

## Redução eletroquímica do óxido de grafeno sobre fibra de carbono para aplicação em supercapacitor

TOLEDO, W. D. <sup>1</sup>, COUTO, A. B.<sup>2</sup>, FERREIRA, N. G. <sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil  
Aluno de Mestrado do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - CMS.

<sup>2</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil  
Pesquisador Pós-doutor

<sup>3</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil  
Pesquisador Titular.

William.toledo@inpe.br

**Resumo.** Foi elaborado este estudo com foco na produção e caracterização de um compósito binário formado por fibra de carbono (FC) e óxido de grafeno reduzido (OGR) visando sua aplicação como supercapacitor. A deposição do OGR foi realizada pela redução eletroquímica do óxido de grafeno (OG) com controle de potencial e tempo de depósito. As avaliações morfológicas e estruturais do compósito OGR/FC mostraram que foi possível reduzir eletroquimicamente o OG. Portanto, pode ser concluído que a redução eletroquímica é um método simples, limpo e promissor em substituição aos outros métodos comumente utilizados.

**Palavras-chave:** Óxido de grafeno; Óxido de grafeno reduzido; Fibra de carbono; Redução eletroquímica; Supercapacitor.

### 1. Introdução

A escassez das reservas de combustíveis fósseis devido aos níveis elevados do consumismo e o seu respectivo impacto ambiental trouxeram à tona a necessidade do desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e renováveis no setor de energia. Como resultado, foi observado uma contínua expansão no número de usinas eólicas e solares, além do desenvolvimento de veículos elétricos ou híbridos com baixas taxas de emissão de CO<sub>2</sub>. Entretanto, como o sol não brilha durante a noite e o vento não sopra como bem queremos, a necessidade de se armazenar essa energia em dispositivos cresceu na mesma proporção que os esforços para produção de energia a partir de fontes renováveis. Desta maneira, os dispositivos de armazenamento de energia elétrica como baterias e capacitores eletroquímicos ganharam seu espaço no dia-a-dia [Simon and Gogotsi 2008] e [Conway 2013]. Assim, a comunidade científica colocou como foco o estudo e o desenvolvimento de novos materiais para melhorar substancialmente os dispositivos de armazenamento que atendam aos requisitos de dispositivos eletrônicos portáteis (celulares, notebooks, tablets, entre outros) até as baterias de carros híbridos ou equipamentos industriais de grande porte.

Também conhecidos como supercapacitores ou ultracapacitores, os capacitores eletroquímicos são dispositivos que podem ser carregados/descarregados em questão de segundos. Os Capacitores eletroquímicos de dupla camada (*Electrical double layer capacitor* – EDLC) são os dispositivos mais comumente utilizados devido ao emprego de materiais carbonosos com alta área superficial em sua produção. A maior energia específica destes comparada com os capacitores convencionais se deve ao uso de um eletrólito líquido que facilmente acessa os poros do material e leva a uma maior área eletroativa. Estes materiais armazenam centenas ou milhares de vezes mais carga que as baterias, devido à alta área superficial (1000 – 2000 m<sup>2</sup>/g). Neste contexto, os compósitos de fibras de carbono (FC) tem atraído o interesse do setor de pesquisa e desenvolvimento (P&D) para fabricação e aplicação na área de EDLCs. Isso se deve ao fato particular das FC serem materiais que apresentem elevada área superficial, boa condutividade elétrica e facilidade de formação de eletrodos devido a distribuição de microporos (<2 nm) em sua superfície que servem como sítios ativos [Tarascon and Armand 2001].

Além da FC, o grafeno é um material muito atrativo para a aplicação em capacitores. O grafeno, uma monocamada bidimensional de carbono do tipo sp<sup>2</sup> disposto estruturalmente numa rede do tipo colmeia (honeycomb) tem atraído um grande interesse da comunidade científica devido as suas excepcionais propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas e sua alta área superficial teórica de aproximadamente 2600 m<sup>2</sup>/g [Lambert et al. 2009], [Wang et al. 2005] e [Morales-Torres et al. 2012]. Portanto, o óxido de grafeno (OG), pode ser facilmente reduzido para uma forma mais condutora do material, produzindo o óxido de grafeno reduzido (OGR) pela remoção parcial dos grupos oxigenados da sua estrutura. Neste caso, a redução do OG é realizada com a intenção principal de eliminar os grupos epóxi e hidroxila existentes sobre o plano de uma monocamada de OG, além de outros grupos como carboxila, carbonila e ésteres que estão presentes nas bordas do plano ou em áreas com defeitos estruturais de rede que possuem influência sobre a condutividade de uma folha de OGR. Neste caso, O método eletroquímico é um dos métodos mais promissores para a redução do OG. A redução eletroquímica das folhas de OG pode ser realizada numa célula eletroquímica convencional de três eletrodos em temperatura ambiente. Este processo de redução não necessariamente necessita de um reagente químico específico (redutor), ele é realizado majoritariamente pela troca de elétrons entre o OG e os eletrodos da célula eletroquímica. Uma das vantagens desse método é a eliminação do uso de reagentes redutores perigosos (ex. hidrazina) e a eliminação de subprodutos. Portanto, a redução eletroquímica é um método relativamente simples, econômico, rápida e benéfica ao meio ambiente, além de poder ser reproduzida em larga escala se comparada aos outros métodos de redução do OG [Pei and Cheng 2012].

Diante deste contexto, o desenvolvimento do compósito OGR/FC para aplicação como supercapacitores é de grande interesse devido a união de nanomateriais que aumentam a área superficial específica e contribuem com suas propriedades particulares para a propriedade final do compósito.

## 2. Metodologia

### 2.1. Obtenção do Óxido de grafeno (OG)

O OG foi sintetizado utilizando o método de Hummers modificado [B. Yang et al. 2014] e [Nethravathi and Rajamathi 2008]. Inicialmente foi misturado 1,0 g de grafite em pó da Synth (98% pureza) e 0,5 g de  $\text{NaNO}_3$  da Vetec (99% pureza). Essa mistura foi levada ao banho de gelo e sob agitação magnética adicionou-se 24 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  da Dinâmica (95% pureza) concentrado e gelado ( $\sim 0^\circ\text{C}$ ). Depois disso, sob agitação vigorosa foi adicionado lentamente 3 g de  $\text{KMnO}_4$  da Synth (99% pureza), no decorrer de 30 min, mantendo a temperatura da solução abaixo de  $20^\circ\text{C}$ . Em seguida, essa solução foi transferida em um banho de água a  $35^\circ\text{C}$  sob agitação continua por 60 min. Após esse período de tempo, foi adicionado à solução 46 mL de água deionizada do deionizador da Gehaka modelo MS2000, com condutividade de  $0,05\ \mu\text{S}/\text{cm}$ , mantendo a agitação por 15 min e a temperatura do sistema em  $98^\circ\text{C}$ . Posteriormente a solução foi retirada do sistema e adicionou-se 140 mL de água deionizada. Na sequência, foi adicionado gota a gota 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% v/v) da Synth finalizando a reação.

A solução final obtida foi levada para a centrifuga da KASVI modelo K14-4000 a 4000 rpm durante 15 min a 4000 rpm. O sobrenadante foi retirado e o precipitado foi filtrado e lavado com HCl Proquímica (5% v/v) até não ser mais detectado  $\text{BaSO}_4$ . Essa detecção é feita com  $\text{BaCl}_2$  da Dinâmica (99% pureza)  $0,1\ \text{mol L}^{-1}$ . Em seguida, o precipitado foi seco numa estufa a vácuo a  $40^\circ\text{C}$  durante a noite obtendo um filme fino de OG sobre uma placa de vidro. A dispersão aquosa de OG utilizada para a deposição eletroquímica sobre as fibras de carbono (FC) foi preparada a partir da dispersão de 60 mg do filme obtido em 10 ml de água destilada em ponta de ultrassom da Sonic Vibra cell modelo VC750 por 30 min, sob banho de gelo. Depois, a dispersão aquosa foi levada para a centrifuga durante 15 min, e somente o sobrenadante foi utilizado como produto final obtido.

### 2.2. Obtenção do compósito binário OGR/FC

A fibra de carbono (FC) utilizada neste trabalho foi obtida na forma de feltro a utilizando como precursor a PAN (poliacrilonitrila) e tratada numa temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  em atmosfera de nitrogênio. As amostras de FC utilizadas para o depósito de OGR foram cortadas com dimensões aproximadas de 1 cm x 1cm. Antes do depósito eletroquímico do OG sobre a FC para obtenção do OGR, as amostras de FC foram deixadas imersas em água deionizada por pelo menos 12 h para melhorar a molhabilidade da mesma devido ao seu caráter hidrofóbico.

O depósito do OGR sobre a FC foi realizado numa célula eletroquímica convencional com 3 eletrodos: (i) eletrodo de trabalho (FC) no qual ocorreu o processo de redução do OG; (ii) contra-eletrodo de platina; e (iii) eletrodo de referência de Ag/AgCl da Metrohm. O depósito foi realizado com o auxílio de um potenciostato/galvanostato da Metrohm, modelo Autolab – PGSTAT 302. A deposição foi realizada em potencial fixo de  $-1,25\ \text{V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$  durante 15 min utilizando 20 mL de solução de OG ( $3\ \text{mg mL}^{-1}$ ) dissolvido em  $0,1\ \text{mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  da Dinâmica (95% de pureza).

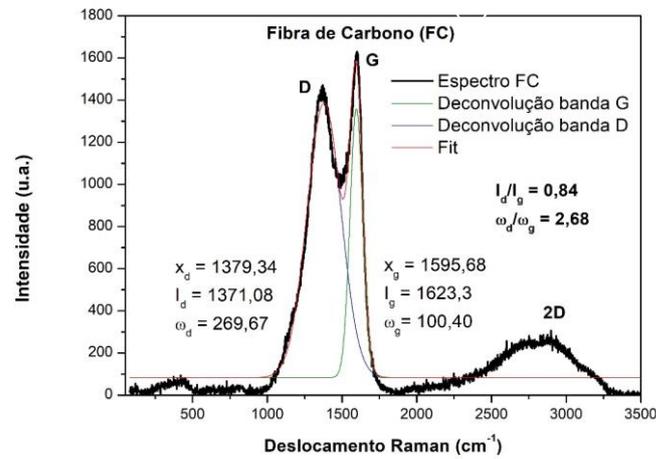
## 2.3. Técnicas de caracterização

Todas as amostras obtidas neste trabalho foram caracterizadas quanto as suas propriedades morfológicas e estruturais. A análise estrutural foi realizada através da espectroscopia de espalhamento Raman utilizando um sistema de microscópio da Horiba Scientific LabRAM HR Evolution com laser de 514 nm (luz verde) e aquisição do espectro no range de 50-3500  $\text{cm}^{-1}$ , além da difratometria de raios X utilizando nesta caracterização o difratômetro da Philips X'Pert MRD e a aquisição dos difratograma no ângulo de incidência de 3° a 90°. A análise morfológica foi realizada pela microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM – *Field Emission Gun Scanning Microscopy*) utilizando um sistema de microscópio TESCAN MIRA 3.

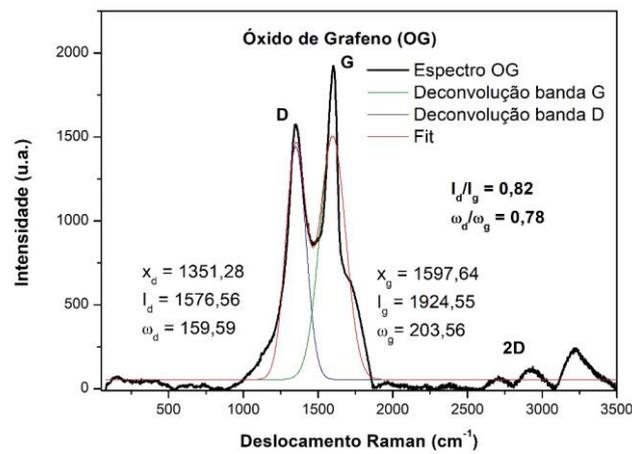
## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Caracterização por espectroscopia Raman

Nas figuras 1,2 e 3 estão representados os espectros Raman da FC, OG, OGR/FC respectivamente. Nos três espectros pode ser observado a existência de duas bandas predominantes, chamadas de banda G e D e suas bandas de segunda ordem (2D). As bandas D, G e 2D são representadas pelos picos próximos de 1350  $\text{cm}^{-1}$ , 1580  $\text{cm}^{-1}$  e 2700  $\text{cm}^{-1}$ , usando um laser com comprimento de onda de 514 nm. A banda G corresponde aos fônons ópticos  $E_{2g}$  da zona de Brillouin que estão associados ao alongamento das ligações  $sp^2$  dos pares de carbono [Si and Samulski 2008]. A banda D está associada aos fônons de segunda ordem devido aos defeitos estruturais. Assim, a intensidade da banda D é usualmente utilizada para medir o grau de desordem estrutural nas amostras de carbono. A banda 2D está associada ao espalhamento Raman devido ao efeito de dupla ressonância que envolve a emissão de dois fônons. O formato e a intensidade da banda 2D está associada com o número de camadas de grafeno. Normalmente é notado que a intensidade da banda D aumenta após a redução eletroquímica do OG [Kang and Shin 2012] e [Parades et al. 2008] sugerindo que uma desordem significativa permanece no material (figura 3). A relação de intensidade entre a banda D e G ( $I_d/I_g$ ) tem sido amplamente utilizada como medida dos aglomerados de anéis com hibridização  $sp^2$  numa rede estrutural com átomos de carbono com ligações híbridas do tipo  $sp^2$  e  $sp^3$  segundo a relação empírica de Tuinstra-Koenig [Kang and Shin 2012]. Os resultados obtidos demonstraram que a relação  $I_d/I_g$  teve um aumento após a redução eletroquímica indicando um aumento no grau de desordem estrutural. Neste caso no espectro Raman a relação  $I_d/I_g = 0,82 (<1)$  do OG passou para  $I_d/I_g = 1,36 (>1)$  após a sua redução e obtenção do OGR/FC. Sabe-se da literatura que quanto maior for a relação ( $I_d/I_g$ ) menor é o tamanho médio dos domínios  $sp^2$ , por esse motivo a redução do OG aumentou o número de pequenos domínios grafíticos.



**Figura 1. Espectro Raman FC.**



**Figura 2. Espectro Raman OG.**

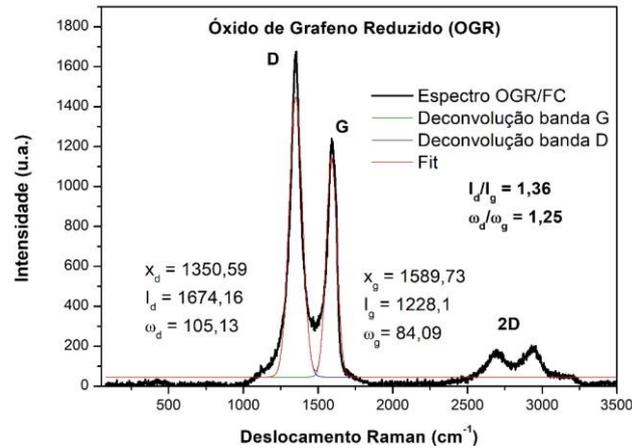


Figura 3. Espectro Raman OGR/FC.

### 3.2. Caracterização por Difração de raios X (DRX)

Na figura 4, pode ser observado o difratograma de raios-x das amostras de FC, OG e OGR/FC. Primeiramente o pico característico do OG em torno  $2\theta = 10^\circ$  pode ser observado. Após redução eletroquímica foi observado que esse pico desapareceu, e um novo pico intenso apareceu em  $2\theta$  próximo a  $24-27^\circ$  (002), que pode ser utilizado para calcular a distância entre as camadas e um pico em torno de  $43^\circ$  associado a baixa ordem do empilhamento das camadas que também pode ser calculado por difração de raios-X e corrobora com os dados de Raman que mostraram o aumento da desordem. Assim, a análise de DRX do compósito binário (OGR/FC) identificou as bandas de OGR também características de grafeno oxidado em analogia com a estrutura turbostrática do substrato FC. Portanto, como no espectro de OGR/FC não foi identificado o pico intenso em  $2\theta$  próximo a  $9-10^\circ$ , pode-se afirmar que ocorreu com sucesso a redução eletroquímica do OG sobre a FC.

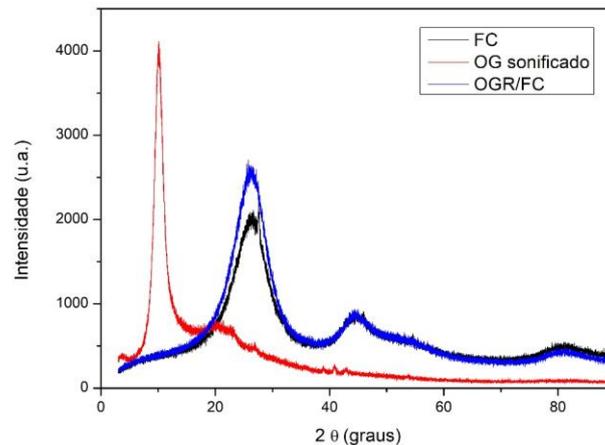
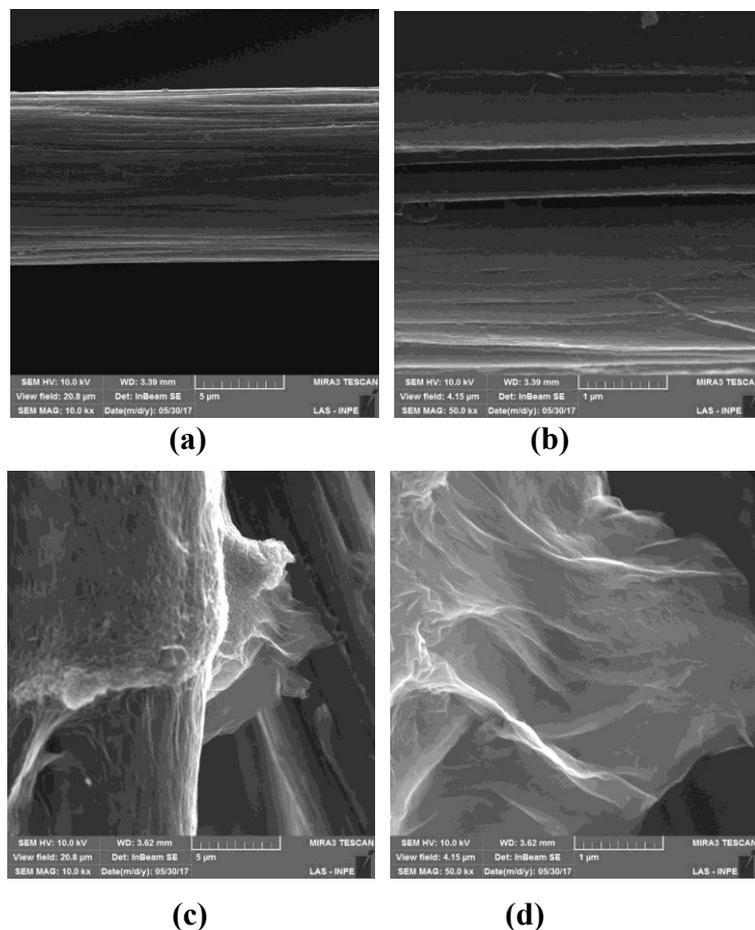


Figura 4. Difratograma de raios -X da, FC OG e OGR/FC.

### 3.3. Caracterização por FEG-SEM

A figura 5 apresenta as imagens de FEG-SEM da FC e do compósito binário RGO/FC. As FC produzidas a partir da PAN pertencem a uma classe de materiais de carbono desordenado também conhecido como carbono turbostrático. Segundo as figuras 5.a e 5.b observa-se que a FC apresenta uma morfologia tubular com uma rugosidade superficial característica do processo de produção a partir da PAN. Essa textura observada se caracteriza por uma região estriada com sulcos longitudinais. Além disso, as imagens mostram que no compósito binário a superfície da FC está parcialmente revestida com folhas de OGR que apresentam rugas e dobras na superfície, figuras 5.c 5.d. Também foi observado que o OGR pode estar presente na forma de aglomerados ao longo da fibra, contribuindo para o aumento da área superficial específica do material.



**Figura 5. Imagens FEG-SEM da FC e OGR/FC. (a,b) FC e (c,d) OGR/FC com magnificação 10 e 50 kv, respectivamente.**

### 4. Conclusão

Foi possível comparar e discutir os resultados morfológicos e estruturais do compósito OGR/FC. Além disso, deve ser destacado que foi possível obter o OGR pelo método da redução eletroquímica, contribuindo com os estudos presentes na literatura sobre as diversas metodologias de redução do OG.

*Agradecimentos: AO CNPQ e CAPES pela bolsa de Mestrado.*

## Referências

- Chen, Liuyun et al. 2011. "Direct Electrodeposition of Reduced Graphene Oxide on Glassy Carbon Electrode and Its Electrochemical Application." *Electrochemistry Communications* 13(2): 133–37.
- Conway, B. E. 2013. "Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications." *Journal of Chemical Information and Modeling* 53(9): 1689–99.
- Kang, D, and H S Shin. 2012. "Control of Size and Physical Properties of Graphene Oxide by Changing the Oxidation Temperature." *Carbon Letters* 13(1): 39–43. [http://ocean.kisti.re.kr/downfile/volume/kcs1/HGTSB6/2012/v13n1/HGTSB6\\_2012\\_v13n1\\_39.pdf](http://ocean.kisti.re.kr/downfile/volume/kcs1/HGTSB6/2012/v13n1/HGTSB6_2012_v13n1_39.pdf).
- Lambert, Timothy N. et al. 2009. "Synthesis and Characterization of Titania-Graphene Nanocomposites." *Journal of Physical Chemistry C* 113(46): 19812–23.
- Morales-Torres, Sergio et al. 2012. "Design of Graphene-Based TiO<sub>2</sub> Photocatalysts-a Review." *Environmental Science and Pollution Research* 19(9): 3676–87.
- Nethravathi, C., and Michael Rajamathi. 2008. "Chemically Modified Graphene Sheets Produced by the Solvothermal Reduction of Colloidal Dispersions of Graphite Oxide." *Carbon* 46(14): 1994–98.
- Parades, J. I., S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, and J. M.D. Tascón. 2008. "Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents." *Langmuir* 24(19): 10560–64.
- Pei, Songfeng, and Hui-Ming Cheng. 2012. "The Reduction of Graphene Oxide." *Carbon* 50(9): 3210–28.
- Si, Yongchao, and Edward T Samulski. 2008. "Synthesis of Water Soluble Graphene." *Nano Lett.* 8(6): 1679–82. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18498200>.
- Simon, Patrice, and Yury Gogotsi. 2008. "Materials for Electrochemical Capacitors." *Nature Materials* 7(11): 845–54. <http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat2297>.
- Tarascon, J M, and M Armand. 2001. "Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries." *Nature* 414(6861): 359–67.
- Wang, W, P Serp, P Kalck, and J L Faria. 2005. "Photocatalytic Degradation of Phenol on MWNT and Titania Composite Catalysts Prepared by a Modified Sol-Gel Method." *Applied Catalysis B: Environmental* 56(4): 305–12. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-14644438607&partnerID=40&md5=ec06bc5bfa86cfe36d8926126b0f2143>.
- Yang, Beibei et al. 2014. "Direct Electrodeposition of Reduced Graphene Oxide on Carbon Fiber Electrode for Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 456(1): 146–52.