

# O GRAFENO: MEIOS DE OBTENÇÃO E POSSÍVEIS APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA AUTOMOTIVA

Marcos Antonio Pedreira Araujo Junior<sup>1</sup>

Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato<sup>2</sup>

## Resumo

Desde 2010, o grafeno vem sendo estudado devido às suas excelentes propriedades elétricas, térmicas, ópticas e mecânicas. Por se tratar de carbono, elemento abundante da Terra, a utilização desse material é promissora. Porém, processos de obtenção mais eficazes estão sendo estudados, e no presente trabalho são discutidos: esfoliação mecânica, esfoliação química e deposição química à vapor. Realizou-se uma escala para avaliar qual processo é mais efetivo para aplicação industrial, e levando-se em conta pontos como aplicação em larga-escala, custo/benefício, entre outros, a esfoliação química mostra-se mais viável. Utilizando do estudo do grafeno obtido, foi realizada uma prospecção tecnológica a fim de avaliar o emprego do grafeno em ânodos de baterias elétricas automotivas de lítio. O MnCO<sub>3</sub>/óxido de grafeno mostrou-se extremamente eficaz, obtendo capacidade específica inicial de 1362,8 mAh/g à densidade de 100 mA/g e 773,8 mAh/g para 100 ciclos à 100 mA/g, o que são propriedades eletroquímicas relevantes para baterias elétricas.

**Palavras-chave:** Grafeno; Processos; Esfoliação; Baterias; Veículos; Elétrico; Ânodo.

## Abstract

Since 2010, graphene has been studied due to its excellent electric, thermic, optics and mechanics properties. Being carbon, Earth's abundant element, the use of this material is promising. However, process of obtaining more efficient are being studied, and in this current paper are discussed: mechanical exfoliation, chemical exfoliation and chemical vapor deposition. A scale is proposed to evaluate which process is most effective for industrial application, and taking into account points such as large-scale application, cost/benefit, etc, chemical exfoliation shows more feasible. Using the graphene study obtained, it was carried out a technological prospection to evaluate the use of graphene to anodes of automotive electric batteries. The MnCO<sub>3</sub>/graphene oxide was shown to be extremely effective, yielding initial specific capacity of 1362,8 mAh/g at 100 mA/g density and 773,8 mAh/g for 100 cycles at 100mA/g, which are electrochemical properties relevant to electric batteries.

**Keywords:** Graphene; Process; Exfoliation; Batteries; Vehicles; Electric; Anode.

## 1 INTRODUÇÃO

Os nanomateriais possuem uma grande variedade de aplicações devido a suas características estruturais. Contudo, cientistas vêm examinando materiais que possam incrementar propriedades físico-químicas para aplicações no campo da nanociência e tecnologia. Nesse sentido, a descoberta do grafeno e nanocompósitos a base de grafeno surgiram como uma grande possibilidade no âmbito da tecnologia moderna (KUILLA *et al.*, 2010).

O grafeno se tornou mundialmente conhecido após dois cientistas, Andre Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, ganharem o Prêmio Nobel em Física,

---

<sup>1</sup> Universidade Salvador – UNIFACS. E-mail: marcos\_apaj@hotmail.com

<sup>2</sup> Docente em Engenharia Química na Universidade Salvador (UNIFACS). E-mail: ana.lobato@pro.unifacs.br

no ano de 2010 por “experiências inovadoras com relação ao material bi-dimensional grafeno” (NOVOSELOV, 2011). O experimento que consagrou essa descoberta, simples e inesperado, no qual tinha-se o intuito de limpar a superfície de grafite ao grudar e retirar uma fita adesiva várias vezes, levou à obtenção do grafeno (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010).

A partir dessa descoberta, o interesse da academia, indústria e instituições governamentais aumentou significativamente para entender melhor o comportamento e as possíveis aplicações desse material (ALLEN; TUNG; KANER, 2009).

A cristalinidade do grafeno confere a ele propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas essenciais para inúmeras aplicações. Alta mobilidade dos carregadores de carga, transparência, resistência a tensão mecânica e flexibilidade são algumas características que tornam esse material promissor para vários ramos da ciência (CASTRO, 2011).

Um dos grandes desafios da produção de grafeno é encontrar um método que obtenha um alto grau de pureza, e também seja aplicável em larga escala (PHIRI; GANE; MALONEY, 2017). Dentre os métodos descritos na literatura estão a esfoliação mecânica, a esfoliação química e a deposição química em fase vapor.

A esfoliação mecânica é um método antigo e o mais popular, uma vez que foi o processo que levou à descoberta do grafeno (NOVOSELOV, 2011). Já a esfoliação química é um método no qual envolve a intercalação entre o grafite com um oxidante (PHIRI; GANE; MALONEY, 2017). E por fim, a deposição química em fase vapor é um método no qual obtêm-se o grafeno em forma de filmes finos (CASTRO, 2011).

Em 2014, o mercado de baterias cresceu para \$ 21 bilhões, no qual \$ 9 bilhões são destinados para veículos elétricos (GREEN; WANG; ALAM, 2011). Com o crescimento da demanda de largas baterias em veículos elétricos, o grafeno se tornou um material com papel importante na energia renovável (LI; YANG; SONG, 2017).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Este trabalho consiste em estudar o grafeno, suas propriedades, principais formas de obtenção e suas possíveis aplicações em baterias elétricas automotivas.

## 2.2 Objetivos específicos

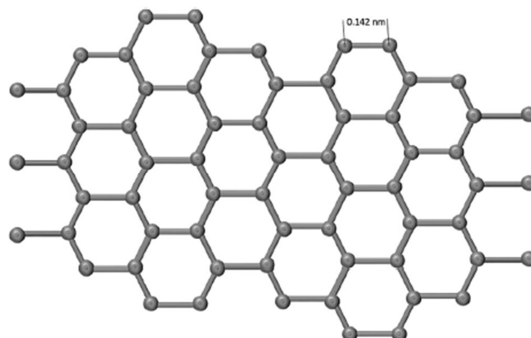
- Desenvolver uma revisão bibliográfica sobre o grafeno e suas propriedades;
- Avaliar três processos de obtenção de grafeno atuais e propor uma escala para mensurar a viabilidade, levando-se em conta: aplicação em larga escala, qualidade do grafeno, custo/benefício do processo, condições de operação e aplicações do grafeno obtido;
- Realizar uma prospecção tecnológica no acervo de patentes internacional (*European Patent Office*) e nacional (Instituto Nacional da Propriedade Industrial), sobre baterias automotivas que possuam grafeno em sua composição, nos últimos 7 anos, para mapear o desenvolvimento científico nesse propósito;
- Fazer uma busca por artigos científicos internacionais, por meio do acervo do *Science Direct*, direcionados para aplicações de grafeno em baterias elétricas automotivas, nos últimos 7 anos, a fim de selecionar trabalhos que contenham dados coerentes para serem tratados;
- Analisar os artigos mais relevantes para o estudo do grafeno em baterias elétricas automotivas e determinar a aplicação mais viável baseado nos trabalhos publicados nos últimos 7 anos.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 O grafeno

O grafeno possui seis carbonos distribuídos em anéis, que se estendem alternada e infinitamente no plano 2D (CASTRO, 2011). Esse alótropo do carbono é composto de átomos de carbono  $sp^2$  ligados e dispostos em um retículo bidimensional, numa rede hexagonal, com apenas um átomo de espessura, ligados em conjunto ao comprimento de 0,142 nm (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010), segundo a Figura 1.

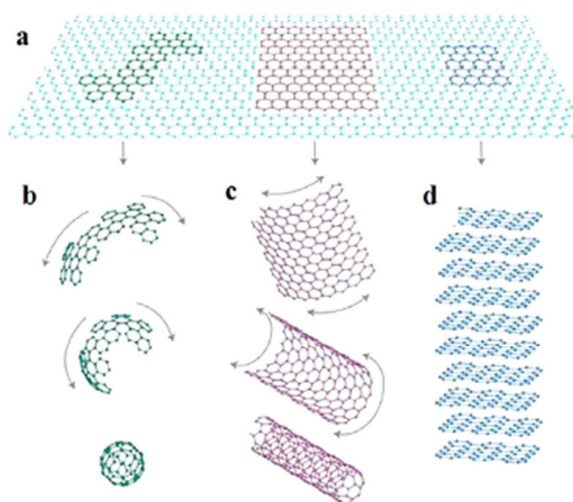
Figura 1 - Átomos de carbono ligados em uma estrutura de favo de mel, mostrando o comprimento da ligação de 0,142 nm na estrutura de grafeno.



Fonte: (PHIRI; GANE; MALONEY, 2017).

Por muitos anos o grafeno foi pensado apenas como fulereno, nanotubos e grafite construídos de forma diferente pela mesma estrutura hexagonal de carbonos  $sp^2$ . De fato, fulerenos e nanotubos podem ser visualizados mentalmente como uma camada de grafeno envolvida numa forma esférica e cilíndrica, respectivamente, e o grafite como uma pilha de folhas deste alternadas, como pode-se visualizar na Figura 2 (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010).

Figura 2 – Alótropos do carbono: a) 2-D grafeno, b) 0-D fulereno, c) 1-D carbono nanotubo, d) 3-D grafite



Fonte: (PHIRI; GANE; MALONEY, 2017).

O prêmio Nobel de Física concedido em 2010 resultou de experiências inovadoras relacionadas ao grafeno. A exposição do tema favoreceu o investimento experimental no grafeno, uma vez que foi-se à tona suas excelentes propriedades (NOVOSELOV, 2011).

O carbono, elemento abundante no universo, pode realizar três tipos de hibridização, fornecendo, assim, cadeias carbônicas com diferentes configurações e propriedades físicas (ALLEN; TUNG; KANER, 2009). A hibridização do grafeno é a  $sp^2$ , que confere a ele a origem da rede hexagonal e ligações covalentes fortes, fornecendo flexibilidade e rigidez ao material, com módulo de Young quarenta vezes maior do que o do diamante (CASTRO, 2011). Além disso, devido aos elétrons deslocalizados no plano “p” que se movem ao redor da estrutura, o grafeno possui ótimas propriedades de transporte elétrico e térmico, e ópticas (CASTRO, 2011).

Segundo o estudo de Lee *et al.* (2008), o módulo de Young de uma monolâmina de grafeno é na ordem de  $1,0 \pm 0,1$  TPa e a resistência à tração na ordem de  $130 \pm 10$  GPa, com deformação correspondente de 0,25, comprovando o quão forte e resistente é esse material através de métodos de nanoindentação. Sua resistência a ruptura é de 42 N/m, o que é 100 vezes maior à um hipotético filme de ferro com a mesma espessura do grafeno e 200 vezes maior que a do aço (CASTRO, 2011). Devido a todas essas características, as ligações covalentes  $sp^2$  interatômicas criam uma substância mais dura que o diamante e que ainda permitem que os planos curvem quando uma força mecânica é aplicada (GEIM; KIM, 2008). Além disso, nanocompósitos poliméricos de grafeno mostram-se aplicáveis para redução de peso (KUILLA *et al.*, 2010).

As propriedades eletrônicas do grafeno são muito exploradas devido à baixa densidade de defeitos na estrutura cristalina, que reduz a possibilidade de dispersão, possuindo uma mobilidade de carga de até 200.000  $cm^2/V$  à temperatura ambiente (ALLEN; TUNG; KANER, 2009). Essas características são usufruídas na indústria eletrônica, como em transistores, circuitos eletrônicos integrados e em eletrônica de alta frequência.

A absorvância óptica é a porcentagem de energia absorvida quando a luz atravessa uma substância. O grafeno possui um valor de 2,3%, o que não permite sua visualização ao olho nu (GEIM; KIM, 2008). Somando essa propriedade à alta condutividade e a força mecânica, esse material revela-se aplicável em células solares, *displays*, eletrodos transparentes, entre outros (CASTRO, 2011).

Segundo Balandin *et al.* (2008), os valores de condutividade térmica de uma camada única de grafeno, na temperatura ambiente, está na ordem de 5000 W/m.K, o que é maior do que o do diamante natural, na ordem de 3000 W/m.K. Nessa faixa, a condutividade térmica do grafeno é 100 vezes maior do que a do cobre. Esse estudo sugere que o grafeno pode superar os nanotubos de carbono na condução de calor, o que é interessante para aplicações

eletrônicas, além de possuir aplicação em sensores térmicos, dissipadores de calor e compósitos com excelente condutividade térmica (PHIRI; GANE; MALONEY, 2017).

### 3.2 Processos de síntese

Os processos para obtenção do grafeno ainda estão em desenvolvimento, entretanto, já há alguns destes com embasamento relevante. Dentre os mais utilizados estão a esfoliação mecânica, esfoliação química e deposição química em fase vapor.

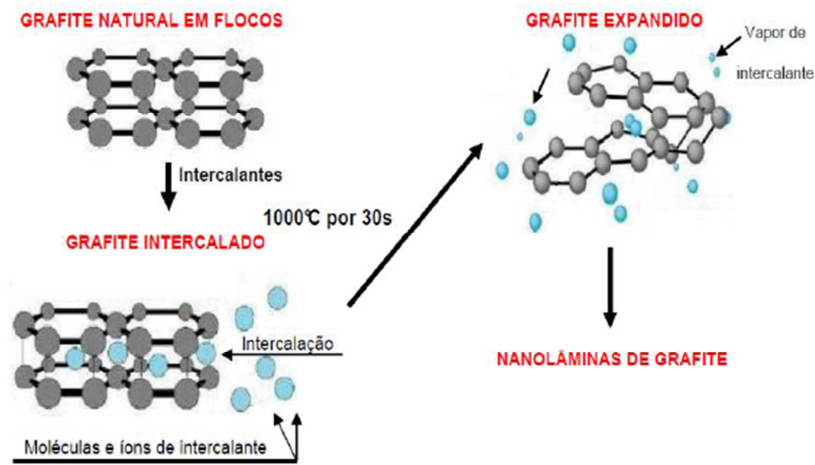
O primeiro é o mais antigo, no qual não necessita de equipamentos especiais, apenas fita adesiva, e foi o precursor do isolamento do grafeno entre 2002 e 2003 (NOVOSELOV, 2011). Esse método consiste na quebra das forças de Van der Waals existentes entre as camadas de grafite. A força requerida para esfoliar o grafite é da ordem de  $300 \text{ nN}/\mu\text{m}^2$ , o que é atingida com uma fita adesiva (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010).

A esfoliação mecânica necessita de um ambiente limpo, substrato de silício oxidado ( $\text{Si}/\text{SiO}_2$ ), fita adesiva, pinças e *flakes* de grafite (GEIM; KIM, 2008). Estes últimos devem ser fixados na fita adesiva, que deve ser dobrada em ângulos de  $45^\circ$ , com o auxílio da pinça. A fita deve ser puxada cautelosamente 10 vezes, de forma que seja visível a esfoliação do grafite. Em seguida, a amostra presa na fita é transferida para o  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ , onde é pressionada por 10 minutos com suporte da pinça, a fim de eliminar qualquer vestígio de ar entre o substrato e a amostra (CASTRO, 2011).

O grafeno obtido possui perfeita cristalinidade, uma vez que não passa por nenhum equipamento intrusivo. Contudo, além de ser um processo manual, os flocos produzidos atingem somente  $100 \mu\text{m}^2$ , e de forma isolada ou misturado à várias camadas de grafeno, tornando esse processo inviável em larga escala (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010). À nível de pesquisa, a esfoliação mecânica ainda é o processo preferível, devido à alta qualidade do grafeno produzido. A maioria das propriedades e aplicações para o grafeno foram atingidas usando o método citado (PHIRI; GANE; MALONEY, 2017).

Já a esfoliação química é um método que utiliza o grafite para obter o grafeno a partir da redução contínua das forças de Van der Waals entre os planos atômicos do grafite por meio da inserção de espécies químicas. Segue ilustração mostrando resumidamente o processo químico, na Figura 3.

Figura 3 – Processo de esfoliação química (CASTRO, 2011)



O processo utiliza flocos naturais de grafite que são misturados em uma solução contendo as moléculas desejadas à agregar entre as camadas, que compõe o processo de intercalação. Em seguida, o processo de expansão é atingido, geralmente com um choque térmico provocando a dilatação da estrutura no sentido perpendicular às camadas, enfraquecendo ainda mais as forças entre elas (MONTAGNA, 2010). Após a expansão, o grafite é então esfoliado com o auxílio da técnica de sonicação, procedimento que utiliza a energia das ondas sonoras (ultra-som) para sistemas químicos (CASTRO, 2011).

Contudo, durante muitos anos este método não se mostrou eficiente, uma vez que o produto final assemelhava-se à lama de partículas gráficas, não obtendo o grafeno (GEIM; KIM, 2008). Apenas em 2006, Ruoff e colaboradores divulgaram uma nova rota química para obtenção de grafeno (CASTRO, 2011).

O grafite é disperso em uma solução contendo ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ), nitrato de sódio ( $NaNO_3$ ) e permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ), em meio aquoso, à  $45^\circ C$ , durante 2 horas. Após esse tempo, o óxido de grafite obtido possui hidroxilas e carboxilas que aumentam sua hidroflicidade, fazendo com que moléculas de água se intercalem pelas camadas, permitindo a dispersão do grafite. Em seguida, o processo segue por um tratamento térmico, ou com agentes redutores, a fim de eliminar os radicais anexados e reestabelecer a rede característica do grafeno (STANKOVICH *et al.*, 2007).

Por meio da redução química é possível restaurar a rede  $\pi$  e restabelecer a condutividade elétrica do material, tornando o óxido de grafeno reduzido semelhante ao

grafeno. Essa redução pode ocorrer utilizando hidrazina ou boridreto de sódio, por exemplo (MONTAGNA, 2010).

Já a redução térmica se baseia no rápido aquecimento do óxido de grafeno sob um gás inerte, em altas temperaturas (1000 °C). Porém, essa decomposição pode provocar defeitos estruturais na estrutura do grafeno, prejudicando as propriedades eletrônicas, por exemplo (MONTAGNA, 2010).

É um método que ainda precisa de aperfeiçoamentos, uma vez que a estrutura cristalina resultante possui defeitos, além da formação de agregados indesejados. Contudo, tem um baixo custo e há uma real aplicação em larga escala na forma de pó (ALLEN; TUNG; KANER, 2009).

Outro método promissor para a produção do grafeno em larga escala é a deposição química em fase vapor, com possibilidade de obtenção de filmes finos de grafeno com grande uniformidade (CASTRO, 2011).

O processo segue com a exposição de metais de transição a um fluxo de gás de hidrocarbonetos (metano, etano e propano na sua maioria), em altas temperaturas. As moléculas de gás depositam-se sobre o substrato, geralmente Si/SiO<sub>2</sub>, formando um filme fino de metal de transição. Este último age como catalisador, decompondo as moléculas e fornecendo as condições para formação das estruturas gráficas (CASTRO, 2011).

Os metais de transição mais utilizados são o níquel (Ni) e cobre (Cu), uma vez que possuem elevados pontos de fusão e ebulição, permitindo o processo seguir a altas temperaturas e solubilizarem o carbono de forma finita. Ademais, esses metais possuem muitos elétrons e orbitais, facilitando a quebra das ligações das moléculas (MATTEVI; KIM; CHHOWALLA, 2011).

Além disso, o índice de solubilidade de cada metal de transição em relação ao carbono é diferente, o que acarreta em mecanismos de crescimento de grafeno diferente para cada um deles. Como a solubilidade do Ni é na faixa de 0,1%, o que é considerado intermediário, processos com esse metal baseiam-se na difusão do carbono através do catalisador, enquanto para o Cu (0,001%), como tem um baixo valor de solubilidade, desenvolve-se apenas na superfície (MATTEVI; KIM; CHHOWALLA, 2011).

O controle da uniformidade dos filmes produzidos é um desafio relativo para o desenvolvimento da técnica por deposição química na fase vapor. A escolha do catalisador (Ni ou Cu, e.g.) interfere diretamente no crescimento e na qualidade dos filmes, além de parâmetro pré-estabelecidos, como temperatura e fluxo de gases (CASTRO, 2011).



A aplicação do grafeno obtido é muito utilizada, principalmente em dispositivos eletrônicos semicondutores e transistores. Contudo, segundo estudo de Kahng *et al.* (2011), filmes de grafeno sintetizados por deposição química na fase vapor, em específico usando o Ni, possuem maior camada de resistência elétrica que um filme de óxido de índio e estanho (OIE), o que limita a substituição deste elemento, já utilizado na produção de eletrodos transparentes, para o grafeno.

### 3.3 Aplicação em baterias

Devido à suas excelentes propriedades eletrônicas, esta indústria é a que mais investe nas aplicações com grafeno. Com valores de mobilidade eletrônica até cem vezes maior do que portadores de carga de silício comercial, este material demonstra sua eficiência e qualidade (NOVOSELOV, 2011). A fabricação em batelada de transistores à base de grafeno em filmes de cobre foi proposto como um método para atingir uma larga escala com propriedades elétricas uniformes (STANKOVICH *et al.*, 2007).

Considerando a combinação da alta condutividade do filme, transparências óptica, estabilidade química e mecânica imediata, é sugerível empregar o grafeno como eletrodo transparente para células solares ou cristais líquidos, mas também como material de eletrodo flexível transparente processável. Além dessas características, o baixo custo para obter-se grafeno esfoliado comparado com OIE e nanotubos de carbono, que são materiais atualmente utilizados e com propriedades inferiores as do grafeno, torna viável essa aplicação (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010).

Na bateria de Li-íon, o grafite e o óxido de lítio-cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ) são usados geralmente como o ânodo e cátodo, respectivamente, contudo o primeiro sofre de reações adversas com eletrólitos líquidos (LI; YANG; SONG, 2017).

O grafeno mostrou taxas de carga/descarga mais rápidas do que o grafite como Li-íon, cumprindo os principais requisitos de desempenho. Sendo uma única folha atômica, o grafeno pode acomodar íons Li em ambos os lados da folha, proporcionando uma capacidade de armazenamento de lítio superior a 600 mAh/g à taxa de 1 C, que é superior à capacidade teórica de grafite (372 mAh/g à 1 C) (KOTTEGODA *et al.*, 2011).

A corrente de carga e descarga de uma bateria é medida em taxa C (*C-rate*). A maioria das baterias portáteis são taxadas em 1 C, com exceção das de Chumbo-Ácido. Por exemplo,

uma bateria de 1000 mAh fornece 1000 mA por 1 hora se descarregada à taxa de 1 C (BRAGA,2014).

A capacidade de armazenamento identifica a transferência de carga elétrica por meio de uma corrente estável de um ampère ao longo de uma hora, corrigido pela temperatura de referência, fornecido pelo acumulador em determinado regime de descarga, até atingir a tensão final de descarga estabelecida (FREEDON, 2008). Ou seja, a proposta dessa métrica é informar o tempo de duração da bateria.

Já a capacidade de retenção consiste em se determinar por quanto tempo uma bateria completamente carregada pode manter sua capacidade, em condições específicas. O procedimento deve ser feito imediatamente depois de 5 ciclos de carga e descarga. A bateria é armazenada durante vários dias em um local com temperatura controlada e depois descarregada com uma corrente constante até uma tensão de fim de descarga de 0,9 V (BRAGA, 2014).

Veículos experimentais dirigidos por baterias de grafeno podem atingir uma distância de até 500 km por carga. A vida útil das baterias de grafeno são quatro vezes maior do que as baterias convencionais, e o seu peso é metade das utilizadas atualmente (LI; YANG; SONG, 2017).

O grafeno melhora a troca iônica e a eficiência de armazenamento e difusão para portadores de carga, proporcionando excelente desempenho catalítico. Ele pode oferecer um filme fino para geração de hidrogênio limpo, e a estrutura compósita grafeno-Pt tem exibido excelente durabilidade. Além disso, é compatível com vários eletrólitos, como a platina, sendo viável a redução de custo (LI; YANG; SONG, 2017).

#### **4 METODOLOGIA**

A avaliação de três processos para produção de grafeno quanto à viabilidade processual foi realizada a partir da seguinte escala: 1 (ruim), 2 (médio) e 3 (bom). Esses valores foram atribuídos aos itens de aplicação em larga escala, qualidade do grafeno obtido, custo/benefício do processo, condições operacionais e aplicação do grafeno, fundamentados em referenciais teóricos.

A prospecção tecnológica foi realizada no mês de abril de 2017 com foco na busca de patentes internacionais e nacionais relacionadas à baterias automotivas que possuem grafeno na sua composição, do ano de 2010 até o atual momento. Utilizou-se o banco de dados

internacional *Espacenet*, disponibilizado pelo *European Patent Office* (EPO). As palavras-chaves utilizadas para busca foram: *graphene*, *battery* e *vehicle*. Ademais, também foi realizada uma busca no banco de dados nacional do Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), com as palavras-chaves: grafeno, bateria e veículo.

A busca por artigos e trabalhos publicados foi realizada por meio do acervo do *Science Direct*, *website*, operado pela *Elsevier*. Os critérios adotados para a busca avançada foram: artigos publicados em revistas científicas (*Journals*), publicações entre 2010 e 2017, palavras-chaves existentes no *abstract*, *title* e/ou *keyword*. A busca foi realizada em partes, na qual iniciou-se com *graphene*, para ter uma dimensão geral das pesquisas para esse material. Para restringir o foco do trabalho, adicionou-se as palavras-chaves *battery*, *vehicle*, *lithium-ion*, e por fim, *anode*. Dessa forma, pode-se direcionar a busca para o objetivo do trabalho em questão.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Avaliação dos processos de obtenção do grafeno**

Três processos para obtenção do grafeno foram quantificados a fim de avaliar qual deles possui maior viabilidade para aplicação.

A esfoliação mecânica é um processo manual, que não necessita de nenhum equipamento robusto. Este processo necessita de fitas adesivas para promover a obtenção por meio do grafite (PHIRI; GANE; MALONEY, 2017). Logo, sua aplicação em larga escala é classificada como ruim. Porém, analisando em relação à qualidade do grafeno obtido, é um processo que fornece uma pureza elevada (NOORDEN, 2012), o que cabe uma escala boa para qualidade do grafeno. O processo demanda apenas de fitas adesivas para obtenção do grafeno, contudo, por conta do processo ser manual, a venda do material se torna ineficiente, o que acarreta em um custo/benefício ruim em geral. Para as condições de processo, uma vez que ocorre à temperaturas amenas, não afetando na estrutura do material, pode ser classificado como bom nesse ponto. Por fim, à nível de aplicação do grafeno produzido, já que possui uma boa qualidade final, o grafeno pode ser diversamente aplicado, tornando esse quesito bom.

A esfoliação química fornece uma grande possibilidade de aplicação em larga escala, uma vez que demanda de processos químicos, e não manuais, o que classifica esse método como bom para esse ponto. A qualidade do grafeno obtido é média, uma vez que o método

Hummers' introduz defeitos da estrutura do grafeno com a adição de grupos funcionais na superfície (PEI; CHENG, 2012). O custo/benefício do processo é considerado bom uma vez que não demanda de maquinários robustos. Para as condições de processo, devido ao uso de agente tóxicos como nitrato de sódio, por exemplo, e também temperaturas altas para o processo de redução, considera-se ruim. A aplicação do grafeno obtido pelo processo químico é abrangente, embora tenha a pureza afetada por conta dos grupos funcionais. Dessa forma, a classificação para essa análise é boa.

O processo de Deposição Química a Vapor (DQV) tem uma aplicabilidade promissora em larga escala pela pré-padronização da película de níquel com tecnologias padrões, por exemplo (MONTAGNA, 2010). Dessa forma, é atribuído como bom para esse ponto. Para a qualidade do grafeno obtido, leva-se em conta uma uniformidade relevante do grafeno no substrato, possuindo uma condutividade suficientemente elevada e uma transparência óptica para ser considerado como um competidor viável para o padrão industrial, óxido de índio-estanho (ótimo condutor de eletricidade) (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010). Assim, no ponto de qualidade do grafeno, o DQV pode ser classificado como bom. Porém, devido à forte interação metal-grafeno, o transporte do grafeno para outro material é limitado (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010). Logo, a escala para aplicação do grafeno é ruim. O custo/benefício do processo é outro ponto negativo, uma vez que o preço do equipamento varia dependendo do tamanho do substrato, iniciando na faixa de \$ 77.300,00 para pequenos substratos (PHIRI; GANE; MALONEY, 2017). Contudo, como é possível obter uma larga escala, o DQV é avaliado como médio para custo/benefício. Por fim, as condições do processo não são favoráveis, uma vez que a maioria dos substratos, como níquel, por exemplo, necessitam de temperaturas na faixa de 1000 °C (KAHNG *et al.*, 2011). Contudo, por ocorrer dentro de um equipamento, há um controle do processo. Portanto, atribui-se para esse quesito uma classificação média.

Segue abaixo a Tabela 1 que sumariza todas as classificações e o total para cada processo, no qual pode-se verificar que o processo mais viável para produção, atualmente, é a esfoliação química, devido, principalmente, à sua alta aplicabilidade e baixo custo.

Tabela 1 – Avaliação de processos para obtenção de grafeno

	<b>Esfoliação Mecânica</b>	<b>Esfoliação Química</b>	<b>DQV</b>
<b>Larga Escala</b>	1	3	3
<b>Qualidade do grafeno</b>	3	2	3
<b>Custo/Benefício</b>	1	3	2
<b>Condições de Processo</b>	3	1	2
<b>Aplicação do Grafeno</b>	3	3	1
<b>Total</b>	11	12	11

Fonte: autoria própria (2017)

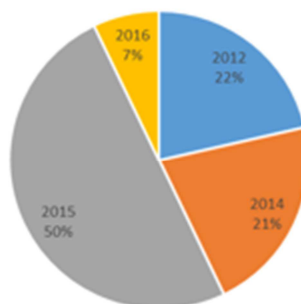
Legenda: 1 (ruim), 2 (médio) e 3 (bom)

## 5.2 Prospecção para patentes

A busca por patentes no acervo do *European Patent Office* resultou num total de 17, tendo como palavras-chaves na pesquisa avançada: “*graphene*”, “*battery*”, “*vehicle*”. Após análise dos títulos e resumos disponíveis, conclui-se que o número real de patentes direcionadas a aplicações de grafeno em baterias automotivas é de 14.

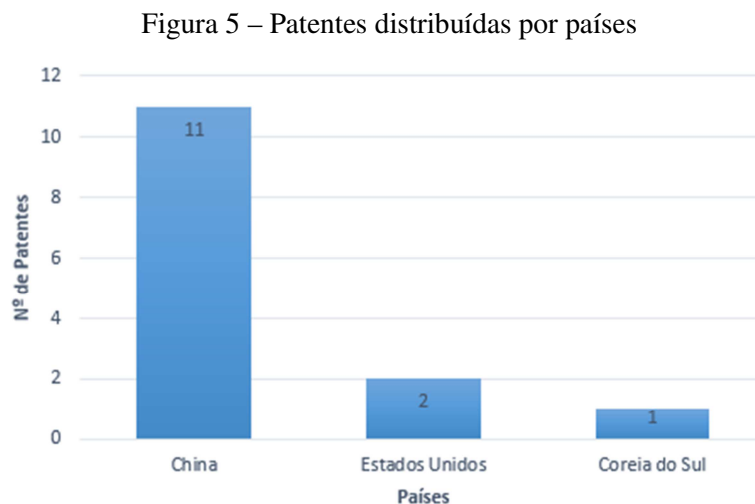
Fazendo uma análise dos respectivos anos para cada patente, observou-se que em 2015 ocorreu um *boom* para patentes voltadas à baterias para automóveis elétricos, onde foi feita a abordagem do grafeno. Segue Figura 4 abaixo com as respectivas porcentagens para os anos.

Figura 4 – Patentes distribuídas pelos respectivos anos



Fonte: elaboração própria (2017)

Além disso, foi realizada a análise das patentes por países, na qual notou-se o destaque para a China, como pode ser visualizado na Figura 5.



Fonte: elaboração própria (2017).

À nível de informação, também foi realizado uma busca por patentes nacionais, utilizando o banco de dados do Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), entretanto não foram encontradas patentes direcionadas para grafeno em baterias automotivas, o que mostra que é uma área pouco explorada nacionalmente.

### 5.3 Busca por artigos publicados

Nessa parte do trabalho, utilizou-se o *Science Direct* como fonte para busca de artigos científicos na área do uso do grafeno em baterias elétricas automotivas. Realizou-se uma busca avançada com a adição de palavras-chaves em partes, a fim de mensurar a diferença do número de artigos da grande área (*graphene*) para a pequena área (*graphene, batteries, vehicle, lithium-ion e anode*). Os valores obtidos estão expostos na Tabela 2.

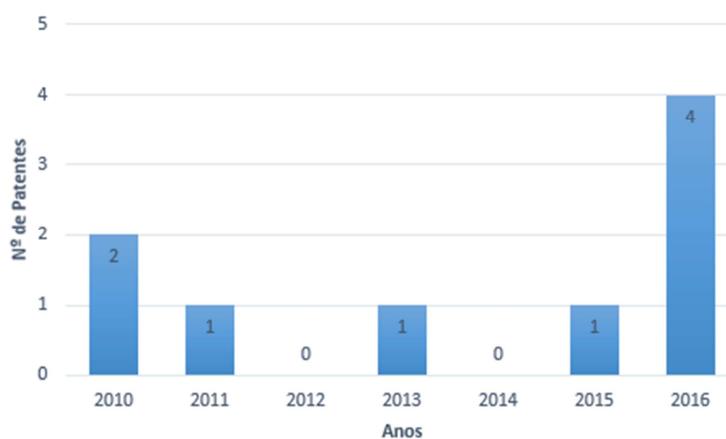
Tabela 2 – Busca de artigos científicos relacionados à aplicação de grafeno em baterias elétricas automotivas

Palavras-chaves					Resultado
<i>graphene</i>	<i>batteries</i>	<i>vehicle</i>	<i>Lithium-ion</i>	<i>anode</i>	
x					21119
x	x				1595
x	x	x			38
x	x	x	x		14
x	x	x	x	x	9

Fonte: elaboração própria (2017)

Pode-se visualizar na Figura 6 abaixo que, dentro dos 9 artigos publicados, o ano de publicação com maior representatividade foi o de 2016.

Figura 6 – Artigos científicos relacionados a aplicação de grafeno em ânodos nas baterias elétricas automotivas de Lítio-íon. Fonte: elaboração própria (2017)



Foi possível identificar que em todos os trabalhos analisados a aplicação do grafeno no ânodo de baterias elétricas automotivas é em conjunto com outra substância. No artigo de Liu *et al.* (2016), por exemplo, utilizou-se silício, que possui elevada capacidade específica de 4200 mA/h e potenciais satisfatórios para inserção e extração de lítio. Contudo, é um material que altera seu volume durante carga/descarga na bateria, o que afeta na eficiência em ciclos. A utilização do grafeno, por exemplo, pode minimizar a expansão do volume, e também encurtar o comprimento do caminho de transmissão dos íons de lítio (LIU *et al.*, 2016).

Já no artigo de Wang *et al.* (2016), trabalhou-se em conjunto com o carbonato de manganês ( $MnCO_3$ ), composto de baixo custo, abundante na terra, com alta densidade de energia e capacidade específica teórica. O  $MnCO_3$  também tem atraído grande interesse para aplicação em baterias de lítio devido a sua segurança e aceitação ambiental, porém o seu desempenho da taxa de ciclabilidade a longo prazo ainda são pobres, além da baixa condutividade elétrica e alteração no volume durante o processo de ciclagem (WANG *et al.*, 2016). O grafeno pode atuar de forma positiva para amenizar esses últimos pontos negativos levantados.

Para o trabalho de Zhu, J., *et al.* (2016) e Zhu, N., *et al.* (2010), houve o uso do titanato de lítio ( $Li_4Ti_5O_{12}$ ), em porcentagens diferentes. Esse é um composto que apresenta reversibilidade e estabilidade cíclica excelente, o que evita formação de Interface Eletrolítica Sólida (IES), proíbe a deposição de dendrita na superfície do eletrodo e oferece ótima mobilidade para os íons de lítio (ZHU, J., *et al.*, 2016).

O grafeno atua em conjunto com o óxido de níquel (NiO) no artigo de Kottegoda *et al.* (2011) a fim de funcionar como um material de suporte para as partículas de NiO, que possuem propriedades elétricas extremamente relevantes e facilita a inserção reversível de Li durante o processo de carga/descarga. Somando a isso, o grafeno age como um material de inserção do lítio, proporcionando uma boa capacidade de armazenamento de energia (KOTTEGODA *et al.*, 2011).

Xu *et al.* (2016) trabalhou com o germânio (Ge), que possui um potencial crescente como material de ânodo devido a sua elevada capacidade elétrica, mobilidade rápida dos íons de lítio e notória resistência mecânica.

No artigo de Guanghui *et al.* (2015), utilizou-se o grafite, que é o material atual mais utilizado nas baterias de lítio, com alto potencial de carga, características de segurança e baixo custo, no entanto possui baixa capacidade específica e estabilidade cíclica. Logo, a utilização do grafeno pode cooperar com as propriedades elétricas, uma vez que a sua capacidade específica para baterias de lítio pode exceder 1000 mAh/g, o que é 3 vezes maior do que a do grafite.

Por fim, os trabalhos de Choi *et al.* (2010) e Wang *et al.* (2013) utilizaram dióxido de titânio ( $TiO_2$ ). Materiais à base de titânio possuem um longo ciclo de vida, além de evitar formação de camada de IES, tornando a bateria mais segura (WANG *et al.*, 2013).

Na Tabela 3 é possível analisar resultados coletados dos trabalhos relatados acima, a fim de comparação das características elétricas obtidas para os eletrodos.



Tabela 3 – Principais resultados retirados dos artigos selecionados. Fonte: autoria própria (2017)

Referências	Aplicação no ânodo	Teor de grafeno (wt%)	Capacidade específica inicial	Capacidade específica em ciclos	Capacidade e de retenção
LIU <i>et al.</i> (2016)	Silício/óxido de grafeno	25,0%	3343 mAh/g à densidade de 100 mA/g	1500 mAh/g após 150 ciclos à 100 mA/g	70,8% após 105 ciclos à 4000 mA/g
WANG <i>et al.</i> (2016)	MnCO <sub>3</sub> /óxido de grafeno	3,0%	1362,8 mAh/g à densidade de 100 mA/g	773,8 mAh/g para 100 ciclos à 100 mA/g	-
ZHU, J., <i>et al.</i> (2016)	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> /óxido de grafeno	3,0%	184 mAh/g à densidade de 0,1 C (1C=175 mA/g)	-	95% após 50 ciclos à 0,1 C
KOTTEGOD A <i>et al.</i> (2011)	NiO/Grafeno	80,0% e 50,0%	610 mAh/g e 820 mAh/g à 0,5 C (1C=300 mA/g), respectivamente	370 mAh/g e 470 mAh/g após 100 ciclos à 1 C, respectivamente	-
XU <i>et al.</i> (2016)	Carbono amorfo/nanoesferas de grafeno/Ge/GeO <sub>2</sub>	10,4%	1120 mAh/g à densidade de 100 mA/g	729 mAh/g após 50 ciclos à 800 mA/g	81,8% após 50 ciclos à 800 mA/g
GUANGHUI <i>et al.</i> (2015)	Grafeno N-dopado/grafite	10,7%	781 mAh/g à densidade de 0,1 C (1C=370 mA/g)	359 mAh/g após 1000 ciclos à 10 C	98,1% após 1000 ciclos à 10 C
ZHU, N., <i>et al.</i> (2010)	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> /grafeno	1,0%	110 mAh/g à densidade de 22 C	100 mAh/g após 40 ciclos à 22 C	90% após 40 ciclos à 22 C
CHOI <i>et al.</i> (2010)	TiO <sub>2</sub> /grafeno	2,5%	100 mAh/g à densidade de 1 C (1C=170 mA/g)	90 mAh/g após 40 ciclos à 1 C	-
WANG <i>et al.</i> (2013)	TiO <sub>2</sub> /grafeno	6,0%	334 mAh/g à densidade de 100 mA/g	255 mAh/g após 50 ciclos à 100 mA/g	-

O valor da capacidade específica inicial e em ciclos no trabalho de Liu *et al.* (2016) mostram uma disparidade para os outros trabalhos, justificado pela maior composição de grafeno no eletrodo. Além do silício agir de forma satisfatória para as propriedades elétricas, os 25% de grafeno influenciam consideravelmente na eficiência do eletrodo.

Para o trabalho de Wang *et al.* (2016), deve-se levar em conta que o carbonato de manganês trata-se de um material de baixo custo e muito abundante. Assim sendo, para os valores obtidos, como 1362,8 mAh/g para a capacidade específica inicial e 773,8 mAh/g para a capacidade específica em ciclos, deve-se considerar um material promissor para atuar, junto ao grafeno, na aplicação em baterias elétricas automotivas.

## 6 CONCLUSÕES

Desenvolveu-se a revisão bibliográfica, a qual possibilitou englobar os conceitos voltados às propriedades e características do grafeno, podendo assim direcionar a aplicação para as baterias elétricas automotivas. Estas também foram detalhadas, incluindo conceitos eletroquímicos e trabalhos relevantes, assegurando o direcionamento do grafeno para esta aplicação. Além disso, o detalhamento de três processos de obtenção selecionados forneceu o subsídio necessário para avaliação à nível industrial.

Nesta avaliação foram discutidos os métodos de esfoliação mecânica, esfoliação química e deposição química à vapor. Levantou-se pontos de limitação para aplicação à nível industrial, e, a partir disso, realizou-se uma escala entre os três processos. Avaliando esses pontos e admitindo valores, justificados por embasamento teórico, o processo de esfoliação química mostrou-se mais viável dentre os três.

A prospecção tecnológica foi realizada, direcionada à patentes internacionais para aplicações de grafeno em baterias automotivas, resultando num total de 14 patentes voltadas para esse assunto. Para o acervo nacional, não foi encontrada patentes focadas no assunto em questão, o que é um indicativo de que esta é uma área em desenvolvimento e muito promissora.

Na busca de artigos para o grafeno, voltado à aplicação em baterias elétricas automotivas, notou-se que este é um estudo recente e com pesquisas expressivas. Dentre os 9 artigos selecionados do ano de 2010 até 2017, o trabalho de Wang *et al.* (2016) mostrou-se apropriado para aplicação, com satisfatórias propriedades eletroquímicas do ânodo de uma bateria elétrica de lítio (capacidade específica inicial de 1362,8 mAh/g à densidade de 100 mA/g e 773,8 mAh/g para 100 ciclos à 100 mA/g). Além disso, é válido salientar a importância do carbonato de manganês ser um composto abundante e de baixo preço, o que torna a sua aplicabilidade junto ao grafeno extremamente válida.

## REFERÊNCIAS

ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb Carbon: A review of Graphene. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 132-145, 2009.

BALANDIN, A. A.; GHOSH, S.; BAO, W.; CALIZO, I.; TEWELDEBRHAN, D.; MIAO, F.; LAU, C. N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano letters**, v. 8, p. 902-907, 2008.

BRAGA, N. C. **Testando baterias com cargas eletrônicas (INS153)**. Disponível em: <http://www.newtoncbraga.com.br/index.php/instrumentacao/108-artigos-diversos/3657-ins153> Acesso em: 14 mai. 2017.

CASTRO, M. O. **Síntese de grafeno pelo método CVD**. 2011. 84 f. Dissertação (Mestrado em Física). Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2011.

CHOI, D.; WANG, D.; VISWANATHAN, V. V.; BAE, I. T.; WANG, W.; NIE, Z.; ZHANG, J. G.; GRAFF, G. L.; LIU, J.; YANG, Z.; DUONG, T. Li-ion batteries from LiFePO<sub>4</sub> cathode and anatase/graphene composite anode for stationary energy storage. **Electrochemistry Communications**, v. 12, p. 378-381, 2010.

FREEDON. **Manual técnico bateria estacionária**. Sorocaba, São Paulo, 2008, 23 p.

GEIM, A. K.; KIM, P. Carbon wonderland. **Scientific American**, v. 298, p. 90-97, 2008.

GREEN, R. C.; WANG, L.; ALAM, M. The impact of plug-in hybrid electric vehicles on distribution networks: A review and outlook. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 544-553, 2011.

GUANGHUI, W.; RUIYI, L.; ZAIJUN, L.; JUNKANG, L.; ZHIGUO, G.; GUANGLI, W. N-doped graphene/graphite composite as a conductive agent-free anode material for lithium ion batteries with greatly enhanced electrochemical performance. **Electrochimica Acta**, v. 171, p. 156-164, 2015.

KAHNG, Y. H.; LEE, S.; CHOE, M.; JO, G.; PARK, W.; YOON, J.; HONG, W. K.; CHO, C. H.; LEE, B. H.; LEE, T. A study of grapheme films synthesized on nickel substrates: existence and origin of small-base-area peaks. **Nanotechnology**, v. 22, p. 1-9, 2011.

KOTTEGODA, I. R. M.; IDRIS, N. H.; LU, L.; WANG, J. Z.; LIU, H. K. Synthesis and characterization of graphene–nickel oxide nanostructures for fast charge–discharge application. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 5815-5822, 2011.

KUILLA, T.; BHADRA, S.; YAO, D.; KIM, N. H.; BOSE, S.; LEE, J. H. Recent advances in graphene based polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 1350-1375, 2010.

LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. **Science**, v. 321, p. 385-388, 2008.

LI, Y.; YANG, J.; SONG, J. Nano energy system model and nanoscale effect of graphene battery in renewable energy electric vehicle. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 69, p. 652-663, 2017.

LIU, W.; JIANG, J.; WANG, H.; DENG, C.; WANG, F.; PENG, G. Influence of graphene oxide on electrochemical performance of Si anode material for lithium-ion batteries. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, p. 817-824, 2016.

MATTEVI, C.; KIM, H.; CHHOWALLA, M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, p. 3324-3334, 2011.

MONTAGNA, L. S. **Síntese de nanocompósitos de polipropileno/grafite obtidos por meio da polimerização *in situ***. Dissertação (Mestrado). Curso de Mestre em Engenharia e Tecnologia dos Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. 2010.

NOORDEN, R. V. Production: Beyond sticky tape. **Nature**, v. 483, p. S32-S33, 2012.

NOVOSELOV, K. S. Nobel Lecture: Graphene: Materials in Flatland. **Reviews of Modern Physics**, v. 83, p. 837-849, 2011.

PEI, S.; CHENG, H. M. The reduction of graphene oxide. **Carbon** 50, v. 50, p. 3210-3228, 2012.

PHIRI, J.; GANE, P.; MALONEY, T. C. General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. **Materials Science and Engineering**, v. 215, p. 9-28, 2017.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, p. 1558-1565, 2007.

SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. Production, properties and potential of graphene. **Carbon**, v. 48, p. 2127-2150, 2010.

WANG, J.; ZHOU, Y.; XIONG, B.; ZHAO, Y.; HUANG, X.; SHAO, Z. Fast lithium-ion insertion of TiO<sub>2</sub> nanotube and graphene composites. **Electrochimica Acta**, v. 88, p. 847-857, 2013.

WANG, K.; SHI, Y. H.; LI, H. H.; WANG, H. F.; LI, X. Y.; SUN, H. Z.; WU, X. L.; XIE, H. M.; ZHANG, J. P.; WANG, J. W. Assembly of MnCO<sub>3</sub> nanoplatelets synthesized at low temperature on graphene to achieve anode materials with high rate performance for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 215, p. 267-275, 2016.

XU, R.; WU, S.; DU, Y.; ZHANG, Z. A facile route to dually protected Ge@GeO<sub>2</sub> composites as anode materials for lithium ion battery. **Chemical Engineering Journal**, v. 296, p. 349-355, 2016.

ZHU, J.; DUAN, R.; ZHANG, Y.; ZHU, J. A facial solvothermal reduction route for the production of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/ graphene composites with enhanced electrochemical performance. **Ceramics International**, v. 42, p. 334-340, 2016.

ZHU, N.; LIU, W.; XUE, M.; XIE, Z.; ZHAO, D.; ZHANG, M.; CHEN, J.; CAO, T. Graphene as a conductive additive to enhance the high-rate capabilities of electrospun Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 5813-5818, 2010.