

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



**Ciências**  
**ULisboa**

## **Tratamento a Laser de Eléctodos de Carbono para Supercondensadores**

Bruno Alexandre Narciso Soares

**Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente**

Dissertação orientada por:  
Professor Doutor Killian Lobato  
Doutor Guilherme Gaspar

# I. Agradecimentos

Esta dissertação é fruto de uma caminhada académica, que não seria possível sem a ajuda de todas as pessoas que me influenciaram no meu percurso, tanto pessoal como escolar. Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus orientadores, o Professor Doutor Killian Lobato a sua presença e conhecimento valiosos guiaram os meus esforços neste trabalho, esclareceram as minhas dúvidas e suscitaram o meu interesse nas áreas de conhecimento aqui presentes. O meu coorientador Doutor Guilherme Gaspar, pela sua disponibilidade na realização das partes experimentais, assim como toda a orientação e esclarecimento de qualquer dúvida, por mais trivial que fosse. Agradeço também toda a ajuda da Joana Baptista e do Doutor Filipe Serra, pelos seus trabalhos e esclarecimentos que foram essenciais para a compreender e aprofundar os meus conhecimentos.

Gostaria de agradecer aos meus pais Rui e Cristina pelo óbvio e pelo que não está à vista, todos os sacrifícios e ajudas que os filhos não notam, todas as palavras e incentivos que me tornaram quem sou. Sempre me incentivaram a fazer as escolhas, que nem sempre fáceis, beneficiam o meu presente. O rumo que sigo é fruto da dedicação e empenho que tiveram ao longo da sua vida, e espero continuar seguindo as vossas pegadas.

À minha namorada Selene, pela curta eternidade que passamos juntos, fazes de mim uma pessoa melhor. Todo o teu apoio e incentivo foram essenciais nos tempos difíceis. A tua paixão e dedicação inspira-me a tornar-me uma versão melhor de mim mesmo. Amo-te

Aos meus colegas com quem criei grandes amizades durante esta jornada, Luís Costa, Henrique Bonifácio e Rita Santos. Sem vocês todas as aulas e sessões de estudo não seriam as mesmas. Obrigado por me aturarem e ajudarem a suceder.

A todos amigos e família, que estiveram sempre lá para mim durante esta etapa da minha vida.

Funding information:

Faculty of Sciences of the University of Lisbon's Microscopy Facility is a node of the Portuguese Platform of BiImaging, reference PPBI-POCI-01-0145-FEDER-022122

## II. Resumo

A produção e armazenamento de eletricidade tornaram-se indispensável para o funcionamento da nossa sociedade. Atualmente existe uma grande procura pelo armazenamento de energia, visando a sua utilização num mercado vasto de aplicações, cujas necessidades requerem o fornecimento de eletricidade. Condensadores são conhecidos como um dos primeiros tipos de armazenamento de energia, sendo o seu uso abrangente na maioria dos dispositivos eletrónicos. Os supercondensadores englobam-se dentro da categoria de condensadores, sendo que se distinguem pela capacidade de armazenar maiores quantidades de energia em troca de pequenas perdas de potência.

Este trabalho visa o estudo e caracterização de elétrodos de carbono ativado aplicados em supercondensadores tratados a laser pulsado, de modo a viabilizar o seu uso comercial, possibilitando novos meios de armazenamento de energia. Este tratamento permite a introdução de novos canais na superfície do elétrodo permitirá aos iões ter acesso a zonas do elétrodo que sejam electroquimicamente inativas ou de difícil acesso e assim aumentar o fluxo iónico na interface elétrodo/eletrólito.

Foram preparadas duas amostras de elétrodos à base de carbono ativado. Estas amostras apresentam diferentes quantidade de *binder* (PVFD) e carbono ativado (CA) variando 10-20% e 80-70% respetivamente, sendo que ambas apresentam a mesma quantidade de *carbon black* 10%, de modo a obter uma melhor eficiência eletroquímica.

Ambas as amostras foram submetidas ao tratamento a laser Nd:YAG, operado em modo pulsado. Desta forma foi possível realizar microperfurações na superfície do elétrodo, com o intuito de aumentar o fluxo iónico da interface elétrodo/eletrólito. Foram testados diferentes níveis de potência, possibilitando o estudo do impacto nos elétrodos.

Os estudos destas amostras foram realizados com recurso a técnicas de microscopia, nomeadamente a lupa e o microscópio eletrónico de varrimento (MEV), e posteriormente analisadas com a ferramenta *ImageJ* ®. Foi elaborado um pequeno protocolo com esta ferramenta de modo a correlacionar as diferentes potências utilizadas com as microperfurações e as áreas dos buracos obtidas das mesmas. Realizou-se uma análise de perfilometria, permitindo obter alguns dados sobre as profundidades e formas dos buracos obtidas. As amostras também foram submetidas a uma pesagem antes e após o tratamento, permitindo uma análise quantitativa mais aprofundada.

No seguimento do trabalho experimental obteve-se os resultados desejados das microprefurações, realizando os padrões idealizados e mantendo a coesão da estrutura do elétrodo. A análise mostrou resultados ambiciosos, obtiveram-se algumas conclusões comportamentais sobre a interação do feixe laser e a superfície do elétrodo, e como esta se correlaciona com a intensidade do laser. Assim o trabalho culminou com a realização de elétrodos com as perfurações desejadas, e a colheita de dados sobre os mesmos. Estes dados permitem iniciar um processo iterativo do estudo dos parâmetros laser, de modo a convergir para a melhor solução de tratamento destes elétrodos.

Palavras-Chave: Supercondensador; Laser Nd:YAG; Processamento de imagem; Carbono Ativado

### III. Abstract

The production and storage of electricity are indispensable for the functioning of our society. Currently, there is a great demand for energy storage, aiming its use in a vast market of applications, whose needs require the supply of electricity. Condensers are known as one of the first types of energy storage and are widely used in most electronic devices. Supercapacitors fall within the category of capacitors and are distinguished by the ability to store larger amounts of energy in exchange for small power losses.

The aim of this work is the study and characterization of activated carbon electrodes applied to supercapacitors treated with pulsed laser, in order to enable their commercial use, enabling new means of energy storage. This treatment allows the introduction of new channels on the surface of the electrode, allowing the ions to gain access to areas of the electrode that are electrochemically inactive or difficult to access and thus increase the ionic flux at the electrode/electrolyte interface.

Two samples of activated carbon-based electrodes were prepared. These samples have different amounts of *binder* (PVFD) and activated carbon (CA) ranging from 10-20% and 80-70% respectively, and both have the same amount of carbon black 10%, in order to obtain a better electrochemical efficiency.

Both samples were submitted to Nd:YAG laser treatment, operated in pulsed mode. In this way, it was possible to make microperforations on the electrode surface, in order to increase the ionic flux at the electrode/electrolyte interface. Different power levels were sampled, making it possible to study the impact on the electrodes.

The studies of these samples were carried out using microscopy techniques, namely the magnifying glass and the scanning electron microscope (SEM), and later analyzed with the ImageJ ® tool. A small protocol was developed with this tool in order to correlate the different powers used with the microperforations and the areas of the holes obtained from them. A profilometry analysis was carried out, allowing to obtain some data on the depths and shapes of the holes obtained. The samples were also weighed before and after treatment, allowing for further quantitative analysis.

Following the experimental work, the desired results of the microperforations were obtained, making the idealized patterns and maintaining the cohesion of the electrode structure. The analysis showed ambitious results, some behavioral conclusions were obtained about the interaction of the laser beam and the electrode surface, and how this correlates with the laser intensity. Thus, the work culminated with the realization of electrodes with the desired perforations, and the collection of data on them. These data will allow to start an iterative process of improvement of the laser parameters in order to converge to the best solution for the treatment of these electrodes.

Keywords: Supercondenser; Nd:YAG laser; SEM; Image processing; Activated Carbon

## IV. Índice

I.	Agradecimentos.....	ii
II.	Resumo.....	iii
III.	Abstract .....	iv
IV.	Índice.....	v
V.	Índice de Figuras .....	viii
VI.	Índice de Tabelas.....	xi
VII.	Siglas e Acrónimos.....	xii
VIII.	Simbologia e Notações.....	xiii
1	Introdução.....	1
2	Estado da arte .....	3
2.1	Supercondensadores .....	3
2.1.1	Introdução.....	3
2.1.2	Condensadores.....	3
2.1.3	Condensadores Eletroquímicos .....	4
2.1.4	<i>Electrical Double Layer Capacitors</i> .....	5
2.2	Dupla Camada Elétrica .....	7
2.2.1	Conceito da EDL.....	8
2.2.2	EDL em elétrodos porosos .....	8
2.3	Eléttodos à base de carbono .....	9
2.3.1	Materiais à base de carbono .....	9
2.3.2	Área de Superfície .....	9
2.4	Carbono Ativado .....	10
2.4.1	Vantagens da utilização de CA.....	10
2.4.2	Impacto da porosidade na capacitância e EDL.....	10
2.5	PVDF e Carbon Black.....	12
2.5.1	PVDF.....	12
2.5.2	Carbon Black.....	12
2.6	Perfuração a laser - <i>Laser drilling</i> .....	12
2.6.1	Ablação e Dessorção .....	13
2.6.2	Irradiação Laser.....	13
2.6.3	Largura e Forma de Pulso.....	15
2.6.4	Comprimento de Onda .....	16
2.6.5	Repetições de Pulso.....	16
3	Metodologia Implementada.....	17

3.1	Preparação dos Eléttodos .....	17
3.2	Tratamento a laser .....	18
<b>3.2.1</b>	Introdução.....	18
3.3	Padrão.....	19
3.4	Formato das perfurações .....	20
<b>3.4.1</b>	Raio .....	20
3.5	Avaliação do impacto das diferentes variáveis.....	22
<b>3.5.1</b>	Padrão.....	22
<b>3.5.2</b>	Forma dos buracos.....	23
<b>3.5.3</b>	Profundidade dos buracos.....	24
<b>3.5.4</b>	Parâmetros do laser .....	25
3.6	Técnicas de Caracterização .....	26
<b>3.6.1</b>	Microscópio eletrônico de varrimento.....	26
<b>3.6.2</b>	Lupa.....	27
3.7	ImageJ® .....	28
<b>3.7.1</b>	Filtros.....	28
3.8	Pesagem dos eléttodos.....	31
3.9	Perfilometria.....	31
4	Apresentação e discussão dos resultados .....	32
4.1	Caracterização das Amostras.....	32
4.2	Amostras SEM .....	32
<b>4.2.1</b>	Amostra (A).....	33
<b>4.2.2</b>	Diferenças no tamanho dos poros devido a diferentes filtros.....	35
<b>4.2.3</b>	Amostra (B).....	38
4.3	Amostras Lupa .....	40
<b>4.3.1</b>	Amostra (A).....	40
<b>4.3.2</b>	Amostra (B).....	44
4.4	Pesagem dos Eléttodos.....	47
<b>4.4.1</b>	Resultados .....	47
<b>4.4.2</b>	Massa removida.....	49
<b>4.4.3</b>	Densidade.....	50
4.5	Perfilometria.....	51
<b>4.5.1</b>	Espaçamento entre buracos .....	51
<b>4.5.2</b>	Profundidade .....	52
4.6	Análise dos modelos teóricos .....	53
5	Conclusão .....	55

6	Bibliografia.....	57
7	Anexos.....	61
7.1	Protocolo ImageJ.....	61
7.2	Protocolo Gwyddion.....	65
7.3	Parametros Laser.....	68
7.4	Perfilometria.....	70

## V. Índice de Figuras

Figura 1.1: Produção da energia elétrica em Portugal por tipo de fonte, desde 1995 até 2019. É visível um crescimento tanto na produção, como na contribuição de renováveis. Baseado nos dados da referência <sup>1</sup> .....	1
Figura 2.1: Esquema dos possíveis tipos de supercondensadores distinguidos pelo modo como operam. ....	4
Figura 2.2: Representação gráfica de possíveis voltametrias. a) Processo faradaico, com pontos distintos de oxidação e redução. b) Processo pseudocapactivo, onde a capacitância é gerada através de acumulação de carga entre elétrodo/eletrólito, no entanto ainda existem algumas reações redox, sendo possível visualizar esses picos c) Processo que ocorre através EDLC, este é puramente eletrostático...	5
Figura 2.3: Esquema dos princípios operacionais de um SC. Figura baseada em Saleem et al. <sup>13</sup> .....	6
Figura 2.4: Diferentes modelos da EDL. a) Modelo de Helmholtz. b) Modelo de Gouy-Chapman. c) Modelo de Stern. É possível observar a evolução dos modelos assim como é gerada a capacidade. Figura baseada na referência <sup>12</sup> . ....	7
Figura 2.5: Esquema representando a variação da taxa de remoção de material, consoante a intensidade do laser e os diversos patamares de ablação. Figura baseada na referência <sup>43</sup> . ....	14
Figura 2.6: a) Pulsos com o mesmo formato, mas que apresentam diferentes larguras de pulso. b) Além de os pulsos apresentarem diferentes larguras, apresentam também diferenças substanciais nas suas potências de pico e no seu formato. ....	15
Figura 3.1: Diagrama do trabalho realizado .....	17
Figura 3.2: Esquema da câmara onde é realizado o tratamento laser. ....	18
Figura 3.3: Esquema representativo do padrão que define a posição dos buracos na superfície do elétrodo. Também é possível visualizar o trajeto realizado pelo laser de modo a realizar a perfuração, sendo que é necessário nas extremidades o mesmo seja realizado fora da área do elétrodo de modo a obter um padrão consistente. $r$ = raio; $D1$ e $D2$ = Distância entre centros; $l$ = Distância entre raios. Figura baseada na referência <sup>6</sup> . ....	19
Figura 3.4: Formas geométricas expectáveis dos buracos realizados pelo laser. À esquerda o cone, e à direita o cone truncado. ....	20
Figura 3.5: Definições dos diferentes níveis de intensidade e a correspondente distância radial. $NA$ = Numerical Aperture. Figura baseada na referência <sup>51</sup> .....	21
Figura 3.6: Diferença entre as novas áreas (por $cm^2$ ) acessíveis pelo eletrólito, para diferentes tamanhos de raio inferior ( $r$ ) e para diferentes espaçamentos entre pontos ( $D$ ) ( $\mu m$ ). ....	23
Figura 3.7: Diferença entre as novas áreas (por $cm^2$ ) acessíveis pelo eletrólito, para diferentes raios de base ( $r$ ), ou seja, para diferentes formatos do buraco entre cone $r = 0 \mu m$ e cilindro $r = 25 \mu m$ . Cálculos realizados para uma distância $D = 100 \mu m$ e uma profundidade de $h = 50 \mu m$ . ....	24
Figura 3.8: Representação gráfica da nova da possível ganha de área exposta. Nova área ganha ( $cm^2$ ), por cada $cm^2$ de superfície do elétrodo, em relação há profundidade dos buracos $\mu m$ . São apresentadas as várias formas de buraco com base no raio da base ( $r$ ) e com uma distância entre pontos de $100 \mu m$ . ....	25
Figura 3.9: Diferentes tipos de fontes de excitação (luz, elétrões, sonda), e as correspondentes técnicas de microscopia.....	26
Figura 3.10: Imagem SEM da superfície do elétrodo antes e após ser processada por um filtro passa faixa. À esquerda a imagem antes de ser tratada e à direita a imagem após. Filtro com os parâmetros de filtrar partículas inferiores a $18 \mu m$ e superiores a $1 cm$ . ....	28
Figura 3.11: Imagem após a aplicação do filtro <i>threshold</i> , onde se pode visualizar com nitidez o formato e área dos buracos realizados. Este filtro permite então à análise e contagem dos buracos. ....	29

Figura 3.12: Resultado obtido através da ferramenta <i>analyse particles</i> do programa ImageJ. É apresentado todos os buracos que se encontravam dentro das áreas (567-2268) $\mu\text{m}^2$ sendo excluídos os restantes.....	30
Figura 3.13: Sobreposição da imagem áreas e buracos que foram contabilizados pelo software (a branco e numeradas), e a imagem SEM tratada com o filtro passa banda. ....	30
Figura 4.1: Imagens SEM das diferentes amostras. a) Imagem SEM da amostra (A). b) Imagem SEM da amostra (B). Ambas as iamgens encontram-se à mesma escala. São apresentadas setas de cor azul para identificar regiões com maior concentração de <i>binder</i> e cor amarela para identificar regiões com maior concentração de CA.....	32
Figura 4.2: Imagens SEM das várias amostras (A) tratadas a laser com diferentes valores energia por pulso. a) Amostra tratada a laser 140 $\mu\text{J}$ b) Amostra tratada a laser 200 $\mu\text{J}$ c) Amostra tratada a laser 260 $\mu\text{J}$ d) Amostra tratada a laser 310 $\mu\text{J}$ e) Amostra tratada a laser 380 $\mu\text{J}$ f) Amostra A-2 com vista em corte de modo a identificar a espessura do elétrodo e profundidade dos buracos.....	33
Figura 4.3: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de 100 $\mu\text{m}^2$ , para um threshold de 100. Esta distribuição é referente à amostra A-4 caracterizada por SEM. ....	36
Figura 4.4: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de 100 $\mu\text{m}^2$ , para um threshold de 110. Esta distribuição é referente à amostra A-4 caracterizada por SEM. ....	36
Figura 4.5: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de 100 $\mu\text{m}^2$ , para um threshold de 121. Esta distribuição é referente à amostra A-4 caracterizada por SEM. ....	37
Figura 4.6: Comparação da superfície dos elétrodos de ambas as amostras tratadas com a mesma intensidade laser. a) Amostra A-2 tratada com $E_p = 140 \mu\text{J}$ . b) Amostra B-2 tratada com $E_p = 140 \mu\text{J}$ . c) Amostra A-3 tratada com $E_p = 260 \mu\text{J}$ . d) Amostra B-3 tratada com $E_p = 260 \mu\text{J}$ .....	38
Figura 4.7: Imagens SEM das várias amostras (B) tratadas a laser com diferentes valores energia por pulso. a) Amostra tratada a laser 140 $\mu\text{J}$ b) Amostra tratada a laser 200 $\mu\text{J}$ c) Amostra tratada a laser 260 $\mu\text{J}$ d) Amostra referência antes do processamento a laser. ....	39
Figura 4.8: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de 100 $\mu\text{m}^2$ , para um threshold de 80. Esta distribuição é referente a uma amostra B-3 caracterizada por SEM. ....	40
Figura 4.9: Imagens tiradas com lupa das várias amostras tratadas a laser com diferentes valores de potência. a) Amostra A-1 b) Amostra A-2 c) Amostra A-3 d) Amostra A-4 e) Amostra A-5 f) Amostra A-1 com um maior contraste, nesta é mais evidente o padrão de buracos. ....	41
Figura 4.10: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de 100 $\mu\text{m}^2$ . Esta distribuição é referente a uma amostra A-1 caracterizada por lupa. ....	42
Figura 4.11: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de 100 $\mu\text{m}^2$ . Esta distribuição é referente a uma amostra A-2 caracterizada por lupa. ....	42
Figura 4.12: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de 100 $\mu\text{m}^2$ . Esta distribuição é referente a uma amostra A-3 caracterizada por lupa. ....	43
Figura 4.13: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de 100 $\mu\text{m}^2$ . Esta distribuição é referente a uma amostra A-4 caracterizada por lupa. ....	43
Figura 4.14: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de 100 $\mu\text{m}^2$ . Esta distribuição é referente a uma amostra A-5 caracterizada por lupa. ....	43
Figura 4.15: Imagens tiradas com lupa das várias amostras B tratadas a laser com diferentes valores de potência. A) Amostra B-1 b) Amostra B-2 c) Amostra B-3 d) Amostra B-4.....	44
Figura 4.16: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de 100 $\mu\text{m}^2$ . Esta distribuição é referente a uma amostra B-1 caracterizada por lupa. ....	45
Figura 4.17: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de 100 $\mu\text{m}^2$ . Esta distribuição é referente a uma amostra B-2 caracterizada por lupa. ....	45

Figura 4.18: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de 100 $\mu\text{m}^2$ . Esta distribuição é referente a uma amostra B-3 caracterizada por lupa. ....	46
Figura 4.19: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de 100 $\mu\text{m}^2$ . Esta distribuição é referente a uma amostra B-4 caracterizada por lupa. ....	46
Figura 4.20: Massa removida e respectivas barras de erro em ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) para ambas as amostras, tratadas a diferentes energias por pulso. ....	49
Figura 4.21: Diferença percentual e respectivas barras de erro, da parte ativa removida dos elétrodos de ambas as amostras, tratadas a diferentes potências. ....	50
Figura 4.22: Perfil em corte sobre uma linha de buracos de uma amostra A-2. Foram traçadas linhas verticais nos pontos onde o laser efetuou os disparos. Remeter para o anexo 7.4 para poder visualizar a superfície e linhas traçadas. ....	51
Figura 4.23: Perfil em corte sobre uma linha de buracos de uma amostra A-2. Foram traçadas linhas verticais nos pontos onde o laser efetuou os disparos. Remeter para o anexo 7.4 para poder visualizar a superfície e linhas traçadas. ....	51
Figura 4.24: Distribuição de profundidades dos buracos por intervalos de 3 $\mu\text{m}$ . Esta distribuição é referente a uma amostra (A) caracterizada por perfilometria e tratada a laser com uma $E_p = 200 \mu\text{J}$ . ....	52
Figura 4.25: Distribuição de profundidades dos buracos por intervalos de 3 $\mu\text{m}$ . Esta distribuição é referente a uma amostra (A) caracterizada por perfilometria e tratada a laser com uma $E_p = 310 \mu\text{J}$ . ....	52
Figura 4.26: Massa removida por área para diferentes formas de buraco . Assume-se um valor de raio (R) de 22 $\mu\text{m}$ e uma profundidade (h) de 30 $\mu\text{m}$ , variando o valor do raio (r) da área da base (Figura 3.3). O valor teórico de massa removida foi obtido com base numa densidade de 500 $\text{mg}/\text{cm}^3$ . Na reta vertical são apresentados os valores obtidos experimentalmente de massa removida, e as respectivas potências. ....	53
Figura 4.27: Massa removida por área para diferentes formas de buraco. Assume-se um valor de raio (R) de 22 $\mu\text{m}$ e uma distância entre pontos (D) de 80 $\mu\text{m}$ . O valor teórico de massa removida foi obtido com base numa densidade de 500 $\text{mg}/\text{cm}^3$ . ....	54
Figura 4.28: Massa removida por área para diferentes formas de buraco. Assume-se um valor de raio (R) de 22 $\mu\text{m}$ e uma distância entre pontos (D) de 80 $\mu\text{m}$ . O valor teórico de massa removida foi obtido com base numa densidade de 500 $\text{mg}/\text{cm}^3$ . São apresentados em conjunto os dados de massa removida, obtidas na pesagem e a profundidade, obtida na perfilometria e com recurso a regressão linear. ....	55
Figura 7.1: Formatos de pulso do equipamento laser utilizado. Neste caso foi utilizado a WF0 com um PRF de 35kHz. ....	69
Figura 7.2: Linhas traçadas sobre as microprefurações de modo a obter os dados de perfilometria da amostra. Esta imagem é referente à amostra A-2 no qual é possível visualizar o seu perfil da linha número 1) na Figura 4.22. ....	70
Figura 7.3: Linhas traçadas sobre as microprefurações de modo a obter os dados de perfilometria da amostra. Esta imagem é referente à amostra A-2 no qual é possível visualizar o seu perfil da linha número 1) na Figura 4.23: .....	70

## VI. Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Sumário e comparação de diferentes atributos de Supercondensadores (SC) e bateria de lítio baseado na referência <sup>3</sup> . *Electrical Double Layer Capacitor. ....	2
Tabela 2.1: Valores para áreas de superfície de alguns dos compostos mais comuns de materiais de carbono, usados em supercondensadores. Baseado nas referências <sup>25,28-32</sup> .....	9
Tabela 3.1: Composição das amostras dos elétrodos de carbono. A diferença entre amostras encontra-se na quantidade de <i>binder</i> e carbono ativado utilizado. A 70% de carbono ativado (CA), 20% de <i>binder</i> (PVFD) e 10 % de carbon black (CB). B 80% de carbono ativado (CA), 10% de <i>binder</i> (PVFD) e 10 % de carbon black (CB).....	17
Tabela 3.2: Parâmetros do laser para as diferentes amostras de CA. A energia por pulso ( $E_p$ ), frequência ou número de pulsos por segundo ( $f$ ), a velocidade de varrimento ( $v$ ), a distância entre linhas ( $d$ ), e a largura de pulso ( $L_p$ ) mantiveram-se constantes para todas as amostras. ....	25
Tabela 4.1: Médias de áreas e raios de cada furo das amostras (A), para as diversas intensidades de laser, assim como a quantidade de buracos contabilizada. São apresentados os respectivos desvios padrão ( $\sigma$ ) .....	35
Tabela 4.2: Média de áreas e raios dos buracos, para os diferentes níveis de <i>threshold</i> referentes à amostra A-4 caracterizado por SEM. São apresentados os respectivos desvios padrão ( $\sigma$ ) .....	36
Tabela 4.3: Média de áreas e raios dos buracos, para os diferentes níveis de <i>threshold</i> referentes à amostra A-5 caracterizada por SEM. São apresentados os respectivos desvios padrão ( $\sigma$ ).....	37
Tabela 4.4: Médias das áreas e raios dos buracos das amostras (A e B), tratadas com a mesma intensidade de laser 260 $\mu$ J. São apresentados os respectivos desvios padrão ( $\sigma$ ) .....	39
Tabela 4.5: Médias das áreas e raios dos buracos das amostras A, para as diversas intensidades de laser. Os dados foram obtidos das imagens obtidas via mesoscopia ótica. Algumas amostras apresentam dois resultados, sendo os dados obtidos de duas imagens distintas. São apresentados os respectivos desvios padrão ( $\sigma$ ) .....	41
Tabela 4.6: Médias dos raios dos buracos das amostras (B), para as diversas intensidades de laser. Os dados foram obtidos das imagens obtidas via mesoscopia. São apresentados os respectivos desvios padrão ( $\sigma$ ) .....	45
Tabela 4.7: Valores de energia por pulso ( $E_p$ ) do laser e respectivas áreas das amostras tratadas, e respectivo erro de medição.....	47
Tabela 4.8: Valores da massa inicial ( $MI$ ) dos elétrodos e massa final $MF$ após o tratamento a laser, assim como a diferença de massa total dos elétrodos ( $\Delta MT$ ). São também apresentados os resultados desses mesmos valores divididos pela área. Todos os valores são apresentados com o respectivo erro de medição. ....	48
Tabela 4.9: Valores da massa do substrato ( $MS$ ) e do carbono ( $MC$ ). É apresentado o valor da diferença entre a massa final $MF$ após tratamento e a massa do substrato ( $MS$ ) esta diferença é ( $\Delta MF - S$ ). São também apresentados os resultados desses mesmos valores divididos pela área. Todos os valores são apresentados com o respectivo erro de medição. ....	48
Tabela 4.10: Densidades da parte ativa das amostras, assumindo diferentes valores espessuras do elétrodo.....	50
Tabela 4.11: Valores de profundidade média e desvia padrão para as amostras A-2 e A-4. ....	53

## VII. Siglas e Acrónimos

As	Área de superfície
CA	Carbono Ativado
EDL	<i>Electrical Double Layer</i>
LD	<i>Laser Drilling</i>
PVDF	<i>Polyvinylidene Fluoride</i>
SC	Supercondensador
SCs	Supercondensadores
SEM	Scanning Electron Microscopy

## VIII. Simbologia e Notações

$A$	Área da superfície [ $\text{cm}^2$ ]
$a_0$	Raio do cilindro interior ou tamanho eficaz dos contra iões [nm]
$b$	Raio do poro [nm]
$C$	Capacitância [F]
	<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>C_t</math> Capacitância total</li><li>• <math>C_+</math> Capacitância eléctrodo positivo</li><li>• <math>C_-</math> Capacitância eléctrodo negativo</li><li>• <math>C_{dl}</math> capacitância EDL</li><li>• <math>C_h</math> capacitância Stern (Helmholtz)</li><li>• <math>C_{diff}</math> capacitância Gouy-Chapman (Difusa)</li></ul>
$c_\infty$	Concentração molar do eletrólito [ $\text{mol L}^{-1}$ ]
$d$	Distância [cm]
$e$	Carga elementar [ $1,602\,176\,634 \times 10^{-19} \text{ C}$ ]
$E$	Energia [J]
	<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>E_p</math> Energia por pulso [J]</li></ul>
$F$	Constante de Faraday [ $96485.332 \text{ C mol}^{-1}$ ]
$I_r$	Irradiância Laser [ $\text{W m}^{-2}$ ]
$k_b$	Constante de Boltzmann [ $1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ]
$L_p$	Largura de Pulso [s]
$L$	Comprimento [cm]
$N_a$	Constante de Avogadro [ $6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ]
$n_e$	Densidade dos eletrões [ $\text{cm}^{-3}$ ]
$P$	Potência [ $\text{J s}^{-1}$ ]
$q$	Carga [C]
$R_i$	Resistência interna em série [ $\Omega$ ]
$T$	Temperatura [K]

- $T_e$  Temperatura eletrão [K]

$t$	Tempo [s]
$T$	Temperatura [K]
$V$	Potencial [V]
$z$	Valência do eletrólito
$\alpha_b$	Absorção inversa de bremsstrahlung [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\Delta V$	Diferença de Potencial
$\varepsilon_0$	Permeabilidade em vácuo [ $8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ ]
$\varepsilon_r$	Permeabilidade relativa do dielétrico
$\lambda_D$	Distância de Debye
$\lambda$	Comprimento de onda [ $\mu\text{m}$ ]
$\psi_D$	Potencial elétrico da camada difusa [V]

# 1 Introdução

Esta tese tem como motivação a grande importância que o armazenamento de energia tem e vai ter na nossa sociedade. Cada vez mais é necessário encontrar mais e melhores alternativas para armazenar a energia que produzimos, especialmente quando caminhamos para a descarbonização de diversos setores que necessitam de alternativas a combustíveis fósseis. Cada vez mais a nossa espécie consome mais energia, para manter e elevar o nosso nível de vida. A eletricidade é uma das formas mais abrangentes de produzir energia. A sua produção e consumo tem vindo a aumentar continuamente, existindo em paralelo um crescimento da cota que é gerada por energias renováveis como se observa na Figura 1.1. Estas fontes renováveis, dadas as suas variabilidades podem gerar energia em horas em que o consumo não corresponde ao fornecimento. Quando este consumo é menor do que a energia que está a ser produzida existe um excesso de energia que pode ser armazenada para posterior utilização.

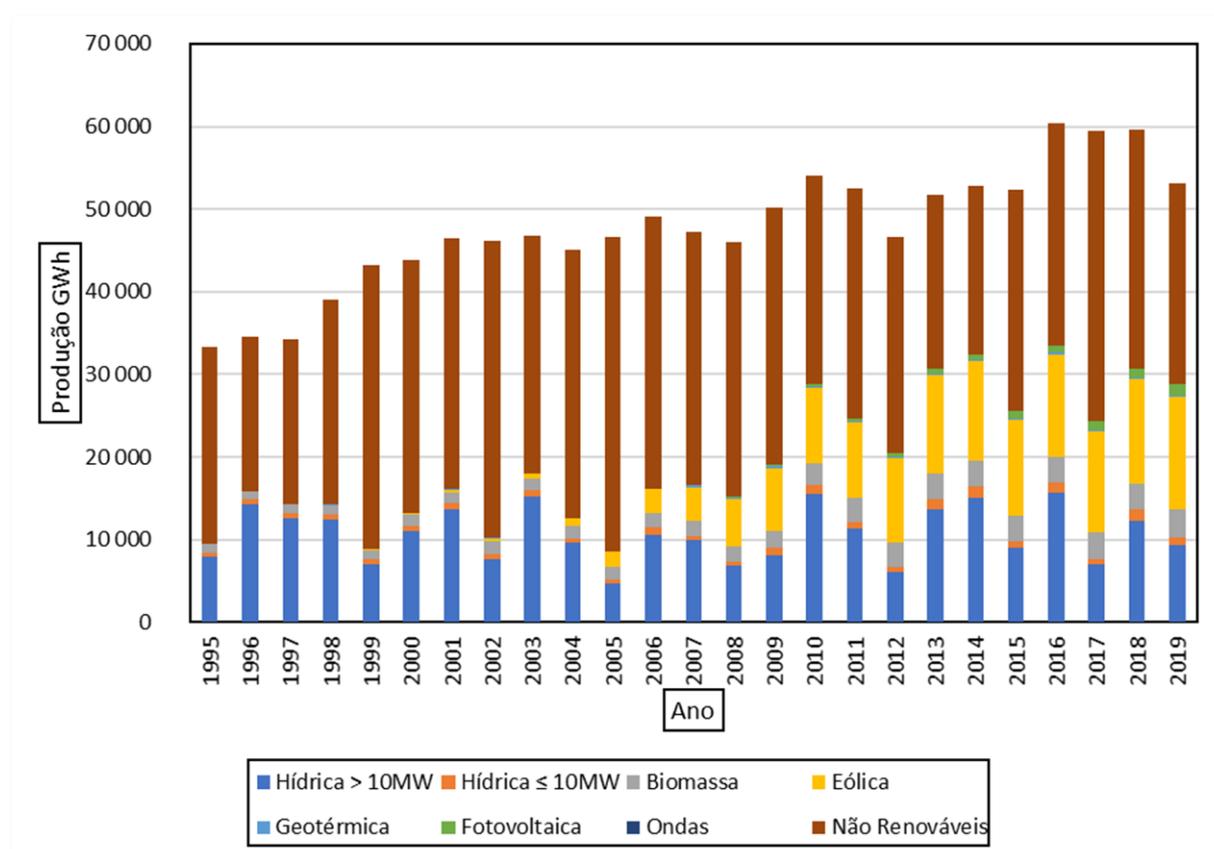


Figura 1.1: Produção da energia elétrica em Portugal por tipo de fonte, desde 1995 até 2019. É visível um crescimento tanto na produção, como na contribuição de renováveis. Baseado nos dados da referência<sup>1</sup>.

Os condensadores eletroquímicos ou supercondensadores (SC) surgem com uma das possibilidades para o armazenamento da energia. Estes distinguem-se das habituais baterias devido á sua elevada potência por unidade de peso. Enquanto as baterias conseguem armazenar uma maior quantidade de energia por unidade de massa quando comparadas com supercondensadores, estes últimos disponibilizam densidades de potências muito acima das baterias. Estas características tornam a sua utilização mais indicada em regimes de ciclos rápidos de carga e descarga (na ordem de alguns segundos, ou mesmo inferior). Como se pode observar pela Tabela 1.1 o ciclo de vida de um SC é muito superior ao de uma bateria de ião-lítio, no entanto a sua energia específica é muito inferior. Tendo em conta as características destes distintos meios de armazenamento é preliminarmente conclusivo que no futuro próximo os SCs

não vão substituir as baterias convencionais no que toca a armazenar grandes quantidades de energia. Todavia os SCs podem abrir um novo mercado para aplicações onde seja necessário fornecer grandes quantidades de energia em pouco espaço de tempo, dispositivos que necessitem de cargas e descargas frequentes. Um dos sectores promissores para esta tecnologia é o setor elétrico automóvel.

Atualmente uma das aplicações dos SC é no mercado de automóveis híbridos e elétricos para aumentar a sua eficiência.<sup>2</sup> Podem, por exemplo, ser utilizados em parceria com baterias de chumbo-ácido com o intuito de aumentar o seu tempo de vida útil.<sup>3</sup>

Tabela 1.1: Sumário e comparação de diferentes atributos de Supercondensadores (SC) e bateria de lítio baseado na referência<sup>3</sup>. \*Electrical Double Layer Capacitor.

Atributos	Supercondensador			Bateria de ião de lítio
	EDLC*	Pseudo SC	Híbrido SC	
Tempo de carga [s]	1 a 10	1 a 10	100	600
Ciclo de vida	$1,0 \times 10^6$	$1,0 \times 10^5$	$5,0 \times 10^5$	500
Voltagem da célula [V]	2,7	2,3 a 2,8	2,3 a 2,8	3,6
Energia específica [Wh/kg]	3 a 5	10	180	250
Custo por kWh [EUR]	~ 8238	~ 8238	*	~ 115

A constante procura por dispositivos de armazenamento de energia mais eficientes e com maior capacidade e potência, leva ao desenvolvimento de novas tecnologias. El-Kady et al<sup>4</sup>, apresentaram em 2012 um artigo pioneiro ao utilizar os leitores de discos para gravar as superfícies de condensadores eletroquímicos à base de grafeno. Abrindo assim um caminho para possibilidade de realizar o tratamento a laser da superfície de elétrodos de modo a melhorar a sua performance eletroquímica. Mais recentemente Hwang et al<sup>5</sup>, realizou tratamento a laser, mais especificamente *laser scribing* para alcançar maiores valores de capacitância e melhoria da performance eletroquímica, em elétrodos de carbono ativado. Este trabalho mostrou resultados promissores no uso de técnicas laser para complementar a produção destes elétrodos, melhorando a sua eficiência.

Esta dissertação decompõe-se em 3 capítulos distintos, estado de arte, metodologia e apresentação e discussão de resultados. Vão ser apresentados os pontos focais em termos do desenvolvimento tecnológico e progresso na área de supercondensadores e as técnicas utilizadas no seguimento do trabalho experimental.

O objetivo principal desta dissertação é o estudo do tratamento de elétrodos de carbono ativado, para aplicação em supercondensadores, com recurso a *Laser Drilling (LD)*, perfuração a laser. Para tal é feito um estudo aprofundado destes conceitos, o qual é apresentado no segundo capítulo desta dissertação.

Existe uma tese de doutoramento em preparação que se debruça sobre o impacto de *laser drilling* na performance de elétrodos de supercondensador e, nesse âmbito, este trabalho procura compreender como é que a morfologia dos furos é influenciada pela intensidade do laser e pela composição dos elétrodos processados.<sup>6</sup>

Desta forma, pretende-se inicialmente estudar o impacto do *Laser Drilling* na morfologia das superfícies dos elétrodos podendo relacionar os parâmetros de funcionamento do laser com as alterações morfológicas e estruturais induzidas nos materiais. Isto será feito com o auxílio de técnicas de caracterização em conjunto com a utilização de ferramentas de processamento de imagem de modo a

analisar o impacto da ablação na superfície do eletrodo. Outro aspeto deste trabalho prende-se em realizar uma pesagem dos eletrodos de modo a entender se o material é realmente removido ou sofre apenas alterações morfológicas mantendo a sua massa inicial. Todas estas metodologias são apresentadas no terceiro capítulo da metodologia.

É também um objetivo deste estudo possibilitar uma futura investigação e aprofundamento do conhecimento e procedimentos aplicados. Não só no estudo da morfologia dos eletrodos e utilização do laser, mas também, como base para futuros estudos eletroquímicos. Tais estudos permitiram com certeza aprimorar todo trabalho realizado, e obter dados relevantes aos parâmetros operacionais deste tipo de dispositivos de armazenamento. Todos os resultados obtidos e conclusões são apresentados no quarto e quinto capítulo desta dissertação.

## 2 Estado da arte

### 2.1 Supercondensadores

Os supercondensadores incorporam-se dentro do grupo de condensadores, sendo estes também considerados um dispositivo de armazenamento de energia. Nesta secção é feita uma breve introdução dos mesmos, assim como uma explicação aprofundada dos conceitos e mecanismos que regem o funcionamento destes dispositivos.

#### 2.1.1 Introdução

Armazenamento de energia em dispositivos eletroquímicos é sempre associado a baterias, no entanto condensadores precedem até a famosa pilha de Volta. No século XVIII ocorreu a descoberta do que se considera uma das primeiras formas de armazenamento de energia elétrica. Um condensador rudimentar composto por um jarro de vidro com folhas de alumínio a cobrirem tanto o exterior, como o interior. Este dispositivo é conhecido como o jarro de Leyden, nome proveniente da Universidade de Leyden onde Ewald Kleist fez esta descoberta. O conceito de separação e armazenamento de carga devido à separação das superfícies deste jarro, está na origem do conceito que atualmente denominamos de capacitância e ao termo de *capacitor* em português condensador.<sup>7,8</sup> Este tipo de armazenamento de carga distingue-se das convencionais baterias que armazenam energia electroquimicamente com recurso reações Faradaicas de oxidação redução, promovendo trabalho elétrico quando percorrem o trajeto entre dois eletrodos de diferentes potenciais. Nos condensadores este armazenamento é realizado electrostaticamente com a acumulação de cargas positivas e negativas nos eletrodos do condensador. O armazenamento realizado desta forma é considerado um tipo de armazenamento de energia elétrica não-Faradaico.<sup>7</sup>

#### 2.1.2 Condensadores

Um condensador é um dispositivo passivo de armazenamento de carga, que, como referido anteriormente, armazena carga electrostaticamente. É normalmente constituído por dois eletrodos paralelos, separados por um dielétrico. Estes são carregados após aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos. Tal diferença força uma migração das cargas positivas e negativas para junto dos eletrodos de carga oposta. Quando o condensador se encontra carregado este possui uma certa capacitância gerada pelos dois eletrodos, sendo mensurável pela diferença de potencial entre os mesmos e a carga armazenada nas suas superfícies.

A capacitância ( $C$ ) é definida como a razão entre a carga elétrica ( $q$ ) que é medida em coulombs [C] e a diferença de potencial ( $\Delta V$ ) que é medida em volts [V], e, portanto, a capacitância é expressa em

[Farads = Coulomb/Volt]: Importante não confundir com a constante de faraday ( $F$ ) que expressa a quantidade de carga elétrica numa mol de eletrões [C/mol].

$$C = \frac{q}{\Delta V} \quad \text{Equação 2.1}$$

Esta é uma noção importante porque permite relacionar a capacidade de armazenar energia com a potência fornecida.

Neste tipo de condensadores a capacitância é proporcional à área da superfície de cada eletrodo ( $A$ ), à permeabilidade relativa do dielétrico ( $\epsilon_r$ ) e à permeabilidade em vácuo ( $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$  F/m), sendo inversamente proporcional há distância ( $d$ ) entre os eletrodos<sup>8</sup>:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} A \quad \text{Equação 2.2}$$

Estes conceitos são transversais para os supercondensadores sendo mencionados em capítulos posteriores, como estes se aplicam nos mesmos.

### 2.1.3 Condensadores Eletroquímicos

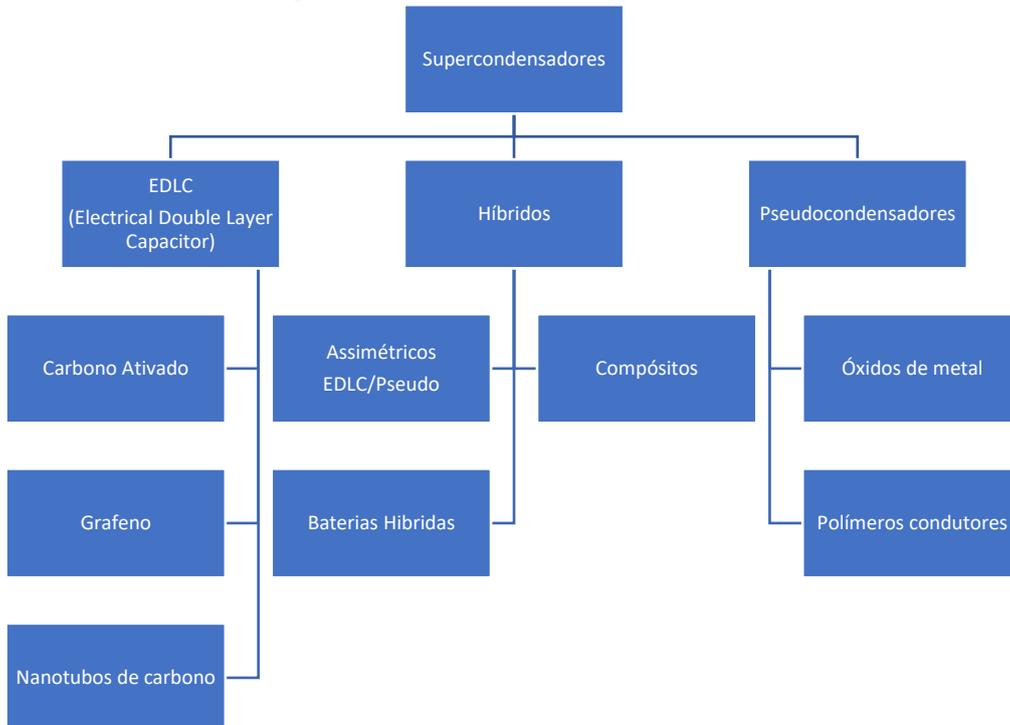


Figura 2.1: Esquema dos possíveis tipos de supercondensadores distinguidos pelo modo como operam.

Os supercondensadores (SCs) ou ultracondensadores são referidos também como condensadores eletroquímicos, isto pois partilham alguns mecanismos de armazenamento de carga que os condensadores. Estes SCs são frequentemente categorizados pela forma como geram a sua carga ou pelos materiais e soluções utilizadas. Uma destas categorias de SCs fazem uso da chamada *electrical double layer* (EDL), para armazenar carga designando-se assim por *electrical double layer capacitor* (EDLC). Esta carga é gerada electrostaticamente, devido á separação de cargas entre o eletrodo e o eletrólito. É possível também estes SCs gerar carga partir da pseudocapacitância, resultante das reações reversíveis de redução e oxidação (redox), onde ocorre transferência de carga entre o eletrodo e o eletrólito.<sup>9</sup> Existe ainda outro tipo de SC híbrido que usa ambos estes mecanismos. Todos estes ainda se

podem decompor em várias subcategorias, diferenciados pelos diferentes materiais que os constituem. É possível visualizar um diagrama mostrando como se podem decompor as categorias na Figura 2.1. Existem, no entanto, importantes distinções entre os vários tipos de SCs. Apesar da literatura referir todos estes dispositivos como SCs, Gogotsi *et al.*<sup>10</sup> propõe uma abordagem mais determinística baseada no comportamento da voltametria cíclica dos elétrodos, determinando se o material é mais do tipo bateria ou do tipo condensador. Se o material tiver distintos pontos redox no voltamograma como se observa na Figura 2.2 a) então pode se considerar o elétrodo do tipo bateria. Por outro lado, se o material mostrar características do tipo condensador então o seu voltamograma será retangular Figura 2.2 c). Há então presente uma clara distinção entre SCs e pseudocondensadores apesar de ambos serem referidos frequentemente na literatura pelo mesmo termo de SC, sendo este o termo geral usado para referir dispositivos com capacitâncias elevadas.

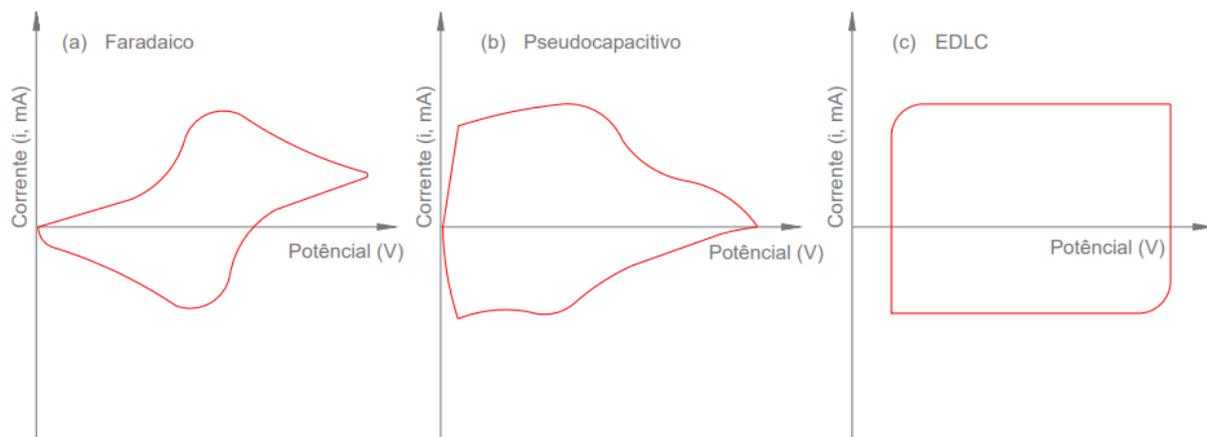


Figura 2.2: Representação gráfica de possíveis voltametrias. a) Processo faradaico, com pontos distintos de oxidação e redução. b) Processo pseudocapacitivo, onde a capacitância é gerada através de acumulação de carga entre elétrodo/eletrólito, no entanto ainda existem algumas reações redox, sendo possível visualizar esses picos c) Processo que ocorre através EDLC, este é puramente eletrostático.

### 2.1.4 Electrical Double Layer Capacitors

Sendo o foco do trabalho no tipo EDLC de supercondensadores esta secção vai reforçar alguns dos conceitos já mencionados, e como se aplicam a estes dispositivos.

Uma das vantagens dos *Electrical Double Layer Capacitors* (EDLC) em relação a baterias é a capacidade de fornecer maior densidades de energia, isto deve-se em grande parte por as reações de redox serem mais lentas que o fluxo iónico<sup>4,8</sup>. É por isso expectável que SCs puros, ou seja, que armazenam carga através de reações não Faradaicas e por isso electrostaticamente, têm uma maior potência específica. Na realidade é pouco provável que um EDLC seja puramente não Faradaico, e por isso é possível que entre 1% e 5% da capacitância deste tipo de condensadores corresponda a pseudocapacitância devido à reatividade Faradaica dos grupos oxigenados.<sup>11</sup> Os SCs são portanto dispositivos altamente reversíveis capazes de fornecer e aceitar carga rapidamente, não sofrendo consequências de deformação tão severas como baterias devido a vários ciclos de carga e descarga, existindo uma diferença de milhares para milhões de ciclos entre baterias e SCs respetivamente.<sup>12</sup>

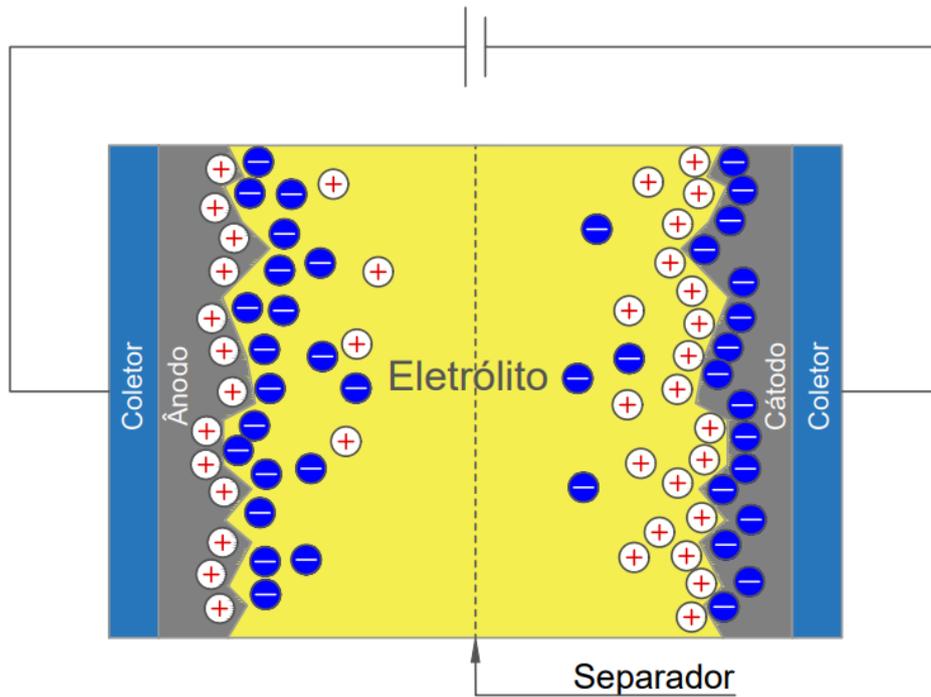


Figura 2.3: Esquema dos princípios operacionais de um SC. Figura baseada em Saleem et al.<sup>13</sup>

Os SCs convencionais exibem uma esquemática idêntica à observada na Figura 2.3. Estes apresentam quatro principais constituintes, os eletrodos, o eletrólito, o separador permeável a íons entre os eletrodos que impede contacto elétrico, e o coletor de corrente onde assentam os eletrodos e permite fechar o circuito. Identicamente aos condensadores, quando é aplicada uma diferença de potencial entre ambos os eletrodos, os transportadores de carga negativos, eletrões, agrupam-se no eletrodo negativamente polarizado estas são em contraparte equilibradas por um número igual de cargas positivas, cations, na interface eletrodo/eletrólito. O recíproco é observado no eletrodo polarizado positivamente, onde o défice de eletrões é equilibrado por uma quantidade igual de aniões.<sup>14</sup> E por isso nos SCs simétricos constituídos por dois eletrodos existe um circuito equivalente em série de dois condensadores que resulta numa capacitância total ( $C_t$ ) expressa pela equação 2.3.

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-} \quad \text{Equação 2.3}$$

A densidade de potência e energia são duas das principais características que definem a qualidade do SC. Estas podem ser expressas por unidade de peso, chamadas energia e potência específica, ou então por unidade de volume. A energia ( $E$ ) expressa em joules [ $J$ ] é proporcional à capacitância ( $C$ ) e diferença de potencial ( $\Delta V$ ) a cada uma das interfaces. É expressa pela seguinte equação:

$$E = \frac{1}{2} C \Delta V^2 \quad \text{Equação 2.4}$$

A potência ( $P$ ) fornecida é equivalente à quantidade de energia fornecida por unidade de tempo. Esta potência tem como limitante a resistência interna em série ( $R_i$ ) [ $\Omega$ ], equação 2.5. Esta resistência é

equivalente à soma das resistências de cada componente do SC. Dependendo da resistência interna em série do condensador é obtido uma diferença de potencial máxima durante a descarga do condensador, que se tem em consideração quando se realiza o cálculo da potência e da energia, sendo que ambas são dependentes da diferença de potencial do SC.

$$P = \frac{\Delta V^2}{4R_i} \quad \text{Equação 2.5}$$

## 2.2 Dupla Camada Elétrica

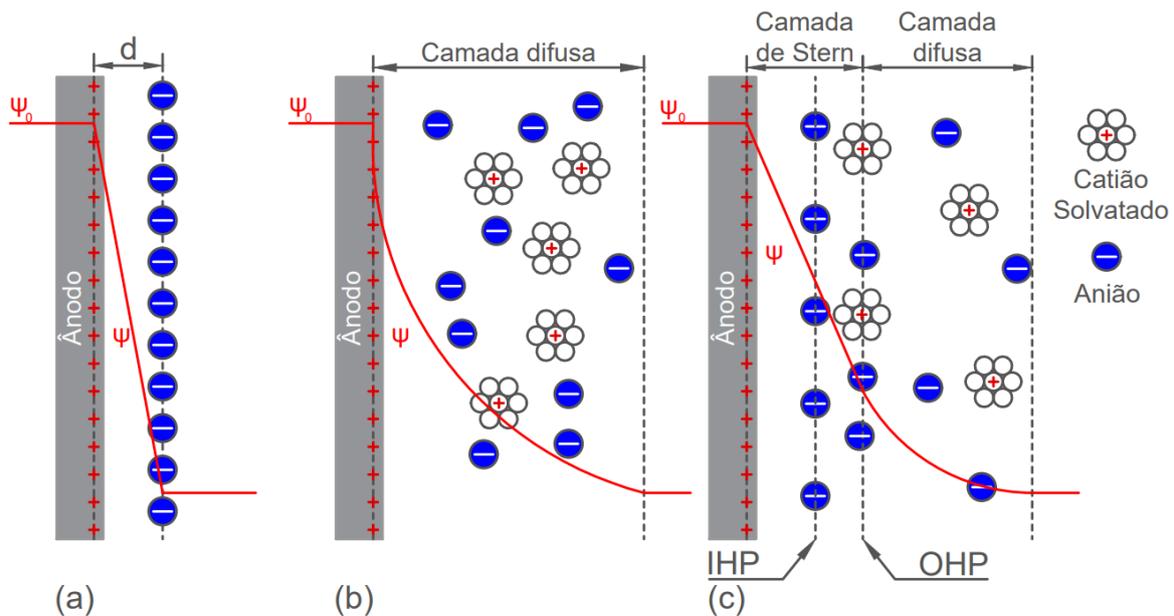


Figura 2.4: Diferentes modelos da EDL. a) Modelo de Helmholtz. b) Modelo de Gouy-Chapman. c) Modelo de Stern. É possível observar a evolução dos modelos assim como é gerada a capacidade. Figura baseada na referência<sup>12</sup>.

Nesta presente dissertação é o estudo dos dispositivos com recurso a EDL que se vai focar a atenção, estes fazem uso da grande área de superfície de materiais como o carbono para promoverem capacitâncias elevadas.

O conceito de EDL foi inicialmente introduzido por von Helmholtz no século XIX, no qual estudou a distribuição de partículas de cargas opostas na interface de partículas coloidais.<sup>15</sup> Neste modelo simplista, Helmholtz define que existem duas camadas de carga oposta na interface entre o eletrólito e o eletrodo que estão separadas aproximadamente pela distância atômica, denominada de distância de Debye.<sup>14</sup> A representação deste modelo pode ser melhor visualizada na Figura 2.4 a). Posteriormente Gouy e Chapman<sup>16</sup> propuseram um novo modelo onde tinham em consideração a movimentação dos íons no eletrólito<sup>8</sup>. Com esta nova consideração já não se verifica uma distribuição homogênea entre as superfícies de contato e por isso há uma maior região onde os íons do eletrólito se encontram de forma a contribuir para este efeito de capacitância, Figura 2.4 b). Todavia só em 1924 Stern<sup>17</sup> conjugou estas duas teorias de modo a formar a que é agora considerada um dos modelos padrão para descrever as interações da EDL. Stern postulou que existiriam duas regiões de distribuição iônica, uma camada interior chamada camada de Stern e uma exterior chamada camada difusa Figura 2.4 c).<sup>14</sup>

### 2.2.1 Conceito da EDL

No modelo de Stern define-se a capacitância EDL ( $C_{dl}$ ) como a combinação de ambas as capacitâncias das regiões de Stern ( $C_h$ ) e da região difusa proposta por Gouy-Chapman ( $C_{diff}$ ). Sendo que a capacidade da EDL pode ser expressa pela seguinte equação<sup>18</sup>:

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_h} + \frac{1}{C_{diff}} \quad \text{Equação 2.6}$$

A capacitância proveniente da camada de Stern ( $C_h$ ) é definida pela equação 2.7, onde ( $\epsilon_r$ ) é a constante dielétrica do eletrólito, ( $\epsilon_0$ ) a sua permissividade em vácuo, ( $A$ ) área da superfície do eletrodo acessível aos iões e ( $d$ ) a distância eficaz da EDL. Esta equação é idêntica à equação 2.3, utilizada para a capacitância nos condensadores, aqui entende-se que a capacitância é gerada na interface eletrodo/eletrólito e não entre eletrodos, todavia mantem-se as mesmas relações.

$$C_h = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} A \quad \text{Equação 2.7}$$

### 2.2.2 EDL em eletrodos porosos

Apesar dos conceitos dos vários modelos estarem estabelecidos e serem aceites pela comunidade científica os resultados experimentais nem sempre correspondem à teoria da EDL. Huang et al.<sup>19</sup> propôs um modelo baseado em eletrodos de placas paralelas, onde se tinha em consideração as curvaturas e tamanhos dos poros em materiais de carbono. Neste modelo teórico faz-se a distinção entre os diferentes tamanhos de poros que se encontram no carbono. Para os mesoporos (2-50 nm) é usado um modelo *electric double-cylinder capacitor* (EDCC) para descrever a interação entre os contra iões e os mesoporos. Quando os poros se encontram na região de microporos (< 2 nm) é usado um modelo *electric wire-in-cylinder capacitor* (EWCC) para descrever a interação entre os contra iões e os microporos. Apesar destas aproximações do modelo EDLC, quando o tamanho dos poros se encontra na região do tamanho macro (> 50 nm) o modelo EDCC pode ser aproximado pelo tradicional EDLC devido à curvatura dos poros já não ser relevante para o cálculo da capacitância. Com isto as equações 2.8 e 2.9 descrevem a relação de capacitância para os modelos EDCC e EWCC respetivamente.

$$C_{edcc} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{b \ln \left[ \frac{b}{b-d} \right]} A \quad \text{Equação 2.8}$$

$$C_{ewcc} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{b \ln \left[ \frac{b}{a_0} \right]} A \quad \text{Equação 2.9}$$

Onde:

$b$  – Raio do poro

$d$  – Distância dos iões à superfície do carbono

$a_0$  – Raio do cilindro interior ou tamanho eficaz dos contra iões

Condensadores que fazem uso da EDL são, portanto, dependentes do fluxo iónico entre as duas partes, o que implica que a área de superfície do eletrodo seja um parâmetro vital para o funcionamento deste processo. Quanto maior a área de superfície do eletrodo e o acesso aos poros correspondentes, maior será o fluxo iónico.<sup>18</sup> No entanto estas relações entre a área de superfície e o fluxo iónico não apresentam ser tão lineares como aparentam. Mais concretamente quando se aplicam a eletrodos à base de carbono,

existem outros fatores associados que influenciam estas interações, e vão ser discutidas nos capítulos seguintes.

É exatamente deste tipo de SCs que esta tese pretende tratar, com ênfase no melhoramento do acesso dos íons aos poros que se encontram dificilmente acessíveis no interior do eletrodo de carbono.

## 2.3 Eléttodos à base de carbono

### 2.3.1 Materiais à base de carbono

Materiais à base de carbono têm sido utilizados na construção de eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia como aditivos de electro-condutividade, catalisador de transferência de elétrons, suporte para materiais ativos e como agentes para o controle de calor, porosidade, área de superfície e capacitância.<sup>20</sup> Estes carbonos porosos tornam-se ideais para obter elevadas capacitâncias em SCs, devido a englobarem um conjunto de propriedades que tornam a sua aplicação ideal no funcionamento como eletrodos. Algumas dessas propriedades são a alta condutividade, estabilidade química e física, e mais relevante no contexto em que se engloba esta dissertação, uma estrutura porosa.<sup>21,22</sup> Esta estrutura pode ser modificada e alterada com recurso a laser, obtendo assim um certo controle sobre a sua porosidade de modo a obter os melhores resultados de capacitância.

Por estas razões a sua aplicabilidade na construção de eletrodos tem sido tópicos de pesquisa extensiva, desde variados materiais como carbono ativado (CA), *carbon nanotubes*, *carbon nanospheres*, entre outros.<sup>12,23–25</sup> Como diferentes configurações dos próprios eletrodos e combinações com diferentes eletrólitos.

### 2.3.2 Área de Superfície

A área de superfície ( $A_s$ ) é uma das medidas que abrangem a maioria da literatura e é adotada como meio comparativo entre os diversos tipos de materiais à base de carbono. É um resultado importante que permite retirar diversas conclusões iniciais, tais como a possível área teórica que pode ser acessível pelo eletrólito, sendo um valor de referência quando se trata do seu uso em eletrodos. É um resultado que, todavia, não permite extrapolar conclusões válidas e concretas, sobre o desempenho eletroquímico dos SCs. É também de realçar que existe uma multiplicidade de metodologias aplicadas à medição de áreas de superfície de nano materiais, o que por vezes não permite uma comparação direta. Métodos como o BET (*Brunauer–Emmett–Teller*) e o DFT (*Density-functional-theory*) são frequentemente utilizados, para o cálculo da  $A_s$ , sendo que o primeiro método o mais abrangente e adotado na literatura.<sup>26</sup> No entanto alguns estudos apontam que é o método DFT que seja o mais preciso, permitindo calcular o valor mais aproximado da área de superfície atual. Foi proposto que esta discrepância possa originar devido à atribuição do volume dos microporos. Este fenómeno tende a sobre estimar as áreas aquando do uso do BET, para superfícies superiores a 500 m<sup>2</sup>/g.<sup>27</sup>

Tabela 2.1: Valores para áreas de superfície de alguns dos compostos mais comuns de materiais de carbono, usados em supercondensadores. Baseado nas referências <sup>25,28–32</sup>

Material	Área de superfície BET (m <sup>2</sup> /g)
Carbono Ativado	937 - 3291
<i>Carbon Nanospheres</i>	14.6 - 1090
<i>Carbon Nanotubes</i>	50 - 1350

Existe atualmente uma variedade de materiais à base de carbono, que podem ser utilizados na construção de elétrodos para SCs. A Tabela 2.1 apresentam alguns valores de área obtidos pelo método BET, para os materiais aqui mencionados. Apesar de existir um grande intervalo de valores para as As destes materiais, a maleabilidade e a capacidade do CA atingir valores superiores, faz com que este se distinga dos restantes. Estes materiais partilham algumas características físicas e químicas, no entanto as discrepâncias no seu fabrico e estrutura alteram o seu comportamento como elétrodos. A sua utilidade como elétrodos, no entanto, revela-se nas características como a capacidade de gerar capacitância, devido à sua área de superfície e acessibilidade aos poros, e à facilidade de produção acompanhado pelo custo da mesma. Por exemplo *Carbon Nanosferes* apesar de serem um material promissor devido à sua estrutura organizada, apresentam poros estreitos e de difícil acesso, o que leva a uma menor área de superfície, afetando a sua performance, como elétrodos.<sup>25</sup>

## 2.4 Carbono Ativado

### 2.4.1 Vantagens da utilização de CA

O carbono ativado é utilizado como o componente principal dos elétrodos de SCs, devido à sua grande área superficial (resultado da presença de poros de escalas variáveis), preços reduzidos e *packing density* moderada.<sup>5</sup> A *packing density* pode se relacionar com quantidade de espaços vazios que existem numa certa estrutura porosa. Neste caso quanto maior for a *packing density* menor será a quantidade destes espaços e assim menor a quantidade de partículas que os podem preencher. Os fatores principais que afetam esta variável, estão relacionados com o tamanho das partículas, a distribuição desses mesmos tamanhos, e o seu formato, sendo que a distribuição de tamanhos é o fator que mais contribui para a sua variação.<sup>23</sup> Isto torna-se relevante porque, apesar de elétrodos de grafeno terem uma área de superfície e capacitância elevada por unidade de peso, a sua *packing density* é muito baixa. Outro aspeto a considerar sobre a baixa *packing density* é que faria que uma célula completa pesar mais, por unidade de volume, devido ao espaço adicional que iria ser ocupado pelo eletrólito.<sup>33,34</sup> Assim, apesar de na generalidade os materiais com base em carbono apresentarem uma grande área superficial, existem fatores importantes que influenciam a performance eletroquímica dos mesmos, como a estrutura e forma dos poros, a distribuição de tamanhos dos poros, condutividade elétrica e a funcionalidade da superfície.<sup>35</sup> Estes aspetos supramencionados enriquecem as complexidades do estudo dos materiais usados como elétrodos, criando assim uma necessidade de novos métodos de produção, caracterização e estudo de modo a encontrar novas soluções para o melhoramento do funcionamento dos SCs.

Uma das características que leva a utilização abrangente do carbono ativado na produção destes elétrodos é o seu preço reduzido.<sup>24</sup> No mercado de armazenamento de energia tem que existir um equilíbrio entre a capacidade de armazenamento de energia e o custo por unidade de energia armazenada. Alguns estudos apresentam bons resultados de capacitância para os seus elétrodos, no entanto os materiais utilizados são dispendiosos possivelmente não sendo rentável a sua utilização, na produção a larga escala. A utilização de metais raros como o ouro para melhorar a condução também é abrangente e eleva o custo geral, nesta presente dissertação é utilizada uma liga de alumínio como substrato onde os elétrodos ficam assentes, tornando assim uma opção prática e económica possibilitando a sua utilização a larga escala, e viabilizando o interesse económico.

### 2.4.2 Impacto da porosidade na capacitância e EDL

A área de superfície é um dos fatores importantes pelo qual carbono ativado tem elevada capacitância e por isso utilizado como elétrodo em SCs. Porém não é conclusivo que um elétrodo que apresente uma grande área possa também apresentar uma capacitância equivalente. Aumentar a porosidade do material por si só pode resultar no aumento da capacitância gravimétrica, e no entanto, reduzir a sua capacitância volumétrica.<sup>33</sup> Alguns estudos foram conduzidos em carbonos com elevada área de superfície até

3000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> que, no entanto, resultaram em pequenas capacitâncias específicas < 10 μF · cm<sup>-2</sup>, valor muito abaixo da capacitância teórica da EDL (15 – 25) μF · cm<sup>-2</sup>.<sup>18</sup> Porém esta discrepância entre resultados experimentais e teóricos tem tendência a ocorrer para valores de áreas superiores a 1500 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>, sendo que para valores inferiores esta relação permanece válida.<sup>14</sup> Uma das explicações para tal, prende-se com as discrepâncias nos métodos de obtenção de área superficial. Contudo nem toda a literatura apresenta resultados semelhantes para áreas inferiores a 1500 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>, sendo que continua a existir uma forte ligação entre a estrutura porosa e capacitância mesmo para áreas superficiais idênticas. Lozano-Castelló et al<sup>11</sup> comparou amostras idênticas de carbono ativado que apresentavam resultados semelhantes de área de superfície BET (884;945) m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>, contudo registaram-se valores consideravelmente diferentes de capacitância gravimétrica (65;43) F · g<sup>-1</sup> respetivamente. O que diferenciava ambas amostras era a sua distribuição porosa, sendo que a amostra com maior capacitância apresentava mesoporos e uma maior distribuição de tamanhos de microporos comparativamente à outra amostra. Esta observação levou a concluir que a existência de mesoporos e uma distribuição mais abrangente de tamanhos de microporos tem importância no acréscimo de capacitância, e por isso impacto na acessibilidade do eletrólito a estes microporos, mesmo para áreas de superfície BET relativamente baixas.

É considerado que os microporos são quem desempenha o papel principal de acumulação de carga ou de iões de eletrólito nos condensadores eletroquímicos, sendo que os mesoporos contribuem em certa parte para este processo. Todavia são os macro e mesoporos interligados que permitem o transporte rápido e eficiente de eletrões, fornecendo reservatórios de retenção de iões e uma fácil acessibilidade desses iões aos microporos através de canais interligados, melhorando a eficiência dos processos de transporte e garantindo uma alta densidade de potência.<sup>22-24,34,36</sup> É necessário que haja coerência e uma certa assertividade da morfologia do elétrodo para que haja uma melhor difusão iões e transporte dos mesmos, pois uma estrutura muito irregular e porosa pode conter vários poros inacessíveis ao eletrólito, não existindo molhabilidade. A estrutura ao conter caminhos tortuosos onde não existe um fácil transporte iónico, limita a densidade de potência.<sup>22,23</sup> Estas limitações devido ao acesso dos iões através dos meso/macroporos é mais notável quando existe uma alta corrente de descarga, sendo que só algumas partes dos poros, principalmente as extremidades, contribuem para o armazenamento de carga. Em baixas correntes, tanto as extremidades como o interior das superfícies dos poros são usadas para armazenamento.<sup>22</sup> Portanto se é necessário extrair uma potência elevada é também necessário que exista uma boa “arquitetura” porosa que permita a fácil difusão dos iões do eletrólito e um bom acesso às regiões onde ocorre o armazenamento de carga. Carbonos com uma certa estrutura hierárquica provam ser melhores materiais para elérodos, garantindo uma melhor performance do SC.

Outro aspeto importante para a formação da EDL é o tamanho dos poros corresponder ao tamanho dos iões solvatados. Quando o diâmetro dos poros é inferior ao tamanho dos iões a criação da EDL deveria ser impossível. No entanto em alguns casos é relatada a existência da EDL mesmo quando os tamanhos dos poros e dos iões não correspondem, ou seja o tamanho dos iões solvatados é maior do que diâmetro dos poros, existindo neste caso uma contribuição quase idêntica para a capacitância dos macro/mesoporos e dos microporos.<sup>2,22</sup> O primeiro contato entre o eletrólito e o elétrodo, também tem grande influência nos posteriores resultados e medições de capacitância, sendo que a infiltração do eletrólito nos microporos é um fator importante para se obter elevados valores de capacitância.<sup>37</sup>

A correspondência entre a capacitância e área de superfície é, portanto mais complexa do que previsto pelos primeiros modelos de EDL. A porosidade tem um impacto elevado na capacitância obtida pelos elérodos que é corroborado por teorias como a EWCC e EDCC, onde a distribuição de poros e o seu tamanho e estrutura são importantes para o funcionamento eletroquímico. Os carbonos convencionais

apesar de apresentarem uma área de superfície elevada e serem relativamente baratos, apresentam algumas características que tornam a sua aplicação em elétrodos mais limitada. Isto em parte deve-se à sua desorganização porosa, apresentando uma vasta distribuição de tamanhos de poros, e à complexidade da rede que permite a ligação entre os mesmos.<sup>24</sup>

Esta relação é tópico de pesquisa que é apresentada nas várias referências nesta dissertação, que retorna resultados por vezes convergentes e que suportam teorias e hipóteses já estabelecidas, mas por vezes nem sempre há um consenso sobre o funcionamento específico da EDL e como as diferentes morfologias afetam a capacitância.

## 2.5 PVDF e Carbon Black

### 2.5.1 PVDF

Poly(vinylidene difluoride) (PVDF), é um tipo de polímero que acrescenta alguma estabilidade mecânica no elétrodo. É um termoplástico, que apresenta qualidades físicas e químicas que tornam o seu uso ideal em SCs. Este apresenta uma forte resistência química e estabilidade térmica, e ao mesmo tempo propriedades únicas mecânicas e eletrônicas, como uma alta permeabilidade dielétrica e condutividade, e o seu polimorfismo.<sup>38,39</sup> Estas propriedades permitem a conjugação e utilização deste material para uso em SC's.

### 2.5.2 Carbon Black

Carbon black (CB) é um termo generalizado de uma família de produtos. Este é normalmente mais fino em termos de tamanho de grão que o AC, tem como funcionalidade aumentar a compactação e condutividade elétrica do elétrodo. Este é um dos mais utilizados nano-materiais devido às suas propriedades físicas e estabilidade química.<sup>40</sup>

## 2.6 Perfuração a laser - *Laser drilling*

Lasers tem sido um grande tópico de pesquisa na comunidade científica desde a sua invenção nos anos 60, e têm mostrado grande potencial no processamento e caracterização de materiais. Existe uma vasta aplicação de lasers no tratamento de materiais em grande escala, como cortar, perfurar, soldar, entre outros, no entanto o processamento de nano-materiais com recurso a laser é uma área que ainda tem grande potencial de desenvolvimento.<sup>41,42</sup> Materiais com uma escala reduzida são de grande interesse na área de SCs, e a existência de métodos tanto para caracterizar como processar são uma necessidade para que exista progresso numa disciplina onde micrómetros têm grande impacto nos resultados obtidos.<sup>43</sup>

*Laser drilling* (LD) ou perfuração a laser tem vindo a suscitar interesse como um processo que permite a melhoria da capacitância através de alterações morfológicas no elétrodo.<sup>4,5,30,44</sup> Estas alterações tem em conta a complexa morfologia do CA, e portanto pretendem melhorar e facilitar o acesso dos iões solvatados às áreas do elétrodo onde é armazenada a carga. O laser é um método bastante eficaz para obter as alterações morfológicas necessárias, pois este é um feixe de luz extremamente coerente, e por isso capaz de ser focado em diversas superfícies. Isto, em princípio, permitirá perfurar os elétrodos com extrema exatidão e com a morfologia mais adequada à aplicação final do material.

Neste processo a temperatura é um dos fatores principais pela qual existe remoção de material da superfície do elétrodo, através de um efeito foto-térmico onde ocorre a transferência de energia dos fótons para energia térmica o que provoca uma degradação do material no qual o laser incide. Hwang et al. apresenta uma análise termo gravimétrica dos vários materiais utilizados na constituição dos seus elétrodos. Esta análise aponta o para a existência de diferentes pontos críticos de temperatura que afetam a estrutura do elétrodo. Sendo que o *binder* apresenta valores inferiores, é possível suscitar remoção deste material sem afetar significativamente as partículas de carbono ativado.<sup>5</sup> Ao remover o *binder*

existe também a preocupação do enfraquecimento da estrutura do eletrodo, sendo que as quantidades destes materiais na composição das amostras dos eletrodos, é um fator importante a considerar.

Existem vários parâmetros de relevância na operação do laser que são de interesse e afetam a interação entre o feixe de iões e a superfície do eletrodo. Fatores como a forma de onda, intensidade e frequência do pulso e número de repetições são relevantes para a forma e quantidade de material que vai ser removido.

### 2.6.1 Ablação e Dessorção

A ablação pode ser um processo térmico ou não térmico de remoção de átomos, é uma técnica subtrativa que consiste na remoção (ablação) de pequenas frações de um material substrato através da incidência de um foco laser pulsado.<sup>42,45</sup> O processo anteriormente referido de LD, incorpora esta técnica podendo até ser categoricamente iguais, já que ambas se referem ao processo de remoção de certa parte de material de uma amostra. A ablação só acontece quando a irradiância do laser é superior a um certo limiar, sendo este dependente das características físicas e químicas da amostra no qual o laser incide. As propriedades como os pontos de fusão e ebulição, e o coeficiente de absorção para um certo comprimento de onda tem um papel determinante na interação laser/superfície. No caso de amostras compostas por diferentes elementos, a irradiância pode ser superior ao limiar de ablação para alguns dos elementos e inferior para outros, o que causa vaporização fraccionada.<sup>43</sup> Como referido, a ablação pode ser um processo térmico ou não, sendo este dependente da duração do pulso do laser. Lasers com uma duração de nanossegundos por pulso até aos lasers de feixe contínuo irradiam a superfície do material, consequentemente provocam o aquecimento da mesma, devido à transferência e absorção de energia fornecida pelo feixe. Quando esta energia ultrapassa a energia de sublimação, ou seja, a energia necessária para a mudança do estado sólido para o estado gasoso sem passar pelo estado líquido as partículas são evaporadas e passam a fazer parte de um particulado gasoso, ocorrendo ablação. No caso de lasers com pulsos muito reduzidos temporalmente, na ordem dos femtossegundos, a energia calorífica não tem tempo para se difundir na matriz. Neste processo o material irradiado atinge a temperatura de vaporização, as partículas sofrem ablação e são evaporadas da superfície. Devido ao tempo de pulso ser muito inferior ao tempo necessário para os eletrões, moléculas e átomos libertarem energia calorífica, processos de absorção linear como difusão térmica e interação eletrão-fonão não ocorrem. E por isto pequenos pulsos são um processo não térmico de remoção.<sup>42</sup>

A desorção a laser é um fenómeno idêntico à ablação, este refere-se à emissão térmica ou relativamente morosa de matéria condensada na fase gasosa, enquanto o termo ablação é empregue quando se refere a remoção explosiva de matéria.<sup>46</sup> Assim a característica distinta nestes dois processos é o tempo que é necessário para que aconteça a remoção do material.

### 2.6.2 Irradiação Laser

A irradiação laser compreende-se como potência fornecida pelo laser incidente numa superfície, é, portanto, a capacidade de o laser realizar trabalho numa certa área correspondente ao foco do mesmo. Quanto maior é irradiação maior será o trabalho realizado, consequentemente mais rapidamente serão feitas as alterações na superfície incidente. No caso de lasers pulsados a irradiação depende da energia do pulso, da área onde o feixe laser incide e a largura desse mesmo pulso e é dada pela seguinte equação<sup>43</sup>:

$$I_r = \frac{E_p}{A_f L_p} \quad \text{Equação 2.10}$$

Onde:

$I_r$  - Irradiância Laser

$E_p$  - Energia por pulso

$A_f$  - Área do foco laser

$L_p$  - Largura de Pulso

Se a potência fornecida pelo laser for inferior ao limiar de ablação do material não ocorre fusão nem vaporização do material, apesar de existir uma significativa excitação dos elétrons livres. Quando esta irradiância alcança um valor no limiar de ablação do material, existe um elevado número de elétrons foto-excitados, livres ou não, que interagem com outros elétrons e com a malha através de interações elétron/elétron e elétron/fonão, causando ondas na matriz ou fonões. Devido a estas interações a temperatura na malha e a energia dos fonões aumenta, alcançando o ponto de ebulição da superfície, e criando alterações irreversíveis.<sup>43</sup>

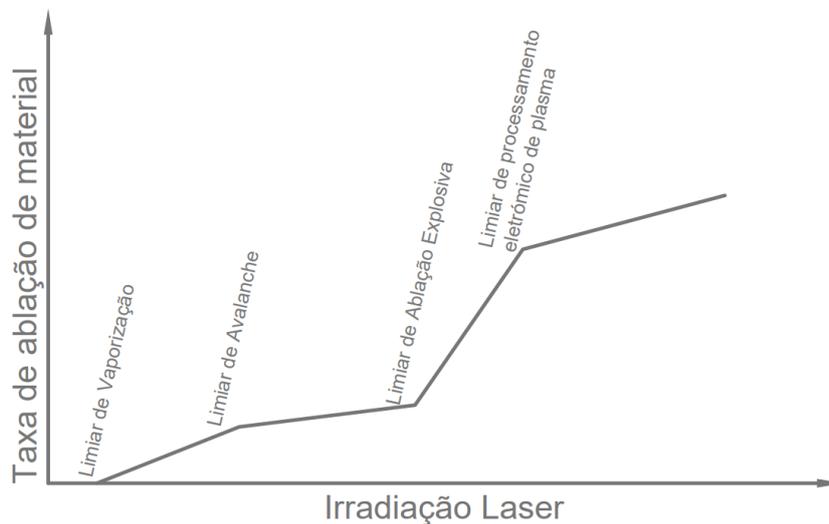


Figura 2.5: Esquema representando a variação da taxa de remoção de material, consoante a intensidade do laser e os diversos patamares de ablação. Figura baseada na referência<sup>43</sup>.

O vapor produzido na superfície é fator importante na interação do laser com a superfície. Ao ocorrer a produção deste vapor, cria-se um meio pelo qual o laser tem que atravessar de modo a atingir a superfície. Este tem um papel moderador do processo de ablação do material, pois a sua interação com o laser vai alterar a taxa de ablação do material, dependendo da irradiância laser e comprimento de onda. Ao iniciar a vaporização, ou seja, no limiar de vaporização, este vapor contém átomos neutros transparentes à radiação laser, assim não existe alteração deste mesmo processo. Porém ao aumentar a irradiância laser o suficiente chega-se ao patamar de limiar de avalanche. Este limiar ocorre quando a energia dos elétrons é igual à da ionização dos átomos neutros, criando assim um plasma denso. Este plasma por sua vez é sujeito a um aumento da sua densidade de elétrons, que aumenta o coeficiente de absorção do plasma para um determinado comprimento de onda, e assim evita que toda a radiação laser chegue à sua superfície. Este fenómeno está representado na Figura 2.5, onde é visível uma redução do crescimento da taxa de ablação após se atingir o limiar de avalanche. O limiar de ablação explosiva ocorre quando a irradiância é tal que é criado na superfície um ponto crítico, onde é sujeito a transições entre um líquido escaldante e uma mistura de vapor e gotas líquidas. Este limiar causa então um aumento

da taxa de ablação para uma quantidade idêntica de irradiação laser. O aumento da irradiação causa os elétrons excitados a ionizar as moléculas gasosas produzindo plasma eletrônico. Por sua vez este plasma absorve parte do feixe laser, similarmente ao que acontece no limiar de avalanche, reduzindo assim o crescimento da taxa de ablação.

### 2.6.3 Largura e Forma de Pulso

A largura do pulso entende-se como o intervalo de tempo entre o pico de energia inicial fornecido pelo laser e o término do mesmo. Sendo que a forma deste pulso tende a ser assimétrica, com um pico inicial bem definido apresentando um acréscimo espontâneo de energia, seguido por uma diminuição mais demorada terminando o fornecimento de energia. Para uma melhor percepção deste fenómeno a Figura 2.6 exemplifica alguns dos formatos dos pulsos assim como sua largura. A forma de pulso utilizada no seguimento experimental, pode ser visualizada no anexo 7.3 identificada como WF0.

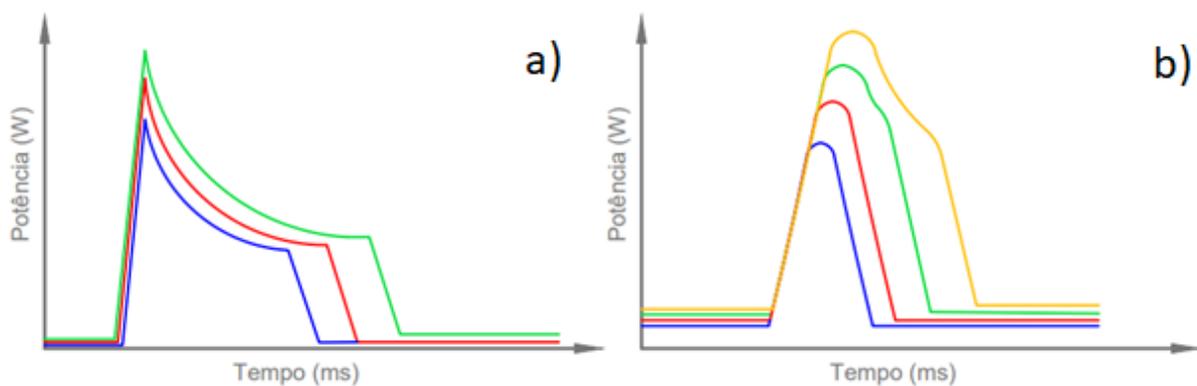


Figura 2.6: a) Pulsos com o mesmo formato, mas que apresentam diferentes larguras de pulso. b) Além de os pulsos apresentarem diferentes larguras, apresentam também diferenças substanciais nas suas potências de pico e no seu formato.

É aparente na Figura 2.6 a) que, a característica que distingue os pulsos é a largura, e, portanto, o intervalo de tempo do pulso, sendo que o formato é idêntico entre os vários amostrados. Todavia outro aspeto importante prende-se com o formato do pulso. A Figura 2.6 b) apresenta pulsos com formatos diferentes sendo que alguns, os de menor potência e duração reduzida, se destacam por apresentarem uma curva do tipo gaussiana invés de assimetria dos pulsos de maior duração. Um fator de relevância que se prende com pulsos de maior duração, é que tendem a necessitar de uma maior energia por pulso para realizar o mesmo trabalho que um pulso de menor duração, isto advém da equação 2.10. Este conceito é também aplicável a lasers contínuos que requerem uma maior quantidade de energia para evaporar e expelir materiais comparativamente a lasers pulsados. Os diferentes tipos de laser sendo eles contínuos, longa ou curta duração de pulso, têm diferentes mecanismos de interação laser/material, processamento do plasma, aquecimento do plasma e a remoção do material da área focal que afetam as características do plasma e consequentemente as características do material. Devido a estes diferentes mecanismos os lasers contínuos tendem a ter uma maior área afetada para além do ponto focal, inversamente sistemas lasers pulsados e em específico, lasers com pulso na ordem dos pico e femtossegundos não causam um dano tão abrangente para além da área focal.<sup>43</sup>

#### 2.6.4 Comprimento de Onda

O comprimento de onda do feixe de laser incidente, desempenha um papel importante na ablação do material. A ablação, entre outros fatores, depende do coeficiente de absorção do material no qual o feixe incide e este varia consoante o comprimento de onda da luz laser ao qual a amostra é submetida.

Geralmente um comprimento de onda menor acoplado com uma curta largura de pulso resultam numa melhor eficiência de ablação assim como uma menor zona afetada pelos efeitos térmicos do laser. A eficiência destas interações é estimada em termos de massa que é removida, quando ocorre ablação, por energia fornecida pelo laser. A eficiência deste processo tende a ser benéfico para a redução da área afetada termicamente.<sup>47</sup> A luz do laser é absorvida pela interação dos fótons com os elétrons presentes no plasma ao qual se lhe dá o nome de absorção inversa de bremsstrahlung ( $\alpha_b$ ). Esta absorção do feixe laser aumenta a temperatura e visto que a mesma é proporcional à potência cúbica do comprimento de onda Equação 2.11<sup>48</sup>, lasers com menor comprimento de onda, ou seja, perto do UV, produziram plasmas com uma temperatura significativamente inferior a lasers com um comprimento de onda mais alto.

$$\alpha_b = 1.37 \times 10^{-35} \lambda^3 n_e^2 T_e^{1/2} \quad \text{Equação 2.11}$$

Onde:

$\lambda$  – Comprimento de onda [ $\mu\text{m}$ ]

$T_e$  – Temperatura elétron [K]

$n_e$  – Densidade dos elétrons [ $\text{cm}^{-3}$ ]

Os mecanismos que governam as interações da superfície do material com o comprimento de onda, podem levar a diferentes resultados. Já foi observado que lasers com um menor comprimento de onda, geram normalmente superfícies mais suaves, assim como cantos e buracos, quando é aplicado o LD.<sup>43</sup> Em paralelo com a largura de pulso estas observações podem ser explicadas pelo tempo que os mecanismos da interação laser/amostra demoram a ocorrer, sendo que para comprimentos de onda menores, estes ocorrem mais rapidamente devido a uma maior densidade de elétrons provocada. Esta maior densidade deve-se à excitação inicial da estrutura molecular pelo campo elétrico do laser, que leva a um acréscimo da população de elétrons livres, e pode ser observado com o aumento da refletividade do material. Isto implica que para lasers com um comprimento de onda maior é necessário um maior número de fótons para induzir excitação da amostra.<sup>49</sup> Este maior número de fótons leva a um aumento da temperatura e energia cinética dos elétrons, provoca então, superfícies mais rugosas.

Assim é previsível que para se obter os melhores resultados para a perfuração a laser das amostras, um laser com menor comprimento de onda, será mais indicado, comparativamente a outro com características semelhantes.

#### 2.6.5 Repetições de Pulso

As repetições de pulso, ou frequência, pode ou não ter algum impacto na ablação do material. Isto, pois, como foi referido anteriormente, os buracos vão ser realizados com recurso a um único pulso. Sendo que neste caso a frequência serve apenas como um valor de referência de modo a poder calcular a distância entre pontos, e por isso o padrão de buracos. No caso de a perfuração ser feita com recurso a vários pulsos por buraco, certamente que a frequência irá ter impacto na formação das cavidades, e a sua profundidade e raio serão correlacionadas com esta variável.

### 3 Metodologia Implementada

#### 3.1 Preparação dos Eléttodos

Os eléttodos de carbono ativado podem ser preparados através de diferentes técnicas, no caso de estudo da presente dissertação foi empregue um método denominado de *K-bar*. O método de preparação dos eléttodos sai fora do âmbito do estudo da dissertação, assim como a metodologia aplicada para a formação dos mesmos, no entanto é importante denotar que o método utilizado poderá ter grande impacto ao realizar o LD. Foram realizados alguns testes preliminares com eléttodos produzidos através da técnica *screen printing*, no entanto não foi possível obter os dados desejados após o tratamento a laser.

Foram preparadas duas amostragens diferentes de eléttodos cujo suas composições se diferenciavam, com o intuito de poder estudar também o impacto de diferentes composições podem originar após o tratamento a laser. Esta distinção de amostras pode ajudar a melhor compreender o a influência de certos constituintes. Como mencionado anteriormente Hwang et al.<sup>5</sup> teorizou que é o *binder* que compõe a grande maioria do material que é ablado, devido a este ter um ponto de fusão menor que o carbono ativado. No entanto é o *binder* que proporciona a maioria da integridade estrutural do eléttodo, possibilitando uma coesão necessária para que possa ser realizada a perfuração a laser. Assim ao ablar o *binder*, pode existir quebras na integridade do eléttodo impossibilitando a sua utilização, devido ao enfraquecimento da sua estrutura.

As amostras utilizadas neste estudo são todas provenientes do mesmo lote de fabrico, sendo que foi retirado material em 3 diferentes ocasiões para realizar as diferentes caracterizações e estudos. Na tabela Tabela 3.1 é possível visualizar as diferentes composições e na Figura 3.1 um diagrama do trabalho realizado.

Tabela 3.1: Composição das amostras dos eléttodos de carbono. A diferença entre amostras encontra-se na quantidade de *binder* e carbono ativado utilizado. A 70% de carbono ativado (CA), 20% de *binder* (PVFD) e 10% de carbon black (CB). B 80% de carbono ativado (CA), 10% de *binder* (PVFD) e 10% de carbon black (CB).

Tipo	CA	PVFD	CB
A	70%	20%	10%
B	80%	10%	10%

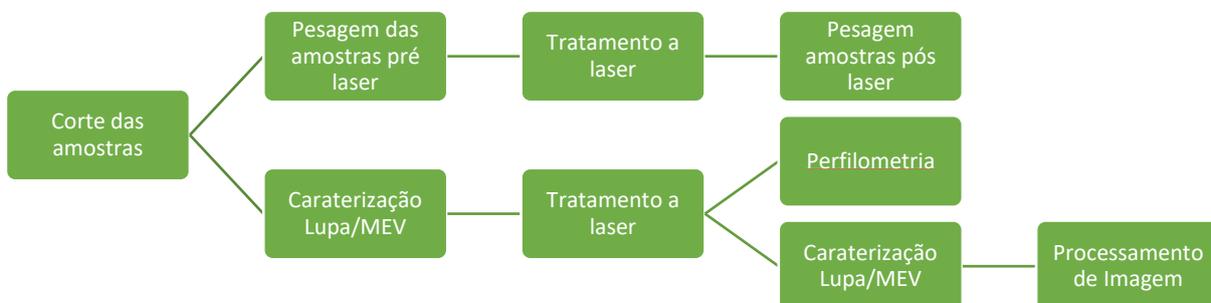


Figura 3.1: Diagrama do trabalho realizado

## 3.2 Tratamento a laser

### 3.2.1 Introdução

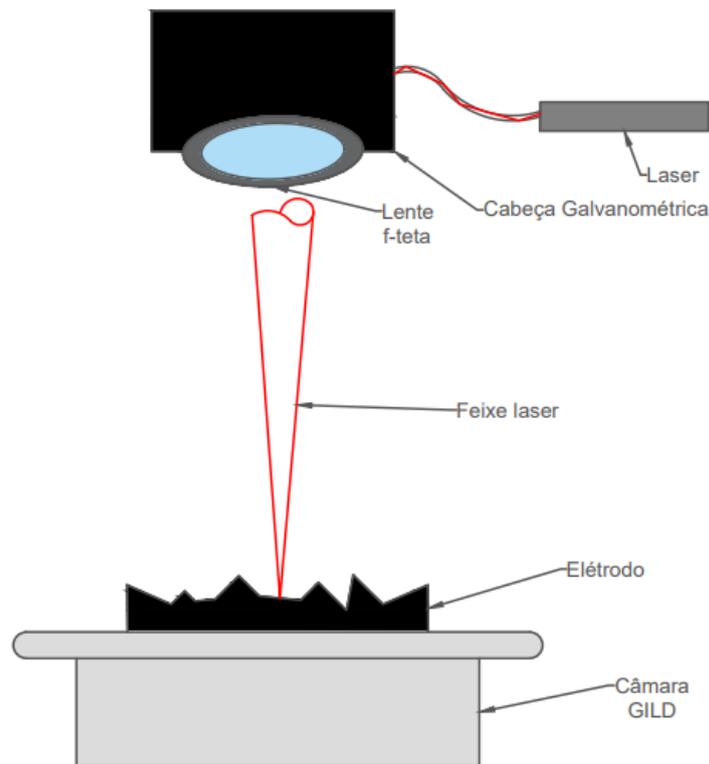


Figura 3.2: Esquema da câmara onde é realizado o tratamento laser.

No seguimento experimental desta dissertação de mestrado utilizou-se o laser do tipo Nd:YAG (*neodymium-doped yttrium aluminum garnet*)<sup>a</sup>. Este laser é operado em modo pulsado e apresenta um comprimento de onda de 1064 nm, tem uma potência média de 20W sendo que a energia por pulso máxima pode ultrapassar os 0.7 mJ com uma potência máxima de pico superior a 7 kW. A cabeça galvanométrica é controlada a partir de um software<sup>b</sup> que permite desenhar e definir o padrão a executar. A potência e a repetição de pulsos são controladas através de outro software que permite enviar instruções para uma porta série. A Figura 3.2 apresenta um esquema do *setup* utilizado para o tratamento das amostras.

No âmbito de melhorar o acesso do eletrólito aos poros do eletrodo, vai se submeter as amostras dos eletrodos de CA ao processamento a laser. Como já foi estabelecido, a área da superfície do eletrodo bem como a acessibilidade aos poros é vital para aumentar a velocidade de difusão iônica entre eletrodo e eletrólito e assim melhorar as densidades de potência obtidas no dispositivo final. Como se pode observar na Figura 2.3, o eletrólito ocupa as falhas ou canais na superfície do eletrodo, se existir mais superfície exposta devido a estes canais, melhor será o fluxo iônico.

Todavia é necessário que haja uma boa estrutura hierárquica porosa para que exista um melhor acesso iônico em compatibilidade com a morfologia. De modo a otimizar os parâmetros eletroquímicos e obter uma coesão estrutural é necessário analisar a melhor forma de perfurar o eletrodo. É necessário antes do tratamento dos eletrodos ter em consideração vários fatores para obter os resultados desejados. Esses resultados são maximizar a acessibilidade dos íons às partes interiores do eletrodo, facilitando assim a

<sup>a</sup> Modelo G4 20W, Air-cooled EP-S Laser da SPI© Lasers.

<sup>b</sup> Scan Master Designer V2.2

difusão iônica, sem danificar o eletrodo e comprometer a sua estrutura. Ao remover material é implícito que também se remove alguma capacidade que esse material teria para gerar capacitância, tal material ativo é perdido reduzindo o *mass loading*.<sup>6</sup> Assim o que é pretendido com este processo é que haja a remoção cautelosa de material de modo que a restante massa do eletrodo tenha a maior superfície de acesso possível. Aqui o estudo também carece de uma anterior avaliação da massa ativa do eletrodo onde este método vai ser empregue, pois é necessário que o mesmo tenha a necessária composição, massa ativa e a correspondente espessura, com a intenção de que o tratamento seja eficaz. Se o eletrodo for demasiado espesso pode ser complicado realizar a perfuração necessária para ter a acessibilidade desejada a toda a sua área de superfície, e com um eletrodo mais fino pode comprometer a integridade estrutural do mesmo. Seria também ambíguo realizar este processo num eletrodo de menor espessura visto que a fabricação de eletrodos mais finos não resulta diretamente numa melhor capacitância, apesar de obterem uma maior área de superfície que eletrodos de maior crassidade.

Atualmente existe um grande interesse na produção de carbonos com este tipo de configurações, só que a sua produção pode ser complexa e demorosa, não permitindo integrar num processo a larga escala. O *laser drilling* pode oferecer uma solução simples e eficaz, com uma integração acessível. O LD permitiria também utilizar materiais baratos, e proveniente de fontes renováveis, como casca de cocô ou de noz, ajudando a combater o desperdício biodegradável.<sup>50</sup> O melhoramento destes eletrodos de carbono ativado, com recurso a um método que tem um custo de operação relativamente baixo, pod destacar como um método eficaz de produção de eletrodos.

### 3.3 Padrão

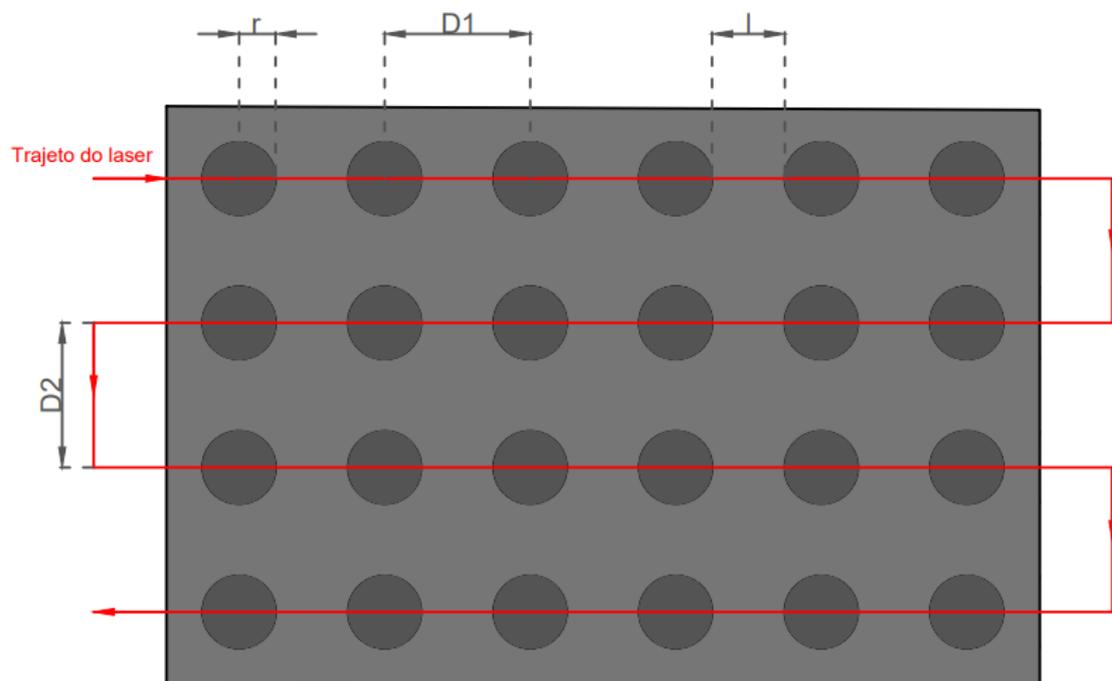


Figura 3.3: Esquema representativo do padrão que define a posição dos buracos na superfície do eletrodo. Também é possível visualizar o trajeto realizado pelo laser de modo a realizar a perfuração, sendo que é necessário nas extremidades o mesmo seja realizado fora da área do eletrodo de modo a obter um padrão consistente.  $r$  = raio;  $D1$  e  $D2$  = Distância entre centros;  $l$  = Distância entre raios. Figura baseada na referência <sup>6</sup>.

Para simplificar o processo e poder construir sobre o estudo inicial, optou-se por realizar um padrão de buracos uniformemente distribuídos entre si, de forma a realizar uma rede de pontos. A rede de pontos irá permitir que algum material seja ablado, sem que haja a remoção excessiva de material que

comprometa a sua integridade. De forma a obter um padrão uniforme como é visualizado pela Figura 3.3, o laser vai realizar o caminho sinalizado a vermelho. O espaçamento entre os buracos ( $D$ ) é um fator importante para a quantidade de material que removemos, quanto menor este for, mais material é removido e, em teoria, maior será nova área de superfície exposta. Porém se este valor for muito reduzido, existe a possibilidade de uma degradação da superfície para além do pretendido, não só comprometendo a área de superfície obtida, mas também a capacidade do elétrodo gerar capacitância.

### 3.4 Formato das perfurações

Tem que se compreender de antemão qual será o diâmetro dos buracos, o espaçamento entre os seus centros e a forma geométrica que estes buracos vão ocupar devido à remoção de material. Uma compreensão detalhada destes parâmetros permite estimar o novo volume e área acessível pelo eletrólito, onde previamente iria encontrar dificuldade e até mesmo impedimento de acesso às regiões internas do elétrodo. É expectável pelo método de funcionamento do laser, que o formato dos buracos a serem realizados na superfície, irão se assemelhar a um cone ou um cone truncado como é visualizado na Figura 3.4.

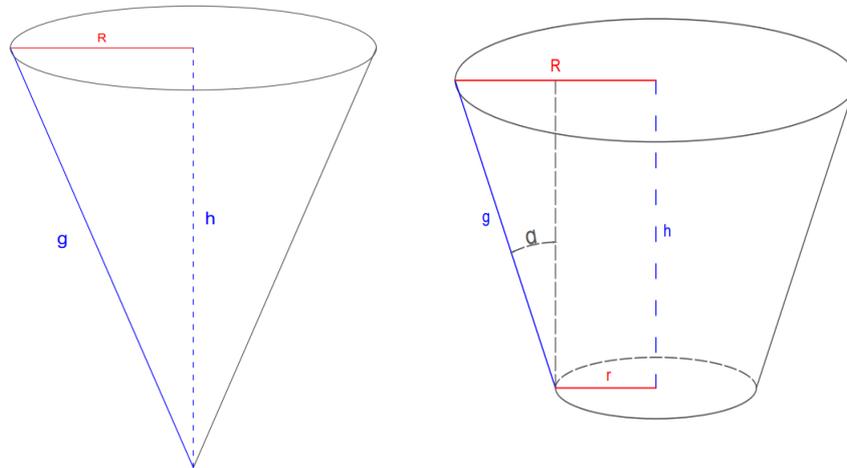


Figura 3.4: Formas geométricas expectáveis dos buracos realizados pelo laser. À esquerda o cone, e à direita o cone truncado.

Estas formas geométricas apesar de semelhantes apresentam valores distintos para área lateral e volume ocupado. Ambas apresentam raios na superfície do elétrodo iguais ( $R$ ) e alturas ( $h$ ) idênticas, diferem na existência de uma base inferior no caso do cone truncado de raio ( $r$ ), invés de terminar num ponto como o cone. Portanto quando se tratar os resultados de área de superfície que é ganha pela perfuração, no caso do cone truncado tem que se ter em consideração tanto a área lateral do cone, como a área da base inferior do mesmo.

De modo a poder comparar as diferentes formas, raios, espaçamentos e profundidades que os buracos podem formar, vai ser utilizada por base uma área de  $1 \text{ cm}^2$ , esta área é idêntica à área real dos elétrodos proporcionando assim uma boa aproximação do que será expectável observar aquando da caracterização das amostras após o tratamento a laser.

#### 3.4.1 Raio

O raio é um dos parâmetros de grande importância, e ao mesmo tempo difícil de estimar *a priori*, devido à dificuldade de quantificar teoricamente as interações entre o feixe laser e o elétrodo. Se assumirmos a

superfície do elétrodo como a base dos cones, é viável afirmar que o diâmetro da base irá ter um valor aproximado ao do foco do laser. Existem diferentes definições para o que se considera o diâmetro do feixe, ou foco laser, todas elas tem por base a intensidade do feixe laser e a curva de distribuição dessa intensidade ao longo de um determinado eixo.

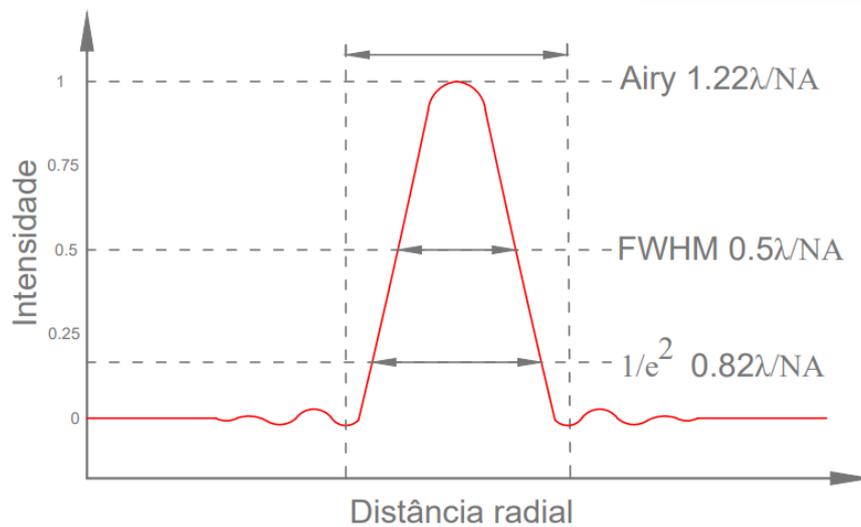


Figura 3.5: Definições dos diferentes níveis de intensidade e a correspondente distância radial. NA = Numerical Aperture. Figura baseada na referência<sup>51</sup>.

Observando a Figura 3.5 e assumindo uma distribuição gaussiana do feixe, a intensidade é máxima no valor definido como centro do buraco, no entanto o que é pretendido é a distância entre os pontos cuja intensidade é igual. Existem várias opções para a medição da intensidade do laser e todas elas se distinguem no modo como é feita a medição da distância radial do feixe laser, por outras palavras o seu diâmetro. A distância *Airy*, é medida para o valor em que ocorre o primeiro mínimo na intensidade contando do centro. Ao passar o feixe de laser por uma lente este cria um padrão onde é possível notar uma região central brilhante (*Airy disk*), rodeada por uma série de anéis que diminuem de intensidade à medida que se afastam do centro. O *Airy disk* é a menor região em que uma lente consegue focar um feixe de luz. A FWHM (*Full Width Half Maximum*), é a medida da distância entre os dois pontos mais próximos que se encontram a metade da intensidade máxima. A escolha para a medição de intensidade também varia dependendo das especificações do equipamento utilizado e como foram realizados os testes para a sua calibração. Neste caso foi escolhida fazer a aproximação para  $1/e^2$  da intensidade máxima do feixe de laser, ou aproximadamente 13,5 %. É utilizado este número pois é uma simplificação da equação da distribuição radial gaussiana<sup>52</sup>:

$$I(r) = I_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2}\right) \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde (r) a distância radial do centro e (w) a distância radial para qual todas as intensidades se encontram dentro  $1/e^2$  dos seus valores. Sendo neste caso ambos os valores são iguais é obtido o valor de 13,5 % da intensidade máxima.

Este valor é uma aproximação do valor real do foco do laser ( $f_L$ ), ou seja, o raio onde o trabalho realizado pelo laser é suficiente para ablar o material de forma notória, isto é, de modo a formar as microperfurações viáveis. Para obter o diâmetro do foco laser  $d_L$  para  $1/e^2$  é utilizado a seguinte equação<sup>53</sup>:

$$d_L = 1.27f\lambda \frac{M^2}{d_B} \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde:

$f$  – Distância focal

$\lambda$  – Comprimento de onda do feixe

$M^2$  – Fator de qualidade

$d_B$  – Diâmetro do feixe

O fator de qualidade exprime quão perto está o laser de ser um único foco, que no caso em questão é 1.22, a distancia focal do laser é 254 mm, sendo um laser Nd:Yag o comprimento de onda do laser é (1064 nm), e o diâmetro do feixe antes da lente de foco 10 mm, isto resulta num valor aproximado para o diâmetro dos buracos de 42  $\mu\text{m}$ . Os valores utilizados para este cálculo foram obtidos através de um relatório técnico e podem ser observados no anexo 7.3. O valor do diâmetro do feixe é 10 vezes superior pois este passa por uma lente com essa mesma ampliação.

### 3.5 Avaliação do impacto das diferentes variáveis

De modo a otimizar o acesso iónico do eletrólito, os dois resultados de maior importância são a superfície de área ganha ( $A_g$ ) e o volume de eletrodo que foi removido ( $V_p$ ). Estes valores foram calculados para uma área de 1  $\text{cm}^2$  de superfície, sendo calculado o número de buracos inteiros que podem ser contidos dentro dessa mesma área. Este cálculo leva à primeira variável que tem impacto nos resultados de  $A_g$  e  $V_p$ , a distância entre centros.

#### 3.5.1 Padrão

O distanciamento entre os raios ( $l$ ) de superfície dos buracos vai depender de duas componentes principais, do raio dos buracos ( $r$ ) e do espaçamento entre centro dos mesmos ( $D$ ). O espaçamento entre os centros de cada buraco varia com frequência a que o laser opera ( $Fp$ ), ou seja, o número de pulsos por segundo para um determinado formato de onda, e a velocidade de varrimento, ou a velocidade que é realizado o *raster* ( $V_r$ ):

$$D_1 = \frac{V_r r}{Fp} \quad \text{Equação 3.3}$$

Esta distância ( $D_1$ ) é definida na horizontal (linha) do trajeto *raster*, sendo que o parâmetro vertical (colunas) da distância ( $D_2$ ) é definido no desenho do padrão a ser introduzido no software, que permite operar o laser. Assim sendo queremos obter um padrão onde a distância entre centros é igual na vertical e horizontal, portanto  $D = D_1 = D_2$ . Para se obter um padrão uniforme de buracos é necessário em primeiro lugar definir um espaçamento na horizontal ( $D_1$ ) através da Equação 3.3, e aplicar esse mesmo valor para o deslocamento vertical ( $D_2$ ). De facto, é com alguma facilidade que se pode definir um valor entre centros. No entanto a distância entre raios é ao mesmo tempo mais importante e mais difícil de interpolar. Esta distância entre raios depende obviamente do valor que é obtido para o raio, que dificilmente é quantificado, mesmo tendo controlo dos parâmetros do laser. O diâmetro como mencionado anteriormente pode ser estimado de modo a obter um valor aproximado. Para que haja algum espaçamento entre buracos de forma que não comprometam a estabilidade mecânica, foi

ponderado que a distância entre dois buracos ( $l$ ) deve ser entre 1 a 1,5 vezes maior que ( $2r$ ). Ou seja, assumindo o diâmetro de  $42 \mu\text{m}$  o espaçamento ( $l$ ) vai se compreender entre  $42 \mu\text{m}$  e  $63 \mu\text{m}$ . Assumindo estes valores, a distância entre pontos ( $D$ ) ronda os  $84 \mu\text{m}$  e  $105 \mu\text{m}$ .

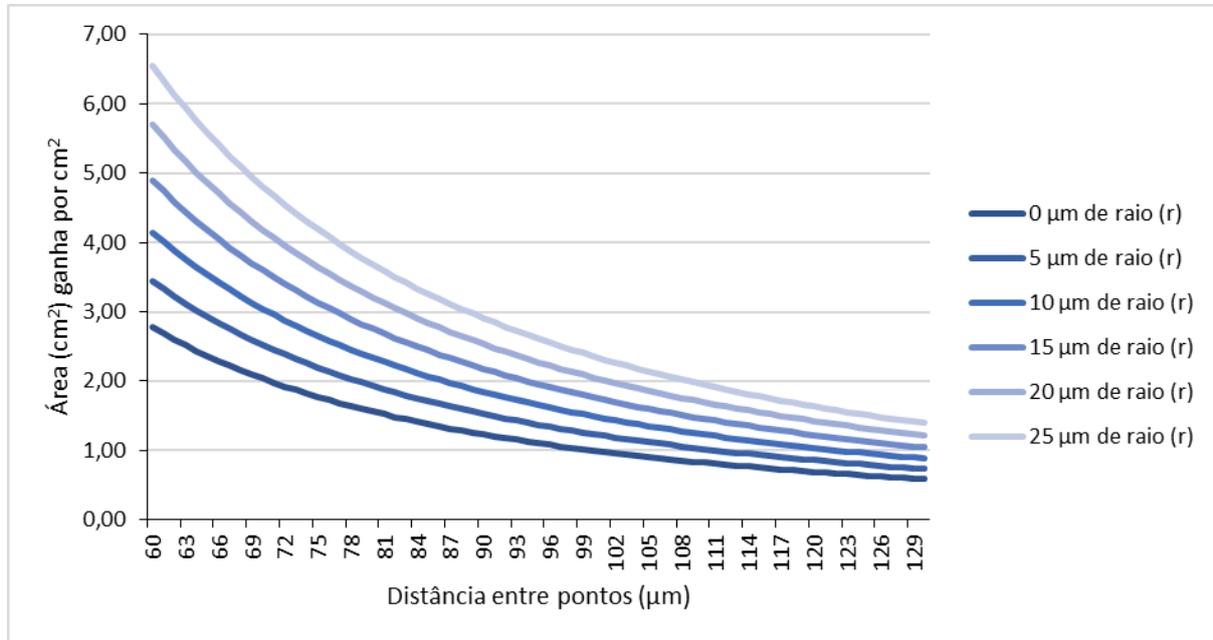


Figura 3.6: Diferença entre as novas áreas (por  $\text{cm}^2$ ) acessíveis pelo eletrólito, para diferentes tamanhos de raio inferior ( $r$ ) e para diferentes espaçamentos entre pontos ( $D$ ) ( $\mu\text{m}$ ).

É óbvio que quanto mais perto estes pontos se encontram maior será a sua quantidade e por sua vez a área ganha (exposta) por  $\text{cm}^2$ . Na Figura 3.6 é possível visualizar como varia a relação entre a nova área exposta por  $\text{cm}^2$  e a distância entre centros das microprefurações ( $D$ ) para diferentes formatos de buracos. Estes formatos variam entre um cone para  $r = 0 \mu\text{m}$  e um cilindro  $r = 25 \mu\text{m}$ . É evidente que quanto maior for a quantidade de pontos por  $\text{cm}^2$  maior é a área ganha. É possível também visualizar o impacto do formato dos buracos na nova área ganha, este é outro aspeto importante que vai ser discutido no capítulo seguinte.

### 3.5.2 Forma dos buracos

Os buracos irão formar formas semelhantes a cones ou cones truncados, possivelmente até cilindros. De modo a quantificar o impacto da forma é assumido que os buracos irão ter uma altura ( $h$ ) e raio da base ( $R$ ) fixos, com os valores  $150 \mu\text{m}$  e  $25 \mu\text{m}$  respetivamente. Variando o raio do topo ( $r$ ) de  $0 \mu\text{m}$ , ou seja, um cone, até  $25 \mu\text{m}$ , um cilindro, vai se obter dois valores distintos para áreas, a área lateral ( $Al$ ) e no caso do cone truncado e cilindro tem que se acoplar o valor da área da base ( $Ab$ ). As seguintes fórmulas descrevem essas relações:

$$Al = \pi \frac{(R - r)}{\tan \alpha} (R - r) \quad \text{Equação 3.4}$$

$$Ab = \pi r^2 \quad \text{Equação 3.5}$$

O valor de  $\alpha$  remete ao ângulo entre a diagonal do cone ( $g$ ) e a altura ( $h$ ) Figura 3.4.

Como seria de esperar quanto maior for o raio da base e mais a forma se aproximar de um cilindro, maior também será a área ganha por  $\text{cm}^2$  de elétrodo, neste caso foi realizado o cálculo no qual  $D$ , distância entre centros consecutivos de buracos é  $100\ \mu\text{m}$ , ou seja, 10000 buracos por  $\text{cm}^2$ . Na Figura 3.7 é observado com clareza o ganho significativo em área de acesso ao eletrólito. Existe uma diferença significativa a rondar  $0.55\ \text{cm}^2$  de área ganha por cada  $\text{cm}^2$  de superfície, entre um cone onde  $r$  é  $0\ \mu\text{m}$  e um cilindro onde  $r$  é  $25\ \mu\text{m}$ . Todavia e como é visualizado na Figura 3.6 este resultado torna-se mais relevante quanto mais perfurações forem realizadas, ou seja, a forma dos buracos ganha um maior impacto na quantidade de área ganha.

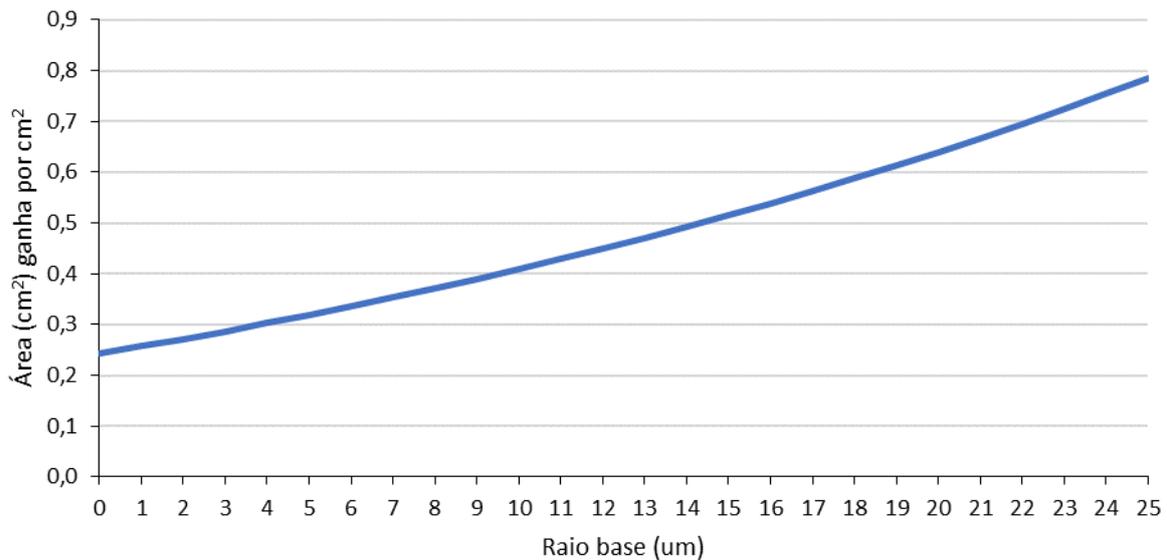


Figura 3.7: Diferença entre as novas áreas (por  $\text{cm}^2$ ) acessíveis pelo eletrólito, para diferentes raios de base ( $r$ ), ou seja, para diferentes formatos do buraco entre cone  $r = 0\ \mu\text{m}$  e cilindro  $r = 25\ \mu\text{m}$ . Cálculos realizados para uma distância  $D = 100\ \mu\text{m}$  e uma profundidade de  $h = 50\ \mu\text{m}$ .

### 3.5.3 Profundidade dos buracos

Um dos parâmetros mais difíceis de controlar, em par com o raio, é a profundidade a que os buracos vão ser ablatados. É natural que a profundidade dependa das características do laser e em particular da energia de cada pulso. Como foi referido a grelha de buracos é determinada através da frequência do laser e da velocidade de varrimento, a partir de um único pulso do laser, visto que não se irá realizar uma segunda passagem. É expectável que com uma única passagem, a profundidade dos buracos não exceda a espessura do elétrodo de carbono, que ronda os  $100\text{-}160\ \mu\text{m}$ . O ideal é remover o máximo desta massa ativa sem remover por completo o elétrodo até ao substrato, o que diminui  $A_s$ , tendo como repercussão uma diminuição acentuada do desempenho do SC. Por esta razão é feito o estudo do impacto que a variação da energia laser tem no elétrodo.

A espessura do elétrodo encontra-se na escala das dezenas a centenas de micrómetros, e utilizando o laser às potências operacionais que ele permite, uma única passagem será suficiente para realizar o trabalho necessário para remover a quantidade de material requerida. Sendo que se irá só realizar uma passagem, não existe a preocupação de se obter um alinhamento preciso, nem com os adicionais efeitos e stresses provocados por repetidas passagens do laser na mesma área.

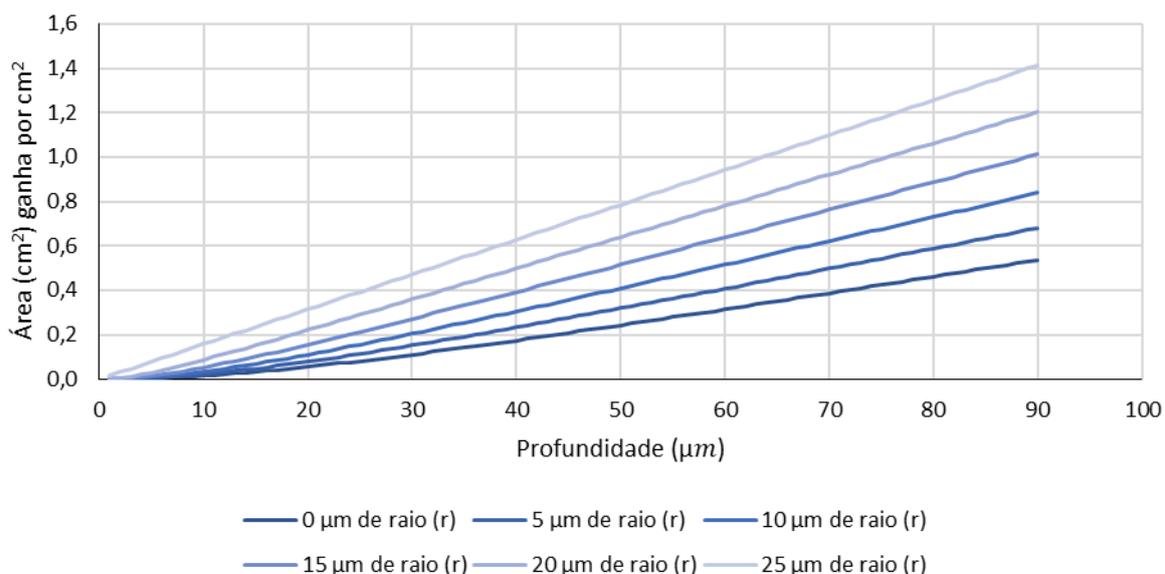


Figura 3.8: Representação gráfica da nova da possível ganha de área exposta. Nova área ganha (cm<sup>2</sup>), por cada cm<sup>2</sup> de superfície do elétrodo, em relação há profundidade dos buracos μm. São apresentadas as várias formas de buraco com base no raio da base (r) e com uma distância entre pontos de 100 μm.

Para uma melhor comparação os resultados de profundidade foram realizados os cálculos de área ganha, para diversas formas variando o formato da perfuração de um cone até cilindro Figura 3.8. Esta conjunção de variáveis permite identificar como alguns parâmetros se conjugam podendo assim identificar no foro teórico qual seria a melhor conjunção dos mesmos.

### 3.5.4 Parâmetros do laser

Tabela 3.2: Parâmetros do laser para as diferentes amostras de CA. A energia por pulso ( $E_p$ ), frequência ou número de pulsos por segundo ( $f$ ), a velocidade de varrimento ( $v$ ), a distância entre linhas ( $d$ ), e a largura de pulso ( $L_p$ ) mantiveram-se constantes para todas as amostras.

Amostra	$P$ (W)	$E_p$ (μJ)	$f$ (kHz)	$v$ (mm/s)	$d$ (μm)	$L_p$ (ns)
A	1	5	140	35	2800	80
	2	7	200			
	3	9	260			
	4	11	310			
	5	13	380			
B	1	5	140	35	2800	80
	2	7	200			
	3	9	260			
	4	11	310			

Para submeter as amostras ao LD, é necessário então já ter definido o padrão e distância entre pontos (μm), velocidade de varrimento do laser (mm/s), potência (W), repetições de pulso (kHz) nos respectivos softwares. Na Tabela 3.2 encontram-se os valores utilizados para as diferentes amostras A e B dos elétrodos de carbono ativado.

### 3.6 Técnicas de Caracterização

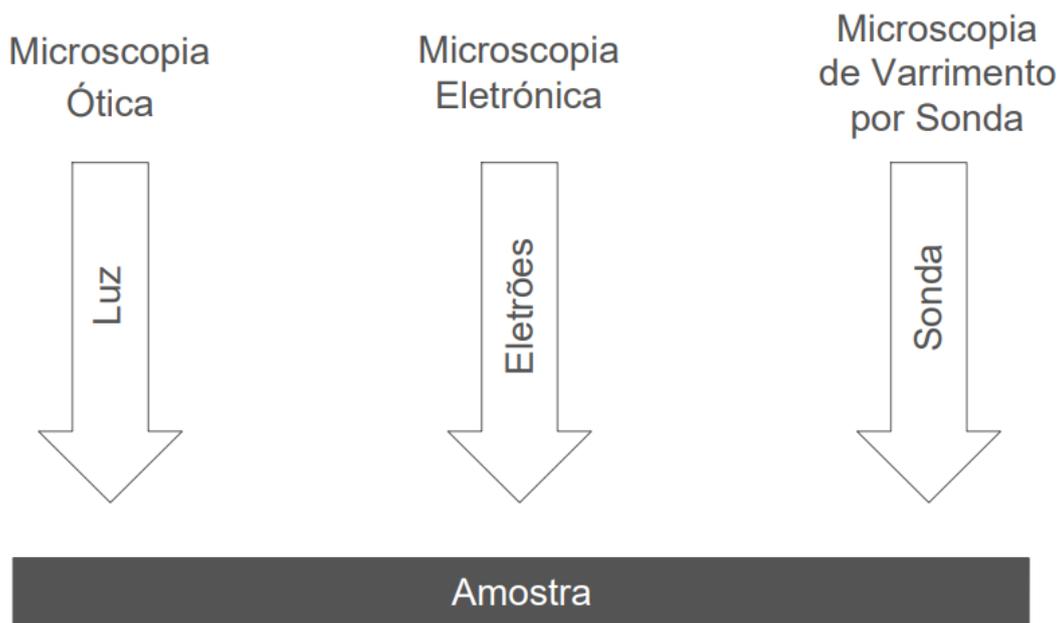


Figura 3.9: Diferentes tipos de fontes de excitação (luz, elétrões, sonda), e as correspondentes técnicas de microscopia.

Para poder se proceder à caracterização das amostras tratadas por laser, foi utilizada duas técnicas distintas de microscopia. Estas técnicas permitem a visualização das estruturas presentes nas amostras e na sua superfície. Uma das maneiras de classificar a diferentes técnicas de microscopia tem por base as fontes de excitação que incidem na amostra. A técnica mais comum e com um maior período de utilização recorre a luz visível, com recurso a microscópios óticos que fazem uso de lentes que permitem alcançar uma resolução equivalente a metade do menor comprimento de onda visível.<sup>54</sup> A lupa faz uso da luz visível para obter informação sobre a superfície da amostra, sendo que é limitada pela quantidade de informação que pode ser transmitida, que depende do comprimento de onda da fonte utilizada. Alguns dos tipos de fontes de excitação e as correspondentes técnicas de microscopia podem ser visualizadas na Figura 3.9.

No entanto as resoluções, por si só, não são uma boa diretiva para comparação dos métodos utilizados, visto que se recorre a posterior tratamento de imagem, que permitirá então, uma avaliação do tratamento a laser. Este processamento de imagem, irá servir como estudo e avaliação dos métodos de caracterização de modo a obter dados e realizar uma amostragem dos resultados obtidos.

Estas técnicas de caracterização também se distinguem no tipo de informação que se consegue obter sobre as amostras, apesar de ambas se incluírem dentro do espectro de técnicas de nano-caracterização, diferem significativamente nos seus mecanismos operacionais. Por essas razões é realizada uma breve explicação de ambos neste capítulo.

#### 3.6.1 Microscópio eletrônico de varrimento

Um *scanning electron microscope* (SEM) nomenclatura em inglês de microscópio eletrônico de varrimento (MEV), permite observar e criar imagens detalhadas de amostras heterogêneas orgânicas ou inorgânicas a uma escala de nanómetros a micrómetros possibilitando o estudo da morfologia da sua superfície e a caracterização da mesma e seus constituintes.<sup>55</sup> O equipamento utilizado no decorrer experimental foi o Hitachi S2400 analytical SEM.

Este tipo de microscópio eletrônico produz uma imagem através da interação de um feixe de elétrons e os átomos da superfície estudada. Este feixe de elétrons tem um comprimento de onda  $10^5$  vezes menor que a luz visível, o que permite ampliações de imagens eletronicamente até  $10^6$ , em contraste os microscópios de luz visível só conseguem ampliações na ordem dos  $10^3$ .<sup>43,56</sup> O SEM também providencia um maior profundidade de campo o que permite ter em foco uma área mais abrangente independentemente da rugosidade da superfície, como é o caso dos SCs, sem que haja áreas desfocadas.<sup>56</sup> As imagens obtidas por microscópios óticos sofrem com este problema sendo difícil de obter um foco ideal, para parametrizar os aspetos que vão ser avaliados. Este problema poderá ser resolvido posteriormente compilando várias imagens com diferentes pontos focais, de modo a obter uma imagem homogénea e focada de toda a superfície.

Como o nome indica, esta técnica produz imagens ao realizar um varrimento da superfície da amostra através do feixe de elétrons incidente.<sup>55</sup> Este varrimento percorre uma área retangular da amostra, linha a linha, de modo a obter um padrão de linhas paralelas, esta divisão por linhas é chamada de ordenação *raster*. O feixe ao incidir na amostra transfere a sua energia resultando em diferentes interações com os átomos na superfície, resultando no aquecimento da mesma, emissão de elétrons secundários, emissão de luz, ou emissão Raio-X.<sup>43</sup> São obtidos sinais a partir destas interações que são intercetados por diferentes detetores como os de *elastic scattering*, que inversamente ao *inelastic scattering* os elétrons conservam a sua energia cinética. Dentro dos sinais captados por diferentes sensores, os mais relevantes são os sinais provenientes dos elétrons secundários e os *backscattered*, pois estes variam em grande parte devido às diferenças na topografia. Os elétrons secundários são os que permitem uma maior resolução espacial, visto que estes são os elétrons captados numa zona muito superficial da amostra. Estes elétrons são normalmente de energia baixa, menor que 50 eV, e por isso correspondem normalmente às orbitas mais afastadas do núcleo, que são de menor energia. Por isso só é possível obter informação sobre a superfície do elétrodo através destes sinais, apesar do sensor que capta o sinal dos elétrons secundários pode captar alguns *backscattered* e por isso obter informação da composição da amostra. Os elétrons *backscattered* são os elétrons que provêm mais perto do núcleo do átomo, e por isso têm uma maior energia. Não são tão numerosos como os secundários, e devido a serem obtidos das regiões interiores dos átomos as resoluções das imagens também sofrem ligeiramente. O seu papel não pode ser menosprezado sendo que é possível obter informação sobre a composição da amostra assim como a cristalografia.

Esta informação captada possibilita obter imagens com resoluções muito elevadas onde se pode observar com clareza os efeitos que o laser causou na superfície do elétrodo. Assim pretende-se obter diâmetro das perfurações e possíveis danos causados na superfície.

### 3.6.2 Lupa

As imagens de mesoscopia ótica foram adquiridas numa lupa motorizada Zeiss Stereo Lunar V12, a qual estava acoplada uma camara CCD AxioCam 503 color de 3 MP. Com este *setup* é possível esperar uma resolução espacial de 1.64 pixel/ $\mu\text{m}$ . De forma a poder visualizar as imagens no formato digital com calibração espacial foi utilizado o software proprietário Zeiss Axio Vision 4.9.9 64 bit.

O uso da lupa para o estudo das imagens tem algumas vantagens em relação ao SEM, como a acessibilidade na preparação das amostras para o estudo, assim como uma mais fácil utilização da instrumentação. É possível obter imagens com resoluções desejadas, de modo a obter uma visualização distinta do tratamento a laser e algumas características da morfologia do elétrodo. No entanto não tem a capacidade que o SEM possibilita de captação de informação detalhada, sobre a morfologia e composição das amostras.

### 3.7 ImageJ®

ImageJ<sup>57</sup> é uma ferramenta de processamento de imagem que tem grande utilidade no campo científico, nomeadamente no processamento de imagens obtidas através de técnicas de caracterização em cima mencionadas. É uma ferramenta que permite o tratamento de imagens podendo analisar e tratar a informação captada de modo a quantificar imagens.

Para este estudo é importante ter uma boa amostra de tamanhos e contagem de buracos realizados pelo tratamento a laser, sendo que estamos a lidar com amostras com centenas de buracos e todos eles com irregularidades no diâmetro, o ImageJ dispõe de ferramentas capazes de detetar e analisar de forma consistente as amostras de modo a obter os dados sobre a deformação morfológica realizada pelo laser no elétrodo. Esta ferramenta também simplifica e de certa forma permite automatizar, a contagem dos buracos realizados, e avaliar o padrão obtido.

Para tal tratamento foi desenvolvido um pequeno protocolo que permite facilmente catalogar as fotografias independentemente da técnica utilizada para as obter, Anexo 7.1. Este protocolo foi baseado e adaptado a partir de um procedimento realizado previamente<sup>6</sup>.

De modo a poder analisar todas as imagens, é por requisito necessário que as mesmas sejam devidamente calibradas, isto é que estejam com uma escala da qual temos conhecimento. No caso das imagens obtidas pela lupa estas já se encontravam devidamente calibradas por via do próprio software, a partir de uma extrapolação matemática do tamanho do pixel com a ampliação. Assim a escala é automaticamente embutida devido a estas serem um ficheiro do formato (.tiff). Este formato permite armazenar informações como uma escala que converte um pixel por unidade de comprimento. No caso das amostras SEM estas tiveram que ser calibradas com recurso à escala que era apresentada em conjunto na imagem. Este pormenor é importante pois de modo que as imagens tenham uma escala mensurável, para que possamos devidamente quantificar o tamanho, é necessário realizar uma conversão entre os pixéis da imagem e o correspondente tamanho real. Esta conversão pode ter alguns erros associados, pois a mesma é realizada com uma ferramenta de linha no próprio programa, no qual se pode induzir erro humano, caso a escala seja mais ou menos uns pixéis de diferença.

#### 3.7.1 Filtros

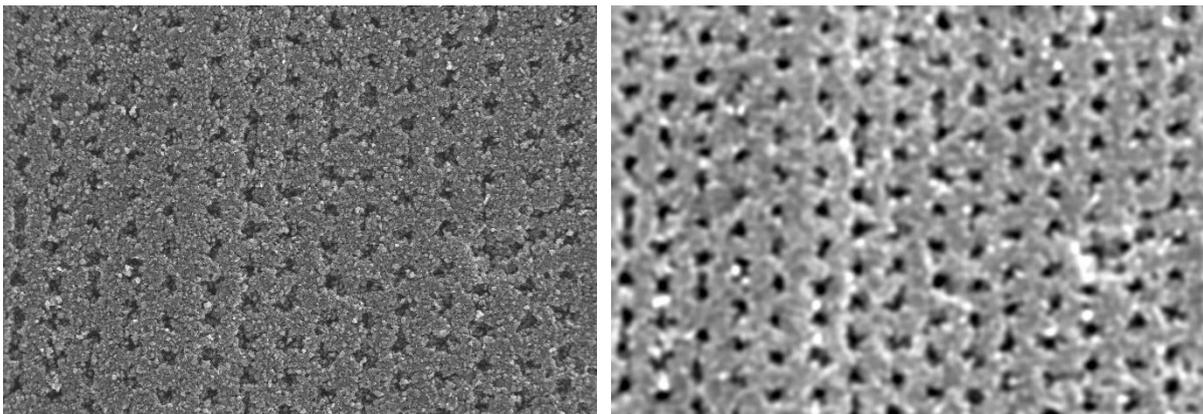


Figura 3.10: Imagem SEM da superfície do elétrodo antes e após ser processada por um filtro passa faixa. À esquerda a imagem antes de ser tratada e à direita a imagem após. Filtro com os parâmetros de filtrar partículas inferiores a 18  $\mu\text{m}$  e superiores a 1  $\mu\text{m}$ .

De modo a poder analisar os dados das imagens, estas requerem algum processamento com recurso a filtros. Este processamento é realizado de modo a distinguir com clareza os contornos das microprefurações. As imagens apresentam algum ruído devido à rugosidade dos elétrodos e sua

composição. O objetivo principal nesta caracterização é obter os dados sobre as áreas superficiais das perfurações, assim como uma estimativa das suas quantidades. Assim as imagens foram submetidas a dois tipos de filtros distintos. Em primeiro lugar o filtro passa banda, que permite eliminar algum do ruído da imagem, com o objetivo de distinguir as partículas que se encontram dentro dos valores expectáveis das perfurações. Este filtro permite escolher um intervalo de valores para o qual ele vai realizar a filtragem. Um exemplo de uma imagem após o filtro ser aplicado pode ser visualizado na Figura 3.10.

Outra vertente do programa que introduz erros na medição é a utilização da ferramenta *threshold*. De modo a poder analisar o tamanho real de todos os buracos na amostra a ser processada, é aplicado uma filtragem, tornando a imagem apenas em um tom preto e um tom de branco, através da seleção de um patamar de informação que cada pixel providencia. Ou seja, cada pixel contém uma quantidade de informação relativamente à intensidade de fotões, por outras palavras, quantidade de luz refletida pela amostra naquele ponto. Este tipo de processamento de imagem permite segmentar a mesma criando assim esta distinção na informação dos pixéis, que nos permite distinguir entre as partes mais escuras (buracos), e as partes mais claras (superfície). Todavia esta distinção é arbitrária e cabe ao utilizador do programa, escolher o melhor *threshold* a aplicar, levando a uma distinção bem definida das fronteiras dos buracos. Pequenas variações neste valor de *threshold* podem levar a diferenças significativas no resultado final das áreas removidas, que serão calculadas com a ferramenta *Analyse Particles*. Esta ferramenta faz uso, das agora bem definidas, fronteiras dos buracos de modo a integrar a área singular. É necessário compreender como estes parâmetros e ferramentas podem afetar os resultados, não só de forma a obter resultados mais precisos e exatos, mas também de modo a poder iterar sobre o procedimento obtendo assim uma maior coesão entre resultados de amostras distintas.



Figura 3.11: Imagem após a aplicação do filtro *threshold*, onde se pode visualizar com nitidez o formato e área dos buracos realizados. Este filtro permite então à análise e contagem dos buracos.

Aplicado o filtro *threshold* é possível então distinguir com nitidez as zonas que foram consideradas como buraco, ou seja, onde a informação presente tinha valores diferentes do resto da imagem do elétrodo. Os buracos ficam assim delineados a branco sobre o fundo preto que representa a restante superfície do elétrodo Figura 3.11.



Figura 3.12: Resultado obtido através da ferramenta *analyse particles* do programa ImageJ. É apresentado todos os buracos que se encontravam dentro das áreas (567-2268)  $\mu\text{m}^2$  sendo excluídos os restantes.

Com a ferramenta *analyse particles* é possível obter uma contagem e as áreas das partículas, Figura 3.12. Esta ferramenta permite escolher quais as áreas, circularidade entre outros fatores de modo a obter apenas os resultados relevantes para o que é pretendido. Isto é descartar todas as partículas, neste caso os buracos, que sejam muito diminutos ou que apresentem uma área muito acima do pretendido, estes são os buracos que possivelmente colapsaram entre si. Para tal foi parametrizado que as partículas se compreenderiam entre 567  $\mu\text{m}^2$  e 2268  $\mu\text{m}^2$ . Estes valores equivalem a metade e o dobro da área dos buracos, considerando um valor médio de 38  $\mu\text{m}$  de diâmetro, este valor advém de os buracos apresentarem valores médios próximo deste resultado.

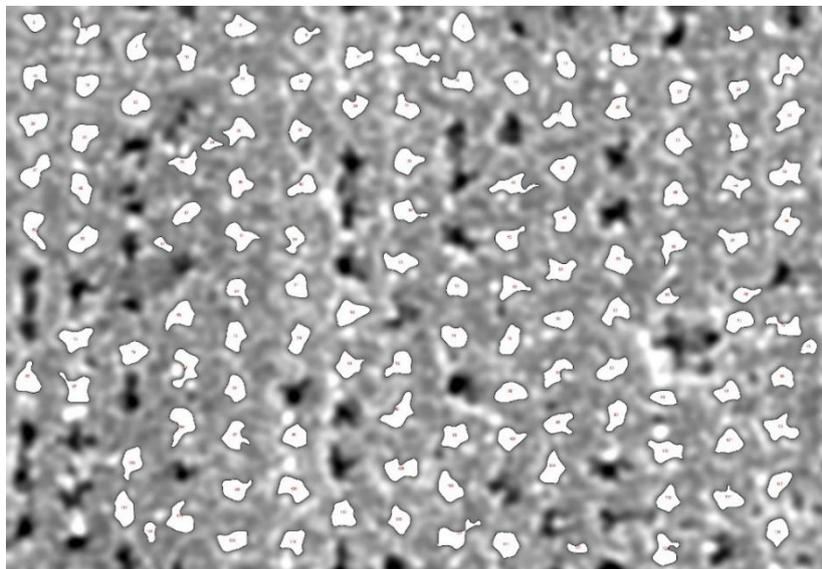


Figura 3.13: Sobreposição da imagem áreas e buracos que foram contabilizados pelo software (a branco e numeradas), e a imagem SEM tratada com o filtro passa banda.

O resultado final sobreposto a imagem após o filtro passa banda, Figura 3.13, prova que foi possível obter resultados que se assemelham ao aspeto visual das perfurações. É notável que existe uma boa correspondência das áreas com os buracos visíveis. Este resultado demonstra a possibilidade de obter

uma grande amostragem, mesmo que não tão precisa, possibilitando um tratamento de dados que seria demoroso e ineficiente caso tivesse que ser feito manualmente.

### 3.8 Pesagem dos elétrodos

A obtenção de buracos após o tratamento laser, não é um bom indicador por si só, se existiu ou não remoção de material da superfície do eletrodo. Para tal foram testadas algumas amostras de ambos os materiais (A e B), com áreas maiores do que as previamente utilizadas. As possíveis variações de massa antes e após o tratamento são valores muito reduzidos, de modo a contornar este problema foram utilizadas amostras com maiores áreas, e consequente de maior massa, permitindo assim mensurar as diferenças. O procedimento experimental para a perfuração a laser foi idêntico ao previamente utilizado. Os elétrodos foram previamente pesados antes do tratamento a laser com recurso a uma balança, e catalogados de modo a poder realizar uma pesagem posterior à ablação. Assim cria-se um modo de comparação de massas das amostras podendo medir a quantidade de material que foi removido efetivamente da superfície.

As massas dos elétrodos utilizados são muito reduzidas, e por isso a medição da remoção de massa com laser será melhor quanto maior for a massa dos elétrodos, para tal foram necessários elétrodos com áreas superiores às utilizadas para as caracterizações SEM e lupa. Ao utilizar maiores áreas também é possível realizar o tratamento numa área mais ampla, garantindo que exista uma maior remoção de material podendo assim detetar a massa removida com recurso a uma balança com sensibilidade até décima de miligrama (+/- 0,1 mg).

Foram também realizadas pesagens separadas da camada ativa do eletrodo e do seu substrato. Para tal foi cuidadosamente raspado o carbono ativo, com recurso a uma pinça metálica, separando assim do substrato. Devido ao método empregue, a remoção da parte ativa resultou num pó, o qual foi pesado separadamente do substrato da mesma amostra, que era composto de aço inoxidável. Este passo possibilita a comparação direta de massas ativas removidas pelo laser obtendo assim um valor percentual de massa ativa removida.

Para poder contextualizar os resultados de massa em relação à área dos elétrodos e de modo a normalizar os dados, foram obtidas as áreas das diferentes amostras com recurso a técnica semelhante à empregue na obtenção das áreas dos buracos.

### 3.9 Perfilometria

Foram analisadas imagens que apresentavam dados sobre a perfilometria dos elétrodos, capturadas com o equipamento *InfiniteFocus G5 plus (Bruker Alicona)*. Este equipamento permite realizar medições em 3D com tolerâncias nas ordens dos  $\mu\text{m}$  e inferior. Estas imagens contêm informação sobre a profundidade da superfície do eletrodo para um determinado ponto no plano espacial. Desenvolveu-se um protocolo com para o tratamento destas imagens, que sem encontra no anexo 7.2. Com recurso à ferramenta Gwyddion<sup>58</sup>, foi possível obter dados sobre a média de profundidades para as perfurações das amostras. Foram analisados os perfis em corte de várias linhas que sobrepunham sobre o percurso onde o laser efetuou a sua passagem. Estes perfis apresentam os dados da profundidade ao longo do traçado laser, onde é possível observar os espaçamentos entre perfurações, assim como analisar as profundidades obtidas das mesmas.

Estes dados foram utilizados em conjunto com os restantes como base para a análise da correlação entre a energia do laser utilizada e a profundidade e formato das perfurações obtidas.

## 4 Apresentação e discussão dos resultados

### 4.1 Caracterização das Amostras

Os elétrodos de carbono ativado foram submetidos a dois métodos de caracterização visual distintos, SEM e Lupa. A fim de avaliar o impacto do *laser drilling* nos elétrodos de carbono ativado. Assim pretende-se analisar, a nível morfológico, o impacto que o LD provoca, assim como os padrões de microprefurações o seu tamanho e forma. Apesar de os resultados obtidos por ambos os métodos serem semelhantes, existe um contraste na forma como são obtidas imagens, que se revela nos resultados experimentais obtidos e consequentemente no posterior tratamento de imagens.

Foram por isso obtidas várias imagens dos elétrodos antes e após o LD com ambas as técnicas de caracterização, podendo assim fazer um comparativo entre as mesmas, e o método de processamento de imagem empregue.

### 4.2 Amostras SEM

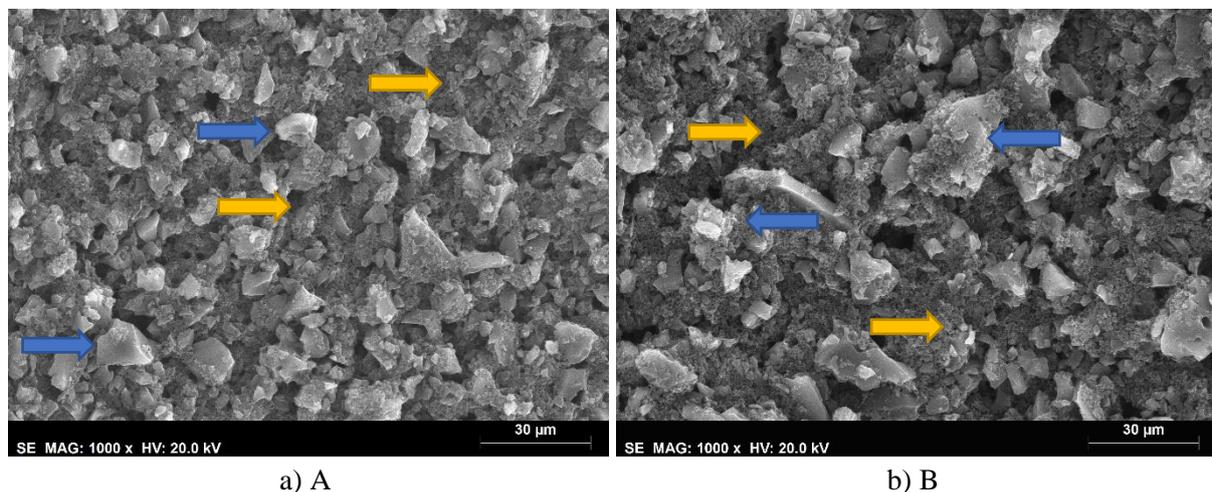


Figura 4.1: Imagens SEM das diferentes amostras. a) Imagem SEM da amostra (A). b) Imagem SEM da amostra (B). Ambas as iamgens encontram-se à mesma escala. São apresentadas setas de cor azul para identificar regiões com maior concentração de *binder* e cor amarela para identificar regiões com maior concentração de CA.

Foram obtidas várias imagens através do microscópio eletrónico de varrimento, para obter informações com elevado detalhe dos diferentes elétrodos e das alterações provocadas pelo tratamento a laser.

Antes dos elétrodos serem submetidos ao tratamento a laser foram obtidas algumas fotos de referência para poder identificar as diferenças morfológicas entre os dois tipos distintos de elétrodos de CA. Como foi anteriormente referido, existem dois tipos de elétrodos diferenciando-se entre si pela percentagem de *binder* e CA. A amostra (A) contém uma percentagem maior de *binder* do que (B) e por isso é possível que haja distinção visível entre as suas morfologias de superfície. Realizou-se esta distinção com o intuito de estudar o impacto que diferentes quantidades de *binder* pode provocar tanto na formação do elétrodo como após a perfuração laser.

Observando a Figura 4.1 não é possível visualizar uma diferença notória na superfície dos elétrodos. Se ambos os elétrodos não forem submetidos a LD, o elétrodo (B) tem *a priori* algumas vantagens, nomeadamente por conter uma maior quantidade de CA do constituinte que permite o armazenamento de carga, e por consequência apresentar uma maior porosidade.

É visível em ambos os elétrodos uma distinção entre zonas mais sombreadas ou escuras e zonas mais claras e, portanto, mais brancas. Ao utilizar SEM, estas zonas brancas são indicativas de uma maior acumulação de carga. Esta acumulação de carga deve-se a serem superfícies menos condutoras. Uma das hipóteses da existência deste contraste, é as zonas apresentarem diferentes concentrações dos seus constituintes. Esta hipótese é suportada pelo facto de a amostra (A) ter uma tonalidade mais clara e maior concentração de zonas mais claras, sendo que também é a amostra com maior percentagem de *binder*. Não se pode descartar a possibilidade que algumas destas zonas serem partes da superfície do elétrodo que se encontram mais elevadas na topografia, e por isso também criarem este contraste. No entanto não é possível extrair nenhuma informação, que possa indicar uma diferença de performance eletroquímica entre ambos elétrodos. E mais relevante para este estudo não é possível extrair nenhum resultado que indique uma diferença na interação laser/superfície para as diferentes amostras.

#### 4.2.1 Amostra (A)

##### 4.2.1.1 Avaliação preliminar

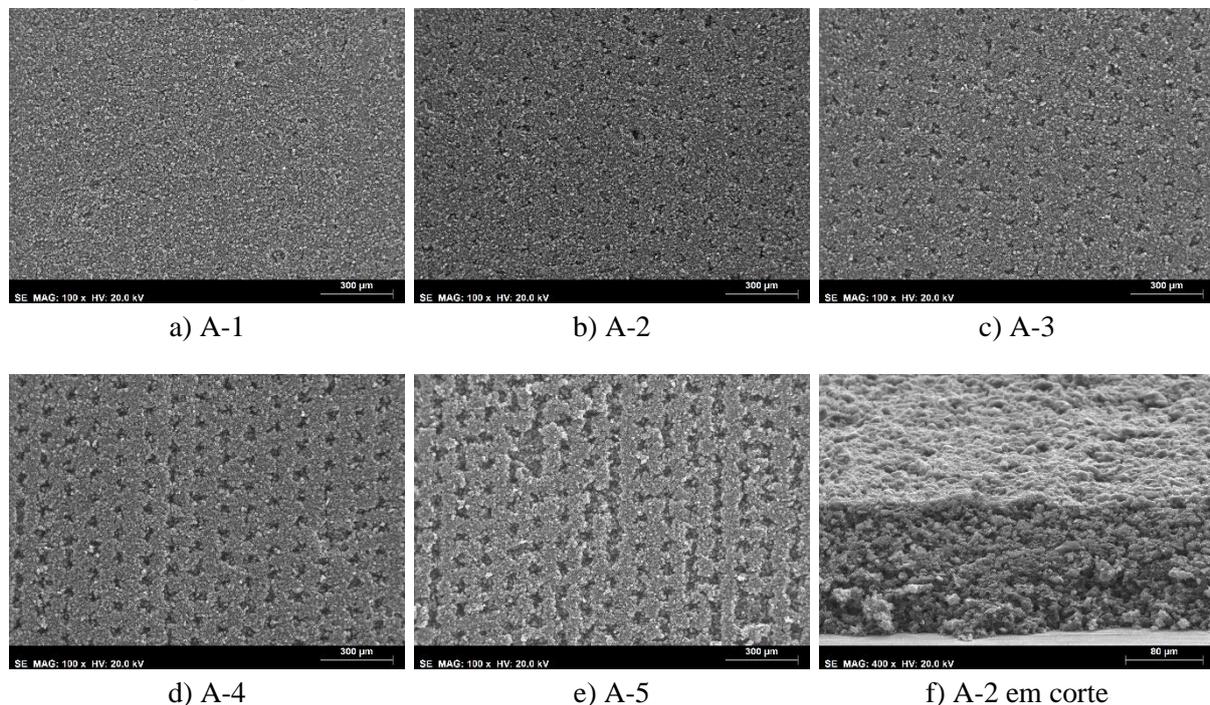


Figura 4.2: Imagens SEM das várias amostras (A) tratadas a laser com diferentes valores energia por pulso. a) Amostra tratada a laser 140  $\mu\text{J}$  b) Amostra tratada a laser 200  $\mu\text{J}$  c) Amostra tratada a laser 260  $\mu\text{J}$  d) Amostra tratada a laser 310  $\mu\text{J}$  e) Amostra tratada a laser 380  $\mu\text{J}$  f) Amostra A-2 com vista em corte de modo a identificar a espessura do elétrodo e profundidade dos buracos.

Os elétrodos (A) foram submetidos a 5 valores diferentes de energia por pulso. O impacto das diferentes potências é bastante notável pela Figura 4.2. É perceptível que quanto maior a for a potência, mais material é removido e mais notável é o padrão de buracos. Para energias superiores a 260  $\mu\text{J}$  começamos a observar um impacto superior na superfície do elétrodo. Nota-se que existe um colapso das paredes interiores dos buracos, ocorrendo a junção de um ou mais, formando assim um aglomerado de vários perfurações com uma área elevada. Esta junção de microperfurações, devido à remoção do material, não permitiu obter o padrão desejado, havendo ainda a hipótese de comprometer a integridade estrutural do próprio elétrodo. A utilização destas amostras na aplicação em SCs, pode estar comprometida, especialmente no tipo de *coin cells*, onde são submetidas a algumas forças de compressão. Sem deixar de mencionar a possibilidade de afetar a performance eletroquímica, pela perda de porosidade e área de superfície.

Este tipo de resultado permite avaliar qual será o patamar superior de potência aplicável, de modo que as amostras não sofram danos estruturais não comprometendo o seu desempenho. Visto que ambas as amostras de A-4 e A-5 sofreram deste tipo de danos, é então conclusivo que qualquer potência de igual ou maior valor pode causar danos irreversíveis na camada superficial. Mesmo que nestas amostras se consiga obter uma maior profundidade de ablação, e por isso uma maior área de superfície, não é de todo suficiente para compensar os danos provocados. Uma das soluções para mitigar este problema seria aumentar a distância entre os centros dos furos, que por consequência iria diminuir a possível área de superfície comparativamente a um distanciamento menor. A distribuição de tamanhos das perfurações aparenta ser dispersa, não existindo uma uniformidade no tamanho dos mesmos. Não é perceptível pelas imagens o tipo de formato dos que estes possuem, seja ele cônico, cilíndrico ou entre os dois. Seria necessário ter controlo e conhecimento de todos os parâmetros que afetam a ablação do material para obter a forma desejada. No entanto é possível observar que as perfurações tendem a apresentar uma superfície circular, e exibem um raio (R) dentro dos tamanhos idealizados.

Para qualquer um dos níveis de energia por pulso utilizada é visível que foi obtido o padrão desejado com um espaçamento uniforme. Era um dos resultados pretendidos sabendo que o espaçamento entre filas e colunas podia nem sempre alinhar, sendo que ambos eram definidos por parâmetros diferentes. Este desalinhamento é mais notável em algumas amostras, pois o alinhamento das próprias amostras na câmara de tratamento a laser é manual. O trajeto do laser é definido por um padrão que sai dos limites exteriores da amostra. Este desalinhamento pode ser combatido uniformizando o tamanho das amostras, permitindo que um único padrão laser se alinhe com todas.

Para as amostras A-2 e A-3 os resultados são bastante promissores. As amostras apresentam congruência e coesão estrutural, onde é visível o padrão definido. É notório que em relação às amostras de maior energia por pulso, o formato dos buracos tende a ser similar e não existe deformação estrutural. Não existe também a ocorrência de colapso de buracos e formação de estruturas devido a uma aglomeração de falhas próximas umas das outras. A amostra A-3 aparenta ter uma área de base (R) ligeiramente superior à A-2, de acordo com o previsto, no entanto é difícil avaliar ao certo apenas com recurso a observação das imagens SEM. A amostra A-1 revela uma ténue presença do padrão de perfuração, sendo apenas visivelmente notório em certas partes da amostra. Existe alguns buracos que são claramente visíveis, o que indica que realmente ocorreu ablação, mas desta forma é imensurável se realmente foi suficiente para aumentar a área superficial do eletrodo.

Em suma existe um intervalo reduzido de valores de energia em que a ablação ocorre de modo a gerar o trabalho necessário e não excessivo. Este intervalo situa-se entre os 140  $\mu\text{J}$  e 310  $\mu\text{J}$ , no entanto é entre o intervalo de 200  $\mu\text{J}$  e 260  $\mu\text{J}$  onde se obteve os melhores resultados. É importante reiterar que para todas as amostras os valores de comprimento de onda, forma de onda e repetições de pulso (frequência) mantém-se, sendo que o único valor variável é a potência do laser. Existe assim uma multiplicidade de combinações entre estes fatores de modo a aprimorar a interação do laser/superfície. A frequência e a velocidade de varrimento, podem ser ajustadas de modo a ajustar o espaçamento entre pontos, e garantir que não haja união dos mesmos.

#### *4.2.1.2 Processamento das Imagens*

Ao aplicar o processamento de imagens, foram obtidos os resultados de contagem de buracos assim como a área dos mesmos. Sendo que os valores para os raios foram calculados a partir dessa mesma área, visto que os buracos não são perfeitamente circulares, este valor é uma aproximação do resultado pretendido. Nem sempre foi possível fazer este tratamento de imagem e obter dados a partir das mesmas, mais especificamente nos eletrodos onde se utilizou uma menor potência. Para que seja possível realizar o tratamento das imagens é necessário que exista suficiente informação, para que, quando aplicado os

diferentes filtros, possam existir diferenças significativas entre a superfície do eletrodo e as perfurações realizadas. O que acontece nestes casos é que não existe uma diferença suficientemente significativa de modo a obter resultados viáveis. Isto tem algumas implicações para o tratamento de amostras, sendo que inviabiliza o estudo de imagens onde os eletrodos apresentem áreas muito pequenas, pois estas não conseguem ser filtradas por este processo. Apesar de ser possível obter uma contagem e mesmo uma área para estas perfurações, não seria representativo dos valores reais.

Tabela 4.1: Médias de áreas e raios de cada furo das amostras (A), para as diversas intensidades de laser, assim como a quantidade de buracos contabilizada. São apresentados os respetivos desvios padrão ( $\sigma$ )

	A-3	A-4	A-5
<b>Área (<math>\mu\text{m}^2</math>)</b>	1105 $\pm$ 307	1546 $\pm$ 299	1456 $\pm$ 366
<b>Raio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	18 $\pm$ 10	22 $\pm$ 9	22 $\pm$ 11
<b>Número de Buracos</b>	148	149	122

Pela Tabela 4.1 é possível observar as médias do raio para as diferentes intensidades do feixe laser. Como seria de esperar existe um aumento do raio correspondendo ao aumento da potência utilizada. Sendo que existe uma diferença de 4  $\mu\text{m}$  entre as amostras A-3 e A-4. Já para a amostra de A-5 existe um pequeno decréscimo na área dos buracos, comparativamente à amostra tratada com uma energia por pulso inferior. Este decréscimo pode em parte ser explicado pelos diferentes tipos de erros associados à utilização do ImageJ, mencionados no capítulo anterior. Outro possível fator foi a escolha dos limites de áreas dos buracos, que se encontram entre os 567  $\mu\text{m}^2$  e 2268  $\mu\text{m}^2$  não existindo uma contabilização das áreas das perfurações que excedessem o limite superior, ou seja dos buracos colapsados cujo seu valor de área excede os 2268  $\mu\text{m}^2$ . A ocorrência de perfurações que se uniram e formaram aglomerados tende a ser superior nas amostras tratadas com maior energia, logo esta exclusão é mais tendenciosa em específico para as amostras A-4 e A-5. Este fenómeno reduz significativamente a contagem total dos buracos, não tendo uma amostragem de buracos tão vasta como os eletrodos anteriores. Alguns destes buracos de maior área foram então descartados, possivelmente reduzindo a média total para a amostra em questão.

As amostras com melhores resultados A-3 e A-4, foi possível obter uma boa caracterização de área e contagem dos buracos, podendo fazer uma comparação direta entre os mesmos. Todavia os resultados das amostras A-1; A-2 e A-5 saem mais do espectro, não foi possível ou não se obtiveram os resultados desejados com recurso à caracterização via software.

#### 4.2.2 Diferenças no tamanho dos poros devido a diferentes filtros

De modo a quantificar e entender a diferença que diferentes níveis de *threshold* podem causar nos resultados finais, algumas das amostras SEM foram submetidas ao mesmo protocolo de tratamento de imagem no programa ImageJ, sendo que a única diferença foi o valor escolhido para o filtro *threshold*. Os valores de *threshold* podem variar entre os [0;255] sendo que foram escolhidos 3 valores distintos para poder avaliar a diferença nos tamanhos dos buracos.

Tabela 4.2: Média de áreas e raios dos buracos, para os diferentes níveis de *threshold* referentes à amostra A-4 caracterizado por SEM. São apresentados os respectivos desvios padrão ( $\sigma$ )

	<i>Threshold</i> 121	<i>Threshold</i> 110	<i>Threshold</i> 100
<b>Área (<math>\mu\text{m}^2</math>)</b>	1754 $\pm$ 349	1546 $\pm$ 299	1350 $\pm$ 289
<b>Raio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	23 $\pm$ 11	22 $\pm$ 10	21 $\pm$ 10
<b>Número de Buracos</b>	123	149	156

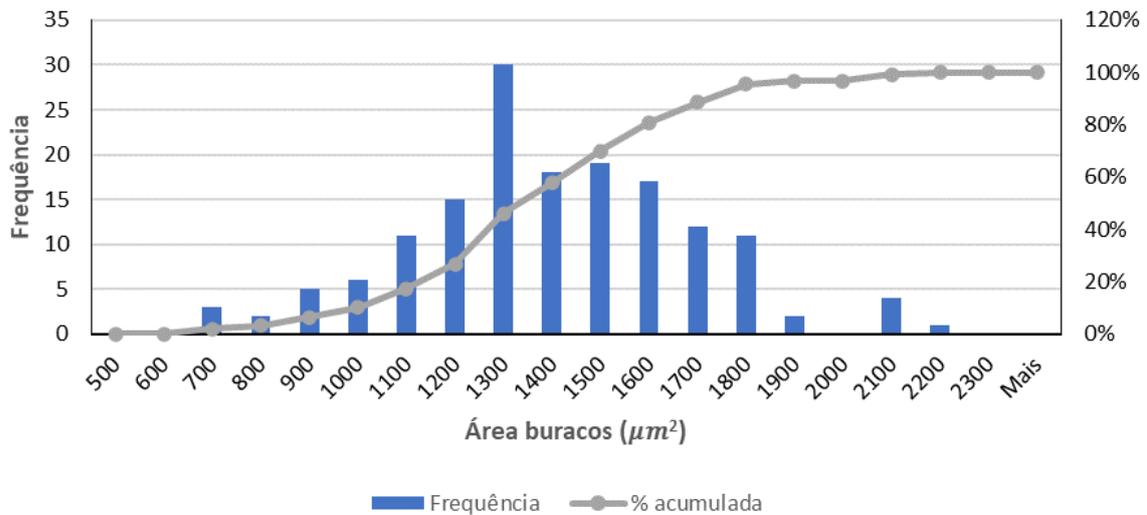


Figura 4.3: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de 100  $\mu\text{m}^2$ , para um threshold de 100. Esta distribuição é referente à amostra A-4 caracterizada por SEM.

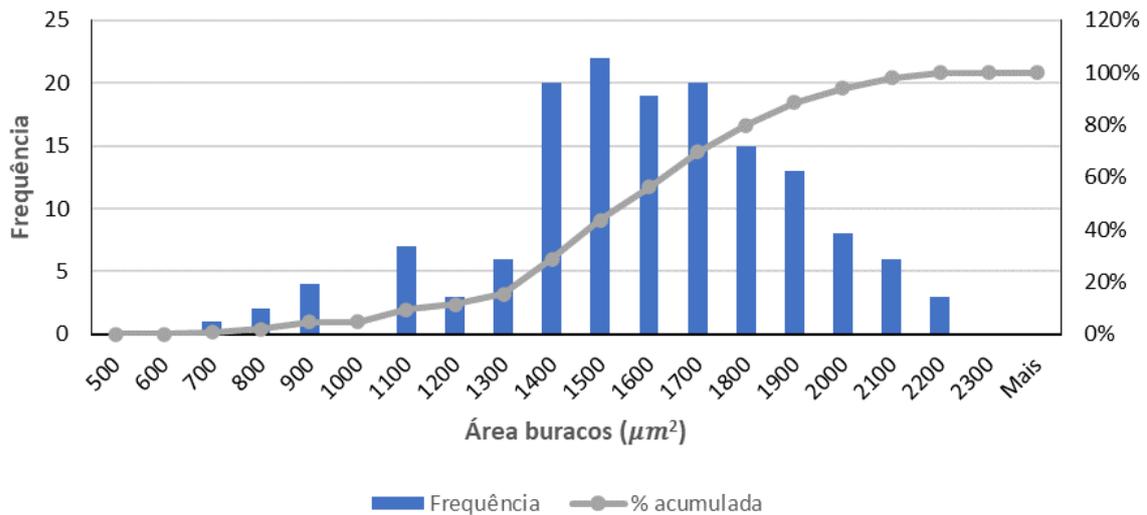


Figura 4.4: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de 100  $\mu\text{m}^2$ , para um threshold de 110. Esta distribuição é referente à amostra A-4 caracterizada por SEM.

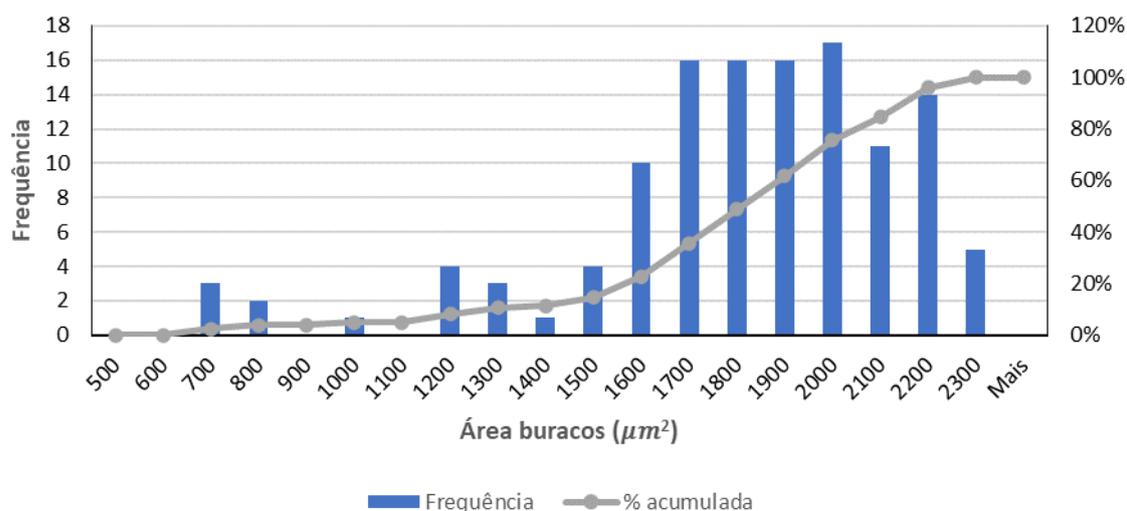


Figura 4.5: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de  $100 \mu\text{m}^2$ , para um *threshold* de 121. Esta distribuição é referente à amostra A-4 caracterizada por SEM.

Foi feita uma distribuição da área dos buracos com intervalos de  $100 \mu\text{m}^2$  como é possível visualizar na Figura 4.3. Com o aumento do *threshold* existe também um desvio da distribuição de áreas para valores superiores Figura 4.4 e Figura 4.5. Ocorre um crescimento de áreas de buracos, com o aparecimento de valores de área superiores as  $2000 \mu\text{m}^2$ , para os *threshold* de maior valor (110 e 121). Todas elas apresentam o formato de uma distribuição normal, no entanto as curvas das áreas deslocam-se de forma que, a média das mesmas aumentam com o aumento do *threshold*, e o oposto quando diminuem. Pela Tabela 4.2 podemos retirar que a área e consequentemente o raio aumenta se for escolhido um patamar de *threshold* superior. Existe uma diferença de  $1 \mu\text{m}$  do *threshold* 121 para o 110, esta diferença é a mesma do *threshold* 110 para o 100, correspondendo assim a uma diferença total de  $2 \mu\text{m}$  de raio, entre o maior e o menor valor de *threshold*

Tabela 4.3: Média de áreas e raios dos buracos, para os diferentes níveis de *threshold* referentes à amostra A-5 caracterizada por SEM. São apresentados os respectivos desvios padrão ( $\sigma$ )

	<i>Threshold</i> 109	<i>Threshold</i> 90	<i>Threshold</i> 80
<b>Área (<math>\mu\text{m}^2</math>)</b>	$1356 \pm 612$	$1765 \pm 425$	$1456 \pm 366$
<b>Raio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	$20 \pm 14$	$23 \pm 12$	$21 \pm 11$
<b>Número de Buracos</b>	42	39	122

A aparente distribuição normal não se manteve relativamente em todas as amostras. Para a amostra A-5, não existe um padrão de crescimento da área com o aumento do *threshold*. Sendo que o maior valor de *threshold* (109), foi o que apresentou o menor resultado de área e raio,  $1356 \mu\text{m}$  e  $20 \mu\text{m}$  respectivamente, Tabela 4.3. O valor de *threshold* que apresentou o resultado com maior média de área foi 90, em que se obteve  $1765 \mu\text{m}$  de área. Estes resultados são indicativos que este filtro é suscetível a erros e que não apresenta resultados coerentes de amostra para amostra. Desta forma esta filtragem *threshold* foi feita com o recurso às imagens já tratadas pelo um filtro passa banda, e posteriormente feita uma análise visual de modo a correlacionar o *threshold* com os buracos visíveis, como apresentado na metodologia.

### 4.2.3 Amostra (B)

#### 4.2.3.1 Avaliação preliminar

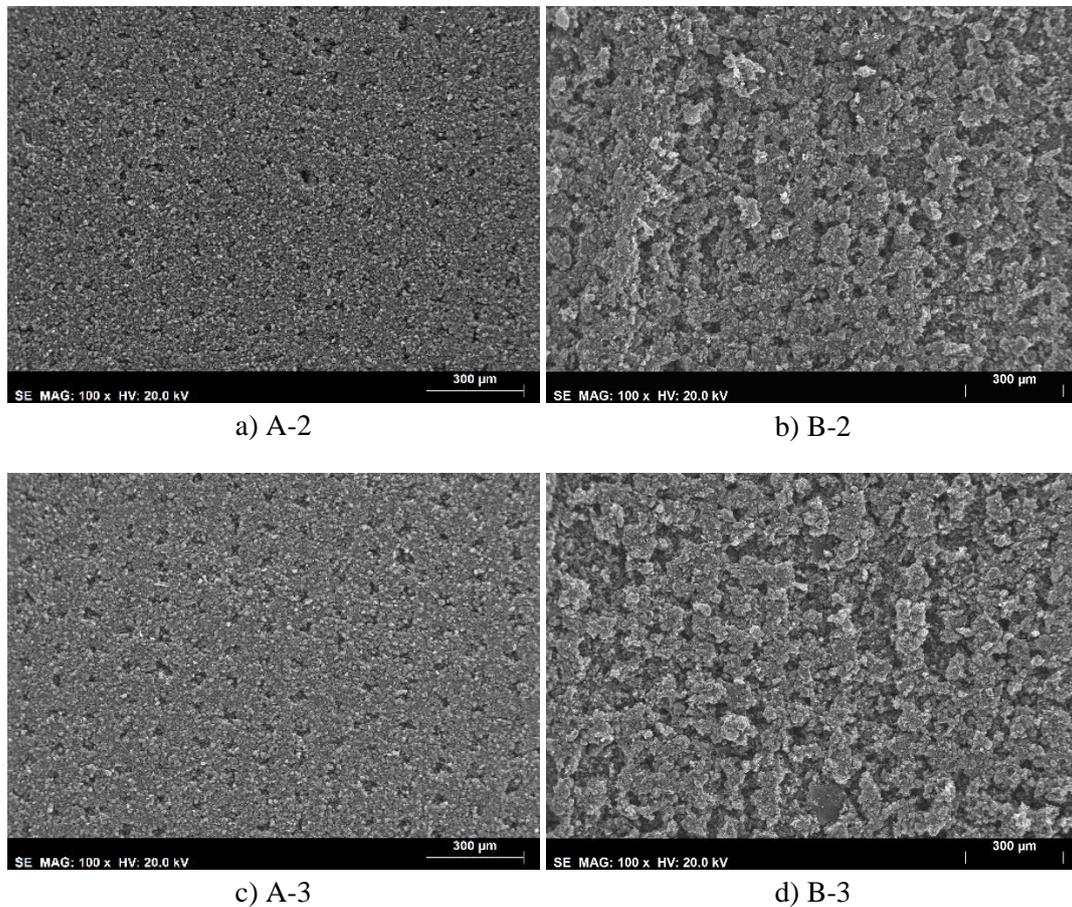


Figura 4.6: Comparação da superfície dos elétrodos de ambas as amostras tratadas com a mesma intensidade laser. a) Amostra A-2 tratada com  $E_p = 140 \mu\text{J}$ . b) Amostra B-2 tratada com  $E_p = 140 \mu\text{J}$ . c) Amostra A-3 tratada com  $E_p = 260 \mu\text{J}$ . d) Amostra B-3 tratada com  $E_p = 260 \mu\text{J}$ .

As amostras (B) foram submetidas às mesmas intensidades laser das amostras (A). No entanto é visível numa avaliação preliminar que as amostras (B) sofreram de uma maior degradação que as amostras (A), Figura 4.6. Este impacto superior causado pelo laser pode ser explicado por uma menor composição de *binder* na amostra. Foi apontado num anterior estudo<sup>5</sup> que o principal componente removido quando se dá a ablação laser é o próprio *binder*, pois este apresenta uma temperatura inferior no gráfico de análise termogravimétrica. Esta análise indica que o *binder* é removido em percentagens superiores, a temperaturas menores que o resto dos componentes do elétrodo. O laser ao incidir na superfície desencadeia um processo foto térmico que leva ao aquecimento da superfície do elétrodo, esta temperatura é suficiente para remover o *binder*, sem afetar proporcionalmente o carbono ativado. Como o *binder* tem como função reforçar a união e rigidez estrutural do elétrodo, a remoção do mesmo pode levar a uma degradação da superfície superior ao desejada, por isso uma amostra com menos *binder* pode sofrer um maior impacto que a sua contraparte que contém uma quantidade superior deste elemento. Na Figura 4.7 é possível visualizar as diferentes amostras (B) tratadas a diferentes intensidades de laser.

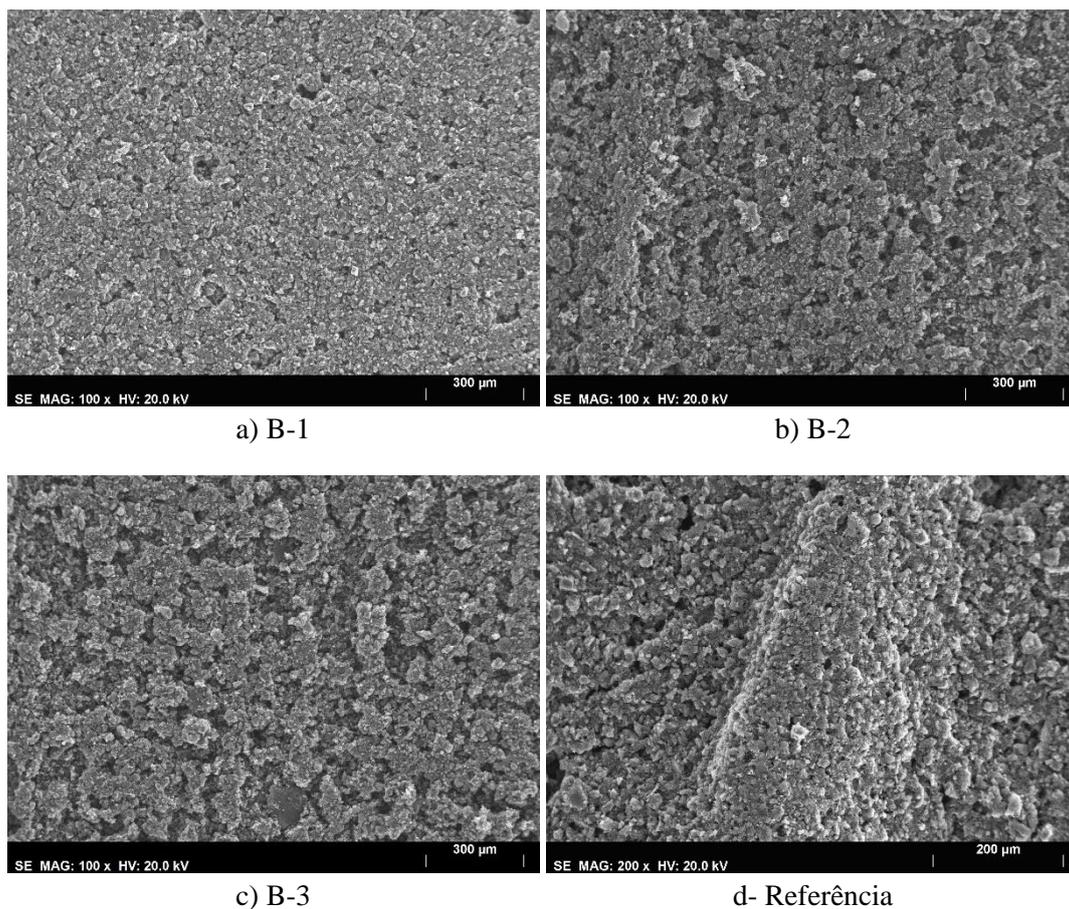


Figura 4.7: Imagens SEM das várias amostras (B) tratadas a laser com diferentes valores energia por pulso. a) Amostra tratada a laser 140 μJ b) Amostra tratada a laser 200 μJ c) Amostra tratada a laser 260 μJ d) Amostra referência antes do processamento a laser.

#### 4.2.3.2 Processamento das Imagens

Tabela 4.4: Médias das áreas e raios dos buracos das amostras (A e B), tratadas com a mesma intensidade de laser 260 μJ. São apresentados os respectivos desvios padrão ( $\sigma$ )

	A-3	B-3
<b>Área (<math>\mu\text{m}^2</math>)</b>	1105 ± 307	1330 ± 510
<b>Raio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	19 ± 10	21 ± 13
<b>Número de Buracos</b>	148	71

Devido a esta maior degradação a análise das imagens e buracos através do processamento de imagem foi comprometida. A amostra B-3 foi a única onde foi possível consistentemente obter resultados representativos do formato e contagem das perfurações. Comparativamente à amostra A-3 a amostra B-3 apresenta uma média superior de tamanho de raios, o que seria de esperar tendo em conta o aspeto das imagens e a sua aparente degradação. Uma diferença quantitativa de 2 μm separa o tamanho médio de raio de ambas as amostras, baseado na Tabela 4.4 com os valores médios de raio, e Figura 4.8 com a distribuição de áreas. Um ligeiro aumento que, no entanto, não é representativo do possível aumento de capacitância gerado, por se ter obtido um maior valor de raio e por isso uma maior área de superfície. Apesar da amostra (B) aparentar ter raios e áreas maiores dos seus buracos, estes são causados pela

maior degradação da superfície do elétrodo, devido á perfuração a laser, e, portanto, não quantifica o possível ganho de capacitância. Apesar de serem criados canais e áreas de acesso iónico, estas não foram feitas de uma maneira organizada e hierárquica de modo a obter uma distribuição de tamanhos de poros homogênea. Este é um fator relevante e apresentado na literatura referente a elétrodos à base de carbono, como um dos fatores principais para que exista um ganho de capacitância do SC.<sup>22,23</sup>

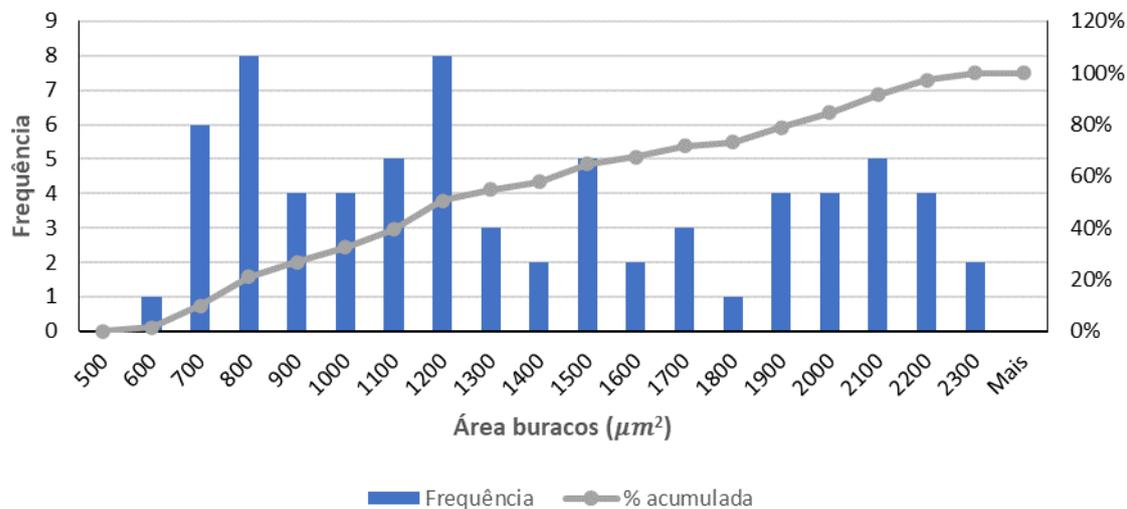


Figura 4.8: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de  $100 \mu\text{m}^2$ , para um threshold de 80. Esta distribuição é referente a uma amostra B-3 caracterizada por SEM.

### 4.3 Amostras Lupa

As mesmas amostras que foram submetidas à análise através do microscópio eletrónico de varrimento foram igualmente analisadas por uma lupa. Para ambas as amostras (A e B) é notável que a qualidade de imagem e a informação captada é inferior comparativamente ao SEM. A capacidade de resolução inferior e os próprios mecanismos de funcionamento da lupa não permitem uma análise tão rica como o SEM. No entanto quando o intuito destas imagens é o seu processamento pelo ImageJ, o mesmo não pode ser dito. O facto de as imagens captarem menos informação, permite também uma melhor distinção entre a superfície do elétrodo e os buracos realizados. Isto torna-se evidente no tratamento das imagens no programa, pois quando são aplicados os filtros, a distinção dos buracos e superfície é mais notória que as imagens SEM. Por estas razões foi possível extrair informação de amostras cujo processamento era impossibilitado por serem captadas pelo SEM. As imagens SEM dos elétrodos A-1; A-2; B-1; B-2; B-4 e B-5 onde não foi possível aplicar o protocolo ImageJ, foram agora submetidas ao mesmo com as imagens de lupa, obtendo-se resultados possíveis de analisar.

Em ambas as amostras as imagens iniciais, apresentam um contraste baixo, no entanto é possível distinguir-se com clareza a área e o padrão de buracos obtidos após a perfuração a laser.

#### 4.3.1 Amostra (A)

##### 4.3.1.1 Avaliação preliminar

As amostras (A) apresentadas na Figura 4.9, apresentam claramente um padrão de perfuração como observado nas amostras SEM. Porém a resolução não permite uma avaliação tão detalhada da superfície, sendo que não existe uma distinção clara de tamanhos dos buracos, e possíveis danos, entre as diferentes potências. Mesmo utilizando um maior contraste e iluminação como na Figura 4.9-f, é difícil de avaliar o impacto da texturização na superfície do elétrodo a olho nu. Apesar da menor qualidade de fotos, este

não é um impedimento para a continuidade do protocolo ImageJ, até facilitando a aquisição de dados dos raios e contagem de buracos realizados.

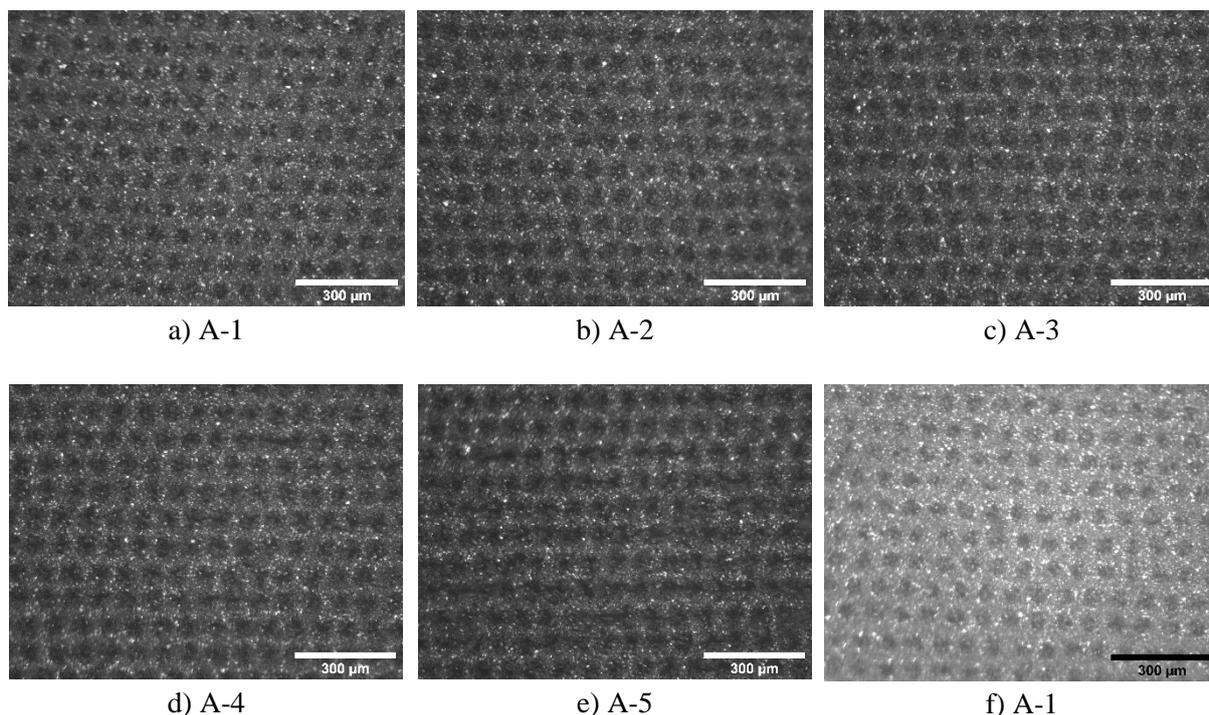


Figura 4.9: Imagens tiradas com lupa das várias amostras tratadas a laser com diferentes valores de potência. a) Amostra A-1 b) Amostra A-2 c) Amostra A-3 d) Amostra A-4 e) Amostra A-5 f) Amostra A-1 com um maior contraste, nesta é mais evidente o padrão de buracos.

#### 4.3.1.2 Processamento das Imagens

Tabela 4.5: Médias das áreas e raios dos buracos das amostras A, para as diversas intensidades de laser. Os dados foram obtidos das imagens obtidas via mesoscopia ótica. Algumas amostras apresentam dois resultados, sendo os dados obtidos de duas imagens distintas. São apresentados os respectivos desvios padrão ( $\sigma$ )

	A-1	A-2	A-2	A-3	A-3	A-4	A-4	A-5	A-5
<b>Área (<math>\mu\text{m}^2</math>)</b>	1431 $\pm 315$	1646 $\pm 331$	1440 $\pm 265$	1587 $\pm 335$	1465 $\pm 297$	1524 $\pm 303$	1479 $\pm 275$	1340 $\pm 306$	1448 $\pm 321$
<b>Raio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	21 $\pm 10$	23 $\pm 10$	21 $\pm 9$	22 $\pm 10$	22 $\pm 10$	22 $\pm 10$	22 $\pm 9$	21 $\pm 10$	21 $\pm 10$
<b>Número de Furos</b>	142	114	138	133	139	133	130	106	123

A difícil distinção visual traduz, no entanto, resultados semelhantes no que conta a raio e área dos buracos obtidos das amostras SEM. Na Tabela 4.5 não é claro que existe uma tendência de crescimento de média de áreas, que acompanha o aumento da potência do laser, aliás existe um decréscimo das mesmas para as potências de maior intensidade A-4 e A-5. Apesar dos dados obtidos pela lupa serem mais vantajosos para o tratamento de imagem, isto não é indicativo de uma melhor qualidade de dados. Seria de esperar que ao aumentar a potência do laser a área de superfície afetada fosse superior, conseqüentemente o aumento no raio dos buracos deveria ser notável nos dados obtidos. Isto não se verifica em todas as amostras.

A média dos raios, porém não é por si só, uma medida indicativa da qualidade dos dados e da metodologia implementada. Outra métrica importante já referida são as distribuições dos tamanhos dos buracos realizados. Nas Figura 4.10 a 4.14, é possível observar as diferentes distribuições de áreas dos buracos para as diferentes intensidades de laser. Todas as amostras apresentam a mesma tendência observada anteriormente com o SEM. Uma distribuição que se assemelha a uma gaussiana, com algumas incongruências, mas que revelam alguma informação sobre o tratamento a laser. Para as energias mais baixas (A-1; A-2 e A-3) é possível observar uma tendência de aumento na frequência de buracos com áreas maiores, com o aumento da intensidade do laser. Na amostra A-3 existe uma maior frequência de buracos com áreas iguais ou superiores a  $1800 \mu\text{m}^2$ , indicando que existe uma maior regularidade do seu aparecimento. Já para os elétrodos submetidos a intensidade superior (A-4 e A-5), a tendência do crescimento das áreas não ocorre como previsto. Existe uma quebra de buracos com áreas superiores a  $2000 \mu\text{m}^2$ , sendo que advém de um pequeno crescimento das áreas inferiores. Este resultado pode indicar que, existiria um possível aparecimento de áreas superiores, não fosse o colapso dessas mesmas estruturas. Todas as amostras apresentam um pequeno decréscimo na frequência do aparecimento dos buracos compreendida entre  $[1200;1500] \mu\text{m}^2$ , podendo ser resultado de algum dos filtros utilizados para o processamento de imagem.

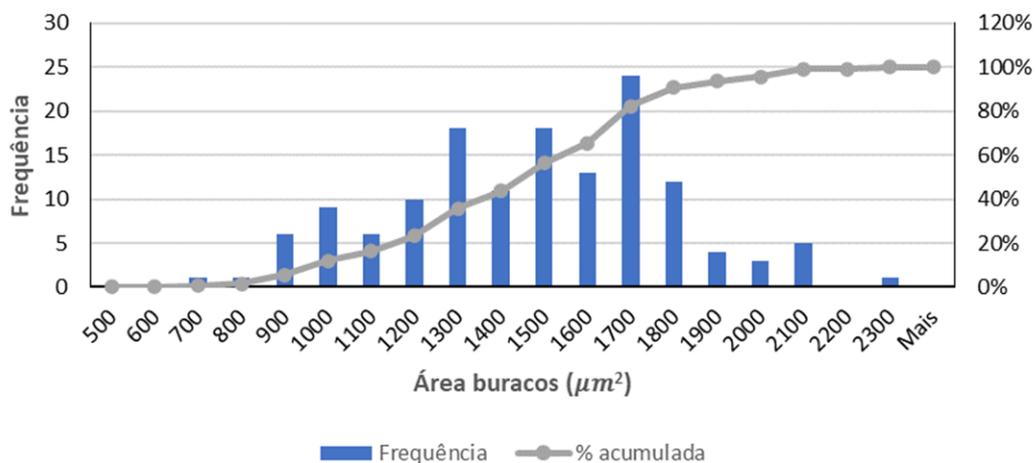


Figura 4.10: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de  $100 \mu\text{m}^2$ . Esta distribuição é referente a uma amostra A-1 caracterizada por lupa.

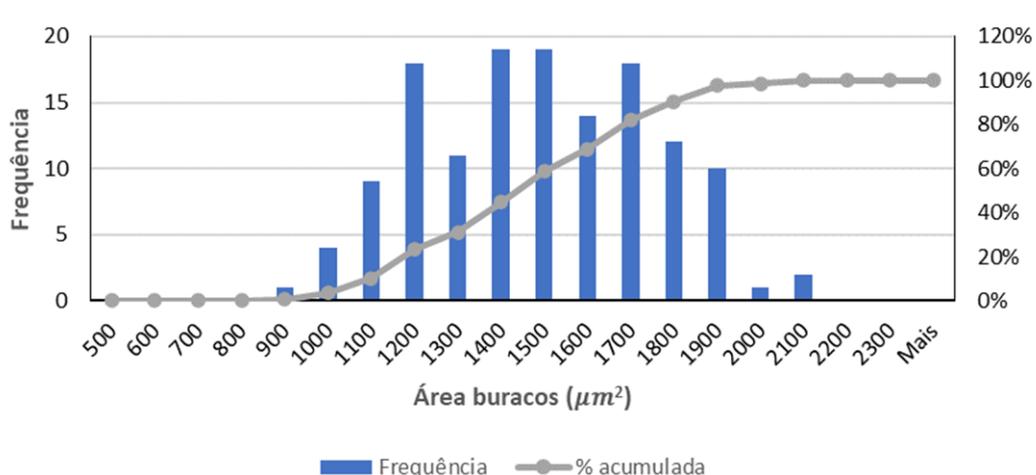


Figura 4.11: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de  $100 \mu\text{m}^2$ . Esta distribuição é referente a uma amostra A-2 caracterizada por lupa.

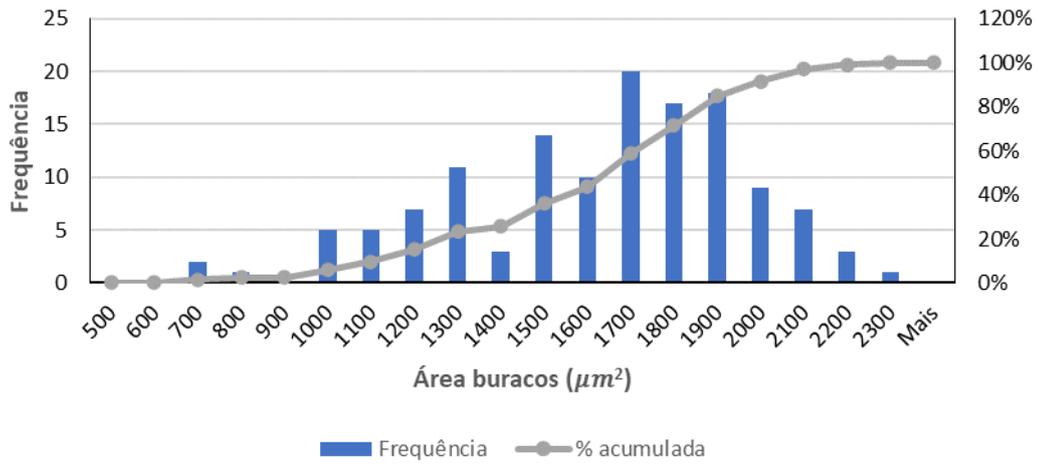


Figura 4.12: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de  $100 \mu m^2$ . Esta distribuição é referente a uma amostra A-3 caracterizada por lupa.

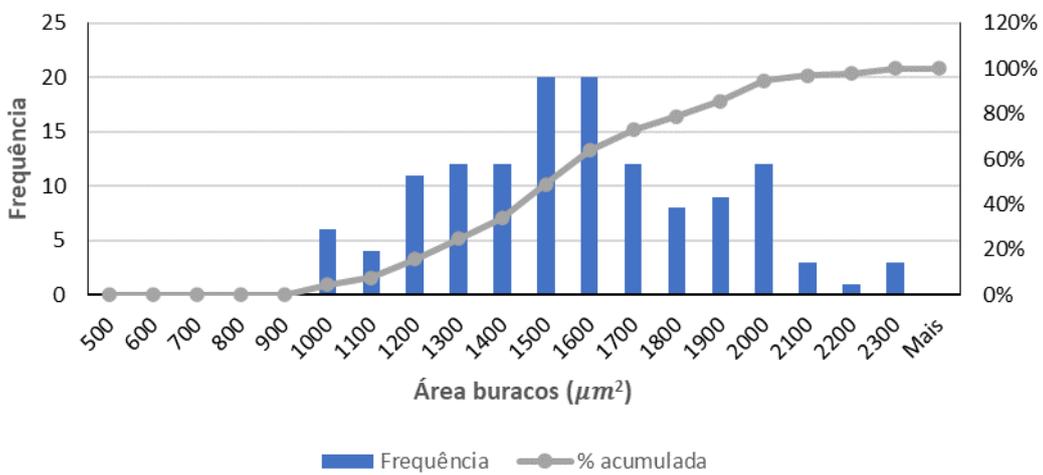


Figura 4.13: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de  $100 \mu m^2$ . Esta distribuição é referente a uma amostra A-4 caracterizada por lupa.

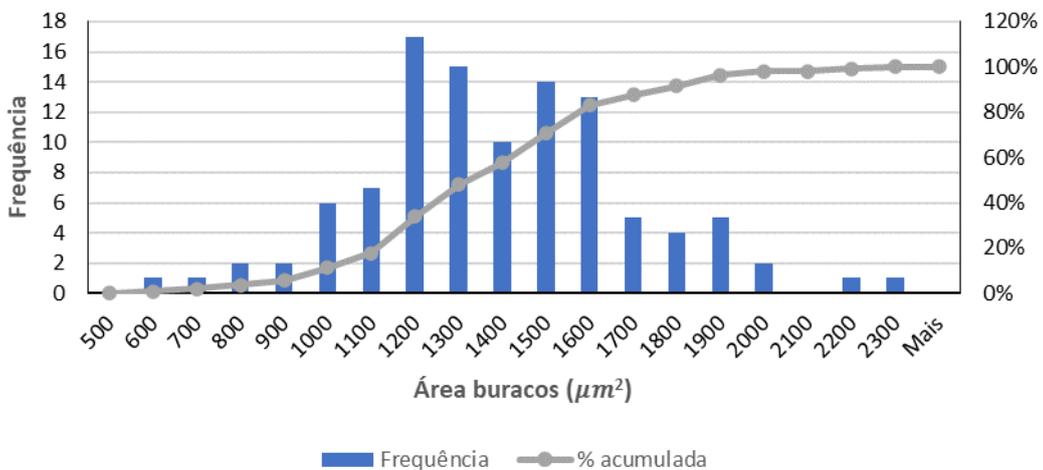


Figura 4.14: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de  $100 \mu m^2$ . Esta distribuição é referente a uma amostra A-5 caracterizada por lupa.

## 4.3.2 Amostra (B)

### 4.3.2.1 Avaliação preliminar

As imagens resultantes da mesoscopia ótica, não revelam aparentes diferenças entre as amostras (A) e (B). Na Figura 4.15 é possível visualizar as imagens das amostras (B) tratadas a diferentes níveis de potência. Apesar de se ter recorrido à mesma metodologia para a aquisição de fotos que as amostras (A), nestas imagens é mais evidente a distorção e o desfoco, principalmente nos cantos das imagens. Este fenómeno é derivado da distância focal da lupa não abranger as diferenças em altura que possam existir na superfície do eléctrodo, que tendem a ocorrer nos cantos, devido estes estarem assentes numa folha de substrato fino e maleável, não sendo totalmente plano. O facto de as imagens não estarem por completo em foco, afeta também a capacidade de obter dados dessas secções, e possivelmente os resultados finais das médias e distribuição de tamanhos das perfurações.

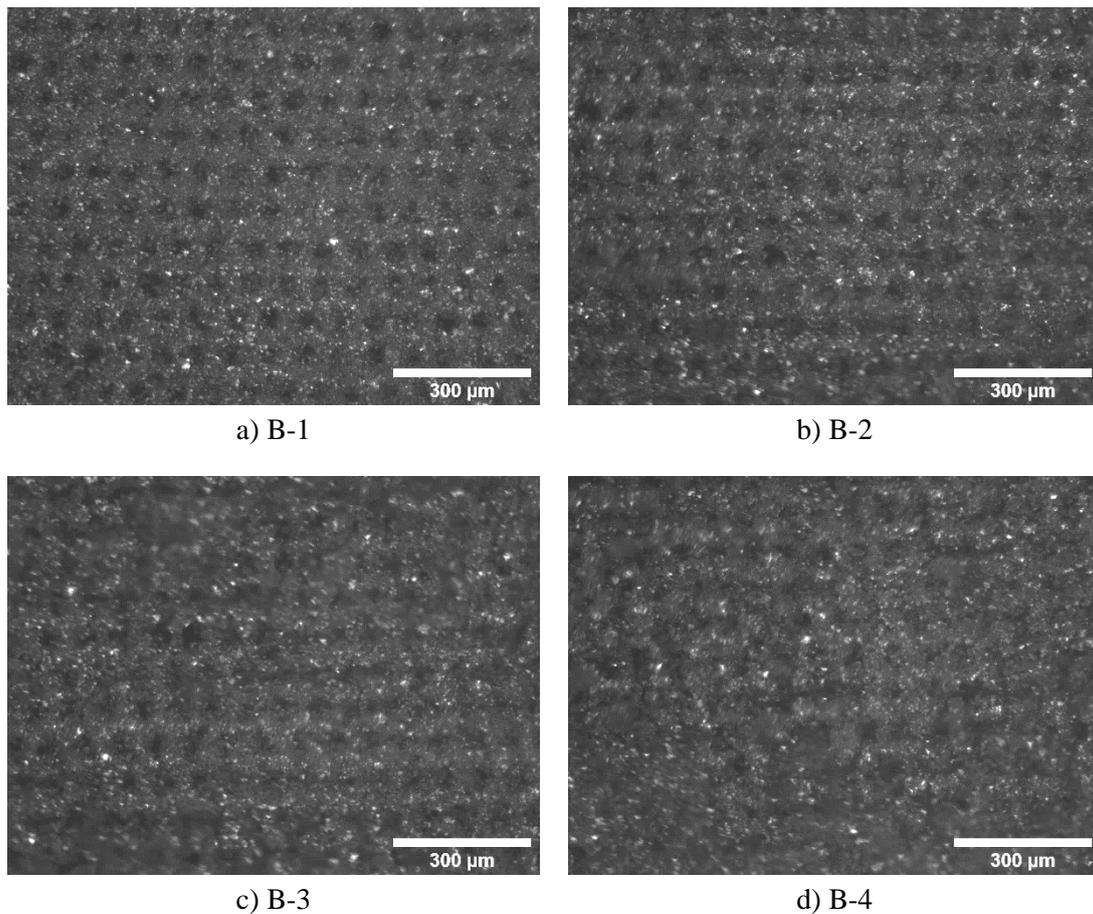


Figura 4.15: Imagens tiradas com lupa das várias amostras B tratadas a laser com diferentes valores de potência. A) Amostra B-1 b) Amostra B-2 c) Amostra B-3 d) Amostra B-4.

#### 4.3.2.2 Processamento das Imagens

Tabela 4.6: Médias dos raios dos buracos das amostras (B), para as diversas intensidades de laser. Os dados foram obtidos das imagens obtidas via mesoscopia. São apresentados os respectivos desvios padrão ( $\sigma$ )

	B-1	B-1	B-2	B-2	B-3	B-4
<b>Área (<math>\mu\text{m}^2</math>)</b>	1158 $\pm 372$	1248 $\pm 372$	1448 $\pm 407$	1335 $\pm 431$	1259 $\pm 496$	1245 $\pm 464$
<b>Raio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	$19 \pm 11$	$20 \pm 11$	$21 \pm 11$	$21 \pm 12$	$20 \pm 13$	$20 \pm 12$
<b>Número de Buracos</b>	128	135	94	108	36	78

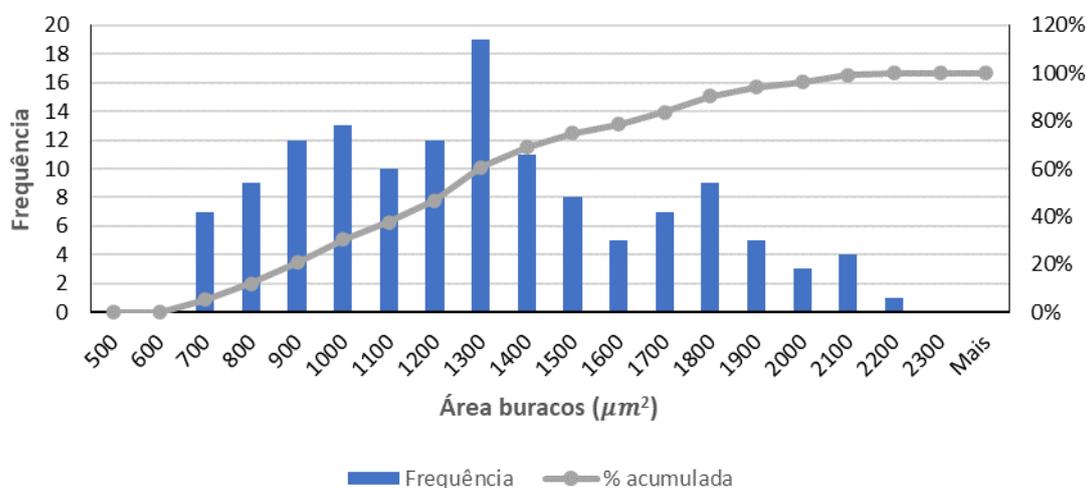


Figura 4.16: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de  $100 \mu\text{m}^2$ . Esta distribuição é referente a uma amostra B-1 caracterizada por lupa.

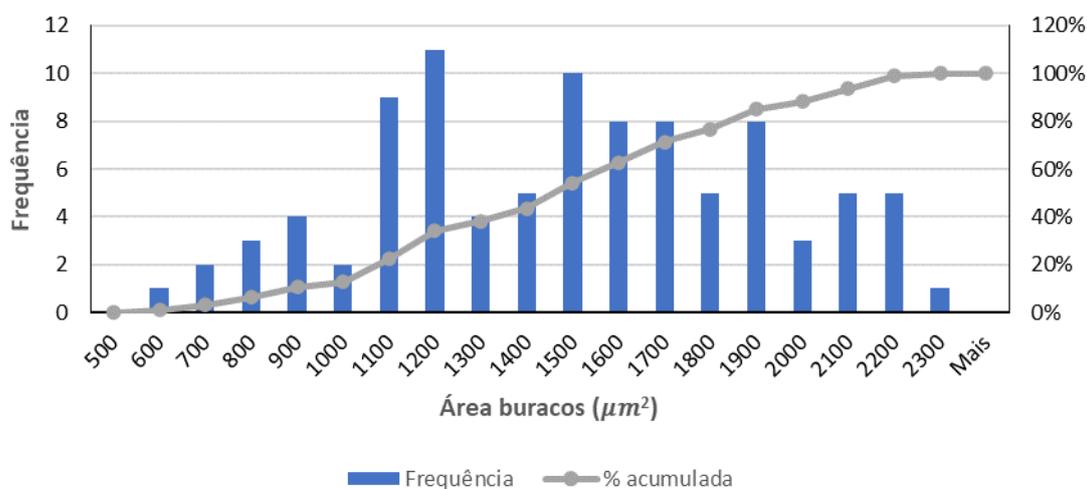


Figura 4.17: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de  $100 \mu\text{m}^2$ . Esta distribuição é referente a uma amostra B-2 caracterizada por lupa.

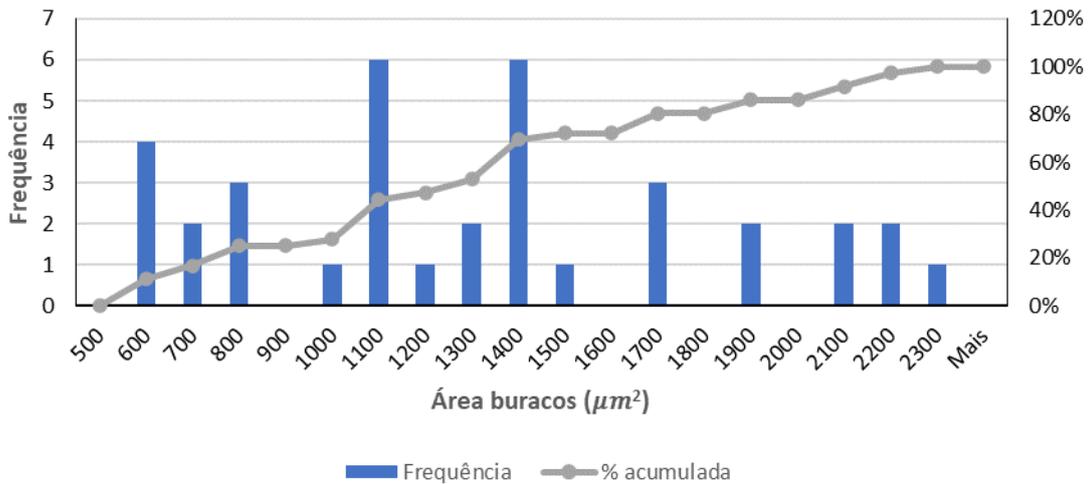


Figura 4.18: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de  $100 \mu m^2$ . Esta distribuição é referente a uma amostra B-3 caracterizada por lupa.

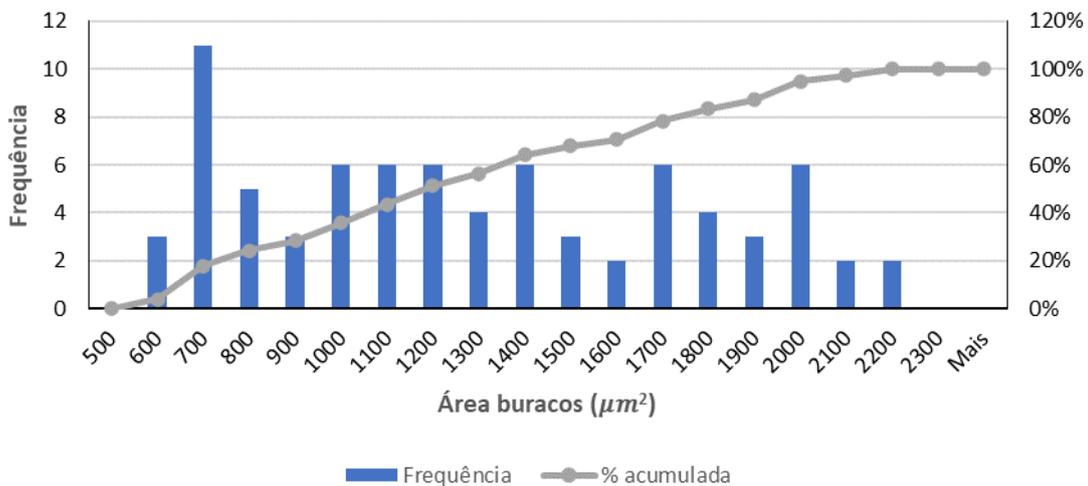


Figura 4.19: Distribuição de áreas dos buracos por intervalos de  $100 \mu m^2$ . Esta distribuição é referente a uma amostra B-4 caracterizada por lupa.

A par com as amostras (A), as amostras (B) apresentam a mesma tendência de raios em relação à energia por pulso utilizada Figura 4.16 a Figura 4.19. As diferenças entre média de raios são mínimas, existindo a possibilidade da diferença nos resultados apresentados derivar dos erros associados com o trabalho experimental. Contudo existe um pequeno acréscimo dos raios com o aumento da energia por pulso de  $140 \mu J$  para  $200 \mu J$ , e verifica-se um decréscimo onde a energia por pulso é maior ( $260 \mu J$  e  $310 \mu J$ ). Uma das explicações para o que acontece já foi referida, e prende-se na exclusão dos buracos de maior área que colapsaram, sendo que as suas áreas não são contabilizadas. Esta explicação é suportada pelos valores inferiores de microprefurações contabilizadas nas amostras B-3 e B-4 comparativamente às restantes. Essa tendência também é possível observar pela Tabela 4.6, os valores das amostras B-3 e B-4 apresentam uma diferença a rondar  $1 \mu m$  de raio em comparação com a amostra de menor intensidade B-2. Estes valores apresentam um desvio padrão elevado como as amostras anteriores pelo que existe uma grande variabilidade ao recorrer a este método de processamento de imagem.

## 4.4 Pesagem dos Eléttodos

### 4.4.1 Resultados

Tabela 4.7: Valores de energia por pulso ( $E_p$ ) do laser e respectivas áreas das amostras tratadas, e respectivo erro de medição.

	Amostra	$E_p$ ( $\mu$ J)	Área ( $\text{cm}^2$ )
A	1.1	140	$2 \pm 0,05$
	1.2	140	$3,1 \pm 0,05$
	2	200	$2,3 \pm 0,05$
	3	260	$2,3 \pm 0,05$
	4	310	$2,1 \pm 0,05$
	5	380	$2,3 \pm 0,05$
B	1	140	$4,4 \pm 0,05$
	2	200	$3,5 \pm 0,05$
	3	260	$3,2 \pm 0,05$
	4	310	$3,1 \pm 0,05$

De modo a obter os resultados com um menor erro associado, e assim permitindo que as possíveis diferenças de massa sejam captadas pela balança eletrônica, foram escolhidos elétrodos com maiores áreas de superfície para as amostras tratadas com uma menor potência de laser, Tabela 4.7. Visto que estas amostras não seriam submetidas a intensidades onde existisse uma grande remoção de material e por isso uma menor possibilidade de existir diferenças detetáveis pela balança. Como exemplo a amostra A-1.1 com uma área de  $2 \pm 0,05 \text{ cm}^2$ , após ser submetida à ablação não foi possível detetar nenhuma variação de massa na amostra, Tabela 4.8. Por isso foi necessário realizar uma segunda amostragem (A- 1.2) com uma maior área  $3,1 \pm 0,05 \text{ cm}^2$ , de modo a poder obter uma variação mensurável

Tabela 4.8: Valores da massa inicial ( $M_I$ ) dos elétrodos e massa final ( $M_F$ ) após o tratamento a laser, assim como a diferença de massa total dos elétrodos ( $\Delta M_T$ ). São também apresentados os resultados desses mesmos valores divididos pela área. Todos os valores são apresentados com o respectivo erro de medição.

Amostra		$E_p(\mu J)$	$M_I(\text{mg})$	$M_F(\text{mg})$	$\Delta M_T(\text{mg})$	$M_I$ ( $\text{mg cm}^{-2}$ )	$M_F$ ( $\text{mg cm}^{-2}$ )	$\Delta M_T$ ( $\text{mg cm}^{-2}$ )
A	1.1	140	79,7 ± 0,1	79,7 ± 0,1	0,0 ± 0,2	40,8 ± 1,1	40,8 ± 1,1	0,0 ± 0,1
	1.2	140	125,0 ± 0,1	124,7 ± 0,1	0,3 ± 0,2	39,9 ± 0,7	39,8 ± 0,7	0,1 ± 0,1
	2	200	93,0 ± 0,1	92,8 ± 0,1	0,2 ± 0,2	40,7 ± 0,9	40,6 ± 0,9	0,1 ± 0,1
	3	260	92,3 ± 0,1	91,9 ± 0,1	0,4 ± 0,2	41,1 ± 1,0	40,9 ± 1,0	0,2 ± 0,1
	4	310	84,5 ± 0,1	83,8 ± 0,1	0,7 ± 0,2	40,1 ± 1,0	39,8 ± 1,0	0,3 ± 0,1
	5	380	90,6 ± 0,1	89,2 ± 0,1	1,4 ± 0,2	40,1 ± 0,9	39,5 ± 0,9	0,6 ± 0,1
B	1	140	172,6 ± 0,1	172,3 ± 0,1	0,3 ± 0,2	39,0 ± 0,5	38,9 ± 0,5	0,1 ± 0,1
	2	200	136,4 ± 0,1	135,7 ± 0,1	0,7 ± 0,2	39,4 ± 0,6	39,2 ± 0,6	0,2 ± 0,1
	3	260	124,1 ± 0,1	123,5 ± 0,1	0,6 ± 0,2	38,2 ± 0,6	38,1 ± 0,6	0,2 ± 0,1
	4	310	121,9 ± 0,1	121,0 ± 0,1	0,9 ± 0,2	39,0 ± 0,7	38,7 ± 0,7	0,3 ± 0,1

Tabela 4.9: Valores da massa do substrato ( $M_S$ ) e do carbono ( $M_C$ ). É apresentado o valor da diferença entre a massa final ( $M_F$ ) após tratamento e a massa do substrato ( $M_S$ ) esta diferença é ( $\Delta M_{F-S}$ ). São também apresentados os resultados desses mesmos valores divididos pela área. Todos os valores são apresentados com o respectivo erro de medição.

Amostra		$E_p(\mu J)$	$M_S(\text{mg})$	$M_C(\text{mg})$	$\Delta M_{F-S}$ ( $\text{mg}$ )	$M_S$ ( $\text{mg/cm}^2$ )	$M_C$ ( $\text{mg/cm}^2$ )	$\Delta M_{F-S}$ ( $\text{mg/cm}^2$ )
A	1.1	140	71,3 ± 0,1	9,3 ± 0,1	8,4 ± 0,2	36,4 ± 1,0	4,8 ± 0,2	4,3 ± 0,2
	1.2	140	111,5 ± 0,1	14,8 ± 0,1	13,2 ± 0,2	35,5 ± 0,6	4,7 ± 0,1	4,2 ± 0,1
	2	200	82,6 ± 0,1	11,5 ± 0,1	10,2 ± 0,2	36,1 ± 0,8	5,0 ± 0,2	4,5 ± 0,2
	3	260	81,4 ± 0,1	11,7 ± 0,1	10,5 ± 0,2	36,2 ± 0,8	5,2 ± 0,2	4,7 ± 0,2
	4	310	75,1 ± 0,1	9,8 ± 0,1	8,7 ± 0,2	35,6 ± 0,9	4,7 ± 0,2	4,1 ± 0,2
	5	380	80,0 ± 0,1	10,3 ± 0,1	9,2 ± 0,2	35,4 ± 0,8	4,6 ± 0,1	4,1 ± 0,2
B	1	140	154,1 ± 0,1	20,4 ± 0,1	18,2 ± 0,2	34,8 ± 0,4	4,6 ± 0,1	4,1 ± 0,1
	2	200	120,0 ± 0,1	17,5 ± 0,1	15,7 ± 0,2	34,6 ± 0,5	5,1 ± 0,1	4,5 ± 0,1
	3	260	109,5 ± 0,1	15,4 ± 0,1	14,0 ± 0,2	33,7 ± 0,6	4,7 ± 0,1	4,3 ± 0,1
	4	310	106,4 ± 0,1	16,6 ± 0,1	14,6 ± 0,2	34,0 ± 0,6	5,3 ± 0,1	4,7 ± 0,1

Foram também pesados individualmente a massa do substrato ( $M_S$ ) e a massa do carbono ativado ( $M_C$ ) Tabela 4.9. É expetável que a diferença entre a massa final após tratamento e a massa do substrato ( $\Delta M_{F-S}$ ) seja idêntica à massa de carbono pesada diretamente na balança, descontando os pequenos erros que possam resultar do processo. No entanto houve uma pequena discrepância nos resultados, sendo que os valores medidos de carbono são todos superiores à diferença entre a massa total pós tratamento e substrato. Este resultado é contraditório ao que era previsto, sendo que devido à metodologia empregue de raspagem da parte ativa do carbono, poderia resultar uma pequena perda de material. Uma das possíveis explicações para esta discrepância é a absorção da humidade do ar, por parte do carbono ativado aumentando assim a sua massa total. É importante referir que a pesagem antes e após tratamento, não foram realizadas no mesmo dia da pesagem do substrato e do carbono ativado. A razão entre a massa medida e calculada ronda os 12% para todos os valores descartando assim a possibilidade de erro aleatório.

#### 4.4.2 Massa removida

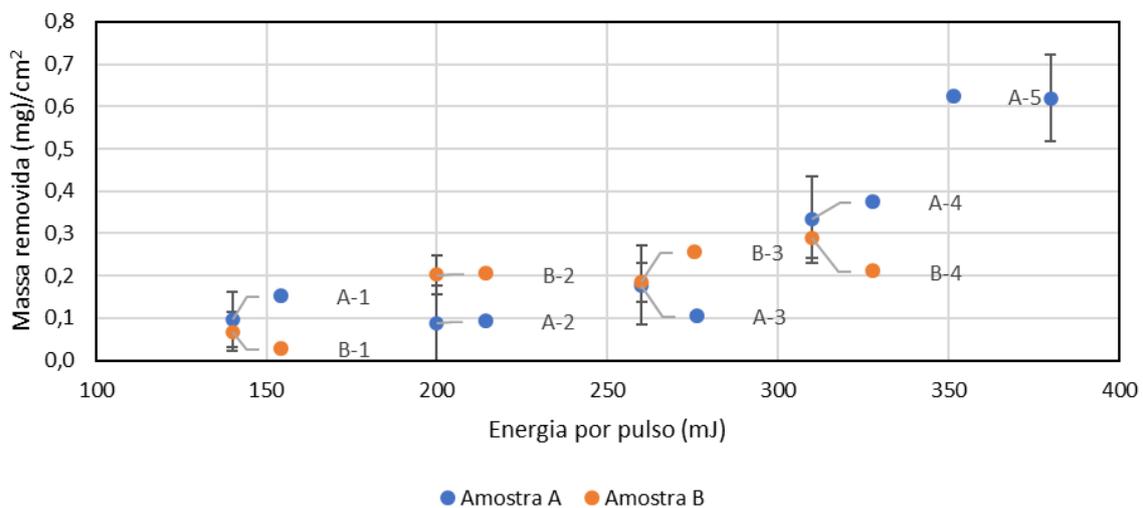


Figura 4.20: Massa removida e respetivas barras de erro em ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) para ambas as amostras, tratadas a diferentes energias por pulso.

É possível confirmar pelos resultados de variação de massa que ocorre remoção de material da superfície do eléctrodo. Consegue-se observar na Figura 4.20 uma tendência crescente na quantidade de massa removida por  $\text{cm}^2$  em ambas as amostras, não existindo prevalência de nenhuma das amostras (A ou B) quanto a este ponto. A massa removida é idêntica para ambas as amostras, refutando assim a hipótese da composição da amostra (B) ser mais suscetível à radiação laser, causando uma maior remoção de material.

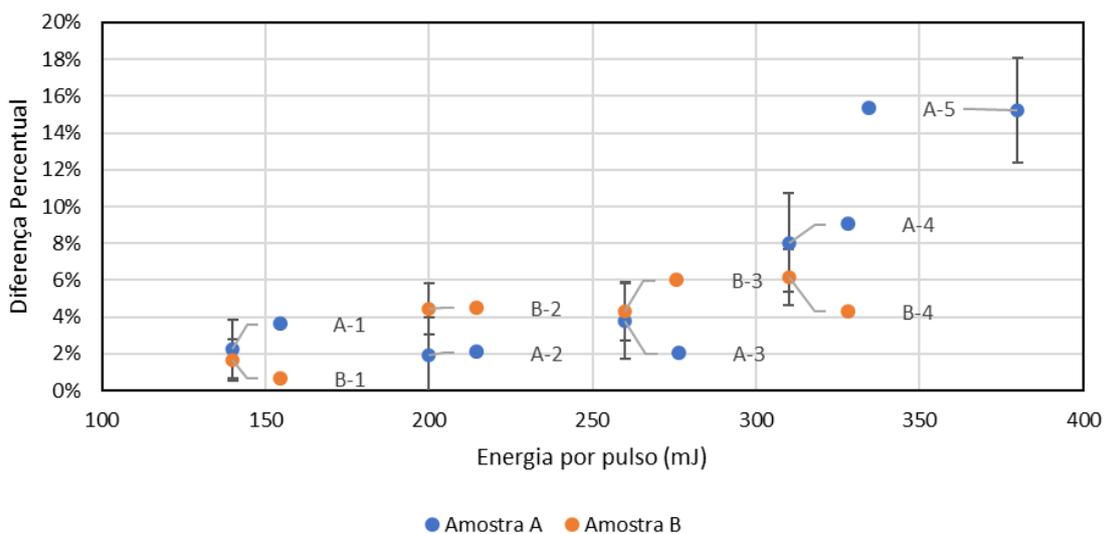


Figura 4.21: Diferença percentual e respectivas barras de erro, da parte ativa removida dos eléttodos de ambas as amostras, tratadas a diferentes potências.

Existindo assim remoção de massa é possível também calcular a percentagem da parte ativa do eléttodo que foi removida. Com os valores apresentados na Figura 4.21, é possível notar uma regressão semelhante à massa removida por área de superfície. Quanto maior for a potência maior é a percentagem de carbono removida, esta tendência é mais notável para as energias superiores a 200  $\mu\text{J}$  correlacionando com os resultados obtidos das áreas dos buracos. Sendo que o eléttodo tem uma maior sensibilidade a variações de potências quanto maior esta for. As diferenças percentuais da massa removida das amostras de carbono revelam uma remoção de 2 a 15% de massa. Criando assim a possibilidade do eletrólito preencher os buracos, podendo aumentar a área superficial acessível do eléttodo operacional.

#### 4.4.3 Densidade

A densidade da parte ativa do eléttodo pode ser calculada a partir da razão entre a massa que foi pesada e do volume da mesma. Com recurso à imagem em corte Figura 4.2-f, é possível obter a espessura do eléttodo, que é aproximadamente 130  $\mu\text{m}$ . Apesar de como foi obtida a espessura ser um método falível e grosseiro é possível obter uma ideia das densidades obtidas. Com os dados provenientes da área e pesagem, foram obtidos resultados das densidades das diferentes amostras para valores próximos do mensurado.

Tabela 4.10: Densidades da parte ativa das amostras, assumindo diferentes valores espessuras do eléttodo.

	Espessura ( $\mu\text{m}$ )		
	120	130	140
Densidade média A ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ )	363	335	311
Densidade média B ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ )	367	339	315

Os valores apresentados para as densidades na Tabela 4.10, são uma estimativa sendo que foram assumidos diferentes valores de espessura do eléttodo. Estes valores estão compreendidos entre os 311-367  $\text{mg}/\text{cm}^3$ , sendo que existe uma discrepância significativa para diferentes valores de espessura. A

fiabilidade da obtenção deste resultado não é a maior e por isso optou-se por utilizar a densidade que os elétrodos comerciais apresentam. Estes elétrodos com base em CA para aplicação em *coincell*, apresentam uma *mass loading* tipicamente de 10 mg/cm<sup>2</sup> que corresponde a uma densidade 500 mg/cm<sup>3</sup>, sendo este o valor que vamos utilizar nos modelos seguintes.<sup>59</sup>

## 4.5 Perfilometria

### 4.5.1 Espaçamento entre buracos

Foram analisados dados de perfilometria de duas amostras (A-2; A-4), possibilitando um melhoramento dos modelos teóricos das perfurações.

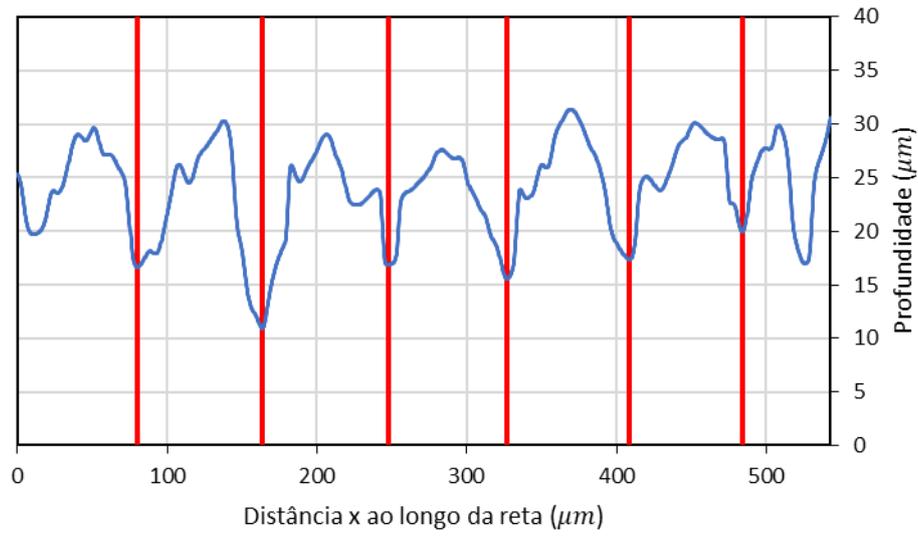


Figura 4.22: Perfil em corte sobre uma linha de buracos de uma amostra A-2. Foram traçadas linhas verticais nos pontos onde o laser efetuou os disparos. Remeter para o anexo 7.4 para poder visualizar a superfície e linhas traçadas.

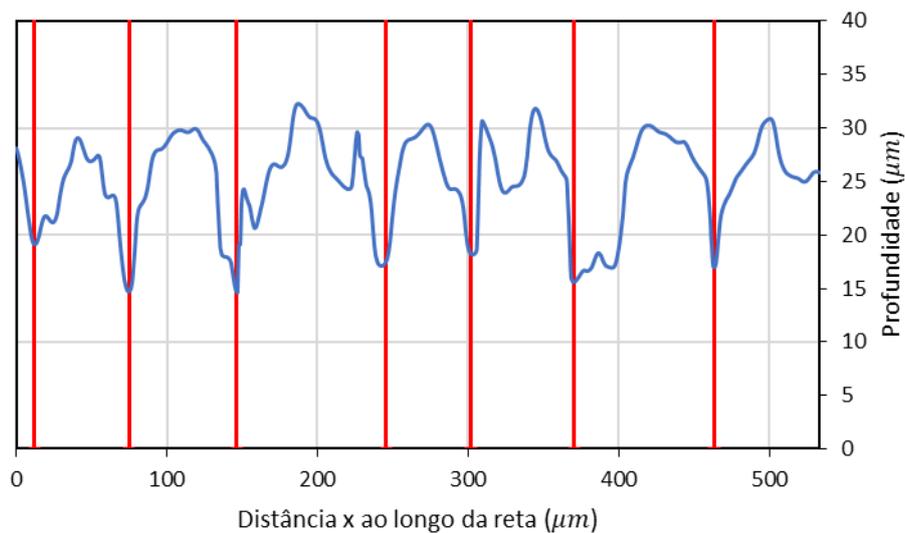


Figura 4.23: Perfil em corte sobre uma linha de buracos de uma amostra A-2. Foram traçadas linhas verticais nos pontos onde o laser efetuou os disparos. Remeter para o anexo 7.4 para poder visualizar a superfície e linhas traçadas.

Com o recurso ao perfil em corte de uma passagem por cima de linha de buracos, Figura 4.22, é possível observar que os buracos foram feitos num intervalo constante. Este intervalo é aproximadamente 80 μm,

como seria de esperar. Este intervalo é transversal para as duas amostras. Na Figura 4.22 e Figura 4.23 é possível distinguir as zonas onde foi realizada ablação e por isso removido material da amostra. Sendo este um perfil com a largura de um pixel traçado sobre a superfície da amostra, é possível notar uma acentuada rugosidade, por vezes sendo difícil distinguir exatamente os limites exteriores das perfurações.

Foram analisados vários dos perfis das amostras, o que possibilitou analisar a distância entre pontos de uma amostra significativa de buracos. Apesar de nem todos os perfis apresentarem uma frequência exata de disparo, e por isso alguns buracos aparentam ser mais distantes que os restantes. Estas anomalias podem ser em parte explicadas pela elevada rugosidade na superfície, como também pelo colapso de algumas estruturas da superfície, preenchendo o espaço criado pelo laser, o que por vezes torna difícil a leitura dos dados.

#### 4.5.2 Profundidade

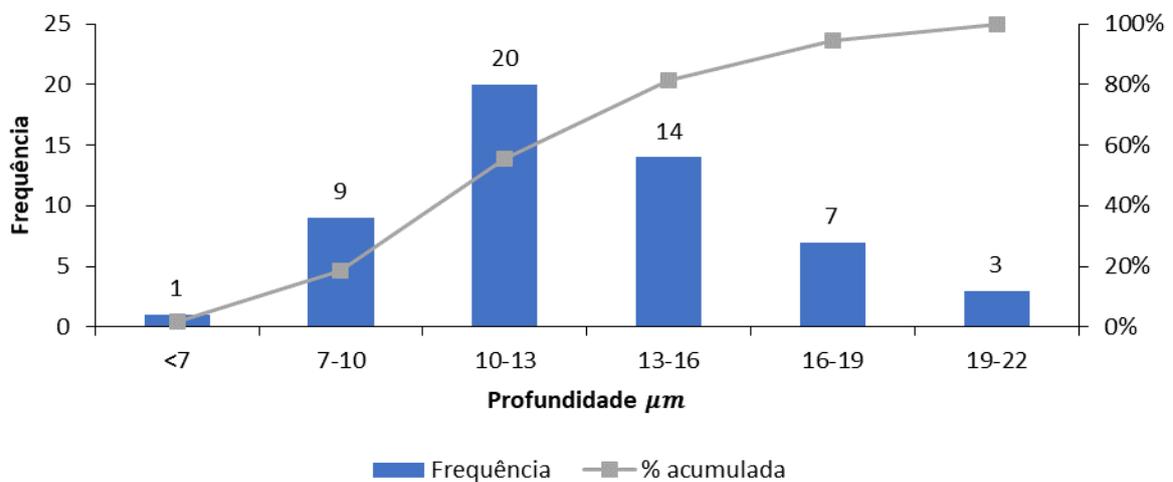


Figura 4.24: Distribuição de profundidades dos buracos por intervalos de 3  $\mu\text{m}$ . Esta distribuição é referente a uma amostra (A) caracterizada por perfilometria e tratada a laser com uma  $E_p = 200 \mu\text{m}$ .

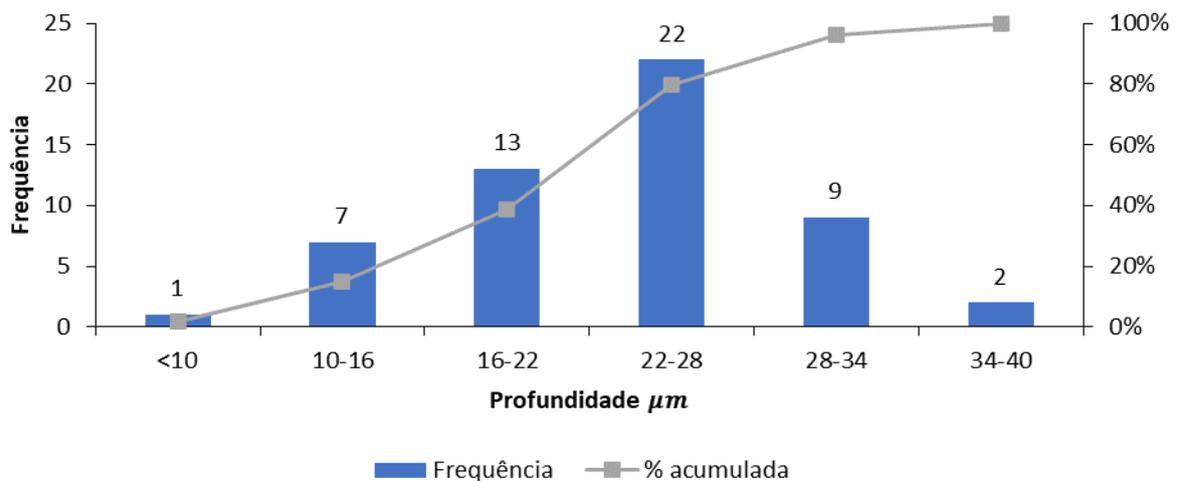


Figura 4.25: Distribuição de profundidades dos buracos por intervalos de 3  $\mu\text{m}$ . Esta distribuição é referente a uma amostra (A) caracterizada por perfilometria e tratada a laser com uma  $E_p = 310 \mu\text{m}$ .

Foi possível analisar os perfis de um grupo abrangente de buracos de modo a determinar a profundidade alcançada para as diferentes amostras. A Figura 4.24 e Figura 4.25, apresentam os histogramas das

distribuições de profundidade de buracos para as amostras tratadas a A-2 e A-4 respectivamente. É possível observar uma convergência de valores centrada nos valores médios de profundidade. A amostra de A-2 apresenta uma distribuição gaussiana centrada no bloco de 10-13  $\mu\text{m}$ . A amostra A-4 apresenta uma maior incoerência na sua distribuição de profundidades assim como uma maior distribuição de profundidades. Os perfis da amostra A-4 tendem a ser mais sinuosos. Isto torna a interpretação dos limiares e centros dos buracos mais difícil de distinguir, podendo induzir em erro no valor real das profundidades. Existe também a possibilidade de uma maior remoção de material da superfície com o aumento da intensidade, explicando assim também o aumento da distribuição de profundidades e a menor precisão e exatidão dos resultados.

Os valores médios obtidos para a profundidade demonstram um acréscimo de 10  $\mu\text{m}$  da amostra tratada a 200  $\mu\text{J}$  para a de 310  $\mu\text{J}$ , Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Valores de profundidade média e desvia padrão para as amostras A-2 e A-4.

	A-2	A-4
<b>Média de Profundidade (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	13	23
<b>Desvio Padrão (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	3	6

#### 4.6 Análise dos modelos teóricos

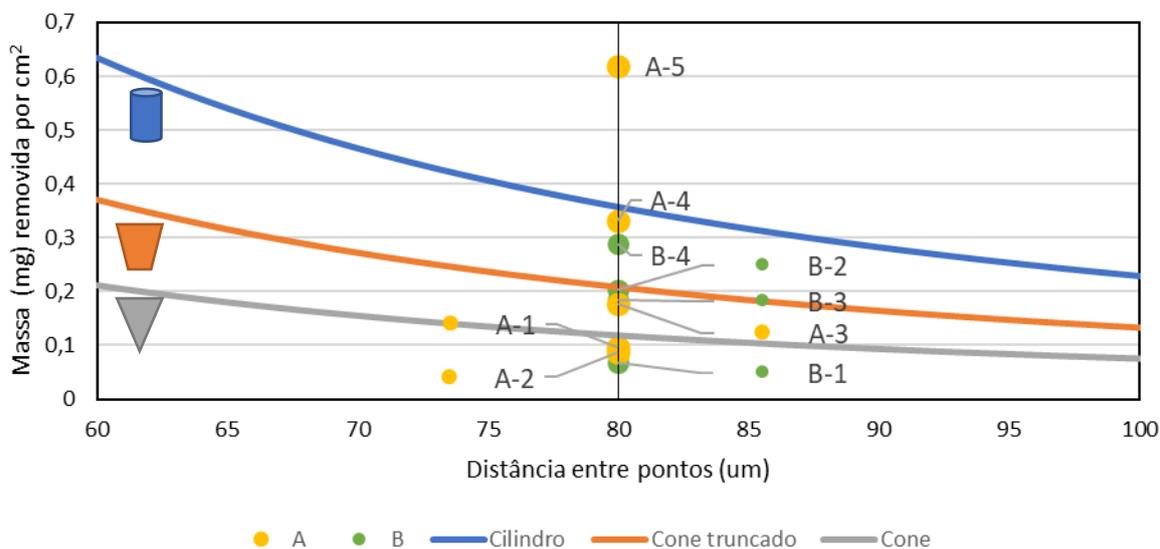


Figura 4.26: Massa removida por área para diferentes formas de buraco . Assume-se um valor de raio (R) de 22  $\mu\text{m}$  e uma profundidade (h) de 30  $\mu\text{m}$ , variando o valor do raio (r) da área da base (Figura 3.4). O valor teórico de massa removida foi obtido com base numa densidade de 500  $\text{mg}/\text{cm}^3$ . Na reta vertical são apresentados os valores obtidos experimentalmente de massa removida, e as respectivas potências.

Comparando os valores obtidos experimentalmente, com os valores teóricos Figura 4.26 assumindo uma profundidade (h) de 80  $\mu\text{m}$  e raio (R) de 22  $\mu\text{m}$  constante, é possível associar algumas formas de buracos às potências utilizadas. Existindo uma correlação entre o formato cônico para as energias por pulso de 140  $\mu\text{J}$ , e um formato cilíndrico para as energias por pulso de 310  $\mu\text{J}$ . Para as amostras de maior intensidade este modelo não é aplicável sendo que os valores saem muito do espectro do que era

teoricamente postulado. Experimentalmente a distância entre pontos é um dos parâmetros menos plausíveis de sofrer uma variação entre amostras, para mais essa possível diferença não é suficiente para o modelo acomodar as amostras de maior intensidade. A amostra A-5 só é contemplada no modelo, quando esta tende para uma distância de 60  $\mu\text{m}$  entre pontos, o que não é observado em nenhuma amostra.

O parâmetro que apresentou mais variabilidade entre amostras é a profundidade dos buracos, e por isso é a teoria que mais se adequa para explicar a variação de massa entre amostras. Esta teoria é suportada pelo tamanho dos raios (R) se manter relativamente uniforme entre amostras, em conjunto com o aumento de remoção de massa com a intensidade. A análise da perfilometria também indicou um aumento da profundidade com o aumento da potência, provando que realmente ocorreu uma maior remoção de massa devido a uma maior penetração do laser. Tornando a profundidade (h) a variável independente, os resultados de potência maior enquadram com profundidades superiores Figura 4.28. A massa removida para a amostra de A-5 é muito superior aos resultados para qualquer uma das formas possíveis. Só utilizando uma profundidade 46  $\mu\text{m}$ , os resultados para a amostra submetida à maior intensidade podem ser explicados pelo modelo. Esta profundidade, no entanto, é muito superior ao medido, pelo que podem existir outros fatores que expliquem esta remoção acentuada de material. Um dos possíveis fatores é uma incerteza associada à pesagem dos elétrodos, sendo que são valores muito reduzidos, criando assim um erro elevado. A própria medição da perfilometria pode não ser exata e para isso necessário realizar medidas independentes de formar a confirmar os valores obtidos.

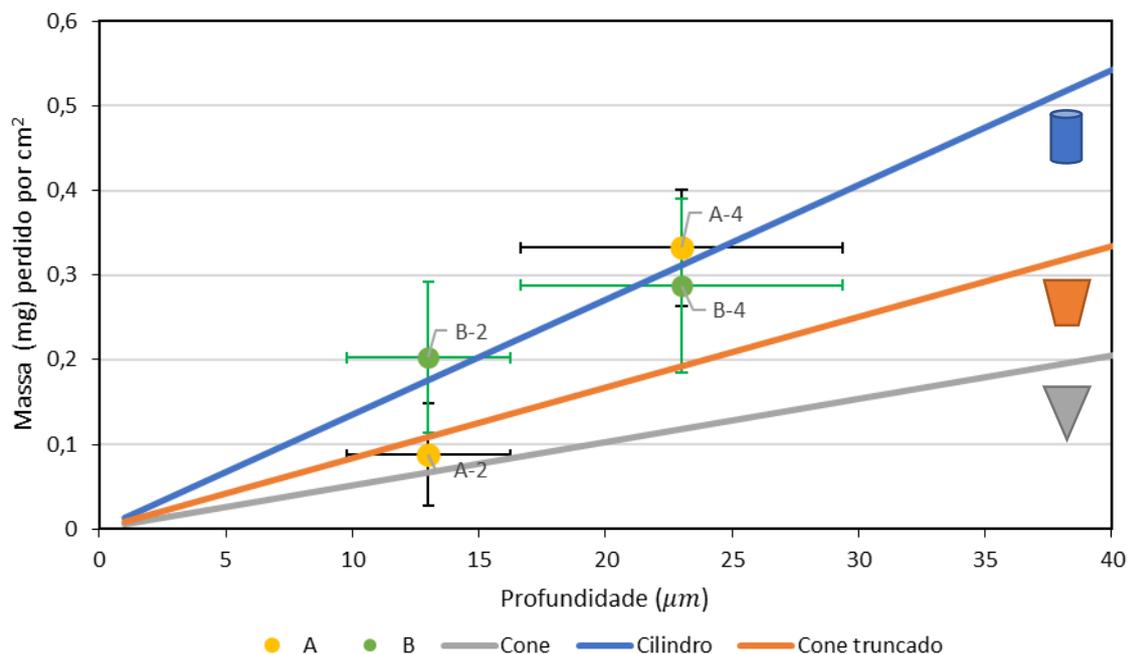


Figura 4.27: Massa removida por área para diferentes formas de buraco. Assume-se um valor de raio (R) de 22  $\mu\text{m}$  e uma distância entre pontos (D) de 80  $\mu\text{m}$ . O valor teórico de massa removida foi obtido com base numa densidade de 500  $\text{mg}/\text{cm}^3$ .

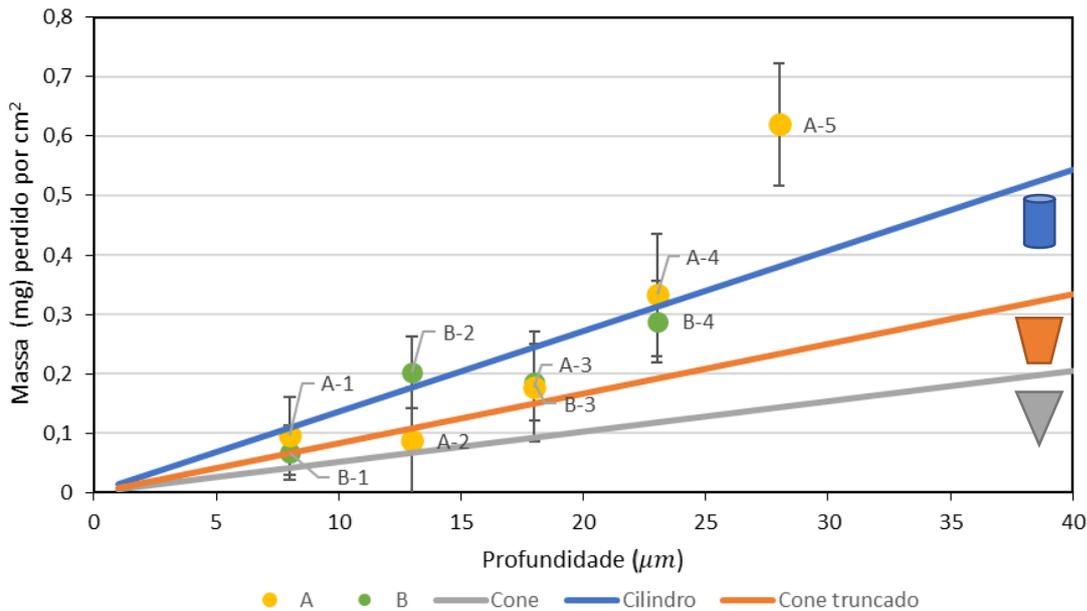


Figura 4.28: Massa removida por área para diferentes formas de buraco. Assume-se um valor de raio (R) de  $22 \mu m$  e uma distância entre pontos (D) de  $80 \mu m$ . O valor teórico de massa removida foi obtido com base numa densidade de  $500 \text{ mg/cm}^3$ . São apresentados em conjunto os dados de massa removida, obtidas na pesagem e a profundidade, obtida na perfilometria e com recurso a regressão linear.

Os dados experimentais para a profundidade das amostras A-2 e A-4, permitem avaliar com maior rigor o tipo de buraco realizado. Na Figura 4.27, são apresentados os dados de profundidade e massa removida para as amostras em questão, enquadram-se dentro dos modelos teorizados. As barras de erro representativas dos erros de medição da pesagem e o desvio padrão da profundidade, abrangem diferentes possibilidades de perfuração. As amostras (A) são as mais representativas, pois foram estas onde se realizou a perfilometria. A amostra de A-2 apresenta valores que indicam um formato mais afunilado. Já para a amostra de A-4 o modelo equipara a um formato mais cilíndrico, não descartando a possibilidade de um cone truncado mais largo.

O modelo teórico enquadra-se com os dados obtidos experimentais, apesar de existirem alguns valores nos limites. Os valores de profundidade para as amostras (B) são puramente especulativos e por isso são apresentados com a mesma profundidade que as amostras gêmeas (A).

Para poder contextualizar com as restantes amostras foi feita uma regressão linear a partir das amostras A-2 e A-4, obtendo um valor de profundidade para as outras amostras. Apesar de não se esperar uma tendência linear no aumento da profundidade é uma métrica que nos permite aproximar dos valores reais obtidos. Estes dados são apresentados na Figura 4.28, nem todos as amostras são abrangidas por este modelo, é perceptível que o aumento de remoção de material para as amostras onde foi utilizada uma maior intensidade de laser não corresponde a uma tendência linear. No entanto seria necessária uma maior amostragem para se poder correlacionar os dados de remoção de material e profundidade das microperfurações.

## 5 Conclusão

A utilidade e necessidade de dispositivos de armazenamento de energia, é um tópico de extensa investigação e investimento. Com esta dissertação pretendeu-se estudar, analisar e aprofundar o conhecimento sobre um possível novo método de tratamento de elétrodos para supercondensadores, no

intuito de melhorar a sua eficiência eletroquímica. Este estudo focou-se no desenvolvimento de técnicas de caracterização e parametrização dos dados, com o objetivo de melhorar e compreender como o tratamento a laser pode ser incorporado no desenvolvimento destes elétrodos.

Foi demonstrado que com recurso a um laser pulsado é possível realizar e controlar um padrão de microprefurações na superfície do eletrodo. Existiu uma diferença notória na interação do laser com os diferentes tipos de amostra, abrindo assim a oportunidade para uma panóplia de composições destes elétrodos. Este é um resultado significativo pois não vincula este tipo de procedimento a uma só composição. Foi possível notar uma maior deterioração na amostra que apresentava uma menor quantidade do elemento *binder* PVFD compensado por uma maior quantidade de carbono ativado. Foi possível provar que *binder* tem um papel importante na coesão da estrutura do eletrodo e por consequência uma menor quantidade deste elemento, implica um impacto superior do laser na superfície.

Operando o laser a diferentes intensidades foram obtidas diferentes amostras, foi possível relacionar o impacto na superfície com a energia por pulso utilizada. Nas amostras submetidas a energias por pulso inferiores ( $< 310 \mu\text{J}$ ) foi obtido o padrão delineado de microprefurações que se tinha estabelecido de antemão. É notável uma intensificação do padrão com o aumento de energia, indicando a possibilidade uma remoção superior de material. Em ambas as amostras de diferentes composições, as energias por pulso elevadas ( $> 310 \mu\text{J}$ ) levaram a resultados não desejados onde se obteve uma degradação elevada da superfície do eletrodo. Com este impacto superior o padrão de microprefurações não se encontra perfeitamente delineado, existindo interrupções no mesmo devido ao colapso dos buracos entre si. Sendo que os limites de energias onde se obteve melhor resultados foi entre os (260-310  $\mu\text{J}$ ).

Recorrendo a ferramentas de análise de imagem foi possível comprovar o que se tinha observado visualmente, apesar de uma enorme incerteza nos resultados, com os valores das áreas das perfurações a variarem entre os (300-600  $\mu\text{m}^2$ ). Os resultados das médias de áreas não revelam grandes diferenças nos valores da superfície das perfurações, e mostram-se suscetíveis a pequenas alterações nos filtros utilizados e na qualidade da imagem. Os dados obtidos das imagens SEM aparentam ser mais sensíveis ao tratamento de imagem, nem sempre sendo possível obter dados das mesmas. As imagens a partir da lupa apesar de menor resolução de imagem, o tratamento de dados foi mais abrangente, sendo possível analisar todas as amostras que foram tratadas. Com ambas as técnicas de caracterização, foi possível obter dados sobre as médias de áreas e a distribuição dos tamanhos das mesmas. A escalabilidade desta caracterização é simples e permite uma avaliação preliminar da área de superfície do eletrodo que interagiu com o feixe laser.

Com a pesagem dos elétrodos antes e após o tratamento a laser comprovou-se a remoção de algum material dos mesmos. Esta remoção tem uma tendência de crescimento quanto maior for a energia utilizada. Este crescimento também tende a aumentar, a remoção do material pelo laser é superior para igual incremento de energia a partir dos 260  $\mu\text{J}$  por pulso.

Com a perfilometria foi possível verificar o espaçamento entre pontos, provando assim que o laser consegue com exatidão fazer as microprefurações com espaçamento correto de 80  $\mu\text{m}$ . O resultado mais relevante remete para a profundidade dos buracos, onde se revelou que existia uma diferença de 10  $\mu\text{m}$  de profundidade média entre as amostras A-2 e A-4, tratadas a 200  $\mu\text{J}$  e 310  $\mu\text{J}$  por pulso respetivamente.

A conjugação de todos estes dados permitiu analisar como os resultados experimentais se comparam com os modelos teóricos previstos. Foi possível entender que o maior fator que influencia a remoção do material é a profundidade destas perfurações, não descartando a possibilidade do formato dos buracos poder sofrer alterações com a variação da intensidade do feixe laser.

## 6 Bibliografia

1. Renováveis. <https://www.dgeg.gov.pt/pt/estatistica/energia/renovaveis/>. (Acesso a 2020-11-14)
2. Yamada, H., Moriguchi, I. & Kudo, T. Electric double layer capacitance on hierarchical porous carbons in an organic electrolyte. *J. Power Sources* **2008**, 175, 651–656. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.09.037.
3. Libich, J., Máca, J., Vondrák, J., Čech, O. & Sedlaříková, M. Supercapacitors: Properties and applications. *J. Energy Storage* **2018**, 17, 224–227. doi:10.1016/j.est.2018.03.012.
4. El-Kady, M. F., Strong, V., Dubin, S. & Kaner, R. B. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors. *Science (80-. )*. **2012**, 335, 1326–1330. doi:10.1126/science.1216744.
5. Hwang, J. Y., Li, M., El-kady, M. F. & Kaner, R. B. Next-Generation Activated Carbon Supercapacitors : A Simple Step in Electrode Processing Leads to Remarkable Gains in Energy Density. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 27(15), doi:10.1002/adfm.201605745.
6. Joana B., Towards increasing the energy density of supercapacitors operating with aqueous electrolytes, **2020**.
7. B. Conway. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, kluwar academic/plenum: New York , 1999.
8. Lu, M; Béguin, F.; Frackowiak, E; electrical double-layer capacitors and carbons for edlcs. In *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*, 2013; pp 131-167.
9. Najib, S. & Erdem, E. Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: Mini review. *Nanoscale Adv.* **2019**, 1, 2817–2827. doi:10.1039/c9na00345b.
10. Gogotsi, Y. & Penner, R. M. Energy Storage in Nanomaterials - Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like? *ACS Nano*, **2018**, 12, 2081–2083. doi:10.1021/acsnano.8b01914.
11. Lozano-Castelló, D. *et al.* Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte. *Carbon N. Y.* **2003**, 41, 1765–1775. doi:10.1016/S0008-6223(03)00141-6.
12. Dubey, R. & Guruviah, V. Review of carbon-based electrode materials for supercapacitor energy storage. *Ionics (Kiel)*. **2019**, 25, 1419–1445. doi:10.1007/s11581-019-02874-0
13. Saleem, A. M., Desmaris, V. & Enoksson, P. Performance Enhancement of Carbon Nanomaterials for Supercapacitors. *J. Nanomater.* **2016**, 2016, 1-17. doi:10.1155/2016/1537269
14. Béguin, F., Presser, V., Balducci, A. & Frackowiak, E. Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 2219–2251. doi:10.1002/adma.201304137
15. Helmholtz, H. Studien über electrische Grenzschichten. *Ann. der Phys. und Chemie.* **1879**, 243, 337–382. doi: 10.1002/andp.18792430702
16. Gouy, M. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Théorique Appliquée.* **1910**, 9, 457–468. doi:10.1051/jphystap:019100090045700
17. Stern, O. zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie und Angew. Phys. Chemie.* **1924**, 30, 508–516. doi:10.1002/BBPC.192400182
18. Zhang, L. L. & Zhao, X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2520–2531. doi:10.1039/b813846j.

19. Huang, J., Sumpter, B. G. & Meunier, V. A universal model for nanoporous carbon supercapacitors applicable to diverse pore regimes, carbon materials, and electrolytes. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, 14, 6614–6626. doi:10.1002/chem.200800639
20. Fialkov, A. S. Carbon application in chemical power sources. *Russ. J. Electrochem.* **2000**, 36, 345–366. doi:10.1007/BF02756940
21. Piñeiro-Prado, I., Salinas-Torres, D., Ruiz-Rosas, R., Morallón, E. & Cazorla-Amorós, D. Design of activated carbon/activated carbon asymmetric capacitors. *Front. Mater.* **2016**, 3, 1–12. doi:10.3389/fmats.2016.00016
22. Dutta, S., Bhaumik, A. & Wu, K. C. W. Hierarchically porous carbon derived from polymers and biomass: Effect of interconnected pores on energy applications. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 3574–3592. doi:10.1039/c4ee01075b
23. Cheng, F., Yang, X., Zhang, S. & Lu, W. Boosting the supercapacitor performances of activated carbon with carbon nanomaterials. *J. Power Sources* **2020**, 450, 227678. doi:10.1016/j.jpowsour.2019.227678
24. Frackowiak, E. Carbon materials for supercapacitor application. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 1774–1785. doi:10.1039/b618139m
25. Singh, B., Maity, A. & Polshettiwar, V. Synthesis of High Surface Area Carbon Nanospheres with Wrinkled Cages and Their CO<sub>2</sub> Capture Studies. *ChemistrySelect.* **2018**, 3, 10684–10688. doi:10.1002/slct.201802341
26. Soubantika Palchoudhury, Mohammed Baalousha, Jamie R. Lead. Chapter 5 - Methods for Measuring Concentration (Mass, Surface Area and Number) of Nanomaterials In Characterization of Nanomaterials in Complex Environmental and Biological Media, Elsevier, Volume 8; 2015, Pages 153-181.
27. Barbieri, O., Hahn, M., Herzog, A. & Kötz, R. Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors. *Carbon N. Y.* **2005**, 43, 1303–1310. doi:10.1002/slct.201802341
28. Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsá, R. R. & Rousset, A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **2001**, 39, 507–514. doi:10.1016/S0008-6223(00)00155-X
29. Jiang, Q. & Zhao, Y. Effects of activation conditions on BET specific surface area of activated carbon nanotubes. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 76, 215–219. doi:10.1016/J.MICROMESO.2004.08.020
30. Zhang, W. *et al.* 3D Laser Scribed Graphene Derived from Carbon Nanospheres: An Ultrahigh-Power Electrode for Supercapacitors. *Small Methods* **2019**, 3, 1–8. doi:10.1002/smt.201900005
31. Hu, Z. & Srinivasan, M. P. Mesoporous high-surface-area activated carbon. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 43, 267–275. doi:10.1016/S1387-1811(00)00355-3
32. Xu, B. *et al.* Highly mesoporous and high surface area carbon: A high capacitance electrode material for EDLCs with various electrolytes. *Electrochem. commun.* **2008**, 10, 795–797. doi:10.1016/j.elecom.2008.02.033
33. Chang, L., Sun, K. & Hu, Y. H. New Chemistry for New Material: Highly Dense Mesoporous Carbon Electrode for Supercapacitors with High Areal Capacitance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 33162–33169. doi:10.1021/acsami.8b09661
34. Gogotsi, Y. & Simon, P. True performance metrics in electrochemical energy storage. *Science*

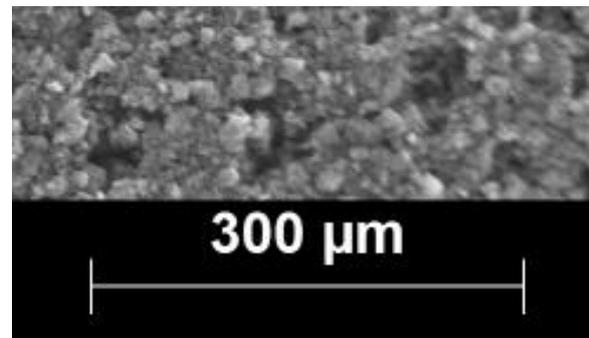
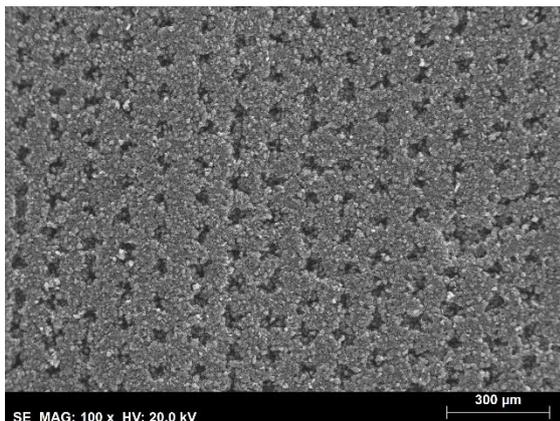
- (80- ). **2011**, 334, 917–918. doi:10.1126/science.1213003
35. Poonam, Sharma, K., Arora, A. & Tripathi, S. K. Review of supercapacitors: Materials and devices. *J. Energy Storage* **2019**, 21, 801–825. doi:10.1016/j.est.2019.01.010
  36. Wei, X., Li, Y. & Gao, S. Biomass-derived interconnected carbon nanoring electrochemical capacitors with high performance in both strongly acidic and alkaline electrolytes. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 181–188. doi:10.1039/C6TA07826E
  37. Carriazo, D. *et al.* Block-Copolymer assisted synthesis of hierarchical carbon monoliths suitable as supercapacitor electrodes. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 773–780. doi:10.1039/b915903g
  38. Balli, B., Şavk, A. & Şen, F. Graphene and polymer composites for supercapacitor applications. *Nanocarbon its Compos. Prep. Prop. Appl.* **2018**, 123–151 doi:10.1016/B978-0-08-102509-3.00005-5.
  39. Martins, J. N., Kersch, M., Altstädt, V. & Oliveira, R. V. B. Electrical conductivity of poly(vinylidene fluoride)/polyaniline blends under oscillatory and steady shear conditions. *Polym. Test.* **2013**, 32, 862–869. doi:10.1016/J.POLYMERTESTING.2013.04.001
  40. Busra Balli, Aysun Şavk, Fatih Şen, 5 - Graphene and polymer composites for supercapacitor applications In Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Nanocarbon and its Composites, Woodhead Publishing, 2019, pp 123-151
  41. Mirza, I. *et al.* Ultrashort pulse laser ablation of dielectrics: Thresholds, mechanisms, role of breakdown. *Sci. Rep.* **2016**, 6, 1–11. doi:10.1038/srep39133
  42. D. Zhang, L. Guan, 4.06 - Laser Ablation, Editor(s): Saleem Hashmi, Gilmar Ferreira Batalha, Chester J. Van Tyne, Bekir Yilbas, Comprehensive Materials Processing, Elsevier, 2014, Pages 125-169.
  43. Singh, S. C., Zeng, H., Guo, C. & Cai, W. Laser-Matter Interaction: Plasma and Nanomaterials Processing In *Nanomaterials Processing and Characterization with Lasers*, Wiley-VCH, 2012; pp 85-104.
  44. Lee, S. H., Kim, J. H. & Yoon, J. R. Laser Scribed Graphene Cathode for Next Generation of High Performance Hybrid Supercapacitors. *Sci. Rep.* **2018**, 8, 1–9. doi:10.1038/s41598-018-26503-4
  45. Serra, P., Duocastella, M., Fernández-Pradas, J. M. & Morenza, J. L. The laser-induced forward transfer technique for microprinting. *Adv. Laser Mater. Process. Technol. Res. Appl.* **(2010)**, 367–393, doi:10.1533/9781845699819.5.367.
  46. Donnarumma, F., Murray, K. K. & Hanley, L. Fundamentals of Laser Desorption Ionization. *Photoionization Photo-Induced Process. Mass Spectrom.* **2021**, 305–325 doi:10.1002/9783527682201.ch9.
  47. Fujita, M. *et al.* Wavelength and pulsewidth dependences of laser processing of CFRP. *Phys. Procedia* **2016**, 83, 1031–1036. doi:10.1016/j.phpro.2016.08.108
  48. Shaikh, N. M., Hafeez, S., Rashid, B. & Baig, M. A. Spectroscopic studies of laser induced aluminum plasma using fundamental, second and third harmonics of a Nd:YAG laser. *Eur. Phys. J. D* **2007**, 44, 371–379. doi:10.1140/epjd/e2007-00188-3
  49. Carrasco-García, I. M., Vadillo, J. M. & Laserna, J. J. Wavelength and energy dependence on ablation dynamics under femtosecond laser pulses observed by time-resolved pump-probe microscopy. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2019**, 158, 105634. doi:10.1016/j.sab.2019.105634

50. Bergna, D. *et al.* Activated carbon from renewable sources: Thermochemical conversion and activation of biomass and carbon residues from biomass gasification. in *Waste Biomass Management - A Holistic Approach* **2017**, 187–213. doi:10.1007/978-3-319-49595-8\_9.
51. Laser Spot Size in a Microscope | Raman & Fluorescence Spectroscopy. <https://www.edinst.com/blog/laser-spot-size-in-a-microscope/> (Acesso a 2021-04-03)
52. Thériault, G. The beginner's guide on spot size of laser beam. <https://www.gentec-eo.com/blog/spot-size-of-laser-beam> (Acesso a 2021-03-18)
53. Laser Beam Spot Size and Depth of Focus Calculator - Control Laser. <https://www.controllaser.com/services/buyers-guide/spot-size-and-depth-of-focus-calculator/> (Acesso a 2021-05-21)
54. Pereira-da-silva, M. D. A. & Ferri, F. A. *1 - Scanning Electron Microscopy In Nanocharacterization Techniques*, Elsevier Inc., 2017, pp 1-35. doi:10.1016/B978-0-323-49778-7/00001-1
55. Goldstein, J. I. *et al.* *The SEM and Its Modes of Operation. In Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3<sup>rd</sup> ed; Springer Science+Business Media, LLC, 2007; pp 21-60, doi:10.1007/978-1-4939-6676-9.
56. Parry V, K. D. Microscopy : An introduction. *III-Vs Rev.* **2000**, 13, 40–44.
57. Schneider, C. A., Rasband, W. S. & Eliceiri, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods* **2012**, vol. 9, 671–675. doi:10.1038/nmeth.2089
58. Nečas, D. & Klapetek, P. Gwyddion: an open-source software for {SPM} data analysis. *entral Eur. J. Phys.* **2012**, 10, 181–188. doi:10.2478/s11534-011-0096-2
59. Walsh, E. D. *et al.* Dry-Processed, Binder-Free Holey Graphene Electrodes for Supercapacitors with Ultrahigh Areal Loadings. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 29478–29485. doi:10.1021/acsami.6b09951

## 7 Anexos

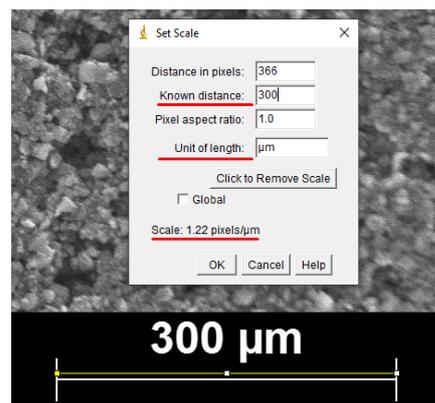
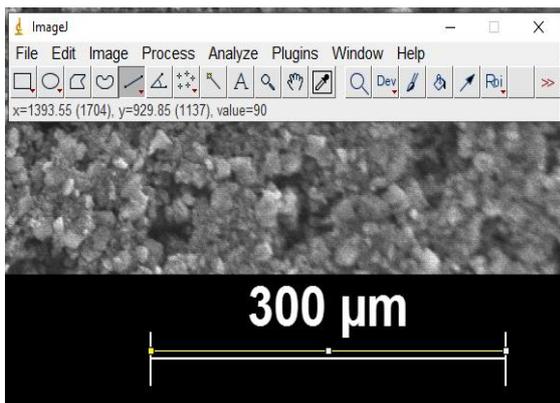
### 7.1 Protocolo ImageJ

1. Abrir o ficheiro no imageJ, seleccionando file → open e escolher ficheiro ou apenas arrastar a imagem por cima da interface.
2. Alterar a imagem para 8-bit. Seleccionar Image → Type e escolher 8-bit.
3. Calibrar a imagem usando a escala na imagem. É importante que a imagem venha com uma escala ou que esteja já calibrada e á escala. Neste caso vamos calibrar usando a escala da imagem. Primeiro podemos fazer zoom na secção da escala utilizando o ícone da lupa:



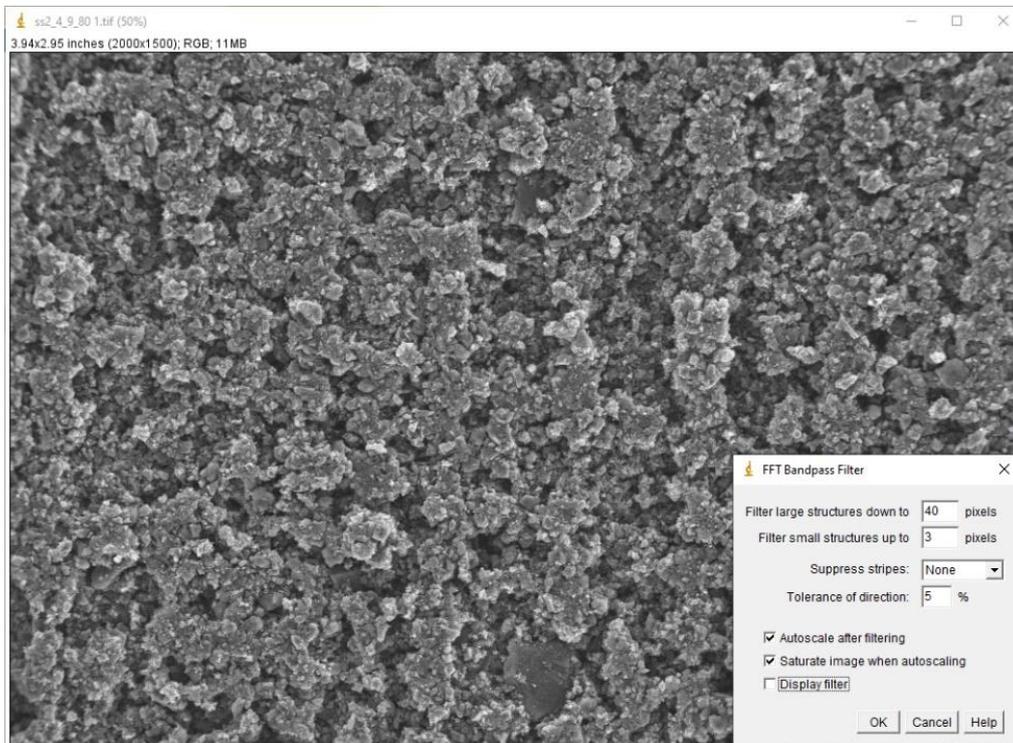
Utilizar a ferramenta da linha e carregando Shift (ângulos certos) e arrastar o rato sobre a escala

De seguida seleccionar analyze → set scale e introduzir a distância conhecida e as unidades:



4. Se a imagem tiver áreas que não têm interesse para o estudo, deve-se seleccionar a área que se pretende processar e de seguida Image → Duplicate. Caso não seja necessário podemos saltar este passo
5. Algumas imagens não tem as partículas claramente delineadas como as apresentadas acima e por isso precisam de algum tipo de tratamento através de um bandpass filter para tornar as

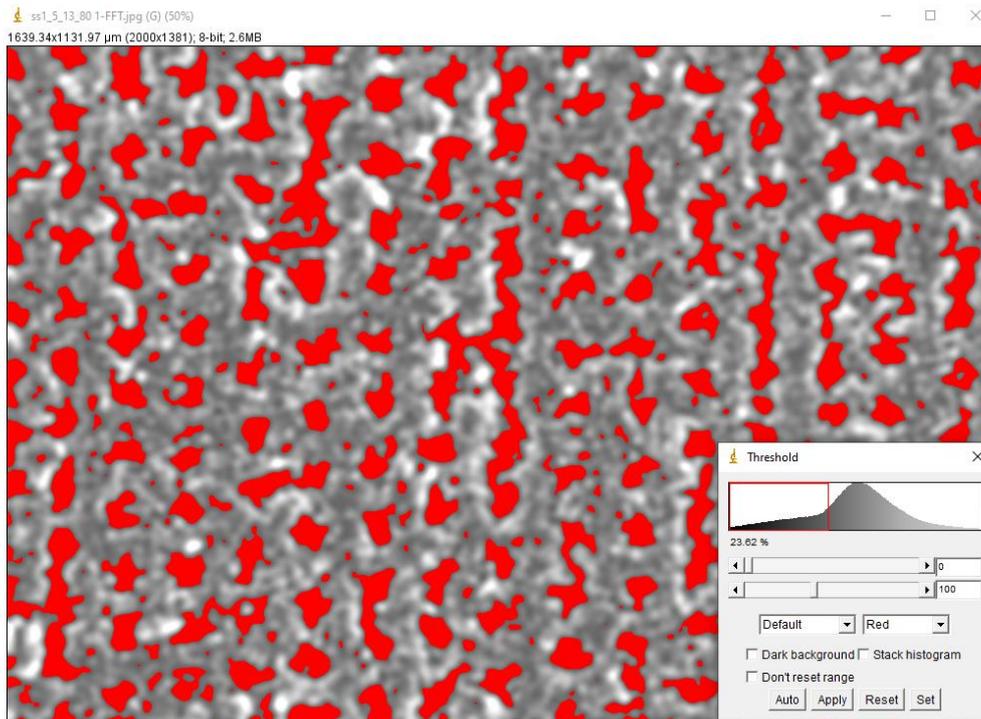
partículas mais nítidas e o programa mais facilmente salientar e analisar tais partículas. Para aplicarmos esse filtro precisamos de selecionar Process → FFT → Bandpass filter. Será necessário introduzir os valores das estruturas que pretendemos filtrar por tamanho, neste caso em pixels pelo que temos que fazer a conversão a partir da escala utilizada. Estes valores vão permitir filtrar grande parte das estruturas que não sejam necessárias para o estudo.



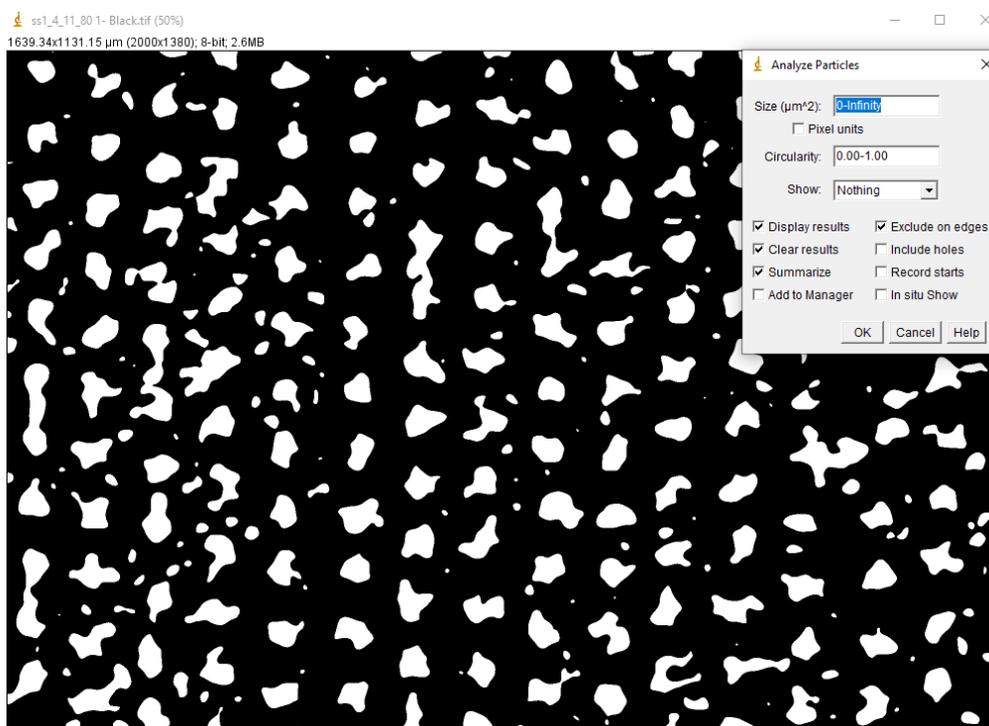
6. Agora que temos a imagem com a escala correta podemos analisar as partículas em estudo. Para tal temos que aplicar a técnica de threshold, isto permite discernir melhor as partículas o que permite uma medição mais exata posteriormente. Para realizar este passo selecionamos Image → Adjust → Threshold.

Vamos ajustar os sliders sublinhados na imagem, até obtermos algo idêntico ao que é mostrado. O principal objetivo é que as formas fiquem bem distintas e que não exista muito ruído que possa alterar os resultados. Neste passo podemos escolher diferentes cores a serem apresentadas assim como um fundo escuro para ajudar neste processo.

Carregar apply para confirmar. Podemos também utilizar outros filtros para ajudar neste processo.

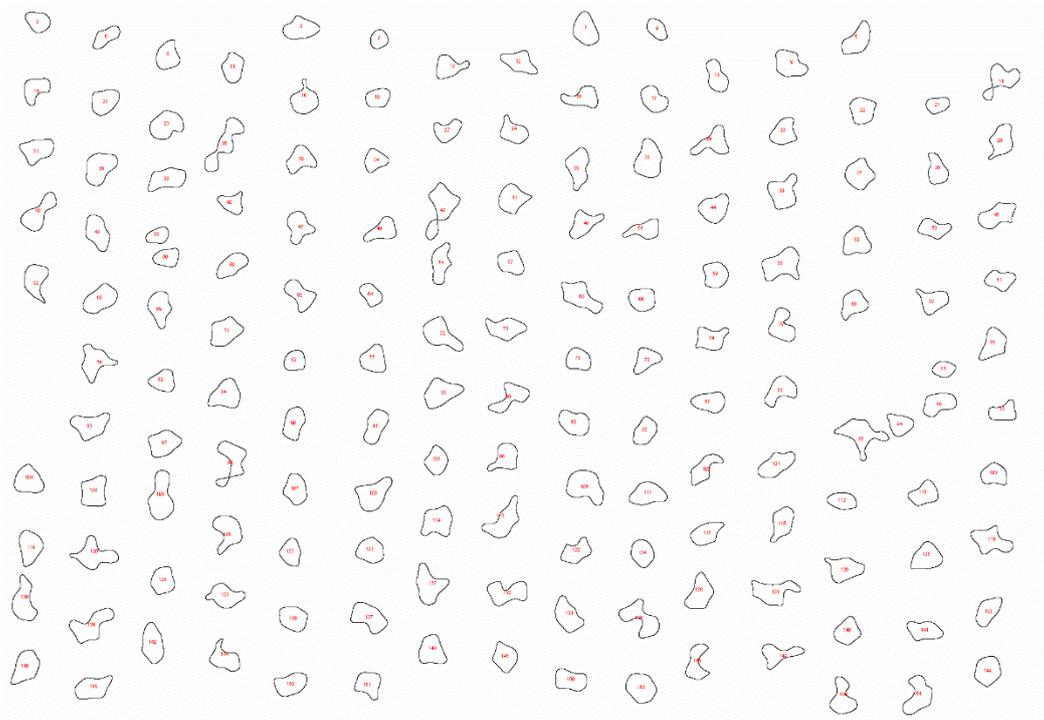


7. Para analisar as partículas selecionar Analyse → Analyse Particles. Esta parte assim como a anterior é necessário trial & error até se obter o resultado pretendido.



Inicialmente vamos escolher show Outlines para obtermos as formas selecionadas, e vamos selecionar Display Results, Excluíde edges para descartar partículas cortadas e clear results caso já tenhamos obtidos resultados.

O resultado da análise é mostrado abaixo, mas como se pode observar algumas partículas estão deformadas e não se conseguem distinguir bem. Podemos utilizar eliminar algumas das drawing tools para apagar o desejado. Como alternativa também se pode alterar alguns factores do analyse particles como o tamanho de partículas desejado e a circularidade.

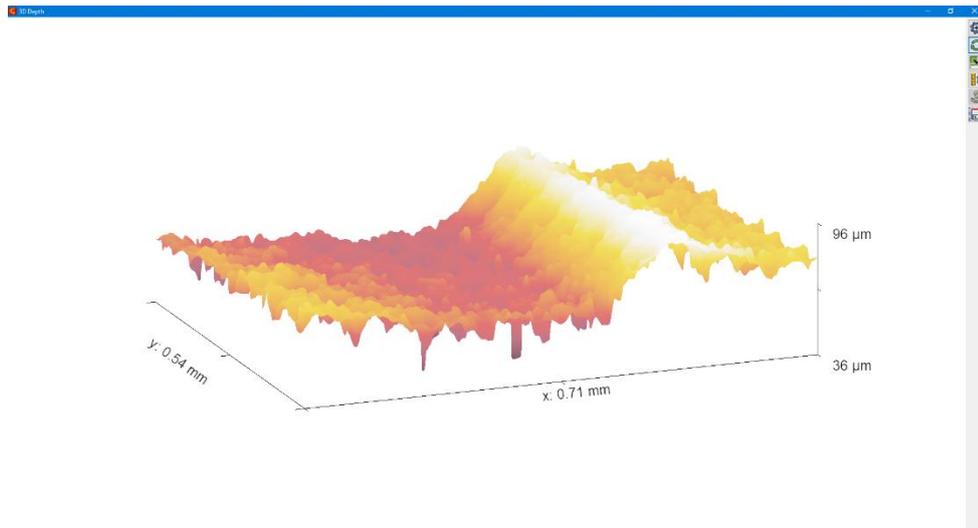


O resultado final deve ser idêntico ao apresentado, recorrendo a algumas ferramentas de desenho como a borracha apagou-se as formas não desejadas apresentando só o resultado das escolhidas.

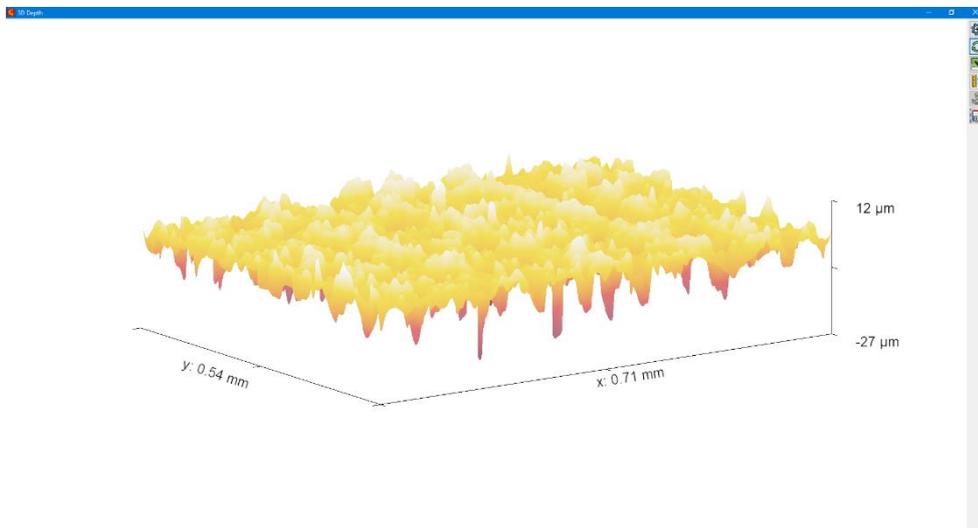
## 7.2 Protocolo Gwyddion

1. Abrir o ficheiro no Gwyddion, seleccionando file → open e escolher ficheiro ou apenas arrastar a imagem por cima da interface.
2. Opcional: Utilizar alguma das ferramentas de processamento de dados caso a imagem esteja muito distorcida. Ou seja, a amostra em questão pode não estar toda ela no mesmo nível de observação, causando um relevo não desejado. Exemplo:

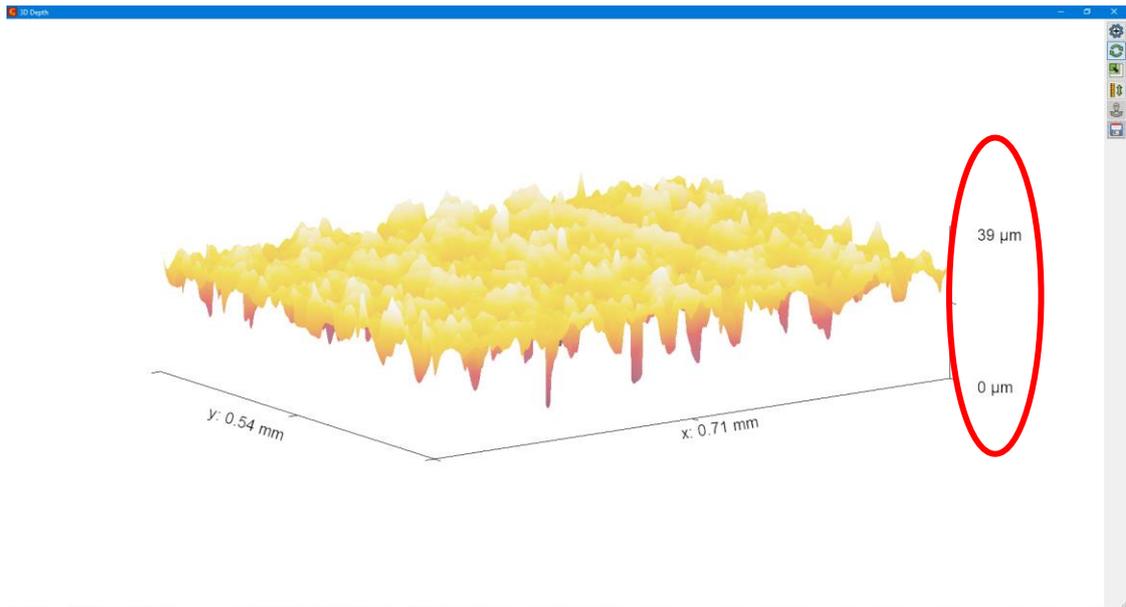
Antes:



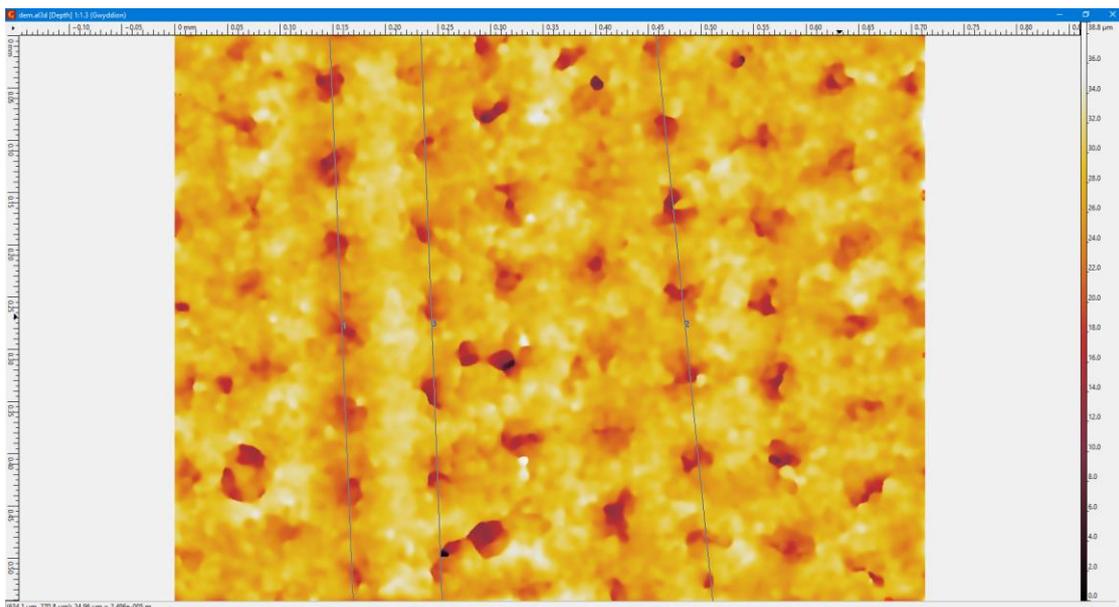
Depois:



3. Utilizar a ferramenta Shift minimum data value to zero. Ao utilizar esta ferramenta, ela altera o menor valor no eixo do Z (altura) para zero, assim esse é o valor referência para a altura dos restantes pontos da amostra:



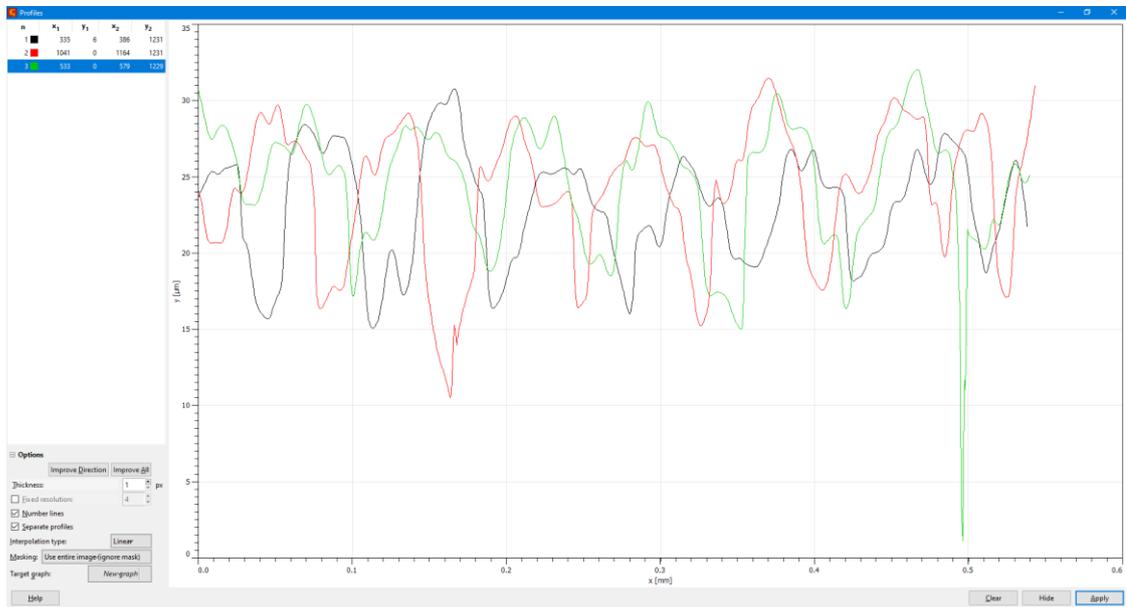
- Utilizar a ferramenta Extract profiles along arbitrary lines. Esta ferramenta permite traçar várias linhas sobre a superfície da mostra, onde é possível extrair os perfis de altura ou profundidade ao longo dessas mesmas linhas:



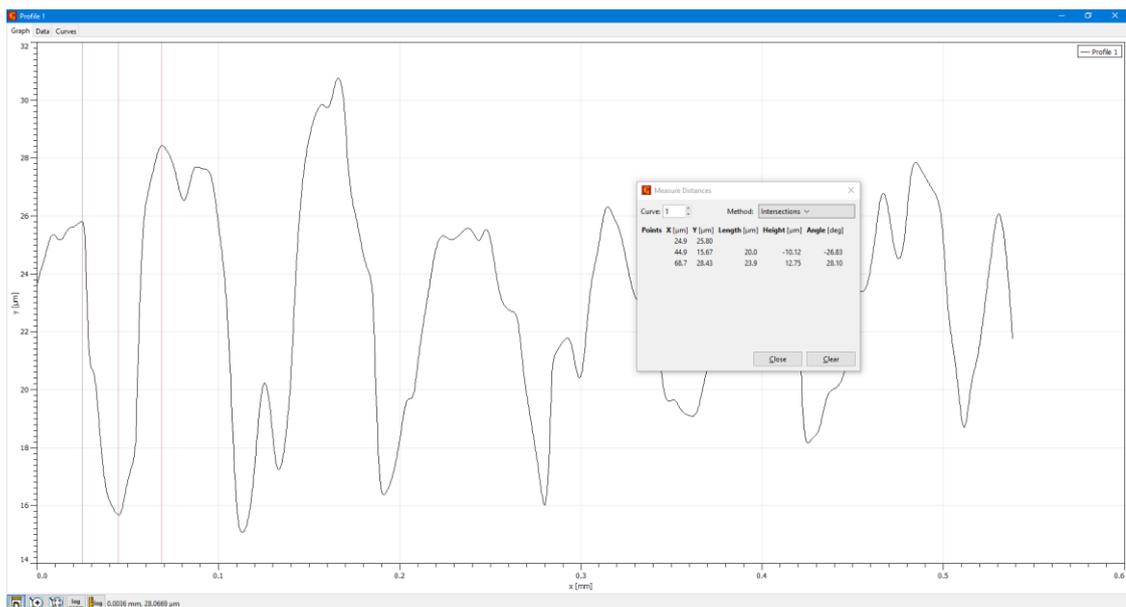
No caso das amostras em estudo, é necessário tentar traçar as linhas de modo a passarem no centro dos buracos ao longo de uma linha. De notar que dependendo da amostra os buracos podem não se encontrar alinhados em ambas as direções (x e y), assim é melhor avaliar em qual eles seguem o mesmo percurso retilíneo.

- Obtendo as linhas desejadas, podemos observar os seus perfis na janela adjacente. De modo a poder extrair os dados temos que indicar se queremos obter os dados dos vários perfis em conjunto ou separado, com a opção Separate profiles. Selecionar a opção number lines, de modo a poder identificar as várias linhas. Também se pode ajustar a espessura das linhas traçadas,

podendo reduzir alguns valores atípicos. Exemplo o perfil a verde tem um valor muito inferior aos restantes. Carregar aplicar



- Obtendo os perfis, carregar na opção measure distances in graph (canto inferior esquerdo). Depois de seleccionar a opção, escolher os pontos no perfil indicados para estudar a profundidade dos buracos. Neste caso vamos seleccionar três pontos, um antes do buraco, um no buraco e outro após. Com esta ferramenta é apresentado o valor dos pontos (X,Y), sendo que o valor X representa a distância ao ponto inicial da linha e Y o valor da profundidade nesse ponto. Com estes dados é possível fazer uma média entre os valores de profundidade antes e após os buracos. Realizar o procedimento ao longo do perfil para os buracos desejados.



### 7.3 Parametros Laser

#### *Output Beam Parameters*

	Unit	Spec Limits		Test Data	
		Min	Max	Value	Pass/Fail
$M^2$		1.0	1.30	1.22	Pass
Beam Diameter	mm	0.90	1.20	1.09	Pass
Divergence	mrad	0.0	2.8	1.5	Pass
Circularity		0.9	1.1	0.97	Pass

#### *Spectral Characteristics*

	Unit	Spec Limits		Test Data	
		Min	Max	Value	Pass/Fail
Central Emission Wavelength ( $\lambda_0$ )	nm	1059.0	1065.0	1063.0	Pass
Emission Bandwidth	nm	1.0	10.0	5.0	Pass
Power Within $\pm 20$ nm of $\lambda_0$	%	90.0	100.0	99.2	Pass

#### *Laser Output Pulse Characteristics*

	Unit	Spec Limits		Test Data	
		Min	Max	Value	Pass/Fail
Maximum Average Power	W	20.50	22.50	21.49	Pass
Output Power Variation	%	0.0	10.0	2.6	Pass
Maximum Pulse Energy	mJ	0.51	0.65	0.61	Pass
Pulse Energy Stability	%RMS	0.0	3.0	1.2	Pass
Maximum Peak Power	kW	7.0	12.0	9.4	Pass
Pulse Duration (FWHM)	ns	20.0	50.0	31.7	Pass
Pulse Width Stability	%RMS	0.0	6.0	4.1	Pass

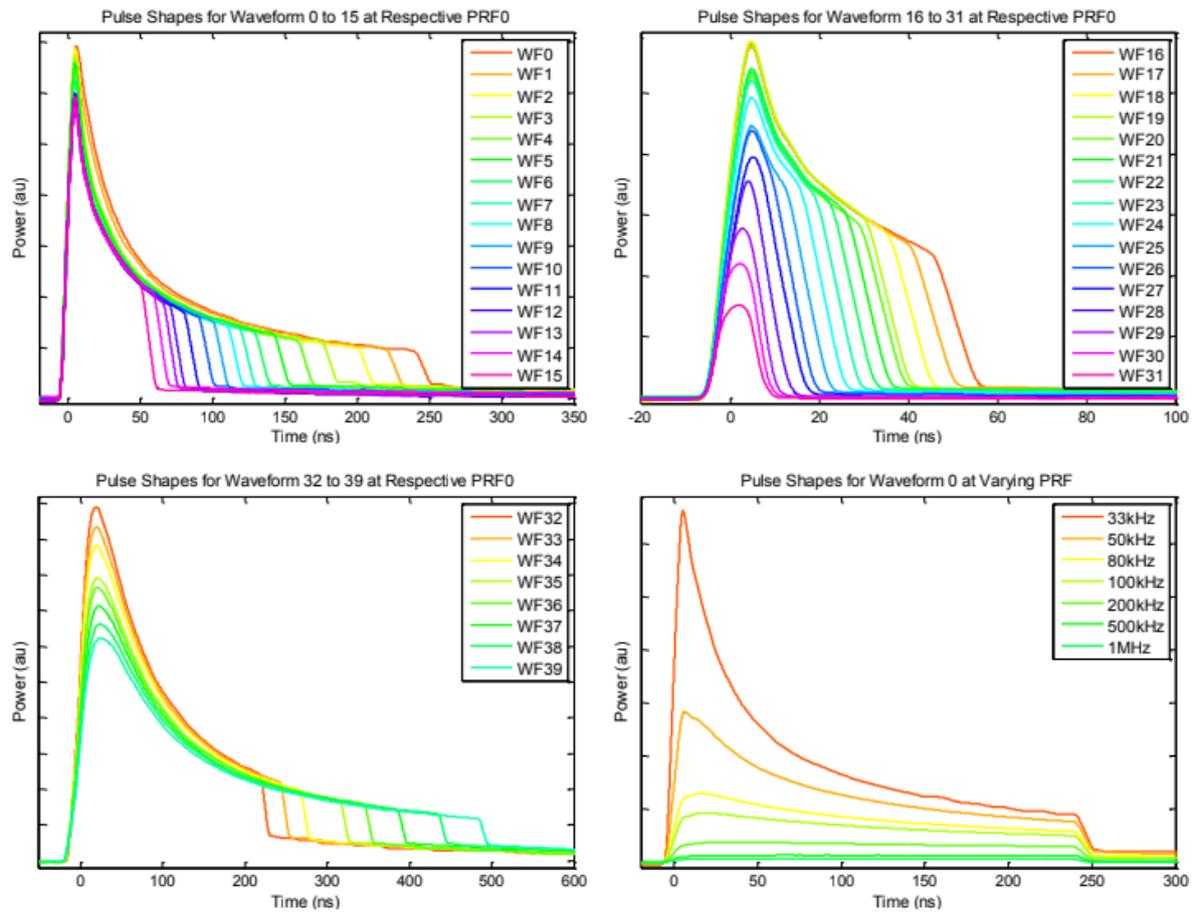


Figura 7.1: Formatos de pulso do equipamento laser utilizado. Neste caso foi utilizado a WF0 com um PRF de 35kHz.

## 7.4 Perfilometria

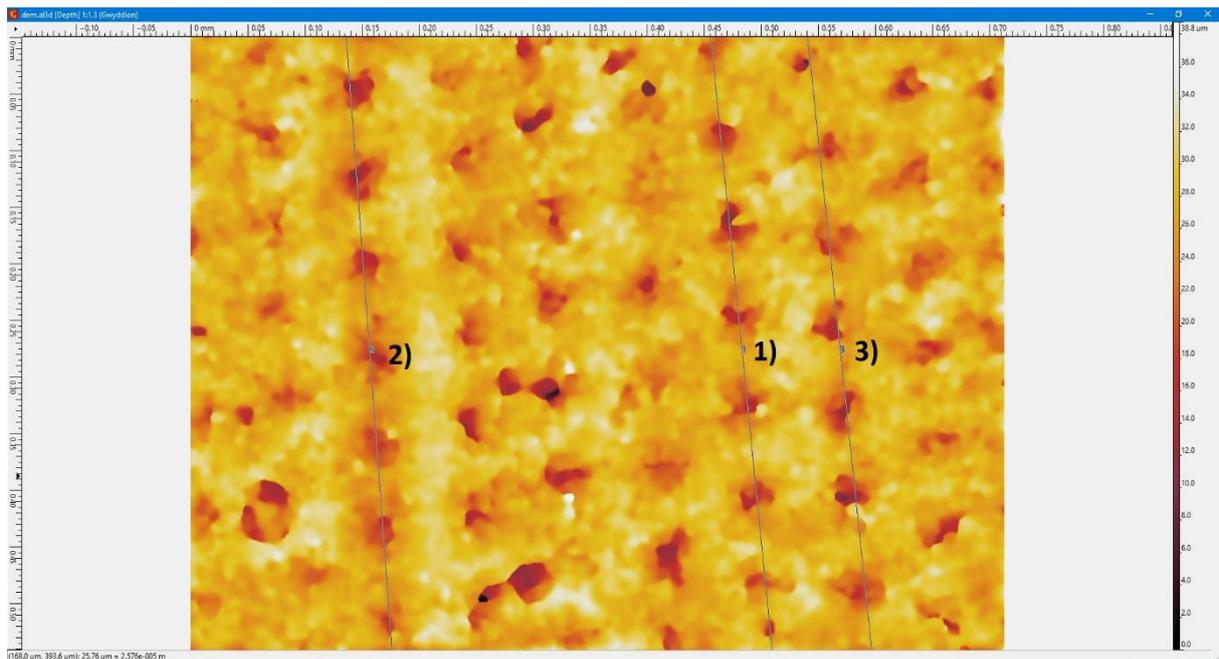


Figura 7.2: Linhas traçadas sobre as microprefurações de modo a obter os dados de perfilometria da amostra. Esta imagem é referente à amostra A-2 no qual é possível visualizar o seu perfil da linha número 1) na Figura 4.22.

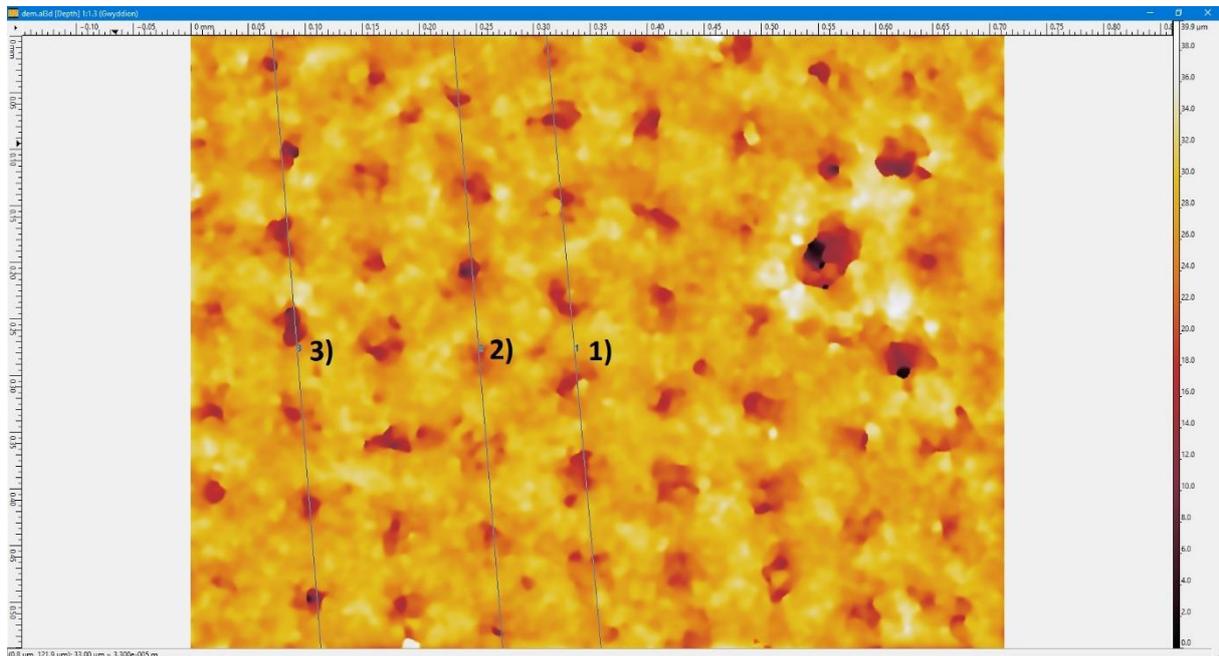


Figura 7.3: Linhas traçadas sobre as microprefurações de modo a obter os dados de perfilometria da amostra. Esta imagem é referente à amostra A-2 no qual é possível visualizar o seu perfil da linha número 1) na Figura 4.23:.