



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

CARACTERIZAÇÃO DE FELTROS DE CARBONO ATIVADOS COM DIFERENTES OXIDAÇÕES PARA APLICAÇÃO COMO ELETRODO EM SUPERCAPACITOR

Jonathan Martimiano Teixeira Santos

Relatório de Iniciação Científica do
PIBIC, orientado pela MSc. Aline
Castilho Rodrigues e pelo Dr. Mauricio
Ribeiro Baldan.

URL do documento original:

<http://urlib.net/xx/yy>

INPE
São José dos Campos
2021



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

CARACTERIZAÇÃO DE FELTROS DE CARBONO ATIVADOS COM DIFERENTES OXIDAÇÕES PARA APLICAÇÃO COMO ELETRODO EM SUPERCAPACITOR

Jonathan Martimiano Teixeira Santos

Relatório de Iniciação Científica do
PIBIC, orientado pela MSc. Aline
Castilho Rodrigues e pelo Dr. Mauricio
Ribeiro Baldan.

INPE
São José dos Campos
2021

RESUMO

O projeto objetiva-se a estudar a morfologia, estrutura e a eletroquímica da fibra de carbono. A produção desses feltros se divide em duas etapas: oxidação térmica e carbonização. Portanto, foram preparadas amostras com diferentes tempos (0, 90 e 135 min) exposição de oxidação térmica à 250 °C, que após o processo de oxidação foram carbonizadas à 900 °C em atmosfera de argônio. Dessa forma o projeto enfoca em realizar testes em uma célula de dois eletrodos do tipo Swagelok para simulação de um supercapacitor, no qual são simuladas curvas de carga/descarga para o estudo de como a fibra reage ao receber e descarregar carga elétrica, voltametria cíclica para analisar o seu perfil pseudocapacitivo e impedância eletroquímica das amostras, para analisar as resistências no dispositivo. Para o estudo morfológico e da estrutura foram realizados espectroscopia Raman e XPS, assim possibilitando analisar mudanças na estrutura grafítica e química de superfície.

Palavras-chave: Feltro PAN têxtil. Fibra de carbono. Supercapacitor.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 4.1 – Espectro de deslocamento Raman	6
Figura 4.2 – Espectro completo Survey XPS	7
Figura 4.3 – Concentração de nitrogênio por grupos funcionais nitrogenados ...	8

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
3 MATERIAIS E MÉTODOS	5
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	6
5 CONCLUSÕES.....	9
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	10

1 INTRODUÇÃO

O uso de dispositivos de armazenamento de energia tem se tornado cada vez mais comum no dia a dia de todos. Os supercapacitores são um exemplo de dispositivo de armazenamento de energia elétrica que tem como característica a rápida entrega da energia armazenada (SIMON; GOGOTSI, 2008). A montagem do supercapacitor é constituída basicamente de dois eletrodos paralelos, separados por uma membrana permeável a íons e imersos em um eletrólito condutor. Dois coletores de corrente metálicos fazem o contato elétrico com cada eletrodo (BÉGUIN; FRACKOWIAK, 2013).

Os estudos para o aprimoramento do dispositivo supercapacitor giram principalmente em torno dos materiais utilizados como eletrodos. É possível alcançar um aumento de energia acumulada através do desenvolvimento e melhoria dos materiais de eletrodo (FRACKOWIAK; ABBAS; BÉGUIN, 2013). É desejável que os materiais usados sejam de baixo custo de manufatura, altamente porosos ou com alta área superficial, duráveis e amigáveis ao meio ambiente. Os principais materiais usados como eletrodos são materiais de carbono (RODRIGUES et al., 2019a).

Este projeto tem seu foco na caracterização de diferentes feltros de carbono para serem aplicados como eletrodos de supercapacitor que podem ser utilizados em ambiente aeronáutico e aeroespacial, bem como contribuir com o desenvolvimento desta tecnologia no Brasil.

Especificamente, objetiva-se analisar as propriedades e potencialidades dos feltros com diferentes oxidações e identificar as diferenças causadas pela variação das oxidações no cálculo da capacitância. Objetiva-se ainda realizar todas as caracterizações pertinentes, morfológica e estrutural, para identificar as potencialidades do feltro de carbono como material carbonoso e como possível eletrodo de supercapacitor. Além disso, o trabalho tem como objetivo verificar a potencialidade de outros materiais depositados no feltro de carbono.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os supercapacitores (também conhecidos como capacitores eletroquímicos ou ultracapacitores) são um tipo de capacitor elétrico com uma capacidade elétrica superior a qualquer outro tipo de capacitor. Nos últimos anos, este tipo de capacitor foi estudado a partir do ponto de vista do uso como um dispositivo de acumulação de energia elétrica para diferentes aplicações. A vantagem fundamental de supercapacitores sobre baterias, é que o primeiro pode fornecer energia para recarregar mais rápido (maior carga de energia elétrica e descarga) e têm alta ciclabilidade (mais ciclos de carga e descarga do dispositivo ao longo de sua vida) (RODRIGUES, 2018).

Na sua composição básica, são formados por dois eletrodos (separados por um isolante elétrico) e um eletrólito iônico. Os eletrodos são compostos por um material ativo (participa ativamente na acumulação de energia), uma substância aglomerante (o agregado pode ser necessário para proporcionar uma resistência estrutural para o eletrodo) e um melhorador de condutividade elétrica (adiciona-se quando o material apresenta baixa condutividade) (INAGAKI; KONNO; TANAIKE, 2010; SHARMA; BHATTI, 2010).

A capacidade elétrica dos supercapacitores, é fortemente influenciada pela natureza e pelas características do material ativo do eletrodo. No caso de supercapacitores de dupla camada elétrica, a capacidade elétrica pode ser maximizada, aumentando a área de superfície do material ativo do eletrodo, de modo que são procurados materiais de eletrodo com a maior área superficial possível. Quando se trata de supercapacitores pseudocapacitivos, a maximização da capacidade elétrica ocorre através da maximização da concentração de átomos e/ou moléculas responsáveis por reações pseudocapacitivas (CONWAY, 1999).

Os atuais desafios no desenvolvimento de supercapacitores se concentram em aumentar a densidade de energia do dispositivo, com o objetivo de atingir valores comparáveis ou superiores aos das baterias. Os materiais do eletrodo podem ser obtidos com o desenvolvimento de materiais com alta capacidade elétrica

específica. É necessário portanto, o desenvolvimento de novos materiais, em que é necessário maximizar a área de superfície do material (maior capacidade devido a dupla camada elétrica) e/ou a concentração de grupos funcionais capazes de dar reações pseudocapacitivas. Também é desejável que os materiais permitam fácil processamento para a fabricação do eletrodo (se possível escalável para o tamanho adequado para uma aplicação comercial), tendo um baixo custo e alta disponibilidade, e ser respeitoso com o meio ambiente (RODRIGUES, 2018).

Um dos materiais interessantes para aplicação como eletrodo de supercapacitores são as fibras de carbono (RODRIGUES et al., 2019a). Entre elas destacam-se as fibras de carbono a partir da poliacrilonitrila (PAN). A PAN têxtil apontou características interessantes após a sua transformação em fibra de carbono ativada (FCA). As fibras produzidas apresentaram alta fração de microporos e elevada capacidade adsorptiva (RODRIGUES et al., 2018, 2019b), conferindo ao material alta capacidade de adsorção.

As boas características adsorventes das fibras de carbono, junto com a possibilidade de usar essas fibras em diferentes formas físicas, tais como blocos de fibras, tecidos, filtros, cabos, etc., permitem a utilização de uma vasta gama de aplicações. Algumas das principais aplicações estão ligadas a produção de eletrodos (MATSUSHIMA et al., 2020), o armazenamento de metano (INAGAKI et al., 2013), como peneiras moleculares (CARROTT et al., 2001), várias aplicações ambientais (ÁLVARO GUEDES SOARES, 2001; QIU et al., 2014) e como suporte de catalisador (DA SILVA et al., 2014). As fibras de carbono podem ser produzidas a partir de diferentes precursores. Para a produção de fibras de carbono para aplicações estruturais (exigem fibras com alta resistência mecânica) exige a utilização de precursores especiais, aos quais podem ser muito caros, limitando assim as aplicações de tais fibras, devido ao seu elevado custo de produção. No entanto, a produção de fibras de carbono a partir de precursores baratos e alta disponibilidade na região, como é a poliacrilonitrila (PAN) de matérias têxteis, determina um custo de produção inferior (MARCUIZZO et al., 2012). As fibras de carbono produzidas a partir de PAN têxtil

podem ser ativadas por qualquer dos diferentes métodos de ativação que são normalmente utilizados para a produção de carvões ativados, como os utilizam métodos de ativação física (CO₂, ar, vapor de água) ou química (ZnCl₂, KOH, H₃PO₄, etc.) (MARBÁN; FUERTES; NEVSKAIA, 2000). Desta maneira pode-se produzir fibras de carbono de matéria têxtil PAN com elevada área superficial e distribuição de poros adequados para várias aplicações, entre os quais se pode mencionar o uso como material ativo de eletrodos de supercapacitores.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os espectros de deslocamento Raman foram obtidos usando um equipamento da marca Horiba Scientific, modelo Labram Hr Evolution, utilizando o laser de $514,6 \text{ cm}^{-1}$, pertencente ao LABAS/INPE. As análises foram feitas sobre o feltro de carbono com e sem deposição metálica.

Para a realização da análise os feltros permaneceram confinados durante 15 dias para atingirem o ultra-alto vácuo, na faixa de 10^{-9} Torr. Os resultados deste trabalho foram obtidos utilizando um espectrômetro Kratos Axis Ultra XPS, com uma radiação de raios-X monocromada Al-K α (1486,5 eV), a uma potência de 15kV a 150W, que está instalado no LABAS/INPE. Os fotoelétrons emitidos foram detectados utilizando um analisador hemisférico a resolução espacial de 15 μm . As curvas de Survey foram coletadas de 0 a 1100 eV, com uma energia de passagem igual a 160 eV, com passo de 1 eV, para identificar os elementos presentes na superfície das amostras e uma energia de passagem de 40 eV para varreduras de alta resolução em picos atômicos específicos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise de deslocamento Raman foi realizada com o objetivo de estudar a estrutura gráfica das amostras com o tempo de oxidação padrão e comparar com os espectros das amostras com diferentes tempos do tratamento térmico. Assim, é possível visualizar possíveis mudanças na estrutura e entender o comportamento da estrutura gráfica com o aumento de ligações de carbono inseridas pelo processo oxidativo. A Figura 4.1 apresenta os espectros Raman das amostras com o tratamento de oxidação padrão (denominada Ox 0) e as amostras com tempos maiores de oxidação (Ox 90 e Ox 135 min). É possível identificar duas principais bandas, localizadas em 1350 e 1600 cm^{-1} . Tais bandas estão relacionadas com o grau de desordem da estrutura (banda D), ou defeitos, e ao grau de ordenamento (banda G), ou grafitação, respectivamente. Todas as amostras se comportam de forma clássica como material de estrutura amorfa (SHIMODAIRA; MASUI, 2002).

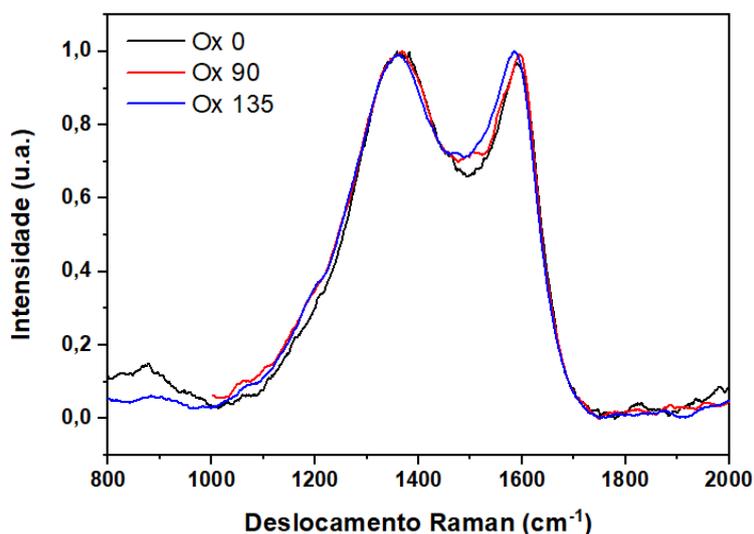


Figura 4.1 – Espectro de deslocamento Raman

Afim de analisar possíveis variações ou mudanças na química de superfície das amostras, foi realizada uma análise de espectros de fotoelétrons de raio-X (*X-ray photoelectron spectra - XPS*). Os completos (*survey*) das amostras são

apresentados na Figura 4.2 a seguir. A análise de XPS foi capaz de identificar os principais elementos e suas respectivas concentrações, presentes na superfície de cada amostra.

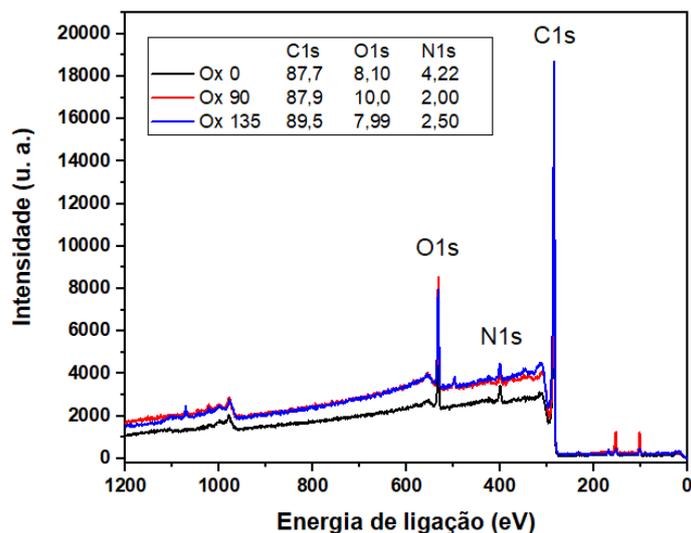


Figura 4.2 – Espectro completo Survey XPS

Analisando as concentrações, nota-se que há uma variação nas concentrações dos elementos identificados. Com isso, é possível afirmar que a variação no tempo de oxidação é suficiente para modificar as ligações químicas e grupos funcionais da superfície do material. Para a aplicação do material como eletrodo de supercapacitor, o elemento de maior interesse é o nitrogênio, uma vez que a depender de como ele está ligado à estrutura carbônica, contribuirá nos processos de armazenamento de energia. A Figura 4.3 relaciona a concentração de nitrogênio nas amostras com os possíveis grupos funcionais nitrogenados.

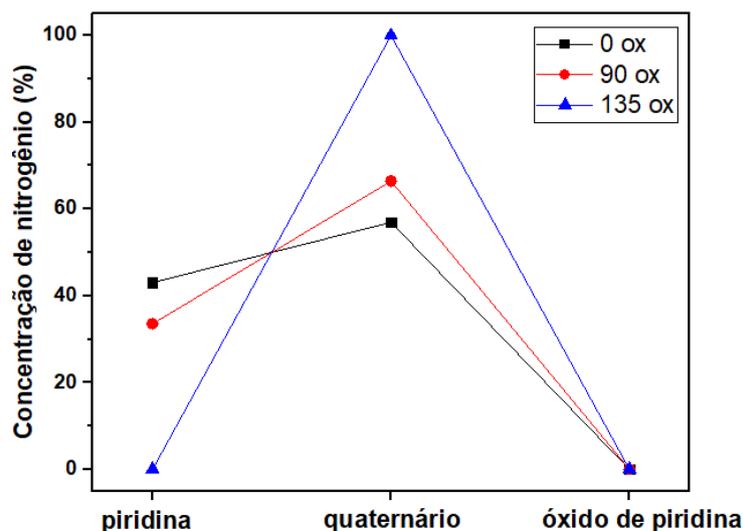


Figura 4.3 – Concentração de nitrogênio por grupos funcionais nitrogenados

Na literatura, determinados grupos funcionais nitrogenados influenciam diretamente na resposta capacitiva dos dispositivos de armazenamento de energia (LIU; TUFA; LEE, 2019; RODRIGUES et al., 2019). Os principais grupos são: N-piridina, N-pirrol, N-quaternário e N-óxido de piridina (WEIDENTHALER et al., 2006). Com base nos espectros XPS, foi possível identificar possíveis grupos nitrogenados presentes nas amostras. Nota-se também que a concentração desses grupos varia com o tempo de oxidação.

5 CONCLUSÕES

Podemos concluir que ao se estudar a estrutura das amostras variando os tempos de oxidação utilizando a espectroscopia Raman, é possível visualizar possíveis mudanças na sua forma estrutural e entender o comportamento da estrutura grafítica com o aumento de ligações de carbono inseridas pelo processo oxidativo. As amostras possuem características clássicas de material carbonoso, tendo um comportamento parecido entre elas. No estudo de XPS nota-se que há uma variação nas concentrações dos elementos identificados, sendo possível afirmar que a variação no tempo de oxidação é suficiente para modificar as ligações químicas e os grupos funcionais da superfície do material, sendo o nitrogênio o elemento que apresenta melhores resultados para sua aplicação como supercapacitor.

Devido à falta de tempo para o uso dos laboratórios, ocasionada pela quarentena devido à pandemia do Covid-19, não foi possível finalizar os testes eletroquímicos que estavam previstos

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ÁLVARO GUEDES SOARES. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- BÉGUIN, F.; FRACKOWIAK, E. **Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications**. [s.l.: s.n.].
- CARROTT, P. J. M. et al. Preparation of activated carbon fibres from acrylic textile fibres. **Carbon**, v. 39, n. 10, p. 1543–1555, 2001.
- CONWAY, B. E. **Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications**. New York: Springer US, 1999.
- DA SILVA, E. L. et al. Influence of activated carbon porous texture on catalyst activity for ethanol electro-oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 27, p. 14760–14767, 2014.
- FRACKOWIAK, E.; ABBAS, Q.; BÉGUIN, F. Carbon/carbon supercapacitors. **Journal of Energy Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 226–240, 2013.
- INAGAKI, M. et al. **Advanced Materials Science and Engineering of Carbon**. [s.l.: s.n.]. v. 067
- INAGAKI, M.; KONNO, H.; TANAIKE, O. Carbon materials for electrochemical capacitors. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 24, p. 7880–7903, 2010.
- MARBÁN, G.; FUERTES, A. B.; NEVSKAIA, D. M. Dry formation of low-density Nomex™ rejects-based activated carbon fiber composites. **Carbon**, v. 38, n. 15, p. 2167–2170, 2000.
- MARCUZZO, J. S. et al. Influence of thermal treatment on porosity formation on carbon fiber from textile PAN. **Materials Research**, v. 16, n. 1, p. 137–144, 2012.
- MATSUSHIMA, J. T. et al. 3D-interconnected framework binary composite based on polypyrrole/textile polyacrylonitrile-derived activated carbon fiber felt as supercapacitor electrode. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 13, p. 10225–10233, 2020.

QIU, B. et al. Polyaniline coating on carbon fiber fabrics for improved hexavalent chromium removal. **RSC Advances**, v. 4, n. 56, p. 29855–29865, 2014.

RODRIGUES, A. C. **Caracterização de Fibras de Carbono Ativado - Aplicação em supercapacitores utilizando deposição de Ferro e Prata.** [s.l: s.n.].

RODRIGUES, A. C. et al. Ag@Activated Carbon Felt Composite as Electrode for Supercapacitors and a Study of Three Different Aqueous Electrolytes. **Materials Research**, v. 22, n. 1, p. 1–6, 2018.

RODRIGUES, A. C. et al. N- activated carbon fiber produced by oxidation process design and its application as supercapacitor electrode. **Journal of Porous Materials**, v. 27, n. 1, p. 141–149, 2019a.

RODRIGUES, A. C. et al. High-performance supercapacitor electrode based on activated carbon fiber felt/iron oxides. **Materials Today Communications**, n. January, p. 100553, 2019b.

SHARMA, P.; BHATTI, T. S. A review on electrochemical double-layer capacitors. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 12, p. 2901–2912, 2010.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nature Materials**, v. 7, n. 11, p. 845–854, 2008.