estes estão submersos no eletrólito. Na figura 35d é mostrado um dispositivo em excesso de eletrólito onde os eletrodos são submersos em eletrólito dentro de um recipiente de vidro coberto com parafilm, dentro de uma mini “*glove box*” onde os fios saem para serem ligados ao potenciostato para caracterização elétrica posterior.

3.12 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

As técnicas de caracterização eletroquímica como voltametria cíclica (CV), curva de carga e descarga galvanostática (GCD) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas no potenciostato PGSTAT302N através do software Nova 2.1.4.

Foram caracterizados dois tipos de supercapacitores: “CON” cujo eletrodo de silício poroso foi fabricado pelo método contínuo e “SE” cujo eletrodo de silício poroso foi fabricado pelo método *stop-etch*. Em um arranjo temos os eletrodos+separador submersos em eletrólito onde foi feito somente voltametria cíclicas e no dispositivo totalmente encapsulado foi realizado voltametria cíclica, EIS e curvas de carga e descarga galvanostática.

Inicialmente, os supercapacitores simétricos encapsulados ou em excesso de eletrólito foram ativados através de voltametria cíclica por 50 ciclos a 100 mV/s de -2,5 V a 2,5 V seguidos de 25 ciclos a 100 mV/s de 0 V a 2,5 V.

Em seguida foram feitos 5 ciclos de voltametria cíclica a 20 mV/s com janelas eletroquímicas de 2 V, 2,25 V, 2,5 V e 2,7 V, sequencialmente, para se observar em qual potencial começa a ocorrer contribuições faradaicas significativas devido à decomposição do eletrólito, observando-se o último ciclo.

Os supercapacitores foram então submetidos 10 ciclos em *scan rates* de 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 500 mV/s, 1000 mV/s, 2500 mV/s, 5000 mV/s e 10000 mV/s onde o último ciclo foi empregado nos gráficos e para calcular a capacitância a partir da média da corrente da curva de descarga. (43)

Os cálculos de capacitância a partir da voltametria cíclica foram os seguintes:

$$i = C_d \cdot dv/dt \quad (16)$$

sendo dv/dt o *scan rate* (s) e C_d a capacitância do dispositivo, temos:

$$C_d = i/s \quad (17)$$

Como o dispositivo é uma célula de dois eletrodos simétricos e considerando-se a capacitância de cada eletrodo (C_{el}) com iguais contribuições (mesma capacitância), a capacitância do dispositivo é equivalente à associação em série de dois capacitores de valores iguais conforme equação a seguir:

$$C_d = C_{el}/2 \text{ portanto, } C_{el} = 2 \cdot C_d = 2 \cdot i/s \quad (18)$$

Normalizando-se C_{el} em função da área geométrica do PS grafiteado temos a capacitância por área do eletrodo (C_{A-el}):

$$C_{A-el} = C_{el}/A \quad (19)$$

As caracterizações por EIS e curva de carga e descarga galvanostática foram realizadas sequencialmente somente para os dispositivos encapsulados. Os valores de densidade de corrente utilizados na caracterização por GCD foram:

0,5 mA/cm², 1 mA/cm², 2 mA/cm², 5 mA/cm², 10 mA/cm² e 20 mA/cm².

Para a área do filme de 4,84 cm², as seguintes correntes foram aplicadas:

2,42 mA, 4,84 mA, 9,68 mA, 24,2 mA, 48,4 mA e 96,8 mA.

Foram também realizados 10 ciclos de carga e descarga onde o último ciclo foi utilizado para as caracterizações. Neste ciclo foram extraídos através do software NOVA a tensão e carga inicial e final do ciclo de carga e de descarga a fim de se calcular a capacitância de descarga, a eficiência coulombiana do ciclo, a IRdrop, a ESR e a integral da área de descarga que multiplicada pela corrente permite a obtenção energia de descarga.

Para as caracterizações de retenção capacitiva foram realizados 10000 ciclos de carga e descarga a 5 mA/cm² onde foi extraído um ciclo a cada 200 ciclos de carga e descarga para fins de caracterização e cálculo de capacitância de descarga e eficiência coulombiana.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

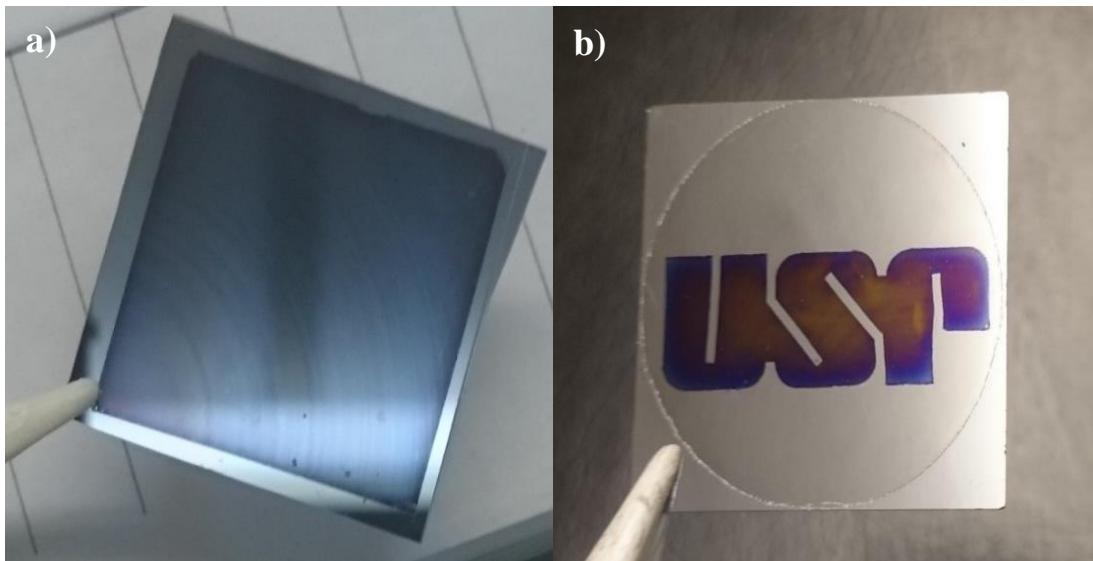
Neste capítulo, são apresentados os resultados de fabricação e caracterização de supercapacitores obtidos pelo método *stop-etch* e contínuo, passivados com grafeno produzidos por RTP.

4.1 SILÍCIO POROSO

Como resultado da corrosão anódica do silício monocristalino para formação de silício poroso com o uso de uma máscara cortada a laser, obtivemos filmes de geometria retangular de forma precisa o que é bem vantajoso se comparado com células comuns de corrosão que usam *o-ring* como vedação, criando inevitavelmente filmes circulares. Isso porque em muitas aplicações onde são necessários filmes retangulares a partir da clivagem de amostras com filmes circulares, ocorre uma perda de material não trivial e que, conseqüentemente, leva a um aumento dos custos de um projeto. Para os parâmetros de corrosão estipulados, tanto para a corrosão pelo método contínuo quanto para a corrosão pelo método *stop-etch*, obtivemos filmes de silício poroso como indicado na figura 36a.

Na figura 36b observa-se um filme de silício poroso feito a partir de uma máscara com geometria mais complexa (apresentado anteriormente na figura 28b) mostrando a versatilidade da ferramenta LPKF para criação de máscaras das mais variadas geometrias de forma rápida.

Figura 36 – Imagens de amostras com filmes de silício poroso: a) filme PS quadrado de 22 mm x 22 mm usado neste trabalho, b) geometria complexa com o logotipo da Universidade de São Paulo.

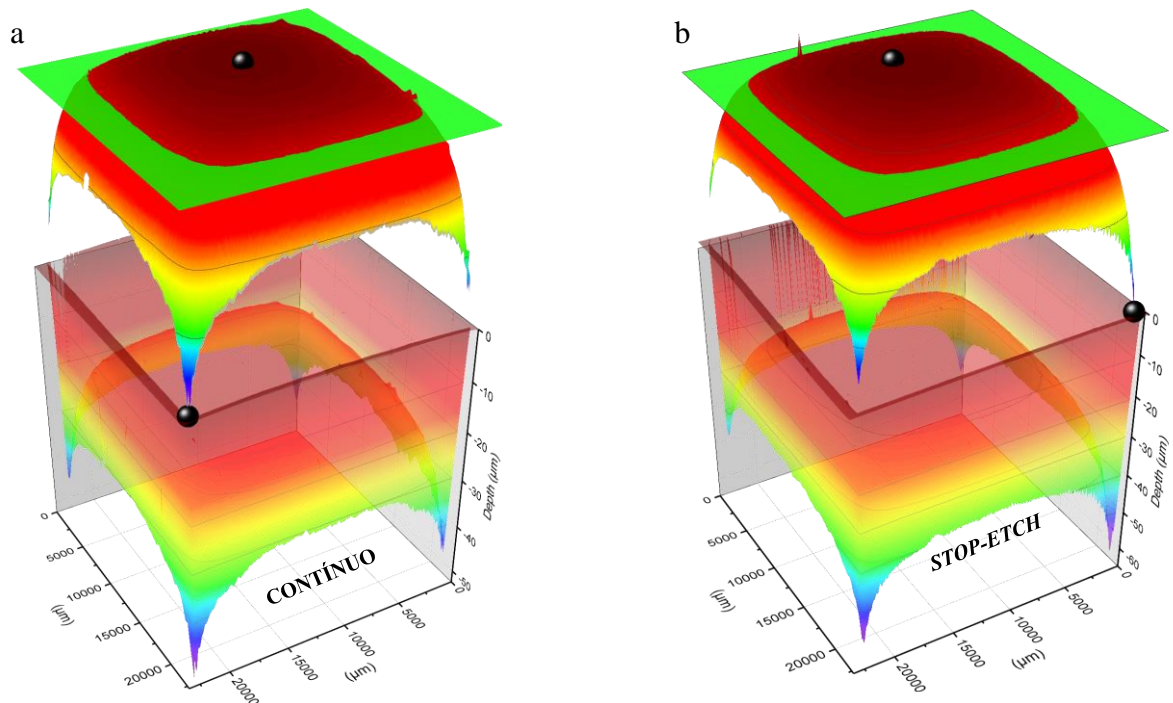


Fonte: autor.

4.2 PERFILOMETRIA 3D

A perfilometria 3D nos revela o volume que era ocupado pelo filme de silício poroso após este ser removido em solução alcalina. A figura 37 ilustra a topografia obtida através de um mapa de cores das amostras produzidas pelo método contínuo e pelo método *stop-etch*, respectivamente. O fundo está deslocado para cima para melhor visualização do perfil do filme mostrando os pontos de profundidade máxima e mínima representados no gráfico por esferas pretas. A espessura média do filme é representada pelo plano verde. As características obtidas, estão apresentadas na Tabela 4.

Figura 37 – Perfilometria 3D de amostra de silício poroso produzidas pelo método a) contínuo e b) *stop-etch*, respectivamente.



Fonte: autor.

Tabela 4 – Dados extraídos da perfilometria 3D.

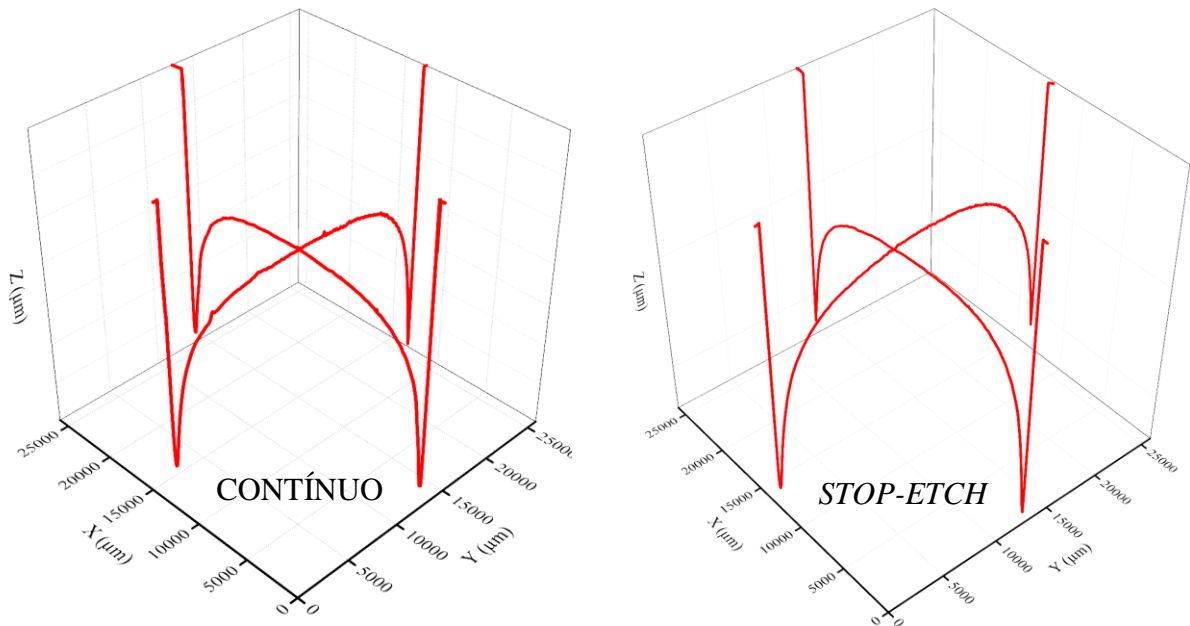
MÉTODO	PROFUNDIDADE		ESPESSURA MÉDIA CALCULADA (μm)	DESUNIFORMIDADE (%)	ÁREA APROXIMADA DO FUNDO (cm^2)	VOLUME CALCULADO (mm^3)
	MÁX. (μm)	MÍN. (μm)				
CONTÍNUO	52,4	12,6	17,6 \pm 5,3	89,8	4,76	8,6
STOP- ETCH	60,6	16,2	22,3 \pm 6,1	82,7	4,74	10,8

Fonte: autor.

Apesar da desuniformidade apresentada pelos filmes ser bem sutil a olho nu quando estes são removidos em solução alcalina, podemos notar através dos resultados de perfilometria o grau de desuniformidade nas bordas e principalmente nas quinas. Apesar da geometria quadrada da máscara ter uma grande influência neste problema essa não é influência de primeira ordem.

Em experiências realizadas com fitas com cortes circulares de mesma área e parâmetros de corrosão idênticos aos anteriores, observou-se através de perfilometria 2D o mesmo efeito nas bordas conforme mostrado na figura 38.

Figura 38 – Perfilometria 2D de amostras de silício poroso produzidas com máscara circular pelo método contínuo e *stop-etch*, respectivamente.



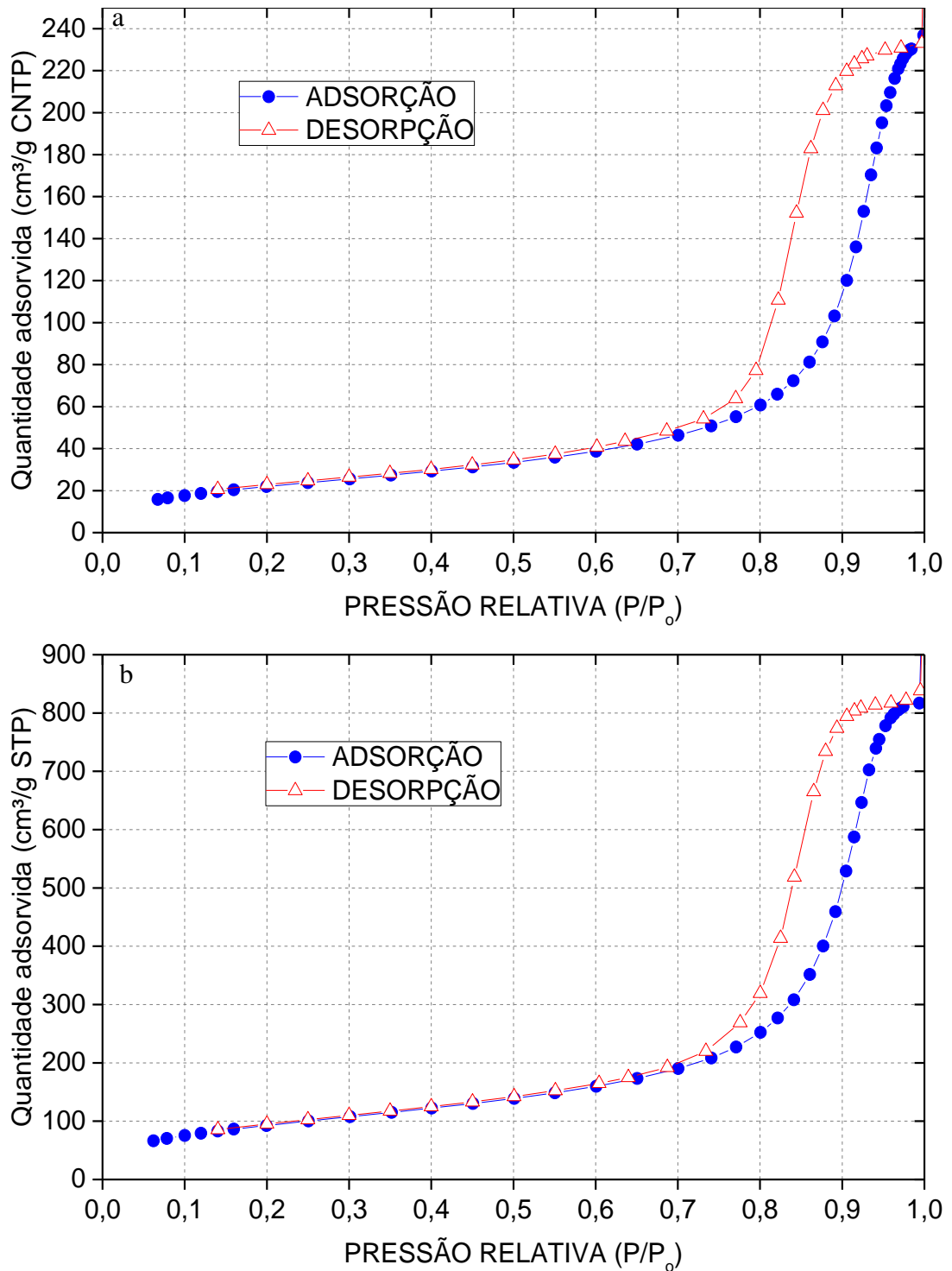
Fonte: autor.

A causa desta anomalia envolve a geometria da célula de corrosão e da máscara que propiciam a concentração de linhas de corrente nas bordas da fita, para qualquer geometria da máscara e mais acentuadamente nas quinas das máscaras retangulares. É importante destacar que a desuniformidade nos filmes de silício poroso é um tópico pouco abordado na literatura, onde geralmente estima-se a espessura do filme através do método de porosidade gravimétrica ou por microscopia eletrônica, o que tende a mostrar um valor médio da espessura do filme.

4.3 ANÁLISE DE CARACTERIZAÇÃO POR SORÇÃO DE NITROGÊNIO

Na figura 39a e b vemos as isotermas do silício poroso produzido pelo método contínuo e *stop-etch*, respectivamente.

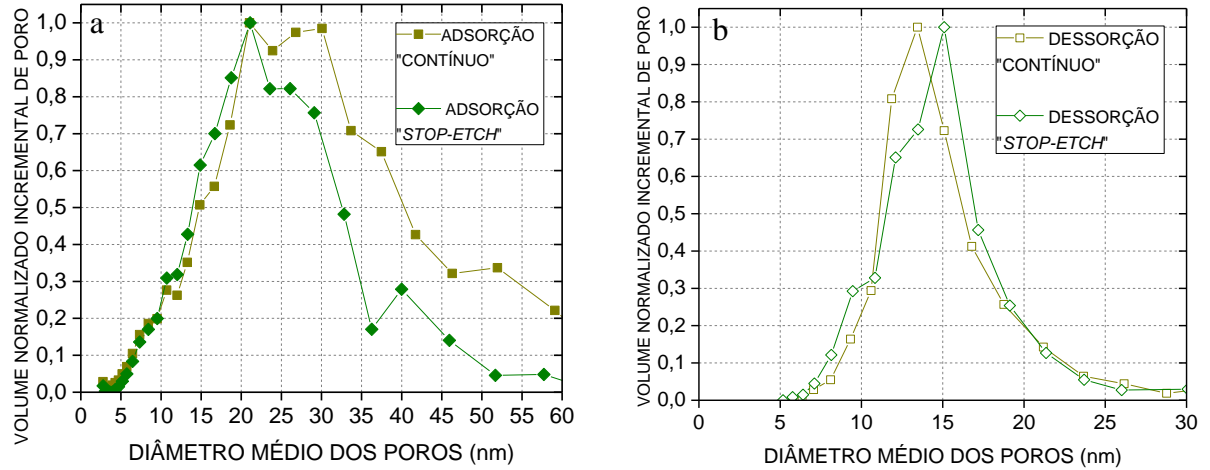
Figura 39 – Isotermas de amostras de silício poroso produzidas pelo método a) contínuo. b) *stop-etch*.



Fonte: autor.

Através das isotermas, obtém-se através de um software a distribuição de tamanhos de poro *Pore Size Distribution* (PSD) para o método contínuo e *stop-etch*, figura 40a e figura 40b, respectivamente, tanto pela curva de adsorção quanto pela curva de dessorção.

Figura 40– Comparativo entre a distribuição de largura de poros pelo método contínuo e *stop-etch* para curvas de a) adsorção e b) dessorção, respectivamente. Símbolos cheios para adsorção e vazios para dessorção. Símbolos quadrados para o método contínuo e losango para o *stop-etch*.



Fonte: autor.

A largura da distribuição de poros é praticamente a mesma para ambos os métodos de fabricação o que indica que para os parâmetros de corrosão utilizados e conseqüentemente para uma espessura de até 17 μm de silício poroso pelo método contínuo, não houve a depleção de espécies na ponta do poro. Porém para filmes mais espessos, eletrólitos mais diluídos e/ou com camadas de diferentes porosidades, como usado em cristais fotônicos, esse alargamento da distribuição de poros torna-se perceptível.

Apesar da PSD ser semelhante, houve diferenças significativas quanto à área superficial e volume total dos poros conforme dados obtidos por software de análise específico conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 – Dados relativos à adsorção de nitrogênio.

MÉTODO	ÁREA SUPERFICIAL (m ² /g)		VOLUME DE PORO (cm ³ /g)		LARGURA MÉDIA DOS POROS (nm)				
	BET	BJH		BJH		BET		BJH	
		ADSORÇÃO	DESORÇÃO	ADSORÇÃO	DESORÇÃO	ADSORÇÃO	DESORÇÃO	ADSORÇÃO	DESORÇÃO
CONTÍNUO	82,94 ± 0,20	83,10	115,27	0,38	0,39	17,18	17,22	18,27	13,69
STOP-ETCH	347,37 ± 0,84	336,54	406,24	1,31	1,39	14,55	14,64	15,58	13,64
$\frac{STOP-ETCH}{CONTÍNUO}$	419 %	405 %	352 %	345 %	351 %	85 %	85 %	85 %	99 %

Fonte: autor.

Na comparação das características o filme de silício poroso produzido pelo método *stop-etch* apresentou área superficial e volume de poro de cerca de 350% maior que o filme produzido pelo método contínuo, mantendo aproximadamente o mesmo tamanho de poro e a mesma distribuição de tamanhos de poros. Apesar deste resultado, outro tipo de caracterização poderia ser feita para corroborar este resultado através de, por exemplo, SAXS ou GISAXS.

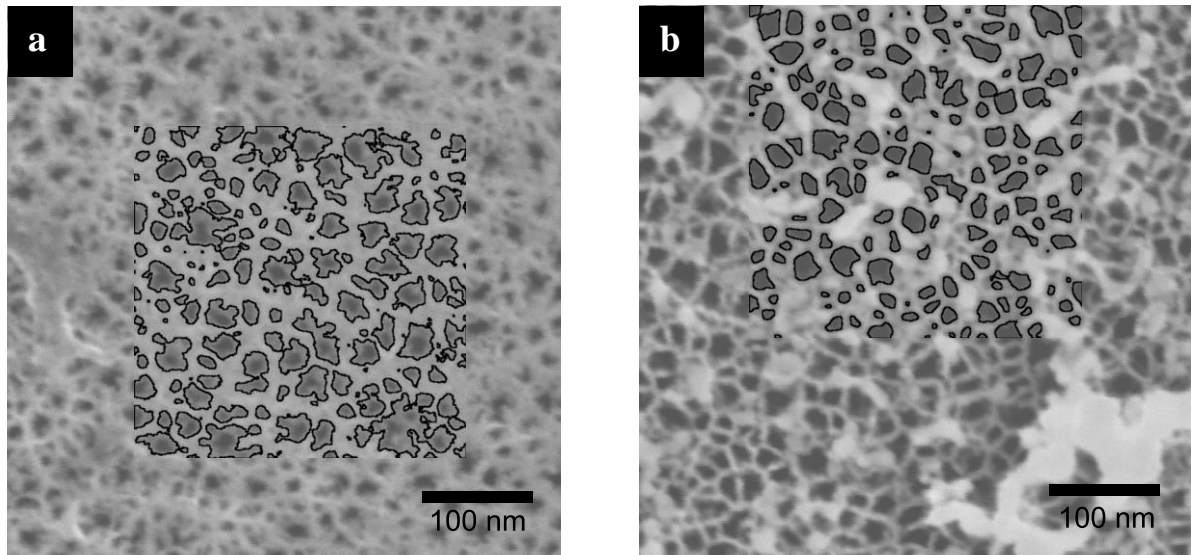
4.4 ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Imagens por microscopia eletrônica de varredura de amostras de silício poroso fabricadas pelo método contínuo e *stop-etch* são apresentados nas figuras 3a e 41b, respectivamente.

Analisando-se as imagens observa-se uma densidade de poros diferentes, porém claramente a geometria da abertura do poro difere sendo mais irregular para a amostra produzida pelo método contínuo.

Como no método *stop-etch* o eletrólito fica em contato por um tempo prolongado com as paredes dos poros, ocorre uma corrosão isotrópica, mesmo que a uma baixa taxa, o que explica as paredes dos poros serem mais finas no PS produzido pelo método *stop-etch*. (38)

Figura 41 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras de silício poroso fabricadas a) pelo método contínuo, densidade de poros aparente = 2144 poros/ μm^2 e b) pelo método stop-etch, densidade de poros aparente = 1744 poros/ μm^2 .

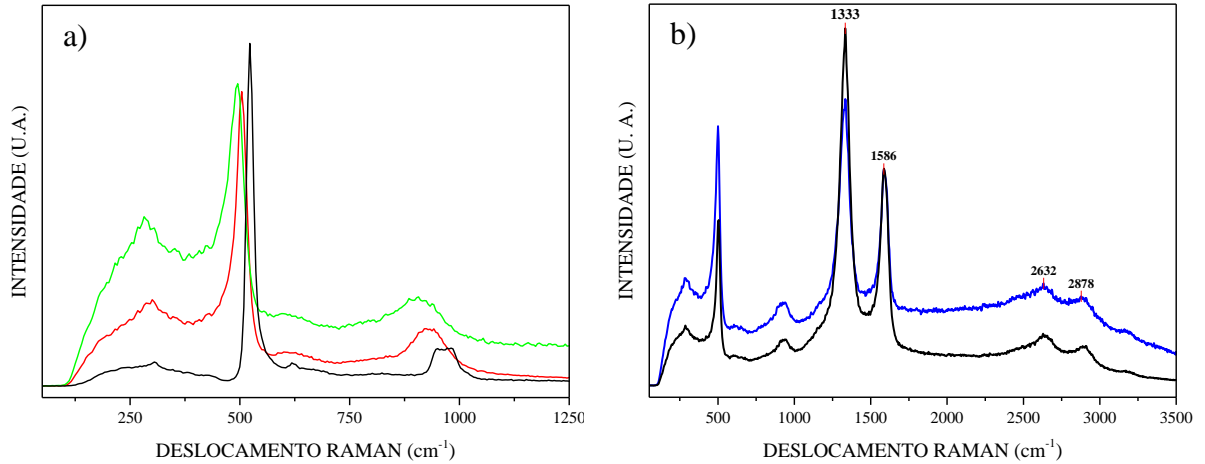


Fonte: autor.

4.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Na figura 42a vemos o espectro Raman para uma amostra de silício monocristalino após um *dip* em HF, uma amostra de silício poroso produzida pelo método contínuo e outra produzida pelo método *stop-etch*. E na figura 42b é mostrado o espectro Raman de amostras produzidas pelo método contínuo e *stop-etch* onde foi crescido grafeno. Após o crescimento dos filmes de carbono no forno RTP, o poder de proteção dos mesmos na superfície de silício poroso foi testado com algumas gotas de solução alcalina como mostrado na figura 33. A caracterização que pode dizer com segurança que o filme crescido é grafeno ou não é a espectroscopia Raman onde o grafite tem um sinal característico, com o pico G que costuma estar na faixa de 1480 cm^{-1} a 1580 cm^{-1} , e o pico D, encontrado na faixa de 1250 cm^{-1} a 1400 cm^{-1} que está diretamente relacionado à desordem na estrutura cristalina do grafeno. (39)(40)(41)(44)

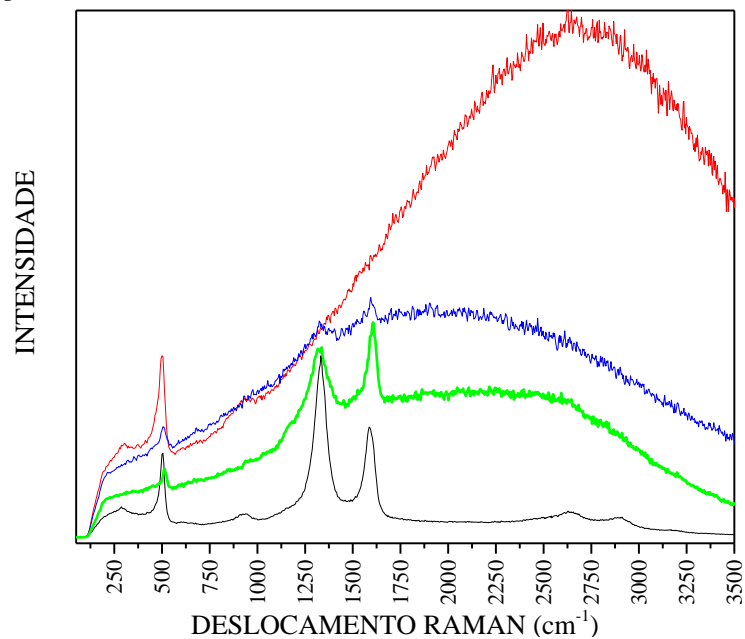
Figura 42 – Espectroscopia Raman de amostras produzidas: a) silício *bulk* (preto), PS produzido pelo método contínuo (vermelho) e PS produzido pelo método *stop-etch* (verde); b) PS produzido pelo método contínuo após crescimento de grafeno (preto) e PS produzido pelo método *stop-etch* após crescimento de grafeno (azul).



Fonte: autor.

Um problema encontrado quanto à reprodutibilidade no processo de crescimento de grafeno resultou na formação de passivações que apresentavam forte fluorescência na espectroscopia Raman, conforme ilustrado na figura 43.

Figura 43 – Espectroscopia Raman com fluorescência de amostras de silício poroso produzidas pelo método contínuo após processo térmico: Em preto amostra produzida anteriormente mostrada na figura 43b, em vermelho espectro apresentando forte fluorescência, em azul e verde espectros com menos fluorescência após calibrações de temperatura no forno RTP.



Fonte: autor.

Realizando algumas calibrações da temperatura do pirômetro em função da temperatura de um termopar com formato *cantilever* tipo K em contato com o substrato (wafer 4”), conseguimos reduzir a fluorescência gradualmente indo do espectro azul ao espectro verde. Descobriu-se após diversos testes que a temperatura medida pelo pirômetro sofria um desvio ao longo do patamar devido ao aquecimento da câmara de quartzo. Mesmo o sistema possuindo dois pirômetros onde um mede a temperatura do substrato de silício e outro subtrai desta a temperatura da câmara de quartzo, este desvio se apresentava de forma significativa (~50 °C) ao final de um patamar de temperatura após testes realizados sob fluxo de argônio a 1000 SCCM. E apesar de ser um desvio sistemático ainda assim havia uma variação de até 15 °C que ocorria devido à taxa de aquecimento do forno que é extremamente difícil de se controlar manualmente de forma exata. Testes realizados com os gases de processo mostraram também uma variação na temperatura medida pelo pirômetro na presença dos gases de processo (hidrogênio e acetileno).

Optou-se, portanto, pelo uso do termopar com formato *cantilever* durante o processo e, apesar de os fios de chromel/alumel apresentarem uma deposição de carbono ao final do processo, esta é removida em parte manualmente com o uso de uma pinça e através de um *purge* em atmosfera de oxigênio puro a 700 °C durante 2 minutos. Testes posteriores colocando-se três termopares em um mesmo ponto de um *hotplate* a 300 °C (um com deposição de carbono, um após o *purge* em oxigênio e um novo) demonstraram não haver diferença significativa na temperatura medida entre estes.

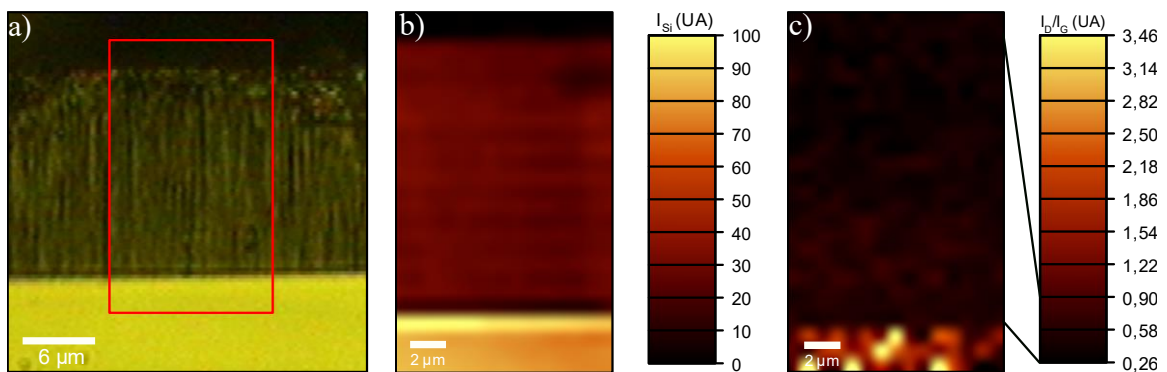
Outro fator de incerteza era o fluxo máximo dos MFCs utilizados para controle dos gases de processo. Após mensurações gravimétricas do fluxo máximo dos MFCs realizadas em laboratório, os novos valores foram utilizados para controlar de forma mais exata o fluxo de gases de processo.

Posteriormente a esses ajustes (uso do termopar durante o processo e mensuração dos MFCs) amostras novas produzidas não apresentavam mais a fluorescência durante a espectroscopia Raman. Outros testes realizados produzindo-se amostras variando-se parâmetros do processo e as caracterizando por espectroscopia Raman, mostraram que as passivações resultantes apresentaram um melhor desempenho no uso de: um fluxo menor de hidrogênio, a diminuição do tempo dos patamares de 10 minutos para 5 minutos e um *purge* após inserção da amostra com nitrogênio ultrapuro por 15 minutos, seguido de um *purge* com argônio por 5 minutos, e a injeção dos gases de processo aguardando 5 minutos para

homogeneização destes na câmara antes do processo térmico em si. As amostras otimizadas apresentavam um espectro Raman igual ou melhor do que os iniciais mostrados na figura 42b.

Para provar a deposição de grafeno ao longo de toda a profundidade do filme de PS, uma amostra foi clivada e no corte transversal do filme foi realizado um Raman map. Na figura 44a vemos uma micrografia deste corte transversal mostrando claramente o filme de PS da superfície até a interface PS/Si. A área delimitada nessa imagem, de $15\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$, é onde foi realizado o Raman map com passos de $1\ \mu\text{m}$ tanto na horizontal quanto na vertical. A figura 44b mostra o mapa da intensidade do pico correspondente ao silício ($\sim 500\ \text{cm}^{-1}$) e mostra claramente tanto a interface PS/ar, quanto a interface PS/Si. A figura 44c mostra o mapa da relação de picos I_D/I_G que está diretamente relacionado à qualidade do grafeno depositado mostrando uma relação menor que um. E a baixa variação desta relação na área delimitada mostra que o filme de grafeno crescido é homogêneo ao longo da profundidade do filme de PS.

Figura 44 – Raman *map*, corte transversal. a) Micrografia com ampliação de 50X do perfil do filme de PS destacando a área onde foi realizada a varredura. b) Raman *map* do pico correspondente ao Silício. C) Raman map da relação I_D/I_G . Área da varredura de $15\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$, 15×25 linhas com tempo de integração de 1s.

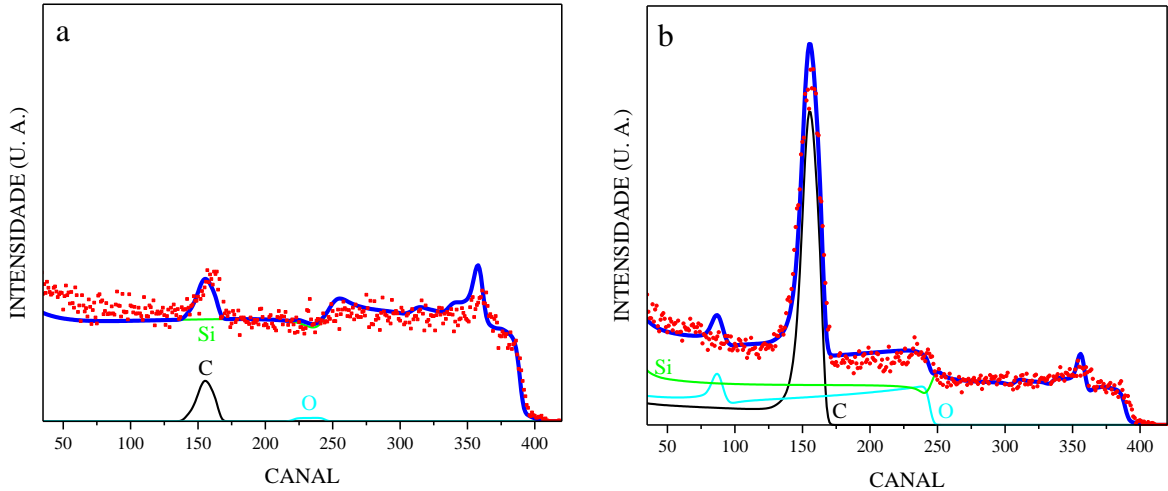


Fonte: autor.

4.6 ANÁLISE RBS COM RESSONÂNCIA

Na figura 45a e 45b vemos a análise para o silício poroso produzido pelo método contínuo sem e com a camada de passivação, respectivamente.

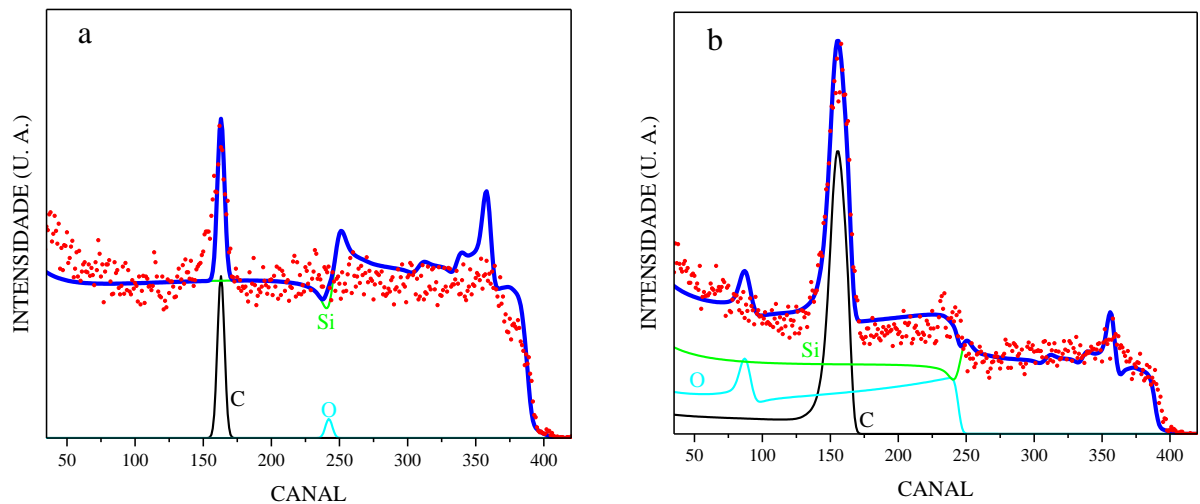
Figura 45 – Espectro RBS de amostras de silício poroso produzidas pelo método contínuo a) antes do processamento térmico, estequiometria: C = 2,3 %, O = 6,2 % e Si = 91,5 %, b) após processamento térmico, estequiometria: C = 14 %, O = 56,2 % e Si = 29,8 %. Pontos experimentais em vermelho; Espectro simulado em azul; Espectro dos elementos para o silício, carbono e oxigênio em verde, preto e ciano, respectivamente



Fonte: autor.

Na figura 46a e 46b vemos a análise para o silício poroso produzido pelo método *stop-etch* sem e com a camada de passivação, respectivamente.

Figura 46 – Espectro RBS de amostras de silício poroso produzidas pelo método *stop-etch* a) antes do processamento térmico, estequiometria: C = 13,4 %, O = 31,5 % e Si = 55,1 %, b) após processamento térmico, estequiometria: C = 8,6 %, O = 56 % e Si = 35,4 %. Pontos experimentais em vermelho; Espectro simulado em azul; Espectro dos elementos para o silício, carbono e oxigênio em verde, preto e ciano, respectivamente.



Fonte: autor.

A análise RBS foi útil para determinar a composição estequiométrica do filme de silício poroso e quando realizada na energia de ressonância do carbono, ela é bastante sensível quanto a presença do mesmo.

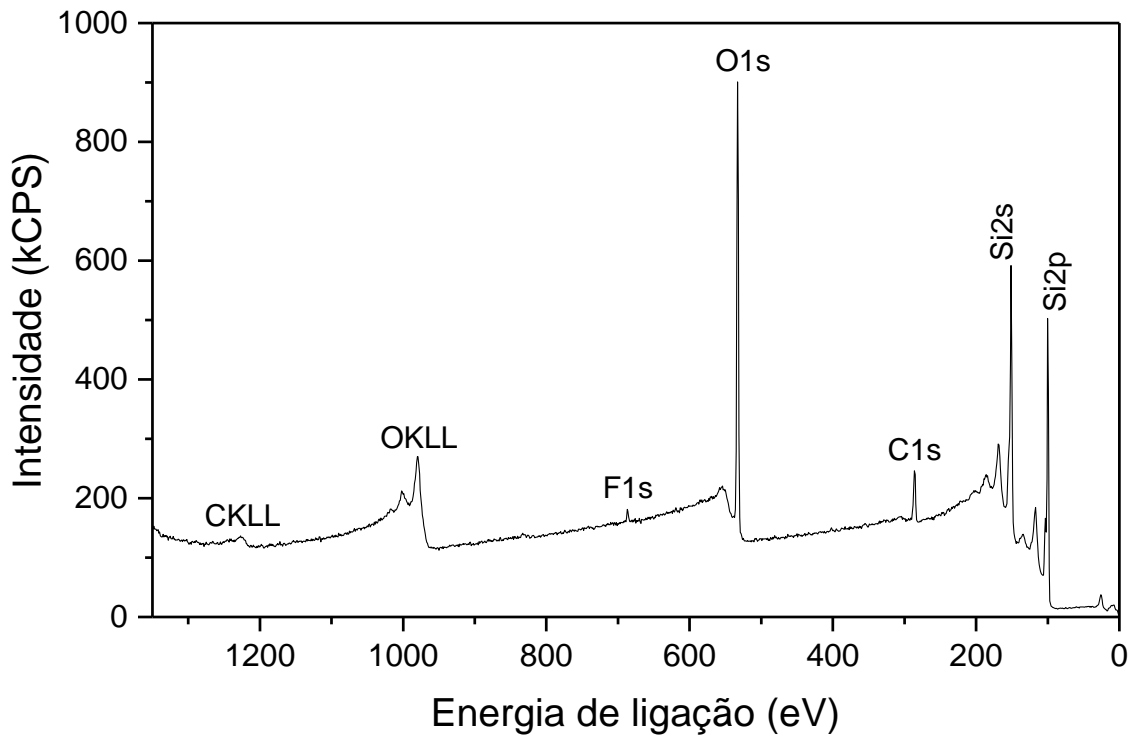
Lembrando que a caracterização RBS por ressonância foi feita mais de dois meses depois da fabricação do silício poroso. É dito na literatura que com o envelhecer do silício poroso, este absorve gás carbônico do ar. (30) Isso e prováveis resquícios de etanol do eletrólito de corrosão explicariam o motivo das amostras sem o crescimento de grafeno apresentarem um pico de carbono, apesar de que as amostras onde houve o crescimento de grafeno apresentarem concentrações de carbono mais elevadas como era de se esperar.

Outro problema encontrado é oxigênio na composição das amostras onde foi crescido grafeno no forno RTP. Novamente uma hipótese provável é a presença de resquícios de etanol e água provenientes do eletrólito de corrosão encontrados nos poros que durante o aquecimento a altas temperaturas pode ter oxidado o silício formando SiO_2 . Outra provável fonte de oxigênio é da própria atmosfera pois o silício poroso oxida rapidamente ao ser exposto à esta.

4.7 ANÁLISE XPS

Foram caracterizadas duas amostras por XPS, uma de silício poroso e outra de PS grafitizado. As análises a seguir são qualitativas. Na figura 47 vemos o *survey spectrum* de um filme de silício poroso imerso em etanol até o momento da caracterização XPS. Observa-se os picos correspondes ao silício, carbono, oxigênio e flúor.

Figura 47 - *Survey spectrum* do silício poroso produzido pelo método contínuo. Imerso em etanol até a caracterização XPS.

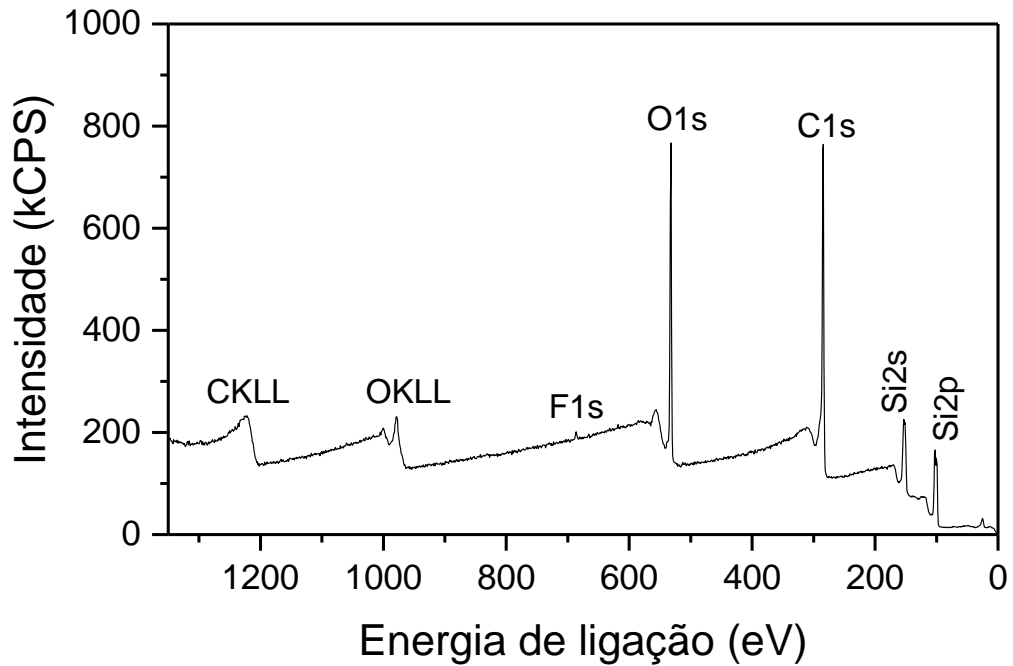


Fonte: autor.

O pico C1s corresponde ao carbono adventício ainda mais por a amostra estar imersa em etanol por um período prolongado. Vemos uma pequena presença de flúor, o que é de se esperar correspondente a ligações Si-F presentes nas paredes dos poros. Já o pico de oxigênio apresentou-se bem alto o que mostra que a amostra se oxidou neste meio tempo entre produção e caracterização XPS (aproximadamente 1 semana) corroborando dados do RBS.

Na figura 48 vemos o *survey spectrum* para uma amostra de silício poroso grafitizada. Observamos a presença dos mesmos picos da amostra não grafitizada, porém com o pico de carbono C1s, muito mais intenso.

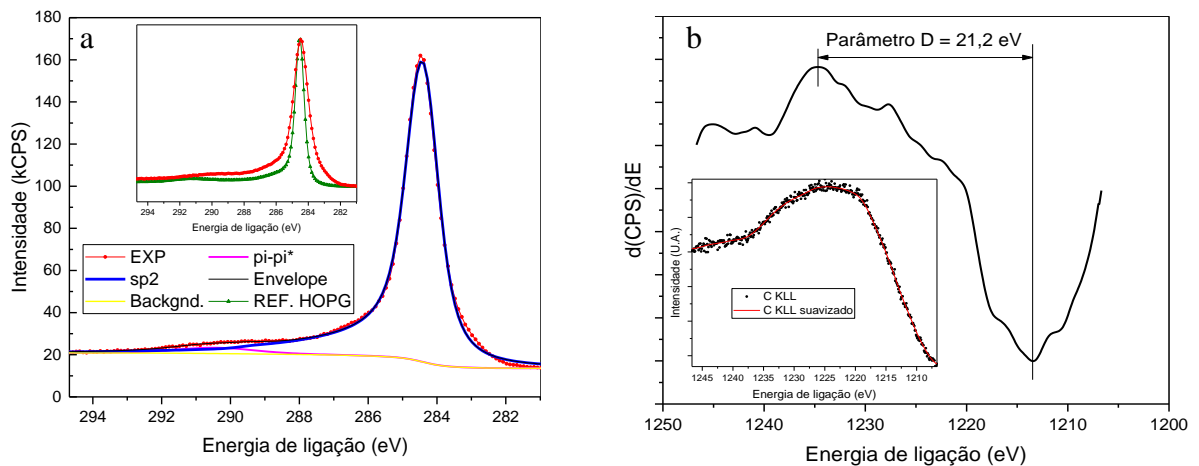
Figura 48 - *Survey spectrum* do silício poroso produzido pelo método contínuo e grafítizado.



Fonte: autor.

Na figura 49a é mostrado o espectro do pico C1s isolado, observamos um pico assimétrico característicos de ligações sp^2 presentes em grafite/grafeno e sem a presença clara de picos correspondentes à C-O, C=O. No *inset* vemos a comparação com um pico C1S de um HOPG obtido da literatura. (45) A presença majoritária de ligações sp^2 é corroborada pelo parâmetro D conforme mostrado no gráfico da figura 49b, apresentando um valor de 21,2 eV o que é bem próximo de amostras de grafite com baixa porcentagem de oxigênio. (46)(47) A análise de outros picos pode ser vista no apêndice D

Figura 49 – espectro carbono de uma amostra produzida pelo método contínuo e grafítizado. a) pico C1s, b) parâmetro D mostrado na derivada da região C KLL, *inset* mostrando pontos experimentais e curva suavizada.

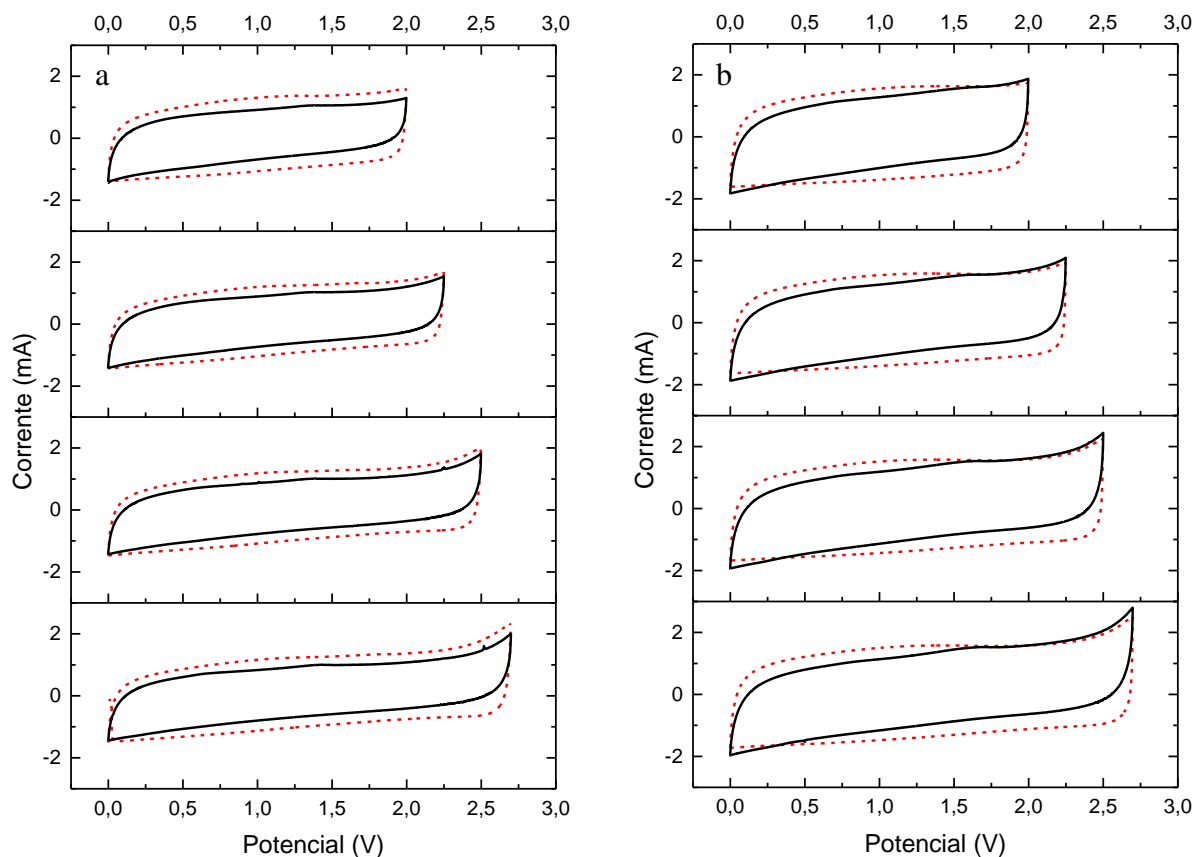


Fonte: autor.

4.8 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Os resultados de voltametria cíclica em diferentes janelas eletroquímicas são mostrados na figura 50. Observa-se a linha contínua preta correspondente ao dispositivo totalmente encapsulado, e a linha tracejada vermelha correspondente a ambos eletrodos e separador imersos em eletrólito. Não se observaram reações faradaicas (aumento exponencial da corrente indicando oxidação ou redução de espécies) significativas para janelas eletroquímicas até 2,5 V.

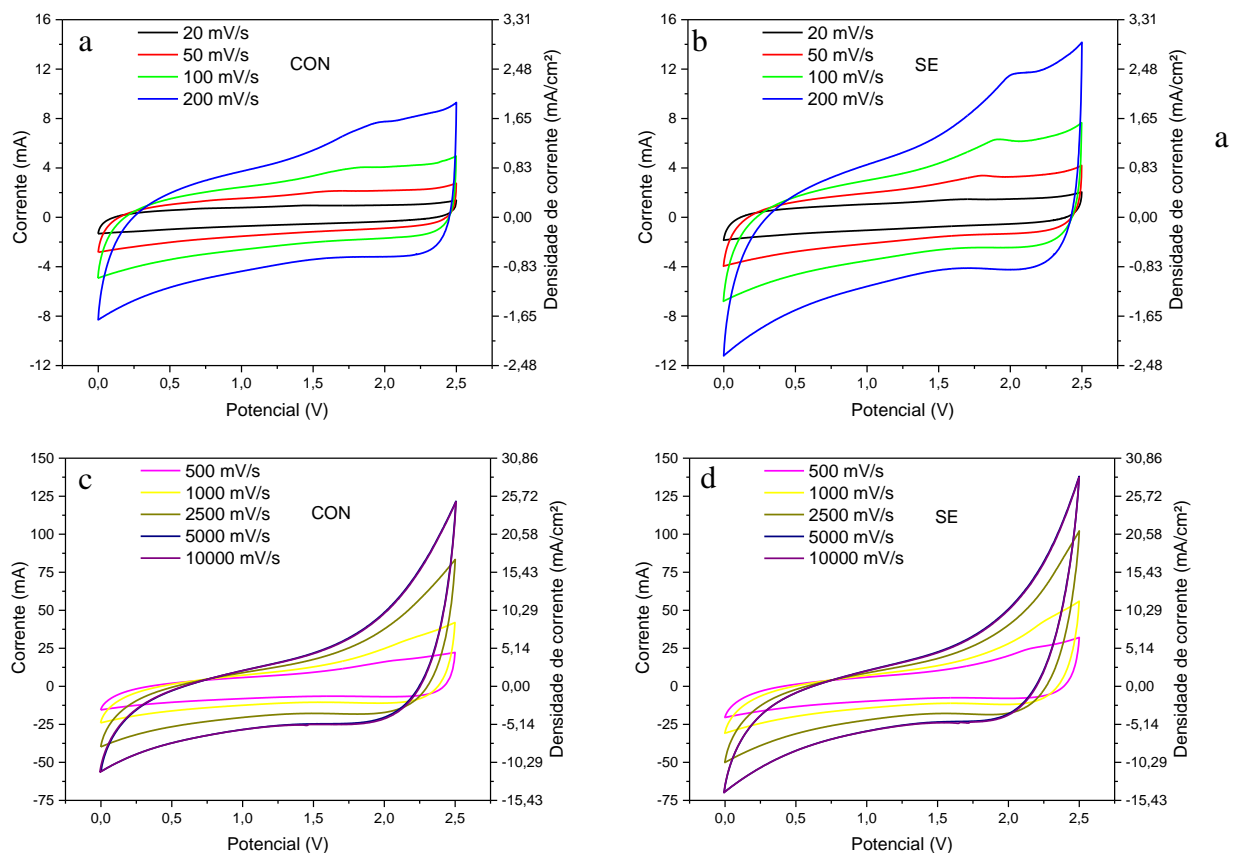
Figura 50 - Voltametria cíclica a 20 mV/s para diferentes janelas eletroquímicas. Linha contínua: dispositivo encapsulado, linha vermelha tracejada: eletrodos em excesso de eletrólito. a) Eletrodos produzidos pelo método contínuo (CON). b) Eletrodos produzidos pelo método *stop-etch* (SE).



Fonte: autor.

Na figura 51 observamos que para *scan rates* de até 200 mV/s temos um perfil quase retangular o que seria próximo do ideal. Há também a presença de um pico entre 1,5 V e 2,0 V que se desloca para a direita com o aumento da taxa de varredura na curva anódica, mas que não apresenta em contrapartida um pico na curva catódica, o que indica uma reação irreversível ocorrendo. Uma hipótese para esta ocorrência seria contaminação por água do eletrólito, porém este pico não é observado quando o dispositivo é caracterizado em excesso de eletrólito (anexo B).

Figura 51 - Voltametria cíclicas para supercapacitor CON a),c) e supercapacitor SE b),d);



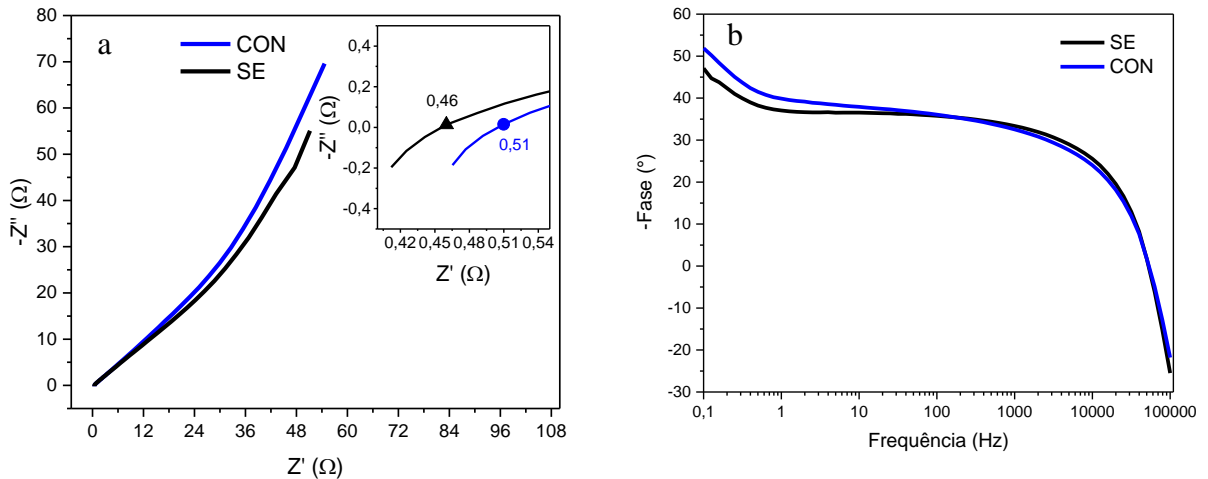
Fonte: autor.

Outras características notáveis são a deformação da CV com o aumento do *scan rate*, nota-se principalmente para curvas com *scan rates* acima de 1000 mV/s um aumento exponencial da corrente na carga a partir de 2 V e, na descarga, abaixo de 1 V. Porém ao se comparar as voltametrias cíclicas do dispositivo encapsulado com as feitas em excesso de eletrólito (apêndice B), neste último não se observa essas características o que pode indicar, hipoteticamente, um efeito de depleção de íons do eletrólito no dispositivo encapsulado. Outro ponto a se esclarecer é que a voltametria cíclica de 5000 mV/s e 10000 mV/s estão sobrepostas

o que indica que há uma saturação entre 2500 mV/s a 5000 mV/s onde o processo de carga ou descarga fica possivelmente limitado por difusão.

Na figura 52a vemos o diagrama de *Nyquist* onde no eixo X vemos a impedância real e no Y a impedância imaginária. A intersecção com o eixo X nos dá a ESR do dispositivo que é de 0,46 Ω (2,23 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) e 0,51 Ω (2,47 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) para o supercapacitor SE e CON, respectivamente.

Figura 52 - a) Diagrama de *Nyquist* com *inset* mostrando a intersecção com o eixo Y (ESR). b) Diagrama de Bode mostrando a resposta em frequência de ambos supercapacitores. Frequências utilizadas para ambos os gráficos de 100 kHz a 0,1 Hz.

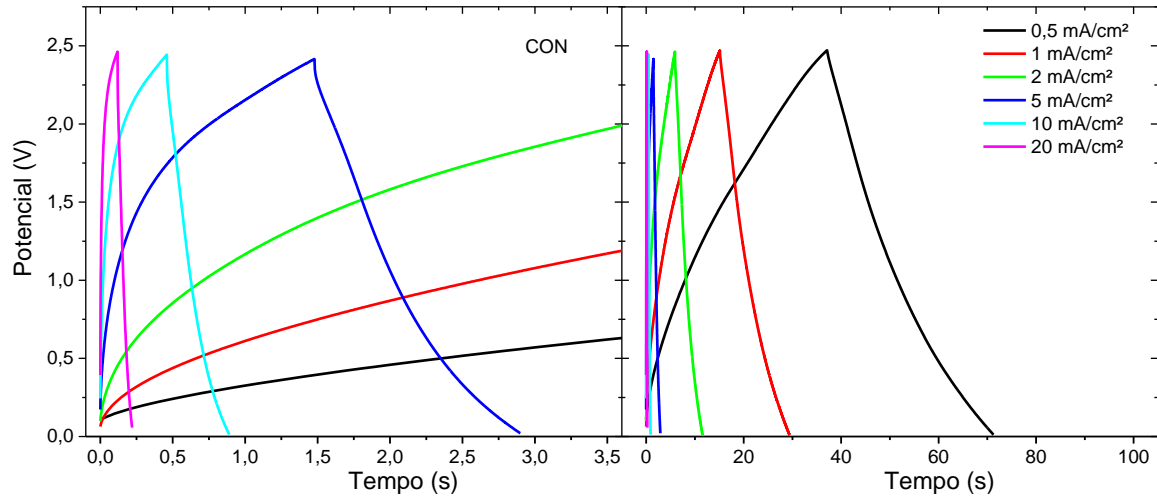


Fonte: autor.

No gráfico de Bode na figura 52b vemos o comportamento dos supercapacitores em função da frequência. Um capacitor ideal apresenta uma fase de -90° independente da frequência, observa-se que mesmo para a mínima frequência de nossos dispositivos apresentam uma fase de -47° e -51° para o dispositivo SE e CON, respectivamente.

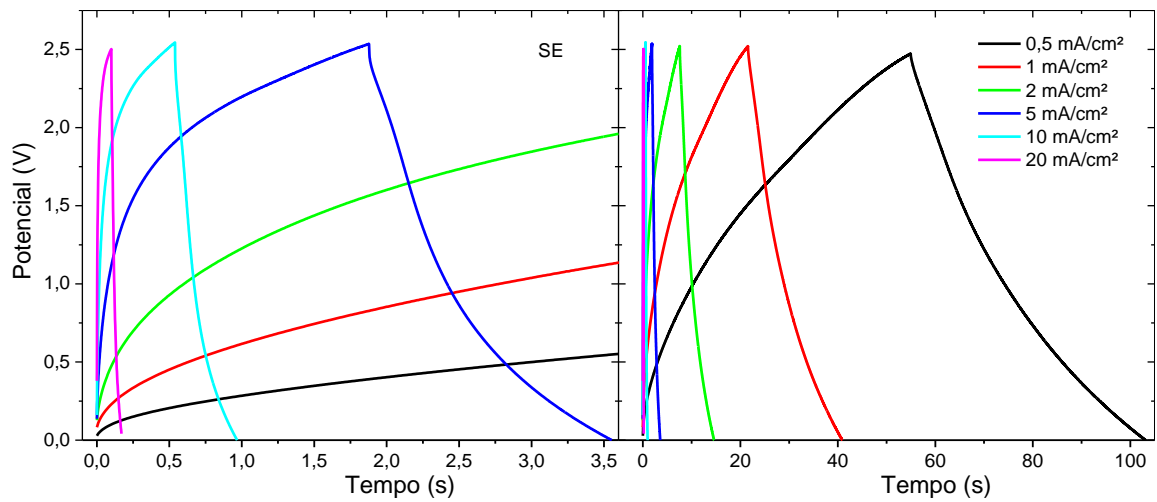
Na figura 53 e 54 vemos curvas de carga e descarga galvanostática para diferentes densidades de corrente para o supercapacitor CON e SE, respectivamente. Observa-se que com o aumento da densidade de corrente há uma deformação na curva de carga o que implica diretamente em uma eficiência coulombiana menor para altas densidades de corrente.

Figura 53 - Curvas de carga/descarga galvanostatica para diferentes densidades de corrente, supercapacitor CON.



Fonte: autor.

Figura 54 - Curvas de carga/descarga galvanostatica para diferentes densidades de corrente, supercapacitor SE.



Fonte: autor.

Na tabela 6 apresentam-se as medidas gravimétricas dos eletrodos antes da formação do silício poroso (massa inicial), após a formação do silício poroso e secagem em vácuo a 33 mTorr e 200 °C por 2 horas (Massa pós corrosão e vácuo) e a massa após a grafitação.

Tabela 6 - Medidas gravimétricas para estimativa de massa de material ativo (silício poroso + grafeno).

	Massa inicial (mg)	Massa pós corrosão e VAC (mg)	Massa pós grafitização (mg)	Massa filme grafite (G) (mg)	VOLUME filme (cm ³)	Massa removida (mg)	Massa volume filme (mg)	Massa silício poroso (PS) (mg)	Massa PS+G (mg)
CON	570,287 ± 0,026	554,889 ± 0,028	557,051 ± 0,026	2,162	0,0086	15,398	20,029	4,631	6,793
SE	570,044 ± 0,103	550,785 ± 0,015	553,569 ± 0,015	2,784	0,0108	19,259	25,153	5,894	8,678

Fonte: autor.

A partir dessas medidas gravimétricas e do volume ocupado pelo filme, dado pela perfilometria 3D, é possível calcular a massa da camada de passivação e a do silício poroso, respectivamente. Assim como na literatura, (39),(40),(41) usa-se a massa do silício poroso mais a massa da camada de passivação nos cálculos de capacitância específica extraídos das curvas de carga e descarga galvanostática mostrados na tabela 7 e nos gráficos da figura 55.

Vale lembrar que para os cálculos neste trabalho foi usada a área geométrica do silício poroso que é definida pela máscara de corrosão (4,84 cm²). Como o software NOVA já nos dá o valor da carga elétrica em cada instante, o cálculo da capacitância do dispositivo na curva de descarga é dado por:

$$C = \frac{Q(V_{max-descarga}) - Q(V_{min-descarga})}{V_{max-descarga} - V_{min-descarga}} \quad (20)$$

A capacitância do eletrodo é estimada como sendo o dobro da capacitância do dispositivo, pois o dispositivo é equivalente a dois capacitores em série sendo cada eletrodo um capacitor com uma capacitância proveniente de uma camada elétrica dupla (EDL).(43)

A eficiência coulombiana é dada como:

$$\eta\% = \left(\frac{Q_{descarga}(V_{max-descarga}) - Q_{descarga}(V_{min-descarga})}{Q_{carga}(V_{max-carga}) - Q_{carga}(V_{min-carga})} \right) * 100 \quad (21)$$

A ESR apresentada na tabela 7 é calculada pelo IRdrop da curva de carga/descarga galvanostática como:

$$ESR = \frac{V_{max-carga} - V_{max-descarga}}{I} \quad (22)$$

Já para o cálculo da energia descarregada não foi usado o $\frac{1}{2} CV^2$, como é muito usado na literatura, pois a curva de descarga não é exatamente linear para um capacitor eletroquímico. Foi integrada a curva de descarga no tempo e extraída a área desta (dada em V.s) e multiplicando pela corrente de descarga que é constante. Já a potência foi calculada como a energia de descarga dividida pelo tempo de descarga. (40) (41)(43)

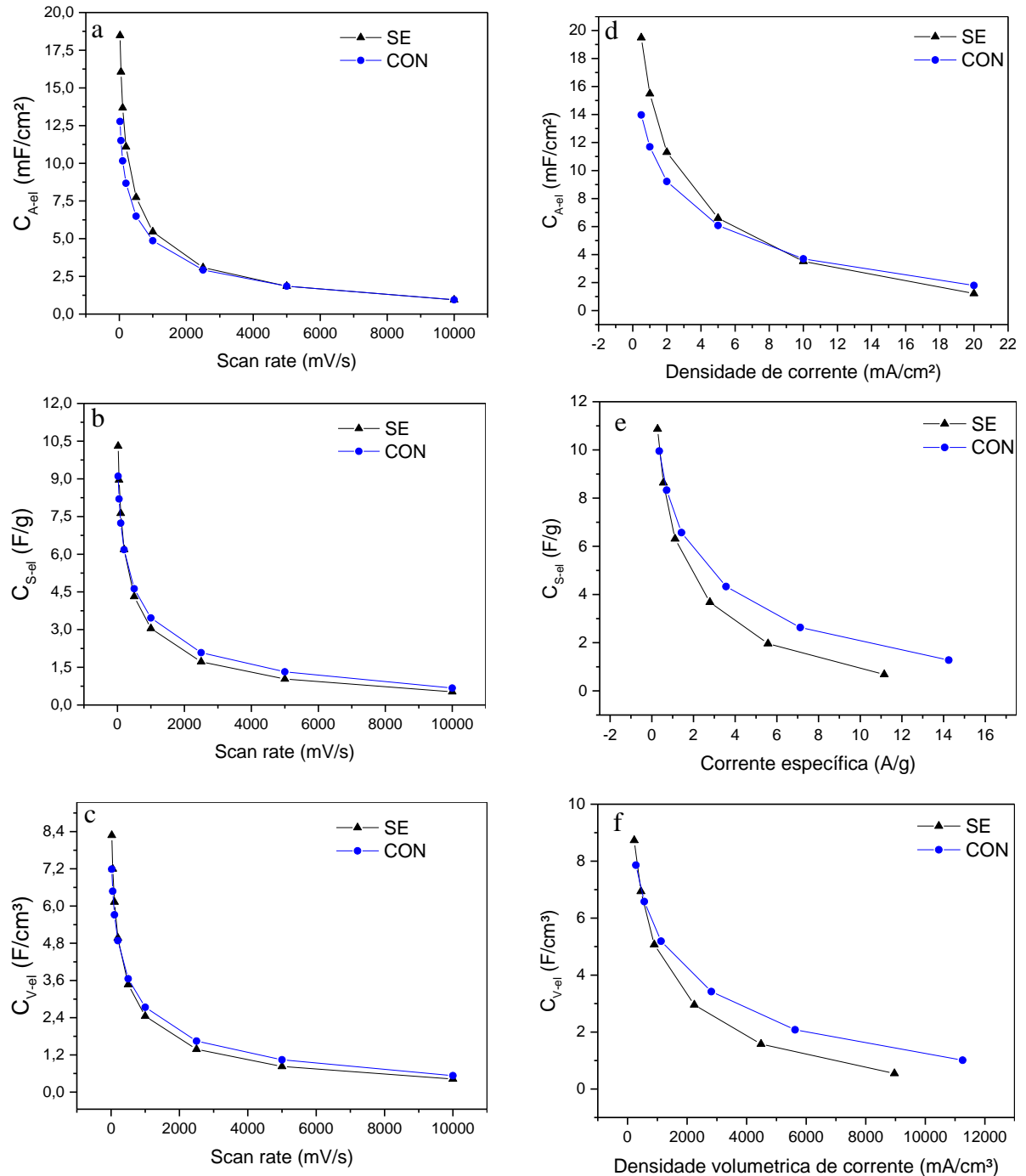
Tabela 7 – Dados provenientes das curvas de carga e descarga galvanostática.

	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Corrente específica (A/g)	Densidade volumétrica de corrente (mA/cm ³)	C descarga (mF)	Eficiência coulombiana (%)	ESR (Ω)	Cel (mF)	C _{A-el} (mF/cm ²)	C _{V-el} (F/cm ³)	C _{S-el} (F/g)	Energia (μWh)	Potência (mW)
SE	0,50	0,28	224,07	47,15	87,75	0,13	94,30	19,48	8,73	10,87	29,62	2,21
	1,00	0,56	448,15	37,47	90,09	4,31	74,95	15,49	6,94	8,64	23,19	4,32
	2,00	1,11	896,30	27,37	92,88	3,92	54,74	11,31	5,07	6,31	16,16	8,29
	5,00	2,78	2240,74	15,97	89,21	0,01	31,93	6,60	2,96	3,68	9,06	19,46
	10,00	5,56	4481,48	8,51	79,70	2,31	17,02	3,52	1,58	1,96	4,39	36,96
	20,00	11,12	8962,96	2,95	69,24	2,00	5,89	1,22	0,55	0,68	1,33	69,45
CON	0,50	0,36	281,40	33,81	91,71	10,47	67,61	13,97	7,86	9,95	21,77	2,31
	1,00	0,71	562,79	28,30	94,88	3,10	56,60	11,69	6,58	8,33	18,07	4,55
	2,00	1,43	1125,58	22,32	96,11	0,03	44,64	9,22	5,19	6,57	14,13	8,99
	5,00	3,57	2813,95	14,72	96,01	2,55	29,43	6,08	3,42	4,33	8,49	21,55
	10,00	7,14	5627,91	8,94	93,83	2,20	17,89	3,70	2,08	2,63	4,99	41,82
	20,00	14,27	11255,81	4,34	83,84	1,92	8,69	1,80	1,01	1,28	2,38	86,11

Fonte: autor.

Na figura 55 vemos a capacitância do eletrodo (C_{el}) normalizado por área, massa e volume em função do *scan rate* nas medidas por voltametria cíclica e da densidade de corrente nas medidas por carga/descarga galvanostática.

Figura 55 – Gráficos de capacitância por área, capacitância específica e capacitância volumétrica em função do *scan rate*, a, b e c, respectivamente, e em função da densidade de corrente, corrente específica e densidade de corrente volumétrica, d, e e f, respectivamente.



Fonte: autor.

Apesar de o eletrodo produzido pelo método *stop-etch* apresentar, segundo dados da caracterização por adsorção de nitrogênio mostrados na tabela 5, área superficial e volume de poros 3,4 vezes maior que o produzido pelo método contínuo, seu desempenho para baixas densidades de corrente foi de no máximo 1,39 vezes maior e para altas densidades de correntes

seu desempenho foi pior que o do supercapacitor CON tendo no pior caso quase metade do desempenho, conforme exemplificado na tabela 8.

Tabela 8 - Tabela comparativa de dados de capacitância SE/CON provenientes da tabela 7.

SE/CON			
Densidade de corrente (mA/cm ²)	C _{A-el}	C _{V-el}	C _{S-el}
0,5	+ 39%	+ 11%	+ 9%
1	+ 32%	+ 5%	+ 4%
2	+ 23%	- 2%	- 4%
5	+ 8%	- 14%	- 15%
10	- 5%	- 24%	- 26%
20	- 32%	- 46%	- 47%

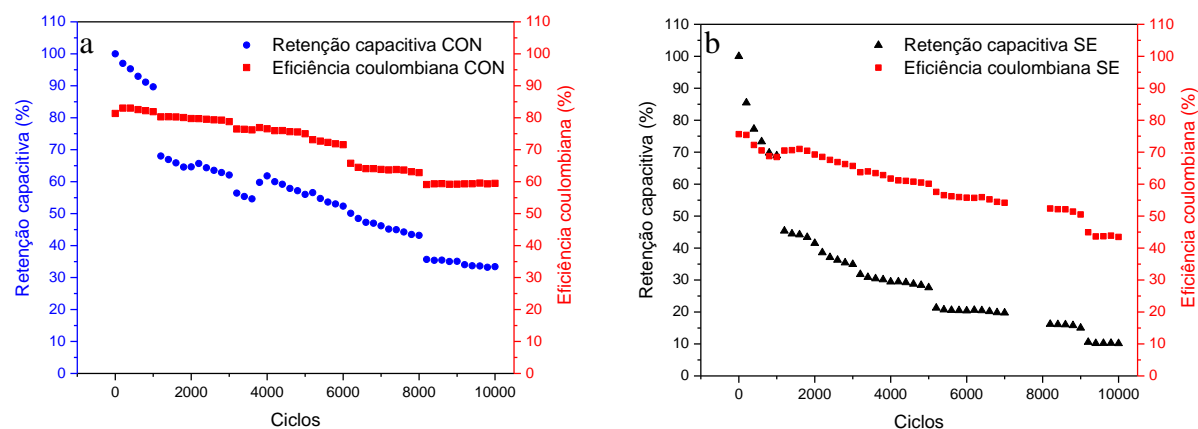
Fonte: autor.

Esperava-se um desempenho melhor do supercapacitor SE em comparação com o CON, devido principalmente à área superficial e volume de poros muito maior inclusive em densidades de corrente alta. Porém, um fator também revelado pela caracterização por adsorção de N₂ foi a largura média dos poros. No supercapacitor SE ela é 85% a do supercapacitor CON tendo em média 14,6 nm contra 17,2 nm do CON quando calculado pelo método BET na curva de dessorção.

A hipótese é que a largura dos poros tenha uma influência extremamente importante em altas taxas de corrente (altas potências) tornando-se um “gargalo” para a passagem de íons.

Na figura 56a e b vemos o gráfico de retenção capacitiva e eficiência coulombiana para supercapacitores CON e SE, respectivamente.

Figura 56 - retenção capacitiva e eficiência coulombiana para supercapacitor a) CON e b) SE, respectivamente, realizadas a uma densidade de corrente de 5 mA/cm².

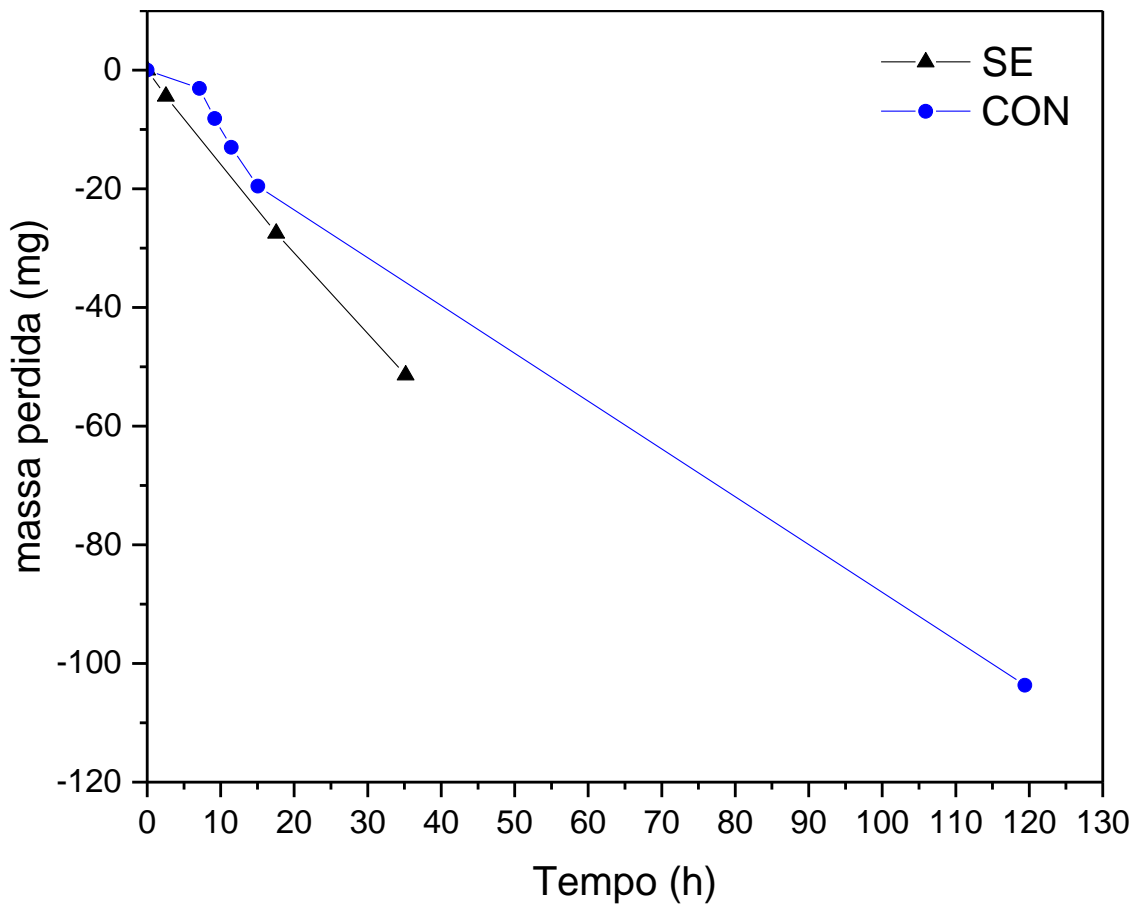


Fonte: autor.

Observa-se que a eficiência coulombiana já começa em um valor baixo devido à alta densidade de corrente, que deforma ainda mais a curva de carga conforme visto nos gráficos das figuras 53 e 54. Observa-se também que o supercapacitor CON começa com uma eficiência coulombiana maior que o supercapacitor SE o que reforça a hipótese de uma reação irreversível, pois como observado nos gráficos da figura 51, as voltametrias cíclicas do supercapacitor CON, apresentam um pico na curva anódica menor que o apresentado no supercapacitor SE.

Nota-se ainda uma degradação acentuada da retenção capacitiva, além da eficiência coulombiana para ambos dispositivos, a principal hipótese para tal desempenho é a perda de solvente do eletrólito que no dispositivo encapsulado, provavelmente permeia pelo adesivo de silicone da fita, conforme podemos observar em medidas gravimétricas apresentadas no gráfico da figura 57 iniciadas logo após a montagem do dispositivo.

Figura 57 - Medidas gravimétricas dos dispositivos encapsulados após montados mostrando a perda de massa decorrente da perda de solvente do eletrólito.



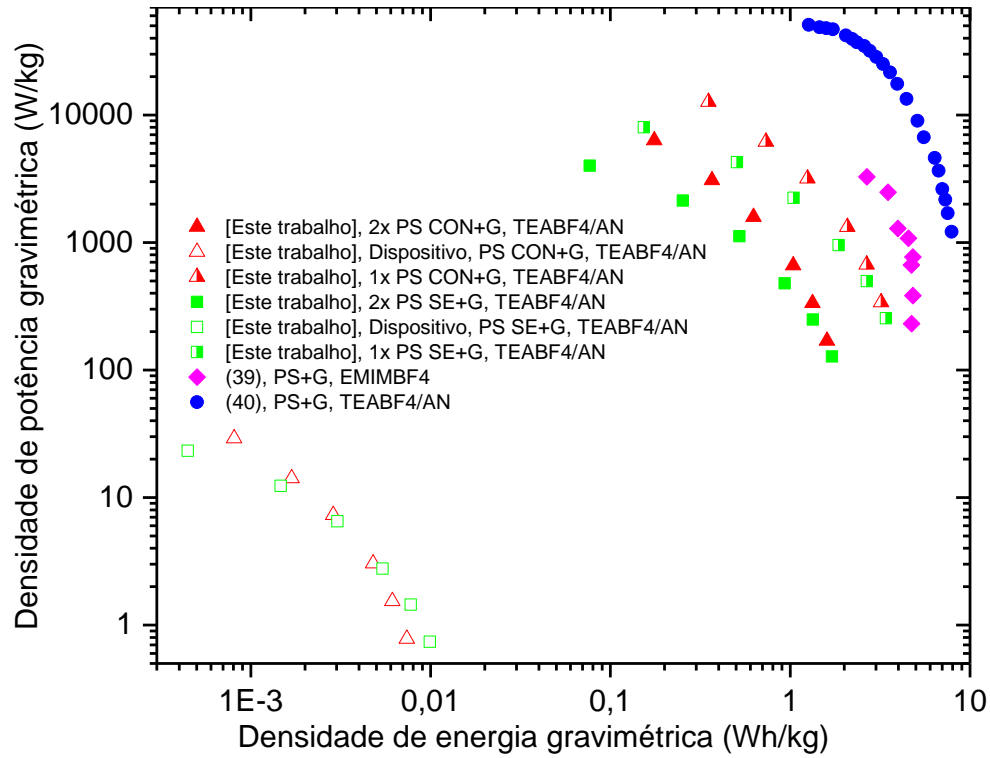
Fonte: autor.

Após alguns dias da fabricação do supercapacitor, ao abri-lo realmente é possível notar a ausência do solvente. Isso pode ser resolvido usando-se outro material de encapsulamento, até mesmo uma célula de caracterização própria para isso, ou utilizar um outro eletrólito que não permeie facilmente, tal como um sal iônico.

Na figura 58 e 59 vemos o *Ragone plot* gravimétrico e volumétrico, respectivamente, tanto para o dispositivo encapsulado (símbolos quadrado e triângulo vazios) quanto considerando-se apenas a massa ou volume do material ativo (PS + camada de passivação) dos dois eletrodos (símbolos quadrado e triângulo cheios) ou de apenas um eletrodo (símbolos quadrado e triângulo semicheios) conforme rotineiramente reportado na literatura. Os supercapacitores com encapsulamento, separador, eletrólito e eletrodo com alumínio nas costas pesam 2,9519 g e 2,9886 g para o dispositivo CON e SE, respectivamente (Shimadzu

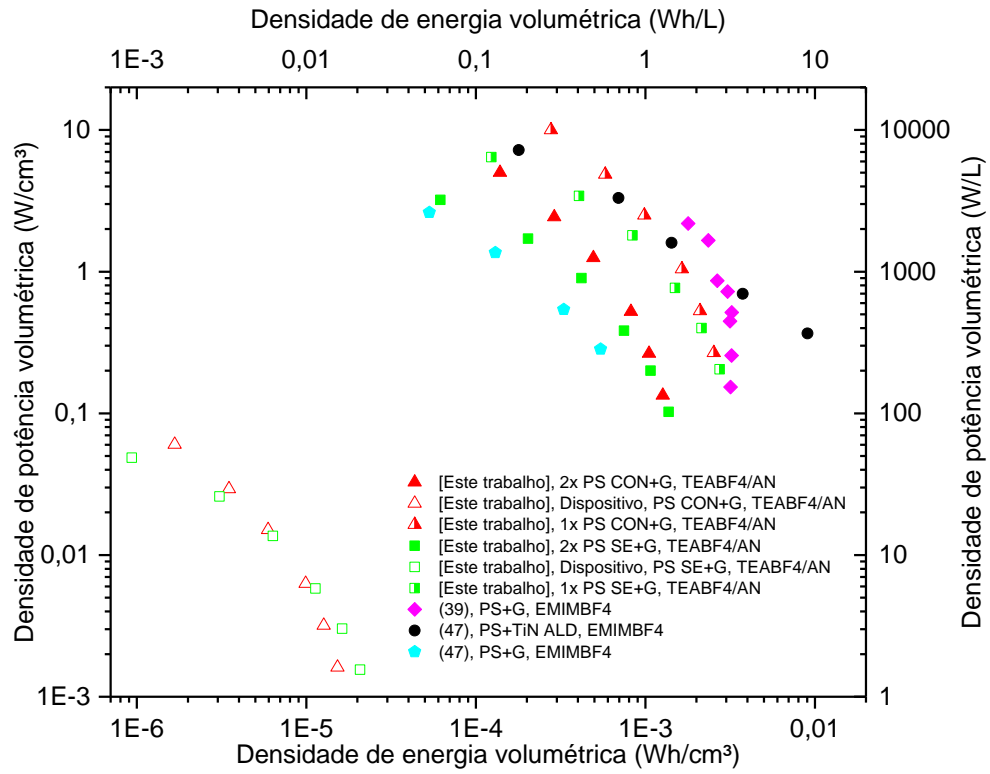
AUW220D). O volume tanto do dispositivo CON quanto do dispositivo SE foi estimado em 1,4269 cm³ medindo-se as dimensões dos componentes descritos no parágrafo acima.

Figura 58 - Ragone plot gravimétrico dos dispositivos CON e SE.



Fonte: autor.

Figura 59 - Ragone plot volumétrico dos dispositivos CON e SE..



Fonte: autor.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1 SILÍCIO POROSO

Observa-se na literatura que o ácido fluorídrico do eletrólito de corrosão para formação do silício poroso tem a concentração deste baseada naquela observada no rótulo do recipiente. Porém essa concentração pode variar com o tempo, principalmente quando o prazo de validade é ultrapassado. Por isso, a importância de se validar a concentração através da titulação passa a ser de fundamental importância. O procedimento empregado neste trabalho não é visto rotineiramente na literatura e poderia influenciar na reprodutibilidade de experimentos caso não seja realizado.

Neste trabalho foram abordados dois métodos para a fabricação de silício poroso. O método “contínuo” que é o empregado majoritariamente na literatura e o método “*stop-etch*”. Este último foi utilizado a fim de se obter uma distribuição de tamanho de poros menor que a do método contínuo baseando-se em informações encontradas na literatura. Porém foi observado que os dois métodos possuem praticamente a mesma distribuição de tamanho de poros. Esse fato indicou que para a espessura de filme formado não houve efeito significativo de depleção de espécies no fundo do poro. A surpresa foi observar que o método *stop-etch* apresenta uma área superficial 4 vezes maior que o método contínuo, quando calculado pelo método BET. Apesar disso, ao caracterizar supercapacitores produzidos com eletrodos produzidos por ambos métodos, a capacitância dos eletrodos produzidos pelo método *stop-etch* mostrou-se 40 % maior que os produzidos pelo método contínuo apenas em baixas densidades de corrente. Em altas densidades de corrente, estes apresentaram um desempenho que caiu pela metade quando comparado com o produzido pelo método contínuo, provavelmente devido à largura de poros 15 % menor.

A perfilometria se mostrou uma técnica muito útil para se obter o volumes do filmes e a uniformidade da espessura dos filmes de silício poroso, algo que não é abordado com frequência na literatura em se tratando de perfilometria 3D.

5.2 PASSIVAÇÃO POR CRESCIMENTO DE GRAFENO NO SILÍCIO POROSO

Analisando-se o espectro Raman dos filmes passivados podemos concluir que o filme crescido não é uma monocamada. No *paper* que inspirou este trabalho é dito que o filme produzido tem em torno de 10 camadas de grafeno de acordo com imagens de HR-TEM. Apesar de na literatura considerarem como “grafeno” até 10 monocamadas não há garantia que haja essa uniformidade por toda a superfície da amostra.

O pico D observado no Raman está relacionado a desordem no grafeno, geralmente devido a orbitais híbridos sp^3 , o que indicaria ligações com outros átomos. Devido às valências superficiais, é comum em eletrodos de carbono ativado expostos ao ar a presença de grupos funcionais, que inclusive influenciam nas reações faradaicas presentes em um EDLC. (17) Observa-se na literatura *wrinkled graphene sheets* que possuem um espectro Raman igual ao nosso, porém desconfia-se que o surgimento do pico D se deve não só à presença de impurezas mas às diferentes orientações que as folhas de grafeno possuem ao recobrir o silício poroso. As análises da superfície por XPS não mostraram picos claros relacionados à ligações C-OH ou C=O.

5.3 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

As voltametrias cíclicas indicam a presença de um pico de oxidação devido à ocorrência de uma reação irreversível nos dispositivos encapsulados, principalmente o produzido pelo método *stop-etch*. Desconfia-se da presença de água no eletrólito a qual poderia estar se decompondo nas tensões estudadas, porém quando os dispositivos foram ciclados em excesso de eletrólito, a presença desse pico de oxidação não foi tão notável quantos nos dispositivos encapsulados.

Através do diagrama de *Nyquist* obtido da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica, observou-se que os dispositivos encapsulados apresentaram uma resistência interna baixa da ordem de 500 mΩ. Apesar disso, o diagrama de bode apontou para um desempenho inferior ao de outros supercapacitores reportados na literatura.

5.4 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como possíveis continuações do presente trabalho propomos:

- a) Otimizar a geometria da máscara e da célula de corrosão a fim de compensar as anomalias observadas nas bordas, como apresentado nas figuras 37a e 37b, ao menos para as máscaras com geometria circular onde, devido à axisimetria, seria mais fácil encontrar dimensões que produzam filmes de silício poroso com desuniformidade igual ou menor que aqueles produzidos com O-ring.
- b) Produzir novos eletrodos de silício poroso em wafers inteiros e dividi-los em pedaços menores para se eliminar o problema da desuniformidade nas bordas decorrente do uso de máscaras. Estudar o desempenho destes em supercapacitores usando diferentes espessuras de silício poroso, pois é reportado na literatura supercapacitores com o mesmo eletrodo porém com espessuras da ordem de 4 μm que possuem desempenho melhor do que o obtido neste trabalho.

- c) Caracterizar os eletrodos de silício poroso passivados com grafeno em células de 3 eletrodos com diferentes eletrólitos a fim de se observar os limites catódicos e anódicos de polarização destes em diferentes eletrólitos.
- d) Para dispositivos encapsulados pelo método apresentado neste trabalho, utilizar materiais alternativos a fim de evitar as perdas de acetonitrila observadas na figura 57. E testar o desempenho destes supercapacitores usando outros eletrólitos como, por exemplo, líquidos iônicos.
- e) Como os eletrodos são rígidos e dificilmente soltam partículas pode-se testar o desempenho de supercapacitores com separadores feitos por fotolitografia de um fotorresiste (SU-8) onde é possível gerar geometrias onde o separador apresente porosidade de até 90 %, maior que os 55 % do separador comercial usado neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 **Maxwell technologies product guide**. Disponível em: http://www.maxwell.com/images/documents/pg_boostcap_product_guide.pdf. Acesso em: 18 maio 2018.
- 2 **Scopus**. Disponível em: <https://www.scopus.com>. Acesso em: 18 maio 2018.
- 3 Disponível em: http://www.esa.int/Our_Activities/Telecommunications_Integrated_Applications/Opening_doors_to_space. Acesso em: 18 maio 2018.
- 4 Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Supercapacitor>. Acesso em: 28 abr. 2016.
- 5 Sahay, K.; Dwivedi, B. Design and Implementation of Supercapacitors Energy Storage System for Management of Power System Network. **Journal of Electrical and Control Engineering**, Vol. 2 Iss. 4, PP. 20-25, 2012.
- 6 Disponível em: <http://www.maxwell.com/solutions/generation/peak-shaving-load-leveling>. Acesso em: 28 abr. 2016.
- 7 Disponível em: <http://www.maxwell.com/esm/>. Acesso em: 28 abr. 2016.
- 8 Maxwell technologies white paper: ultracapacitor applications for uninterruptible power supplies (ups) Disponível em: http://www.maxwell.com/images/documents/whitepaper_application_for_ups.pdf. Acesso em: 18 maio 2018.
- 9 Disponível em: <http://www.chemi-con.co.jp/e/company/pdf/20100330-1.pdf>. Acesso em: 28 abr. 2016.
- 10 Disponível em: <http://www.autoblog.com/2013/07/05/2014-mazda6-i-loop-to-net-40-mpg-hwy-28-mpg-city/> Acesso em: 28 abr. 2016.
- 11 Jaafar, A.; Sareni, B.; Roboam, X.; Thiounn-Guermeur, M. Sizing of a hybrid locomotive based on accumulators and ultracapacitors", **Proc. IEEE VPPC**, pp. 1-6, 2010
- 12 Fröhlich, M.; Klohr, M.; Pagiela, S. Energy Storage System with UltraCaps on Board of Railway Vehicles **Proceedings - 8th World Congress on Railway Research**, Seul, Korea, Mai 2008.
- 13 Miller, J., R. Electrochemical Capacitors for Energy Management. **Science**, Vol. 321, Issue 5889, pp. 651-652, 01 Aug 2008. Doi: 10.1126/science.1158736.
- 14 Disponível em: <https://www.technologyreview.com/s/415773/next-stop-ultracapacitor-buses> Acesso em: 28 abr. 2016.

15 Tuukkanen, S. et al. Behaviour of one-step spray-coated carbon nanotube supercapacitor in ambient light harvester circuit with printed organic solar cell and electrochromic display. **Scientific Reports**, 6, 22967, 2016. Doi: 10.1038/srep22967.

16 Lehtimäki, S. et al. Performance of printable supercapacitors in an RF energy harvesting circuit. **Electrical Power and Energy Systems** 58, 42–46, 2014.

17 Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York, **Kluwer Academic/Plenum**, 1999.

18 Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/material-matters/ionic-liquids-for.html>. Acesso em: 28 abr. 2016.

19 Conway, B. E.; Pell, W.G. Power limitations of supercapacitor operation associated with resistance and capacitance distribution in porous electrode devices. **Journal of Power Sources**, 105, pp. 169–181, 2002.

20 Grigoras, K. et al. Coated Porous Si for High Performance On-Chip Supercapacitors. **Journal of Physics: Conference Series**, 557, 012058, 2014.

21 Tammela, P. et al. The influence of electrode and separator thickness on the cell resistance of symmetric cellulose-polypyrrole-based electric energy storage devices. **Journal of Power Sources**, 272, p. 468, 2014.

22 von Helmholtz, H. L. F. Studien über elektrische grenzschichten. **Annalen der Physik**, vol. 243, no. 7, pp. 337–382, 1879. Doi: 10.1002/andp.18792430702.

23 Stern, O. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Zeitschrift für elektrochemie und angewandte physikalische chemie*. 30, 508-516, 1924. Doi: 10.1002/bbpc.192400182.

24 Grahame, D. C. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. **Chem. Rev.** 41 (3), pp 441–501, 1947. Doi: 10.1021/cr60130a002.

25 Bockris, J. O'M.; Devanathan, M. A. V.; Müller, K. On the structure of charged interfaces. **Proc. R. Soc. Lond. A** 1963, 274 55-79, 1963. Doi: 10.1098/rspa.1963.0114.

26 Tevi, T. Enhancement of Supercapacitor Energy Storage by Leakage Reduction and Electrode Modification. **Scholar Commons**, 15 Feb. 2016. scholarcommons.usf.edu/etd/6148/.

27 Disponível em: https://en.wikipedia.org/wiki/Activated_carbon. Acesso em: 18 maio 2018.

28 Rouquerol, Jean et al. Recommendations for the Characterization of Porous Solids. **International Union of Pure and Applied Chemistry**. 66. 1739-, 1994. Doi: 10.1351/pac199466081739.

29 Disponível em: https://en.wikipedia.org/wiki/Porous_silicon. Acesso em: 18 maio 2018.

30 Canham, L. T. *Properties of Porous Silicon*. London, **INSPEC**, 1997.

- 31 Bisi, O. et al. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. **Surface Science Reports**, Volume 38, Issues 1–3, Pages 1-126, 2000. Doi: 10.1016/S0167-5729(99)00012-6.
- 32 Loni, A.; Defforge, T.; Caffull, E.; Gautier, G.; Canham, L.T. Porous silicon fabrication by anodisation: Progress towards the realisation of layers and powders with high surface area and micropore content, **Microporous and Mesoporous Materials**, Volume 213, Pages 188-191, 2015. Doi: 10.1016/j.micromeso.2015.03.006.
- 33 Disponível em: <http://myweb.wit.edu/sandinic/Research/conductivity%20v%20concentration.pdf> acesso em: 17 maio 2018.
- 34 Lewandowski, A.; Galinski, M. Practical and theoretical limits for electrochemical double-layer capacitors. **Journal of Power Sources**. 173, 822–828, 2007. Doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.05.062.
- 35 Galiński, M.; Lewandowski, A; Stępnia, I. Ionic liquids as electrolytes. **Electrochimica Acta**, Volume 51, Issue 26, Pages 5567-5580, 2006. Doi: 10.1016/j.electacta.2006.03.016.
- 36 Lee, H.; Yanilmaz, M.; Toprakci, O.; Fu, K.; Zhang, X. A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries. **Energy Environ. Sci.**, 7, 3857-3886, 2014. Doi: 10.1039/C4EE01432D.
- 37 Disponível em: http://batteryuniversity.com/learn/article/bu_306_battery_separators. Acesso em: 18 maio 2018.
- 38 Canham, L. T. Handbook of Porous Silicon, **Springer Reference**, 2014.
- 39 Oakes, L. et al. Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors. **Scientific Reports**, 3, 3020, 2013. Doi: 10.1038/srep03020.
- 40 Chatterjee, S.; Carter, R.; Oakes, L.; Erwin, W. R.; Bardhan, R.; Pint, C. L. Electrochemical and Corrosion Stability of Nanostructured Silicon by Graphene Coatings: Toward High Power Porous Silicon Supercapacitors. **J. Phys. Chem. C**, 118, 10893–10902, 2014.
- 41 Westover, A. S.; Tian, J. W.; Bernath, S.; Oakes, L.; Edwards, R.; Shabab, F. N.; Chatterjee, S.; Anilkumar, A. V.; Pint, C. L. A multifunctional load-bearing solid-state supercapacitor. **Nano Lett.**, 14, 3197–3202, 2014.
- 42 Disponível em: <https://www-nds.iaea.org/exfor/ibandl.htm>. Acesso em: 21 maio 2018.
- 43 Stoller, Meryl D., Ruoff, Rodney S., Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. **Energy Environ. Sci.**, 2010,3, 1294-1301
- 44 L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene. **Phys. Rep.**, 473 (2009), pp. 51-87, 10.1016/j.physrep.2009.02.003

45 D. J. Morgan; Cluster cleaned HOPG by XPS. **Surface Science Spectra** **24**, 024003 (2017); Doi: 10.1116/1.4993771.

46 B. Lesiak, L. Kövér, J. Tóth, J. Zemek, P. Jiricek, A. Kromka, N. Rangam, C sp²/sp³ hybridisations in carbon nanomaterials – XPS and (X)AES study. **Applied Surface Science**, ISSN: 0169-4332, Vol: 452, Page: 223-231

47 T. Y. Leung; W. F. Man; P. K. Lim; W. C. Chan; F. Gaspari; S. Zukotynski, Determination of the sp³/sp² ratio of a-C:H by XPS and XAES. **Journal of Non-Crystalline Solids**, ISSN: 0022-3093, Vol: 254, Issue: 1, Page: 156-160

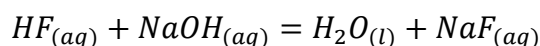
XX 2016-Integrated on-chip energy storage using passivated nanoporous-silicon electrochemical capacitors

APÊNDICE A - Titulação HF

Na corrosão anódica do silício é necessário o uso de uma solução de ácido fluorídrico (HF) e etanol (C₂H₆O). Embasado na literatura a proporção a ser usada deve ser de aproximadamente 1:HF(49% m/m) + 1:C₂H₆O (96% v/v) e para isso, a concentração do garrafão de HF deve ser bem conhecida para que se obtenha reprodutibilidade na corrosão anódica.

Esta concentração pode ser descoberta por uma titulação ácido-base que consiste na reação de um ácido com uma base, onde se conhece bem a concentração e volume de um reagente e acrescenta-se lentamente e de forma controlada um determinado volume de outro reagente de concentração desconhecida ou vice-versa. Monitorando o pH em função do volume acrescentado, obtém-se uma curva de titulação onde é possível extrair o chamado ponto de equivalência que nada mais é que o ponto de inflexão da curva e equivale à mistura estequiométrica dos dois reagentes.(1)

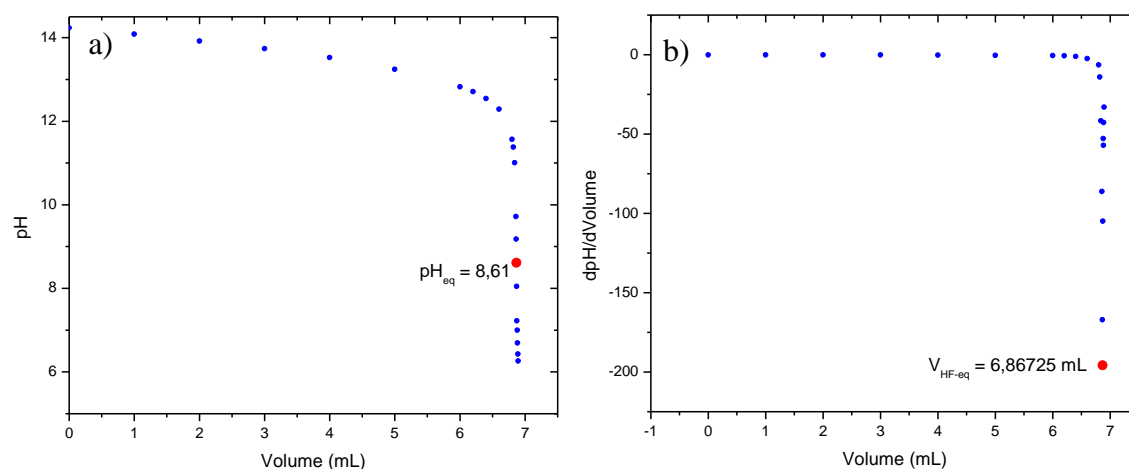
Em nosso caso, nosso laboratório (LSI-EPUSP) dispõe de garrafões de ácido fluorídrico, que é um ácido fraco, sendo desconhecida sua verdadeira concentração. Para a base preparamos uma solução de NaOH, que é uma base forte, sendo de 1M e de 200 mL equivalendo a 0,2 mols de NaOH. Desta forma a reação seria da seguinte forma:



Haverá a produção do sal NaF, porém o limite de solubilidade deste é acima de 1M não havendo portanto neste caso particular a precipitação deste sal. Observa-se que na mistura estequiométrica é necessário 1 mol de HF para neutralizar 1 mol de NaOH. Portanto será necessário 0,2 mols de HF para neutralizar a solução de NaOH preparada.

Como o HF corrói o vidro do eletrodo de pH, iniciou-se a medida de pH da base e acrescentou-se aos poucos com o uso de micropipetas calibradas determinados volumes de HF. Com isto montou-se o gráfico da figura 1a. O ponto de equivalência no gráfico é o ponto que apresenta a maior declividade, sendo este rapidamente encontrado com o uso de um segundo gráfico mostrando a derivada do pH em função do volume de HF acrescentado,(2) conforme a figura 1b.

Figura 1 – a) Curva de titulação; b) derivada da curva de titulação.



Fonte: autor.

Desta forma podemos calcular a concentração de HF, sabendo-se o volume de HF no ponto de equivalência:

$$[\text{HF}] \cdot V_{\text{HF-eq}} = [\text{NaOH}] \cdot V_{\text{NaOH}}$$

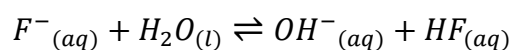
Portanto $[\text{HF}] = 29,124 \text{ M}$

Para uma solução de HF (48% w/w) vendida comercialmente sua densidade é de 1150 g/L o que corresponde a uma molaridade de 27,586 M. (3) Considerando-se que o de HF titulado tenha a mesma densidade do vendido comercialmente, este corresponderia a uma concentração de 50,7% w/w.

No ponto de equivalência os mols de HF adicionados equivalem aos mols de NaOH presentes inicialmente. Como a reação procede por completo, a base conjugada do HF, o íon F^- que é uma base fraca, predominará a solução.

$$[\text{F}^-] = \frac{\text{mols NaOH}}{\text{Volume total}} = \frac{0,2 \text{ mols}}{200 \text{ mL} + 6,86725 \text{ mL}} = 0,967 \text{ M}$$

Para calcular o pH neste ponto, devemos levar em consideração que o íon F^- irá hidrolisar.



$$k_b = \frac{k_w}{k_a} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{6,6 \cdot 10^{-4}} = 1,515 \cdot 10^{-11}$$

$$k_b = \frac{[OH^-] \cdot [HF]}{[F^-]} = \frac{x^2}{0,967 - x} = 1,515 \cdot 10^{-11}$$

$$x = 3,828 \cdot 10^{-6}$$

$$pOH = -\log(x) = 5,417$$

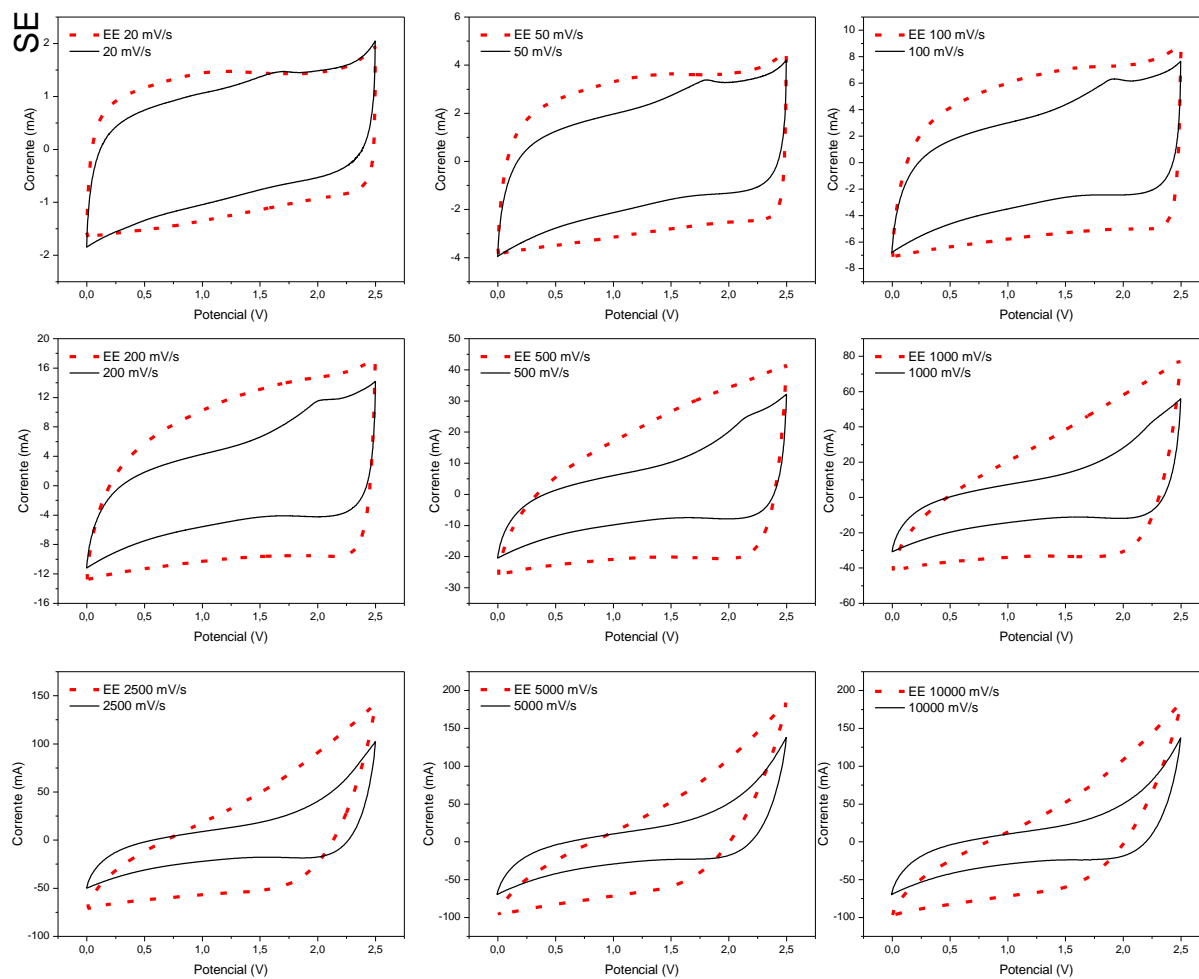
$$pH = 14 - pOH = 8,583$$

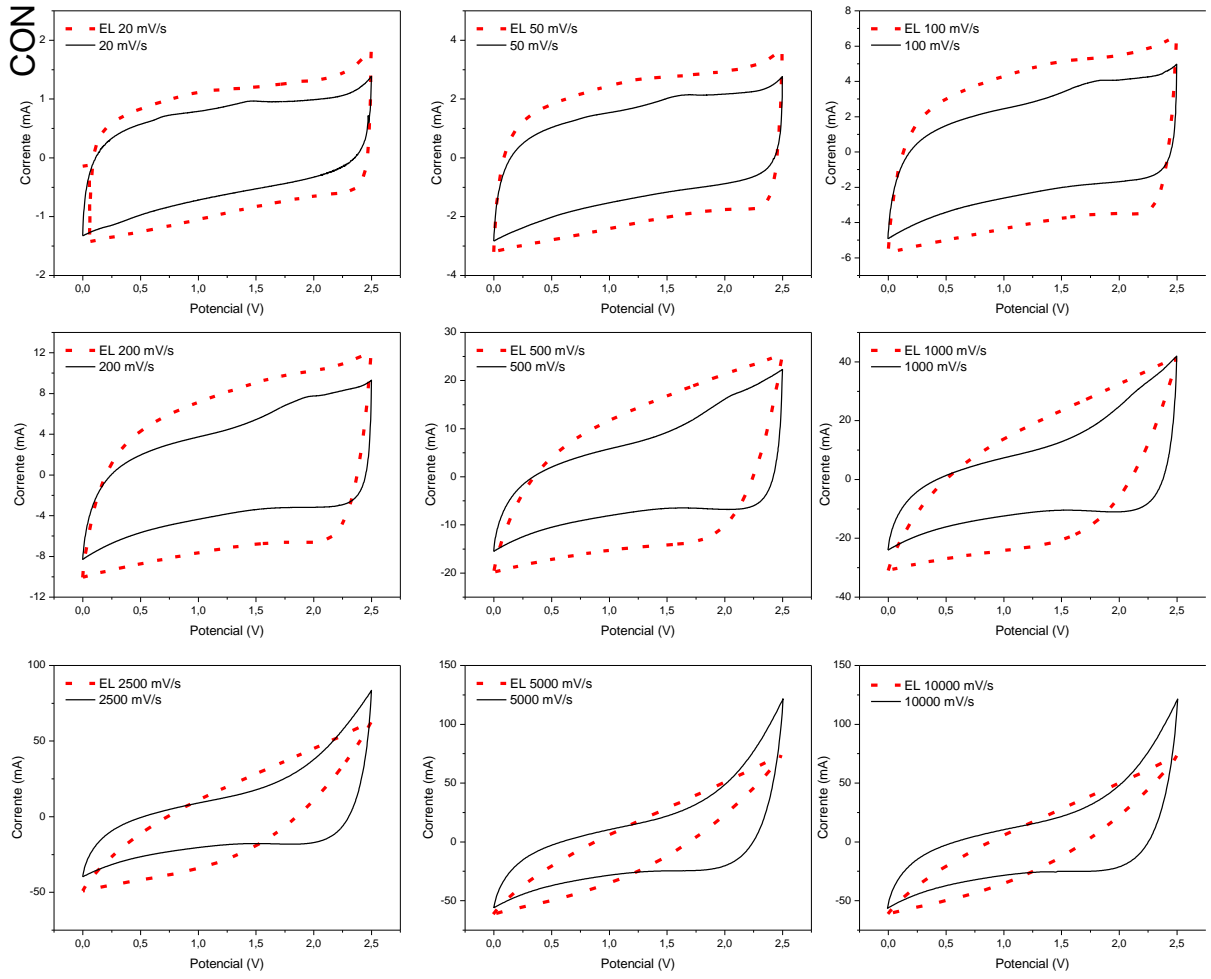
O pH extraído do gráfico da figura 1a é de 8,61. O valor experimental difere do teórico em 0,34 %.

REFERÊNCIAS

- 1 http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Analytical_Chemistry/Quantitative_Analysis/Titration/Titration_Of_A_Weak_Acid_With_A_Strong_Base. Acesso em: 03/06/2016.
- 2 http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.0/09_Titrimetric_Methods/9.2%3A_Acid%E2%80%93Base_Titrations. Acesso em: 03 jun. 2016.
- 3 <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/339261?lang=en®ion=BR>. Acesso em: 03 jun. 2016.

APÊNDICE B – Voltametria cíclicas extras





APÊNDICE C - Procedimento crescimento de grafeno

Segundo a literatura o crescimento de camadas de grafeno ocorre de forma catalítica no silício poroso a temperaturas tão baixas quanto 700 K seguindo-se um perfil de temperatura adequado utilizando-se uma proporção de gases de (10:200:1000) SCCM de C₂H₂:H₂:Ar, respectivamente.

A fim de se utilizar os gases citados anteriormente de forma segura, fez-se o uso de cilindros com misturas dos gases diluídos em argônio de forma a tornar o processo mais seguro, porém que permita uma flexibilidade na mudança da proporção encontrada na literatura.

ACETILENO (C₂H₂) C₂H₂:Ar (16 % mol/mol)

Na saída do cilindro a proporção de gases é de 16 mols de C₂H₂ para 84 mols de Ar ou 1 mol de C₂H₂ para 5,25 de Ar. Considerando-os como gases ideais em CNTP na saída do cilindro e de acordo com a lei dos gases ideais (PV=nRT) temos a proporção da vazão de acetileno e argônio de 1: 5,25 SCCM.

Para a vazão final, de acordo com a literatura, de **10 SCCM de C₂H₂** seguindo a proporção anterior haverá 52,5 SCCM de Ar totalizando 62,5 SCCM de H₂:Ar.

$$10 \text{ SCCM C}_2\text{H}_2 + 52,5 \text{ SCCM Ar} = \underline{62,5 \text{ SCCM C}_2\text{H}_2:\text{Ar}}$$

HIDROGÊNIO (H₂) H₂:Ar (10 % mol/mol)

Na saída do cilindro a proporção de gases é de 10 mols de H₂ para 90 mols de Ar ou 1 mol de H₂ para 9 mols de Ar. Considerando-os como gases ideais em CNTP na saída do cilindro e de acordo com a lei dos gases ideais (PV=nRT) temos a proporção da vazão de hidrogênio e argônio de 1: 9 SCCM.

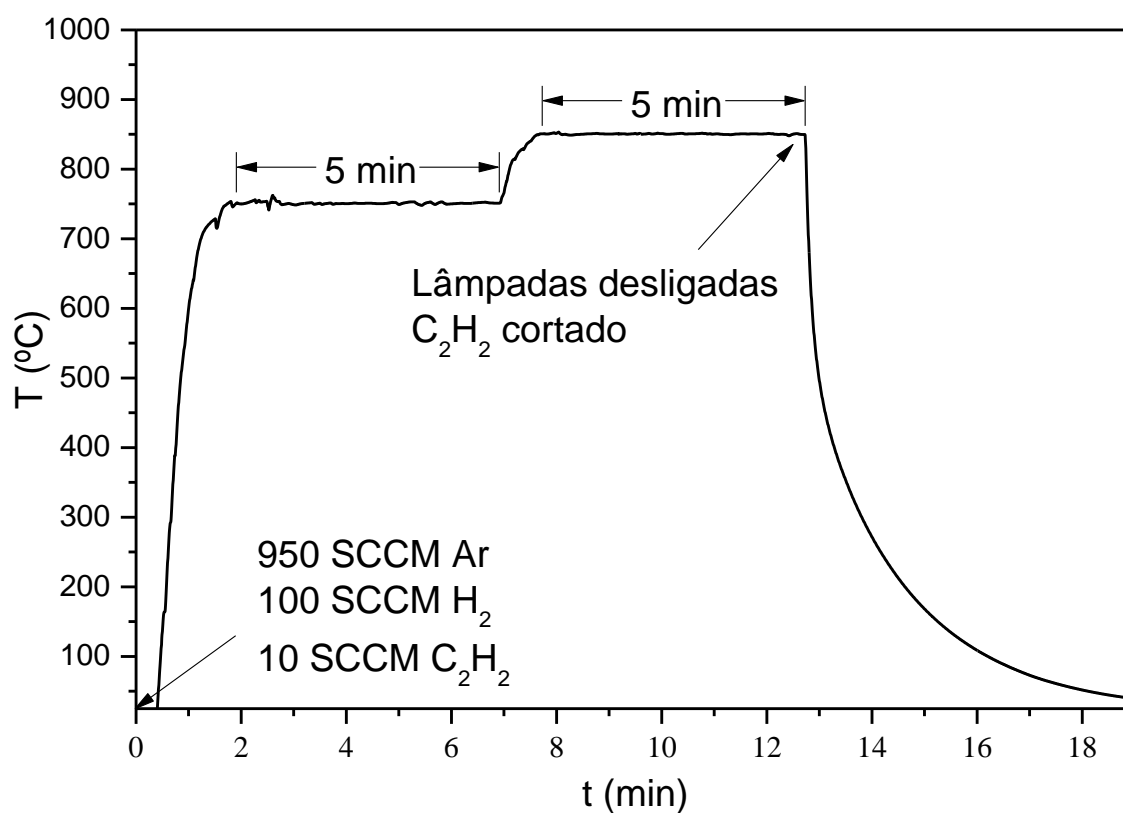
Para a vazão final de **100 SCCM de H₂** seguindo a proporção anterior haverá 900 SCCM de Ar totalizando 1000 SCCM de H₂:Ar.

$$100 \text{ SCCM H}_2 + 900 \text{ SCCM Ar} = \underline{1000 \text{ SCCM H}_2:\text{Ar}}$$

MODO DE OPERAÇÃO

Teremos ao final a seguinte estequiometria: (10:200:952,5) SCCM de $C_2H_2:H_2:Ar$, respectivamente. O que seria aproximadamente 100% mais diluído que o apresentado na literatura devido à mistura de hidrogênio e argônio que foi adquirida. Na figura 1 mostramos o perfil de temperatura utilizado, já com adaptações para uso com a mistura de gases citadas acima.

Figura 1 - Perfil de temperatura.



Fonte: autor.

GAS CORRECTION FACTOR – GCF

Para o correto setup do MFC um fator de correção de gás (GCF) deve ser usado. Abaixo é mostrado o método extraído do manual do MFC para se calcular o GCF apropriado.

As equações para cálculo do GCF assumem que o MFC foi calibrado a uma temperatura de referência de 0° C (~273° K). Caso queira ler o MFC como se esse fosse calibrado a uma temperatura diferente, ajuste o valor calculado do GCF usando a seguinte equação:

$$GCF_{0^{\circ}C} = \frac{(d_{N_2} \cdot cp_{N_2}) \cdot S}{(d \cdot cp)} \qquad GCF_{X^{\circ}C} = GCF_{0^{\circ}C} * \frac{273,15 + X^{\circ}C}{273,15}$$

Onde, cp é calor específico a pressão constante do gás;

d é a densidade do gás em CNTP (0 °C e 100 kPa);

S é o fator de correção da estrutura molecular.

	cp	cp	d em CNTP	S	GCF (0 °C)	GCF (20 °C)
	(kJ/kg.K)	(cal/g.°C)	(g/L)	fator de correção da estrutura molecular		
N ₂	1,0396	0,248304	1,251	1	1	1,07322
Ar	0,52	0,1242	1,784	1,03	1,443982	1,54971
H ₂	14,32	3,420275	0,08988	1	1,010455	1,08444
C ₂ H ₂	1,69	0,40365	1,097	0,88	0,617322	0,66252

Para a mistura de gases o GCF deve ser calculado da seguinte forma:

$$GCF_{0^{\circ}C} = \frac{(d_{N_2} \cdot cp_{N_2}) \cdot (a_1 \cdot S_1 + a_2 \cdot S_2)}{(a_1 \cdot d_1 \cdot cp_1 + a_2 \cdot d_2 \cdot cp_2)}$$

a₁ e a₂ é a fração da vazão do gás 1 e 2 sendo a₁ + a₂ = 1. Para que se leia a vazão do MFC de um determinado gás como se fosse o gás padrão (nitrogênio) no qual o MFC costuma ser mensurado e calibrado temos:

$$\frac{GCF_{N_2}}{GCF} = \frac{Q_{N_2-eq}}{Q} \therefore Q_{N_2-eq} = \frac{GCF_{N_2} \cdot Q}{GCF}$$

EQUIP TAG	GAS	GCF (0 °C)	GCF (20 °C)	Q (SCCM)	Q _{N₂-eq} (SCCM)	MFC Full Scale p/ N ₂ (SCCM)	%Q _{N₂-eq}
MFC 2	H ₂ :Ar	1,386087	1,48758	1000 (100 SCCM H ₂ + 900 SCCM Ar)	672,23	4216	15,9 %
MFC 7	C ₂ H ₂ :Ar	1,216065 (MFC novo)	1,3 (MFC velho)	62,5 (10 SCCM C ₂ H ₂)	51,39	426 (MFC velho)	11,3 %
						100 (MFC novo)	51,4 %
MFC 6	Ar	1,443982	1,54971	1000	645,3	8200	7,9 %
				7116	4592		56 %

Todos MFCs acima (exceto MFC novo) mensurados em 04/05/2019, temperatura do N₂ utilizado por volta de 20 °C.

Purge com N₂ da câmara = 15 minutos fluxo de 6,5 L/min. Seguido de *purge* com Ar da câmara = 5 minutos MFC6_Ar 56% F.S..

Tempo espera homogeneização de gases injetados na câmara = 5 minutos.

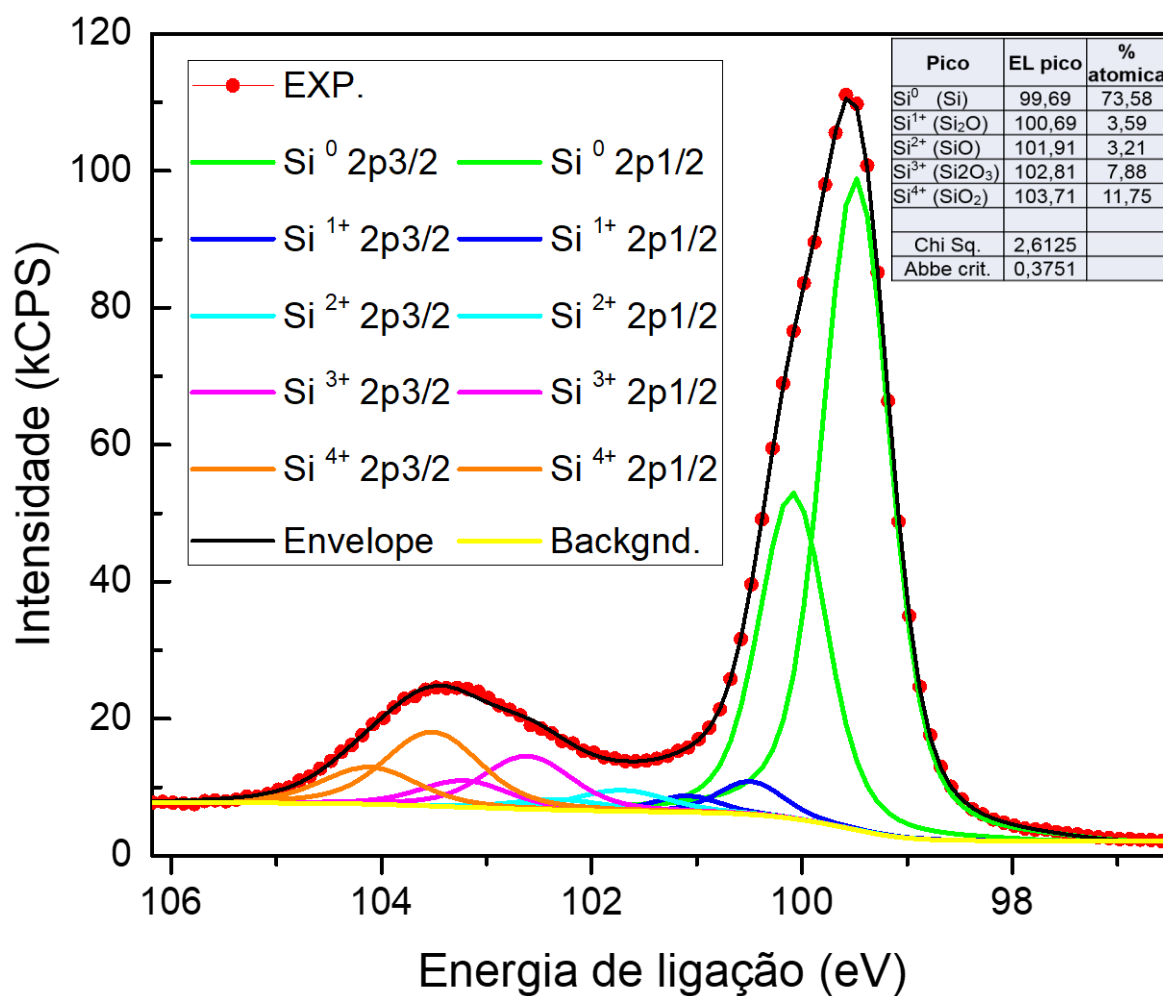
Purge O₂ da câmara = 700 °C 2 min MFCx_Ar 81% F.S.

V% 750 °C = 70%

V% 850 °C = 84%

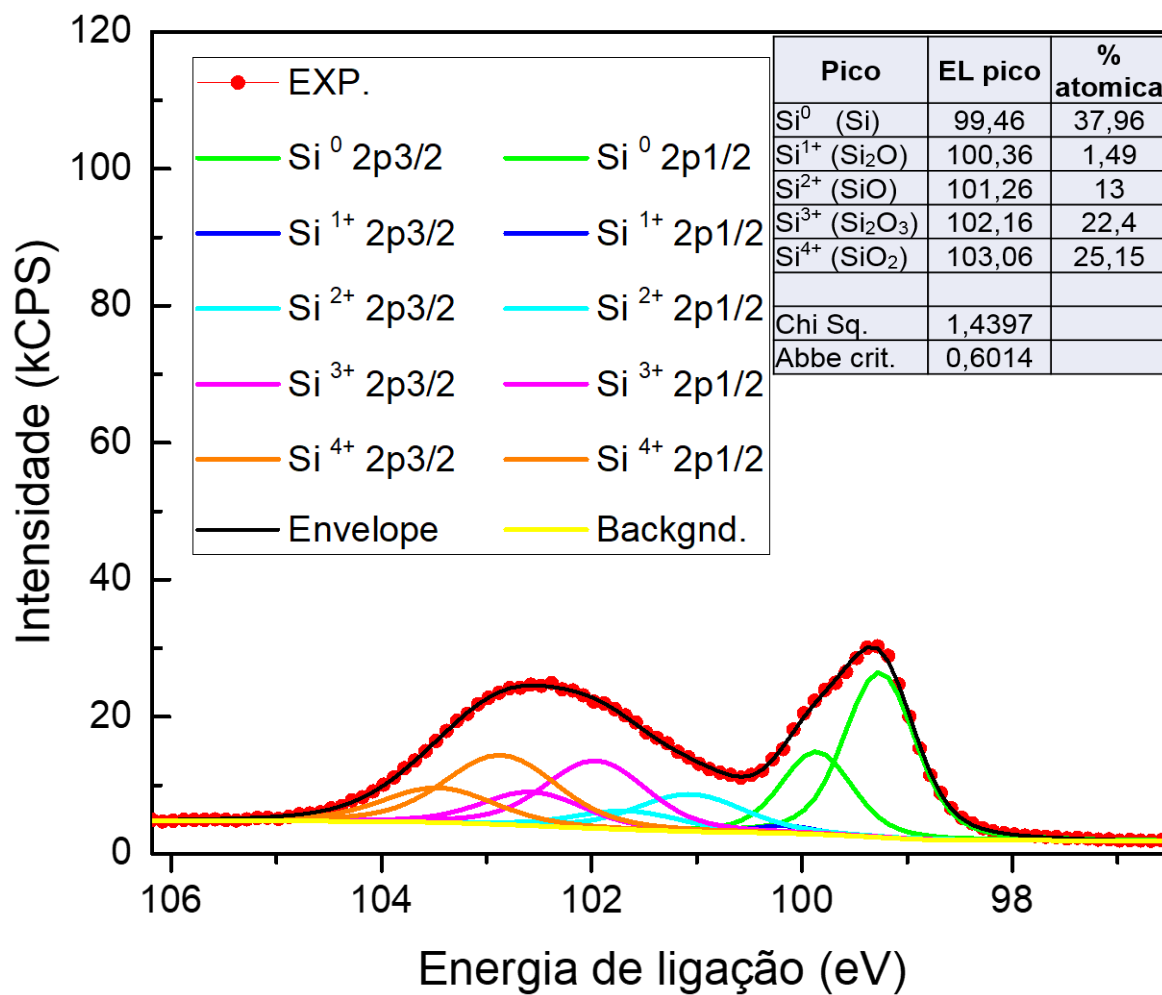
APÊNDICE D – Espectros XPS adicionais

Figura 1 - XPS pico Si2p de uma amostra de silício poroso.



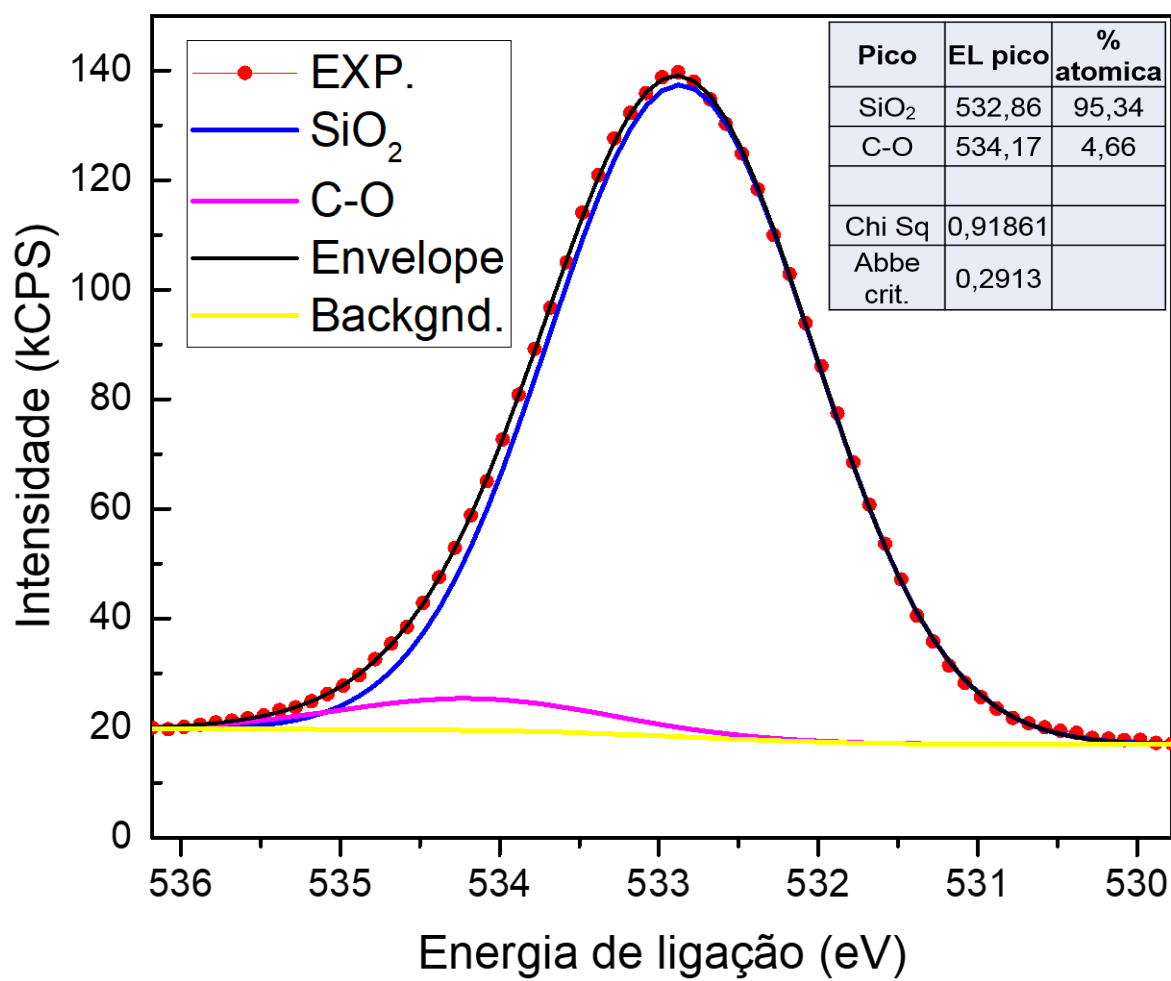
Fonte: autor.

Figura 2 - XPS PSG Si2p de uma amostra de silício poroso com grafeno.



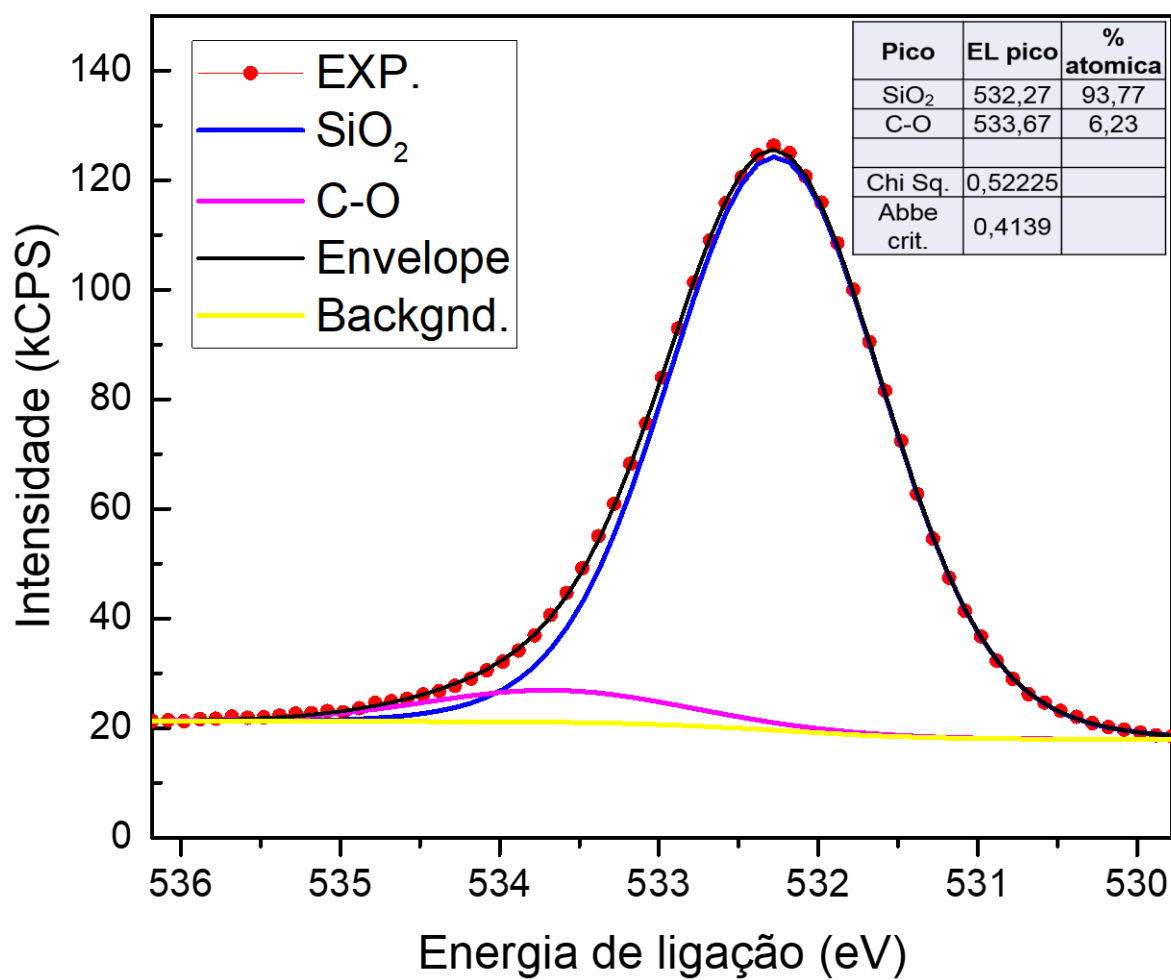
Fonte: autor.

Figura 3- XPS PS O1s de uma amostra de silício poroso.



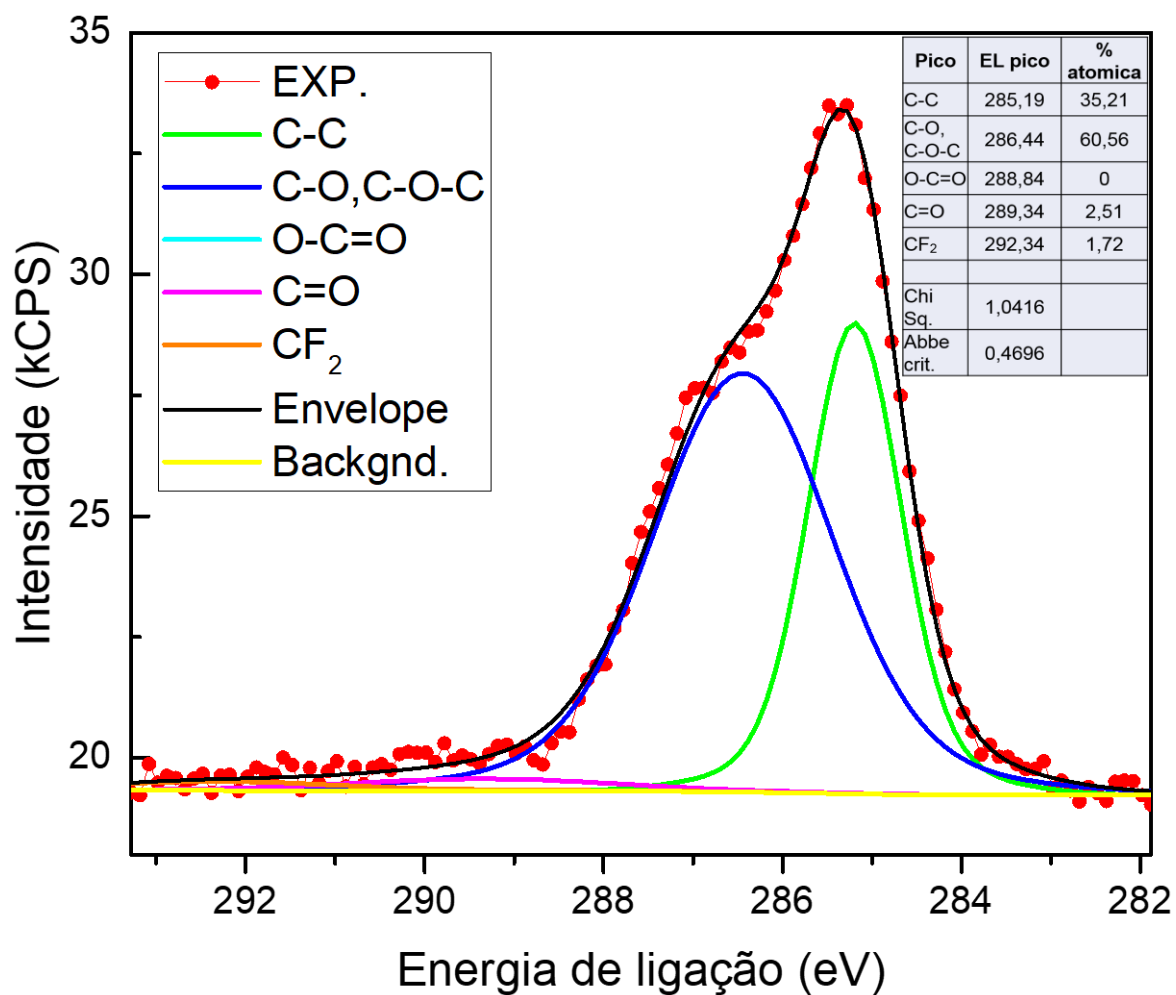
Fonte: autor.

Figura 4 - XPS PSG O1s de uma amostra de silício poroso com grafeno.



Fonte: autor.

Figura 5 -- XPS PS C1s de uma amostra de silício poroso.



Fonte: autor.

APÊNDICE E – Espectroscopias Raman para diferentes parâmetros de processo

Variáveis

t_{purge} = tempo de fluxo de um determinado gás na câmara de quartzo a fim de deslocar e remover moléculas de água e oxigênio provenientes da atmosfera após a inserção da amostra no forno RTP.

t_{homo} = tempo de homogeneização dos gases de processo após o *purge* da câmara e antes da realização do perfil de temperatura.

Relação de amostras

OBS.: * REFERÊNCIA PARA AMOSTRAS SUBSEQUENTES.

C_2H_2 desligado ao final do último patamar e fluxo de H_2/Ar mantido no resfriamento (*cooldown*) até 100 °C a não ser quando indicado.

(10/05/19)

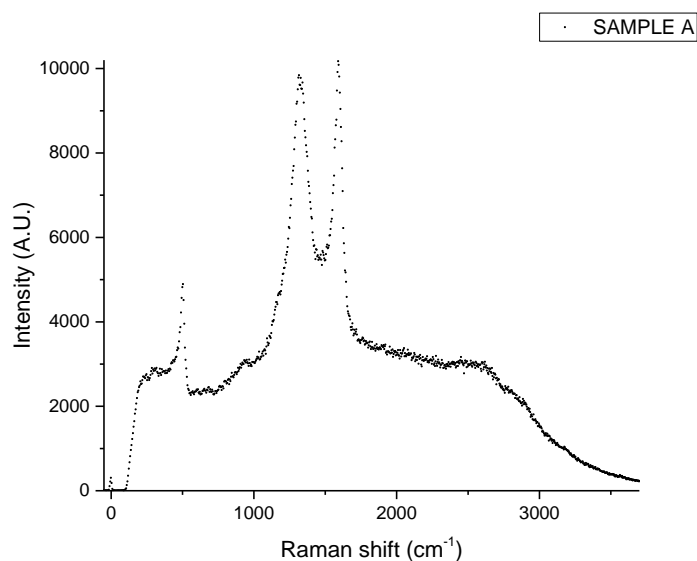
A:

t_{purge} = 15 minutos MFC6_Ar 56% F.S..

t_{homo} = 5 minutos 200 SCCM H_2 + 1852 SCCM Ar + 10 SCCM C_2H_2 .

1° patamar = 750 °C por 10 minutos.

2° patamar = 850 °C por 10 minutos.



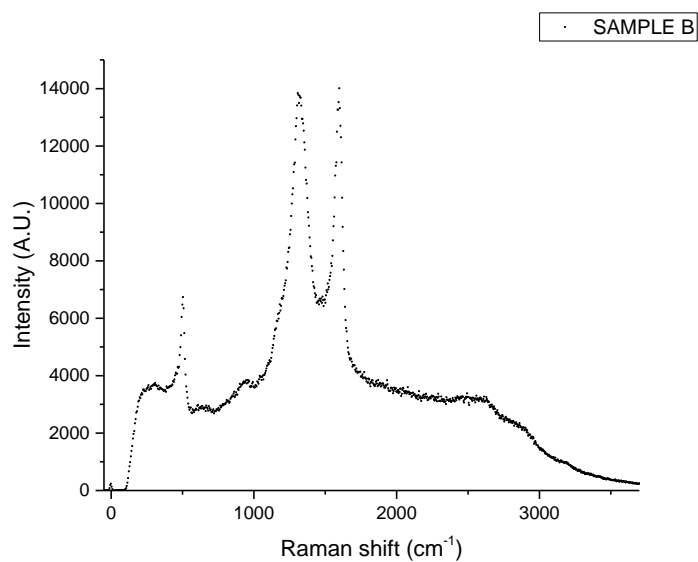
B:

$t_{\text{purge}} = 15$ minutos MFC6_Ar 56% F.S..

$t_{\text{homo}} = 5$ minutos 150 SCCM H_2 + 1402 SCCM Ar + 10 SCCM C_2H_2 .

1° patamar = 750 °C por 10 minutos.

2° patamar = 850 °C por 10 minutos.



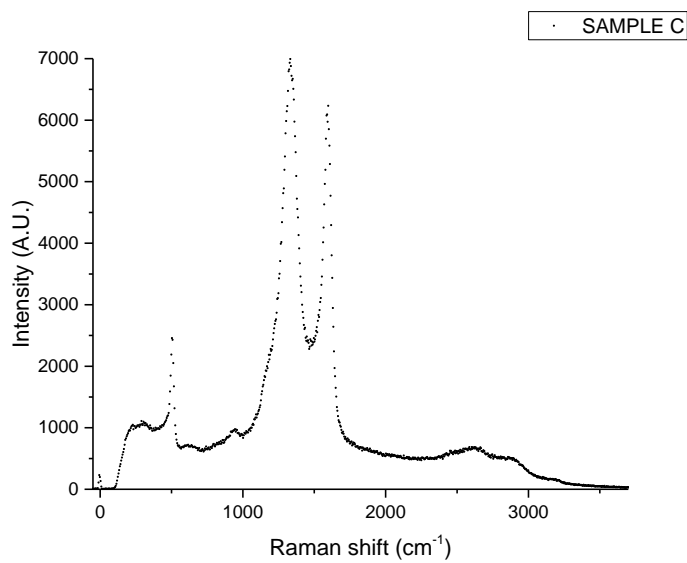
*C:

$t_{\text{purge}} = 15$ minutos MFC6_Ar 56% F.S..

$t_{\text{homo}} = 5$ minutos 100 SCCM H_2 + 952 SCCM Ar + 10 SCCM C_2H_2 .

1° patamar = 750 °C por 10 minutos.

2° patamar = 850 °C por 10 minutos.



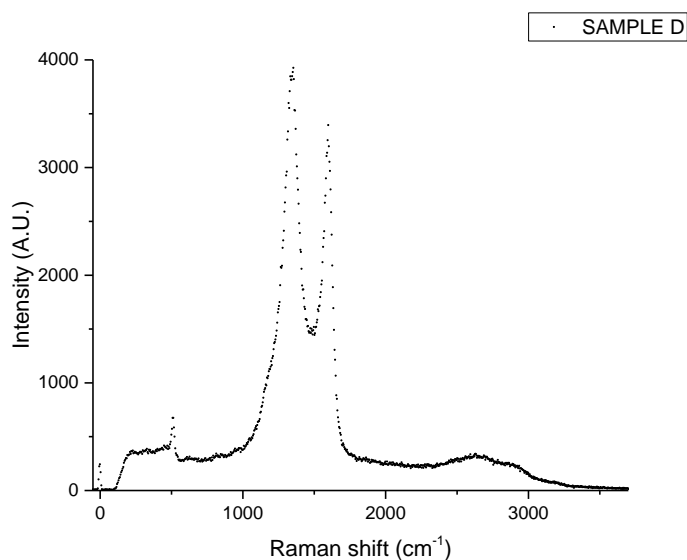
D:

$t_{\text{purge}} = 15$ minutos MFC6_Ar 56% F.S..

$t_{\text{thomo}} = 5$ minutos 50 SCCM H_2 + 1000 SCCM Ar + 10 SCCM C_2H_2 .

1° patamar = 750 °C por 10 minutos.

2° patamar = 850 °C por 10 minutos.



(15/05/19)

ALFA1:

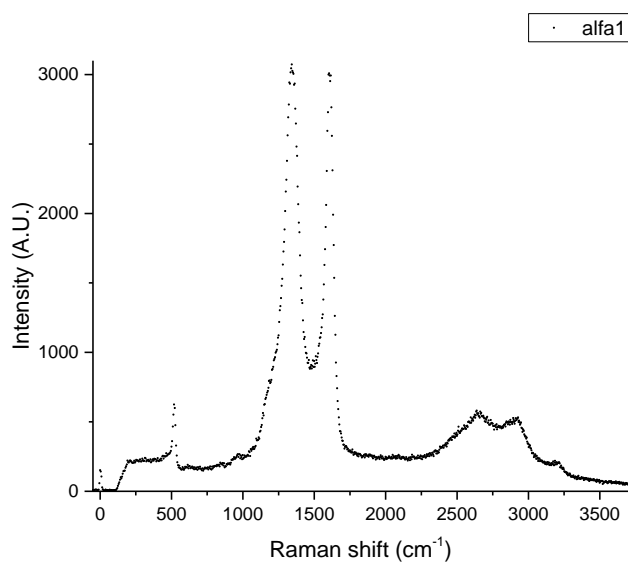
$t_{\text{purge}} = 15$ minutos MFC6_Ar 56% F.S..

$t_{\text{thomo}} = 15$ minutos 100 SCCM H_2 + 952 SCCM Ar + 10 SCCM C_2H_2 .

1° patamar = 750 °C por 10 minutos.

2° patamar = 850 °C por 10 minutos.

(OBS.: interrompido com 2 min do primeiro patamar, resumido do mesmo ponto após novo t_{thomo} de 15 min. C_2H_2 ligado até 200 °C no cooldown).



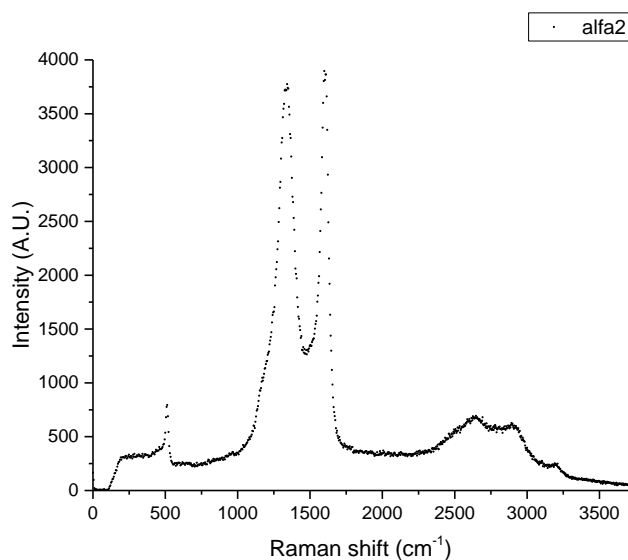
ALFA2:

$t_{\text{purge}} = 15$ minutos MFC6_Ar 56% F.S..

$t_{\text{homo}} = 15$ minutos 100 SCCM H_2 + 952 SCCM Ar + 10 SCCM C_2H_2 .

1° patamar = 650 °C por 10 minutos.

2° patamar = 850 °C por 10 minutos.

**THETA:**

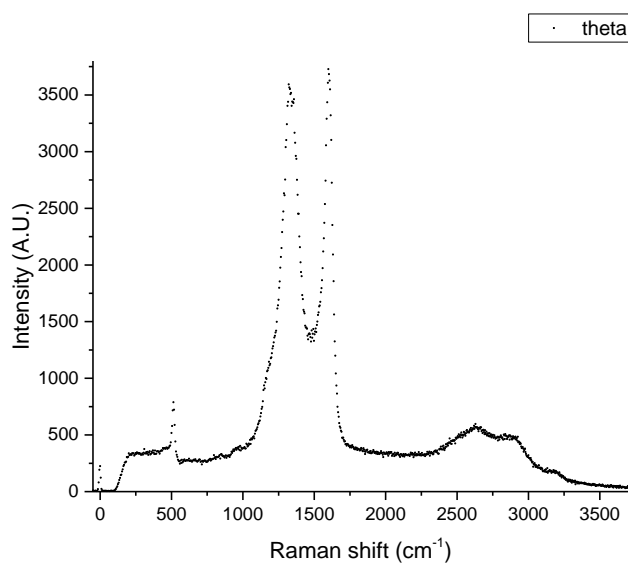
$t_{\text{purge}} = 30$ minutos MFC6_Ar 56% F.S..

$t_{\text{homo}} = 5$ minutos 100 SCCM H_2 + 952 SCCM Ar + 10 SCCM C_2H_2 .

1° patamar = 750 °C por 10 minutos.

2° patamar = 850 °C por 10 minutos.

(OBS.: C_2H_2 ligado até 260 °C no cooldown).



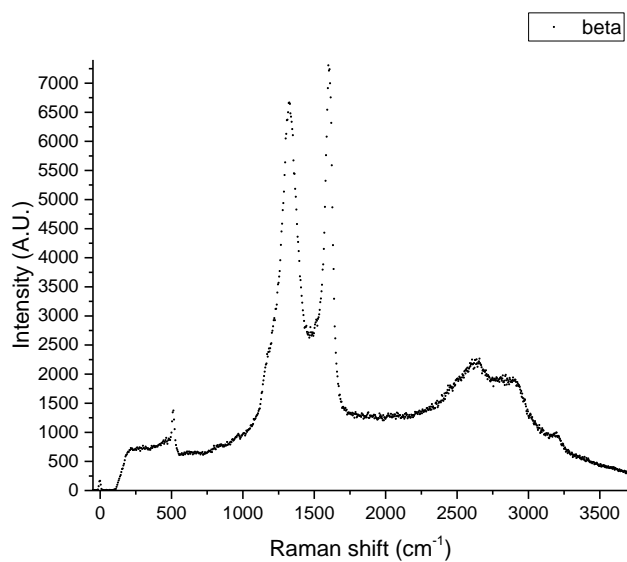
*BETA1:

$t_{\text{purge}} = 15$ minutos MFC6_Ar 56% F.S..

$t_{\text{homo}} = 5$ minutos 100 SCCM H_2 + 952 SCCM Ar + 10 SCCM C_2H_2 .

1° patamar = 750 °C por 5 minutos.

2° patamar = 850 °C por 5 minutos.



(16/05/19)

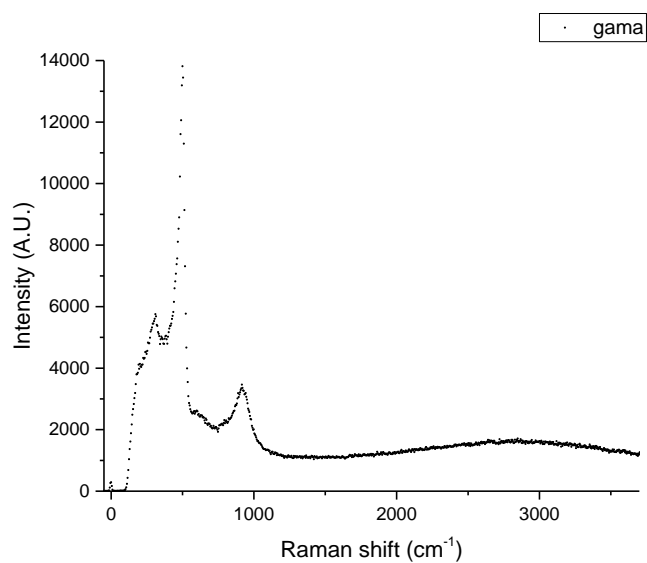
GAMA:

$t_{\text{purge}} = 0$ minutos MFC6_Ar 56% F.S..

$t_{\text{homo}} = 2$ minutos 100 SCCM H_2 + 952 SCCM Ar + 10 SCCM C_2H_2 .

1° patamar = 750 °C por 5 minutos.

2° patamar = 850 °C por 5 minutos.

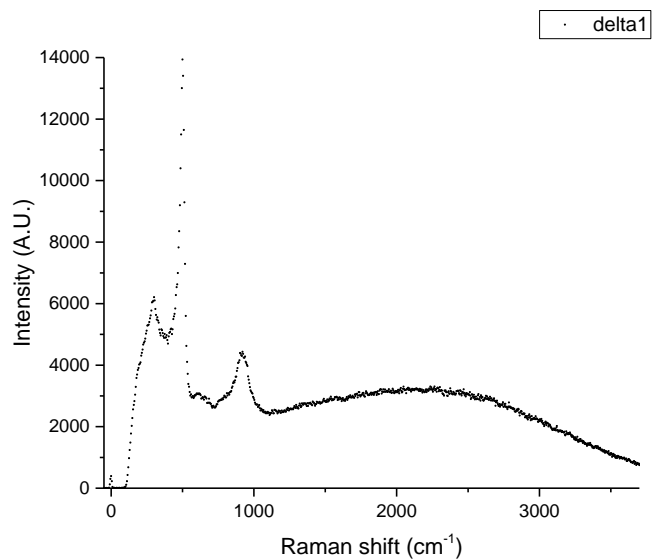


DELTA1:

$t_{\text{purge}} = 15$ minutos MFC6_Ar 56% F.S..

$t_{\text{thomo}} = 5$ minutos 100 SCCM H_2 + 952 SCCM Ar + 10 SCCM C_2H_2 .

Único patamar = 650 °C por 5 minutos.

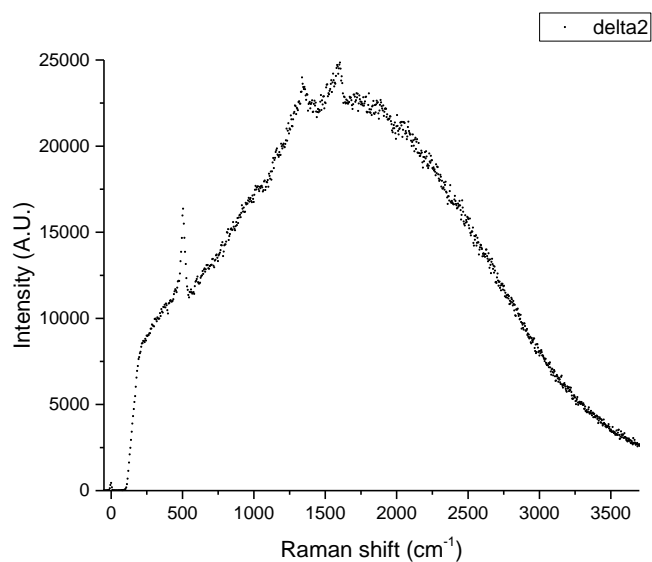


DELTA2:

$t_{\text{purge}} = 15$ minutos MFC6_Ar 56% F.S..

$t_{\text{thomo}} = 5$ minutos 100 SCCM H_2 + 952 SCCM Ar + 10 SCCM C_2H_2 .

Único patamar = 750 °C por 5 minutos.

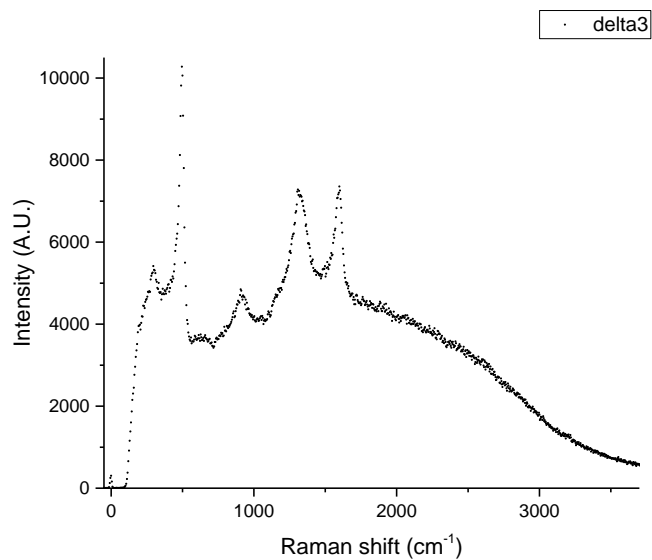


DELTA3:

$t_{\text{purge}} = 15$ minutos MFC6_Ar 56% F.S..

$t_{\text{thomo}} = 5$ minutos 100 SCCM H_2 + 952 SCCM Ar + 10 SCCM C_2H_2 .

Único patamar = 850 °C por 5 minutos.

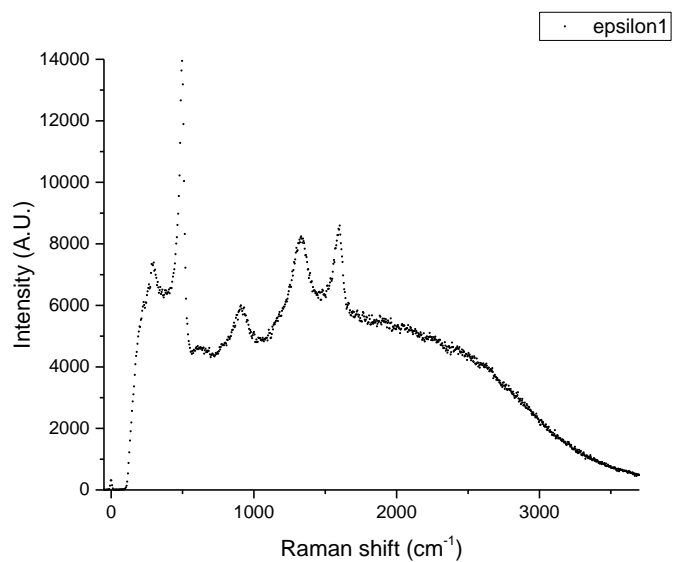
**EPSILON1:**

$t_{\text{purge}} = 15$ minutos MFC6_Ar 56% F.S..

$t_{\text{thomo}} = 5$ minutos 100 SCCM H_2 + 952 SCCM Ar + 10 SCCM C_2H_2 .

1° patamar = 750 °C por 2,5 minutos.

2° patamar = 850 °C por 2,5 minutos.



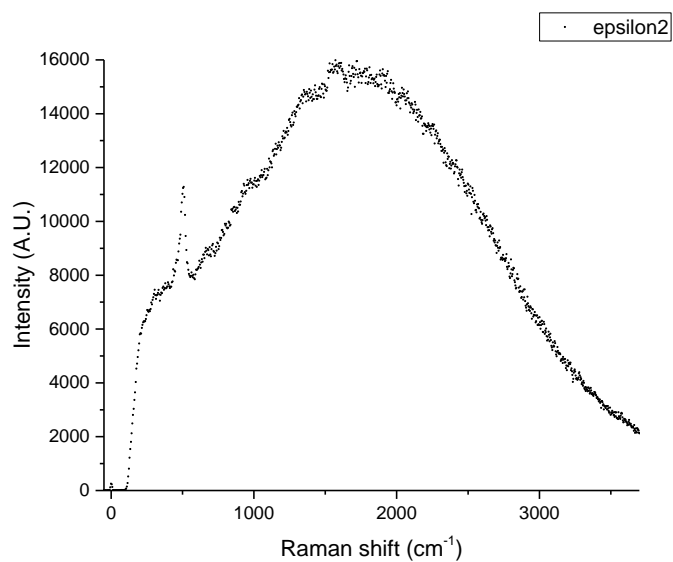
EPSILON2:

$t_{\text{purge}} = 15$ minutos MFC6_Ar 56% F.S..

$t_{\text{homo}} = 5$ minutos 100 SCCM H_2 + 952 SCCM Ar + 10 SCCM C_2H_2 .

1° patamar = 750 °C por 1 minuto.

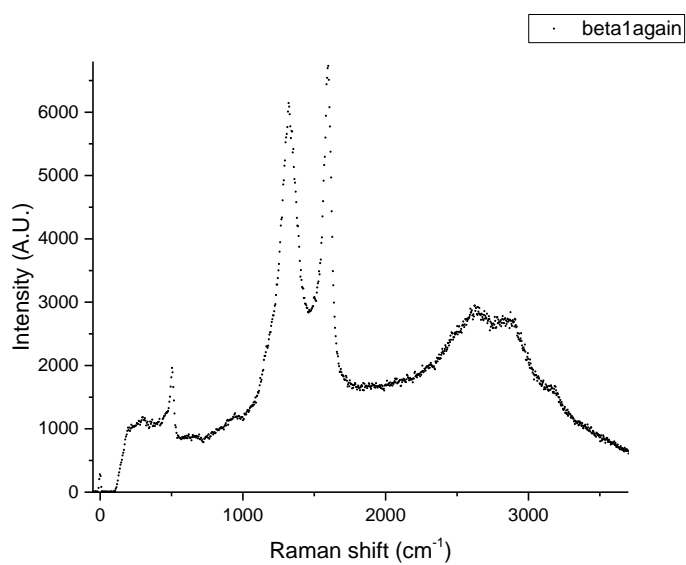
2° patamar = 850 °C por 1 minuto.



(20/05/19)

BETA1AGAIN:

Beta1 caracterizado por raman novamente.



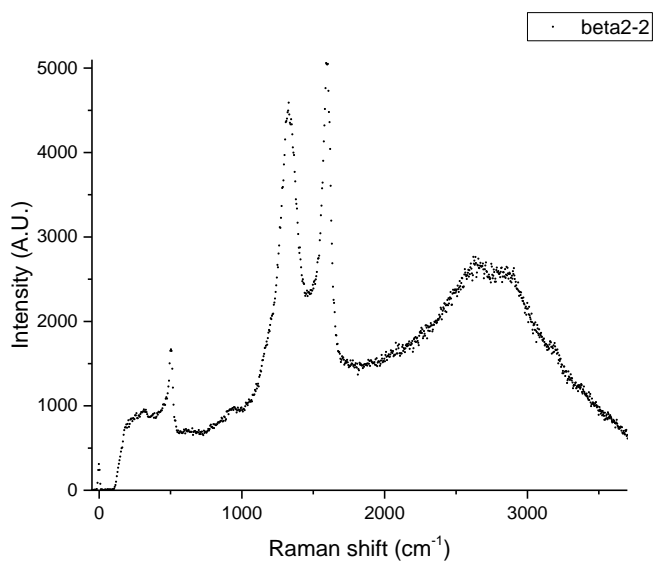
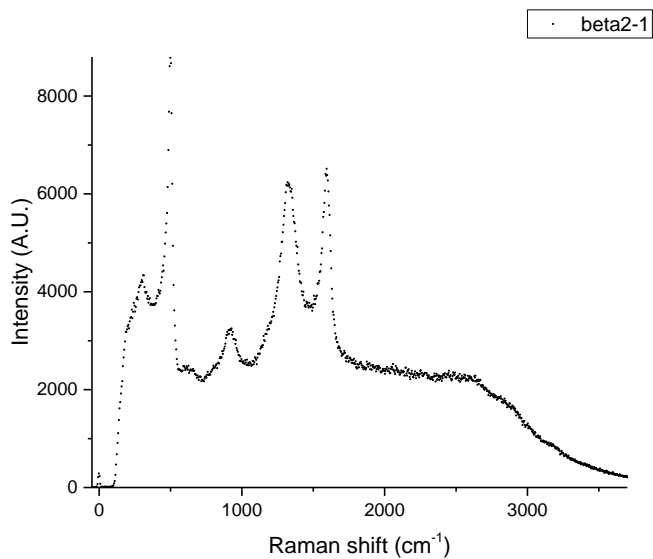
BETA2:

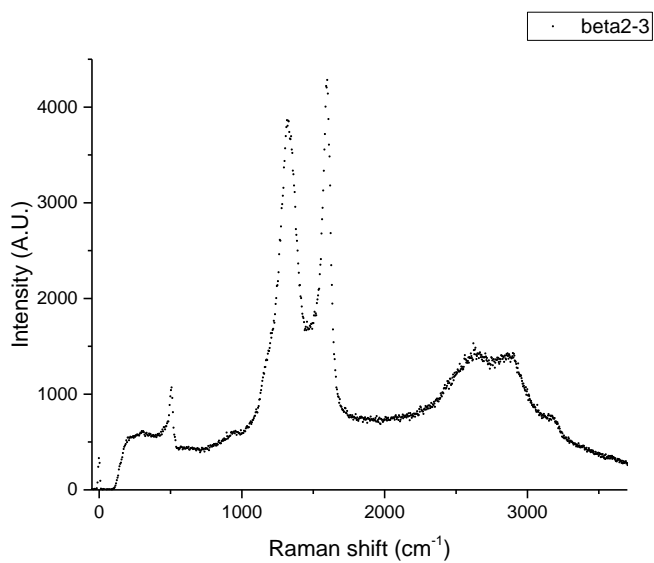
$t_{\text{purge}} = 15$ minutos MFC6_Ar 56% F.S..

$t_{\text{homo}} = 5$ minutos 100 SCCM H_2 + 952 SCCM Ar + 10 SCCM C_2H_2 .

1° patamar = 750 °C por 5 minutos.

2° patamar = 850 °C por 5 minutos.



**SIGMA1:**

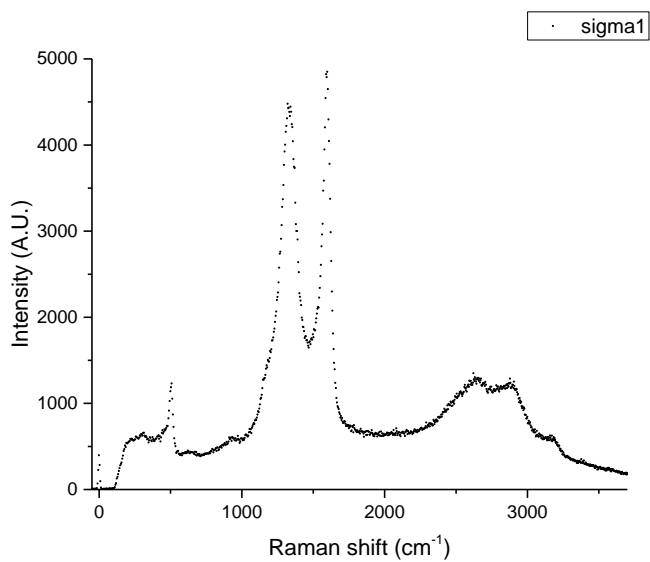
$t_{\text{purge}} = 15$ minutos MFC6_Ar 56% F.S..

$t_{\text{homo}} = 5$ minutos 100 SCCM H₂ + 952 SCCM Ar + 10 SCCM C₂H₂.

1° patamar = 750 °C por 5 minutos.

2° patamar = 850 °C por 5 minutos.

3° patamar = 850 °C por 5 minutos 100 SCCM H₂ + 900 SCCM Ar.



SIGMA2:

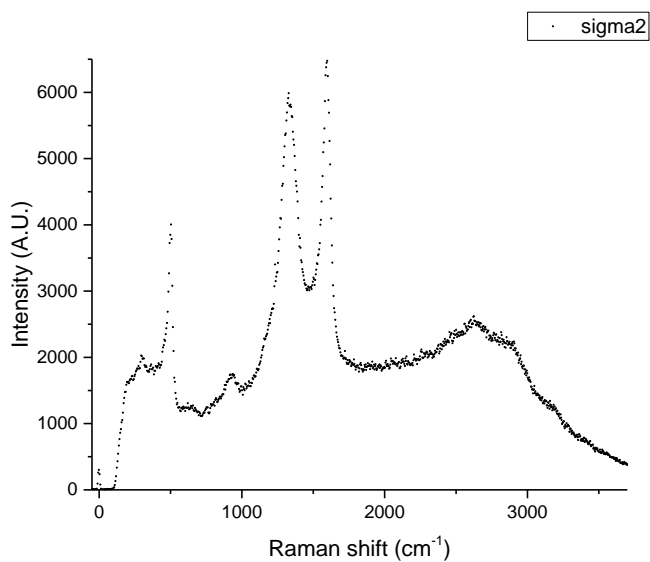
$t_{\text{purge}} = 15$ minutos MFC6_Ar 56% F.S..

$t_{\text{homo}} = 5$ minutos 100 SCCM H_2 + 952 SCCM Ar + 10 SCCM C_2H_2 .

1° patamar = 750 °C por 5 minutos.

2° patamar = 850 °C por 5 minutos.

3° patamar = 850 °C por 10 minutos 100 SCCM H_2 + 900 SCCM Ar.

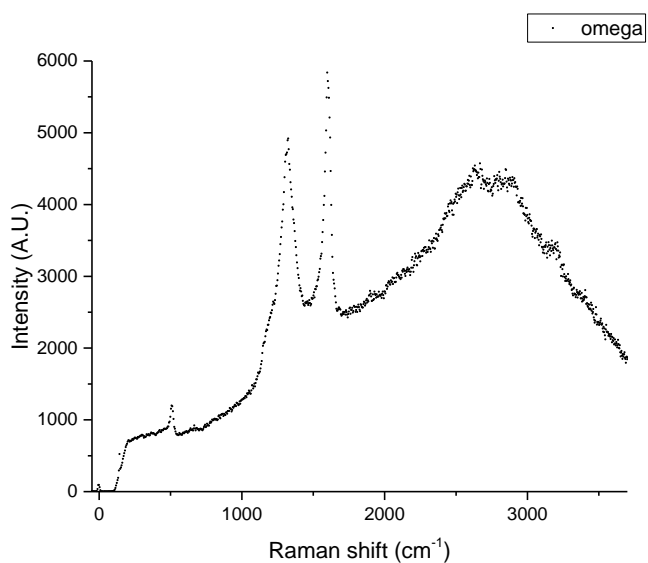
**(21/05/19)****OMEGA:**

$t_{\text{purge}} = 15$ minutos N_2 6 L/min (válvula agulha).

$t_{\text{homo}} = 5$ minutos 100 SCCM H_2 + 952 SCCM Ar + 10 SCCM C_2H_2 .

1° patamar = 750 °C por 5 minutos.

2° patamar = 850 °C por 5 minutos.



(24/05/19)

PSI:

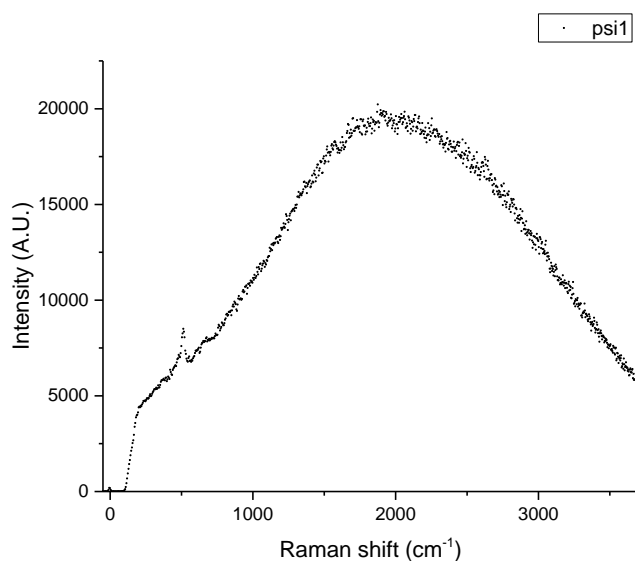
$t_{\text{purge}} = 13$ minutos N_2 6,5 L/min (válvula agulha) + 5 minutos MFC6_Ar 56% F.S..

$t_{\text{homo}} = 5$ minutos 100 SCCM H_2 + 952 SCCM Ar + 10 SCCM C_2H_2 .

1° patamar = 750 °C por 5 minutos.

2° patamar = 850 °C por 5 minutos.

(OBS.: foi colocado junto com a amostra de Si poroso, um pedaço de folha de cobre que pode ter influenciado o raman)



(27/05/19)

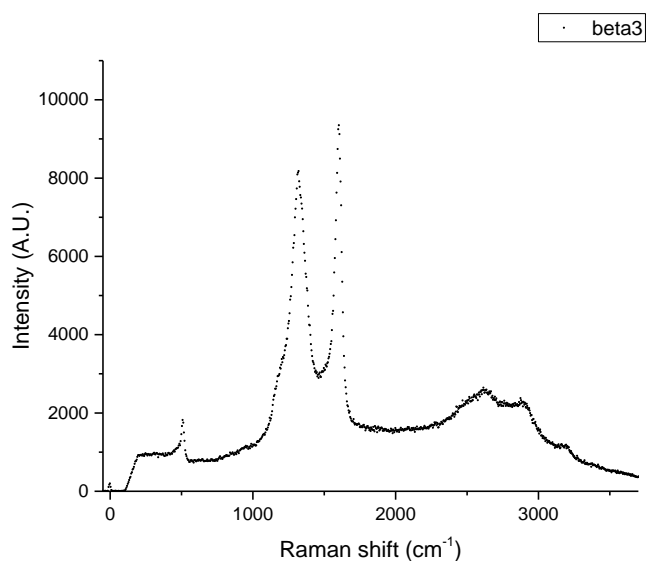
BETA3:

$t_{\text{purge}} = 15$ minutos MFC6_Ar 56% F.S..

$t_{\text{homo}} = 5$ minutos 100 SCCM H_2 + 952 SCCM Ar + 10 SCCM C_2H_2 .

1° patamar = 750 °C por 5 minutos.

2° patamar = 850 °C por 5 minutos.



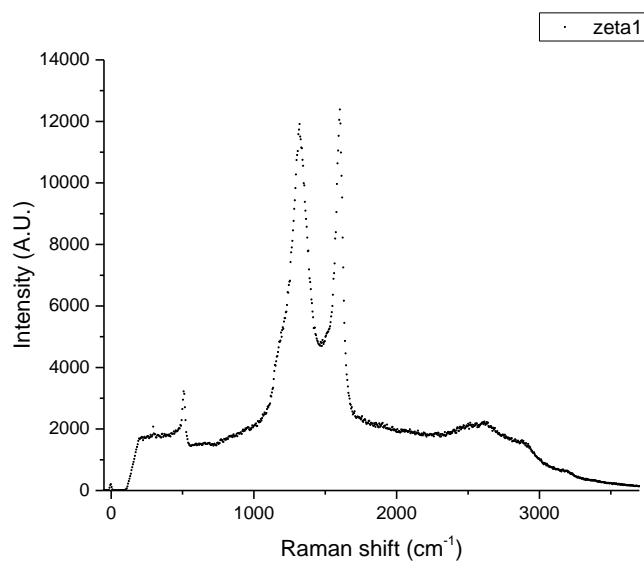
*ZETA1:

$t_{\text{purge}} = 15$ minutos N_2 6,5 L/min (válvula agulha) + 5 minutos MFC6_Ar 56% F.S..

$t_{\text{thomo}} = 5$ minutos 100 SCCM H_2 + 952 SCCM Ar + 10 SCCM C_2H_2 .

1° patamar = 750 °C por 5 minutos.

2° patamar = 850 °C por 5 minutos.



(30/05/19)

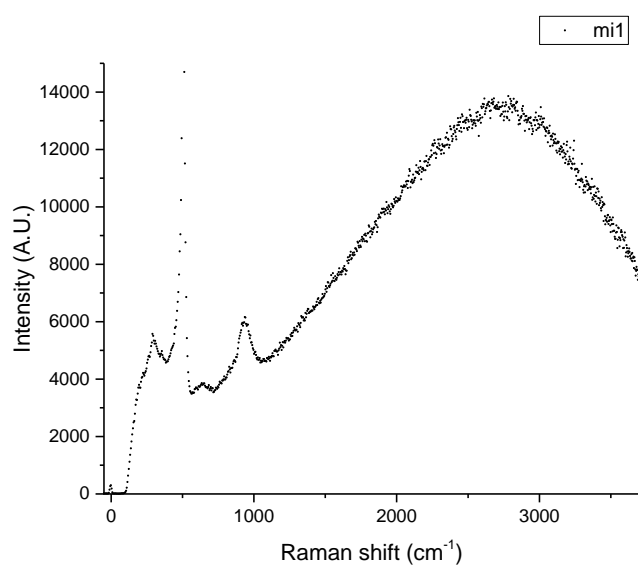
MI1:

$t_{\text{purge}} = 15$ minutos N_2 6,5 L/min (válvula agulha) + 5 minutos MFC6_Ar 56% F.S..

$t_{\text{thomo}} = 5$ minutos 100 SCCM H_2 + 952 SCCM Ar + 1 SCCM C_2H_2 .

1° patamar = 750 °C por 5 minutos.

2° patamar = 1000 °C por 5 minutos.



BRAVO1:

$t_{\text{purge}} = 19$ minutos N_2 6,5 L/min (válvula agulha) + 5 minutos MFC6_Ar 56% F.S..

$t_{\text{homo}} = 5$ minutos 100 SCCM H_2 + 952 SCCM Ar + 10 SCCM C_2H_2 .

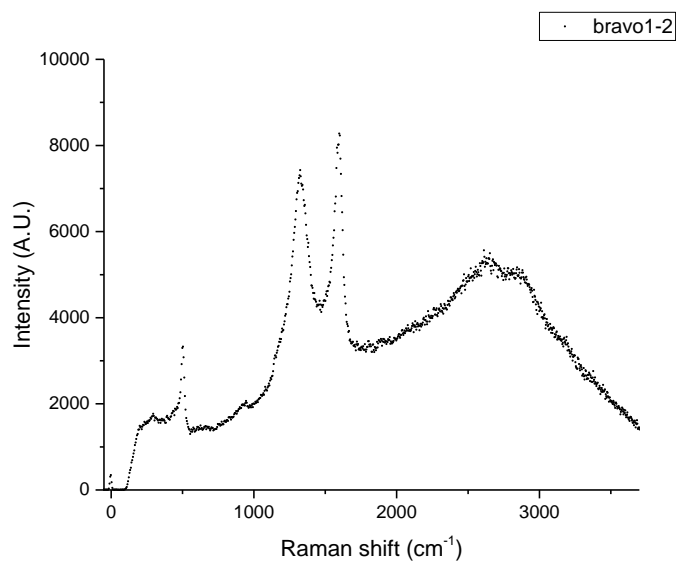
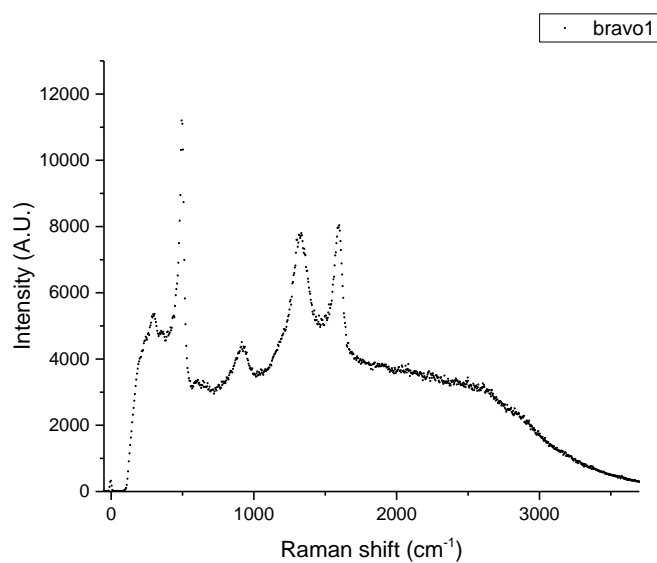
1° patamar = 160 °C por 1 minuto.

2° patamar = 750 °C por 5 minutos.

3° patamar = 850 °C por 5 minutos.

4° patamar = 850 °C por 2 minutos somente Ar (MFC6_Ar 56% F.S.).

(OBS.: cooldown com Ar MFC6_Ar 56% F.S.. até 100 °C.)



FOXTROT1:

$t_{\text{purge}} = 15$ minutos N_2 6,5 L/min (válvula agulha) + 5 minutos MFC6_Ar 56% F.S..

$t_{\text{homo}} = 5$ minutos 100 SCCM H_2 + 952 SCCM Ar + 10 SCCM C_2H_2 .

1° patamar = 700 °C por 5 minutos.

2° patamar = 900 °C por 5 minutos.

(OBS.: C_2H_2 desligado em 140 °C)

