



Eletrodos de feltro de carbono revestido com nanotubos de carbono oxidados para aplicação em supercapacitores

ESCANIO, A. C.¹, ANTUNES, F. E.¹, CORAT, J. E.¹

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil
Doutoranda do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - CMS.

camilaescanio@gmail.com

Resumo. *Eletrodos de feltro de carbono revestido carbono (NTCs) foram obtidos por deposição química na fase vapor, a partir de misturas contendo acetileno e vapor de etanol. Os filmes de NTCs passaram por dois diferentes tipos de processos de oxidação: ataque químico por solução ácida concentrada, e ataque superficial a plasma. Ambos os tratamentos tornaram a superfície do eletrodo superhidrofílica e permitiram avaliação eletroquímica. Curvas de voltametria cíclica em eletrólitos de ácido sulfúrico mostraram comportamento supercapacitivo, e análises das curvas de carga e descarga através técnicas cronopotenciométricas mostraram capacitâncias da ordem de dezenas de F/g.*

Palavras-chave: Supercapacitor; Nanotubos de Carbono; CVD.

1. Introdução

Devido à baixa densidade, alta condutividade elétrica e a possibilidade de obtenção de alta área superficial, nanomateriais carbonosos grafíticos (PAN; LI; FENG, 2010) têm sido amplamente visados para o desenvolvimento de supercapacitores para aplicações aeronáutica e aeroespacial (DU, 2014). Para ser considerado como supercapacitor, o dispositivo deve ser capaz de manter densidade de potência aproximadamente entre 5 e 10^6 (W.Kg⁻¹), e densidade de energia aproximadamente entre 0,5 a 10 (Wh.Kg⁻¹) portanto ocupam uma posição intermediária entre os capacitores convencionais e as baterias (HAN *et al.*, 2015).

No entanto, grafites em geral, são materiais que apresentam alta superhidrofobicidade, devido à apolaridade atribuída pelas ligações C-C e, portanto necessitam de tratamentos para funcionalizar a superfície. Nossos trabalhos prévios (SAITO, 2014) têm demonstrado que a uma efetiva melhoria na molhabilidade de filmes de NTCs crescidos sobre substratos planos como titânio e grafite, quando grupos funcionais do tipo C-O e C=O, são anexados via tratamento a plasma.

Neste trabalho, portanto, foi realizado o estudo dos parâmetros da deposição de NTCs sobre feltros de carbono para confecção de eletrodos para avaliação da capacitância eletroquímica. Os eletrodos passaram por tratamentos a plasma e por ataques químicos por via úmida a fim de comparar a resposta eletroquímica



2. Metodologia

2.1 Crescimento de NTCs e funcionalização

Os NTCs foram produzidos em fornos tubulares de 2", utilizando misturas de acetileno (30scm) e spray de álcool ($0,4\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}/120^{\circ}\text{C}$). Antes de serem inseridos no forno, peças de $15\text{mm} \times 15\text{mm} \times 5\text{mm}$ de feltro de carbono foram impregnadas com uma solução catalítica a base de nitrato de ferro (III) e cloreto de cobalto (II) em etanol, secos a 120°C por 4h. O forno foi pré-aquecido em atmosfera inerte de Argônio (200scm) até atingir a temperatura de trabalho. Como o sistema do forno possui trilhos para movimentação, a elevação da temperatura na região das amostras dura 2 min, etapa onde ocorre a formação das nanopartículas contendo Fe e Co, sobre as quais os NTCs são nucleados. A etapa de deposição de NTCs, após inseridos os hidrocarbonetos, teve 20 min de duração.

2.2 Funcionalização dos eletrodos

É necessário que os NTCs passem por um processo de funcionalização a fim de tornar sua superfície hidrofílica. Dessa forma, foram realizados dois métodos de funcionalização dos NTCs. O primeiro consistiu em uma oxidação química por via úmida, onde o feltro de carbono contendo NTCs foi mergulhado em uma solução contendo H_2SO_4 e HNO_3 (3:1) a uma temperatura de 60°C , seguido de um banho com água deionizada até atingir pH 7 e secagem em um estufa por 24 h a 60°C . Já o segundo, consistiu em uma oxidação por processos a plasma, em um reator DC pulsado conforme proposto por Trava-airoldi *et al.* (2012) aplicando-se 700V por 2 min, a uma mistura gasosa de Ar (10 scm) e O_2 (40 scmm) a uma pressão de 100mTorr.

2.3 Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados quanto a sua morfologia e estrutura cristalina por espectroscopia Raman (Equipamento Horiba, 514nm, Faixa analisada: $1000\text{-}200\text{cm}^{-1}$) e por microscopia eletrônica de varredura (Microscópio TESCAN-MIRA3).

A fim de averiguar o desempenho dos materiais para uso como supercapacitores, técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e cronopotenciometria foram realizadas em um potenciostato AUTOLAB. As medidas foram realizadas em uma célula de três eletrodos, com um eletrodo de referência de Ag/AgCl, contra-eletrodo platina e eletrólito de H_2SO_4 1M. Os voltamogramas foram executados em diferentes velocidades ($0,01\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ até $0,1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$) mas amostras apresentaram uma melhor resposta na velocidade de $0,025\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. As curvas de carga e descarga foram realizadas a uma corrente de 5mA, com tensão de corte de 0,8V.



3. Resultados e Discussão

Na **Fig.1(a-b)**, pode-se observar a superfície da fibra antes e depois da deposição dos NTCs. Nota-se que foi possível obter uma grande densidade de NTCs na superfície da fibra, bem como uma deposição homogênea em todo seu volume. Já na **Fig.1(c-d)**, temos a superfície dos NTCs depois da oxidação química e oxidação a plasma de O_2 respectivamente. O tratamento químico oxidativo provocou uma mudança notável nos NTCs, tendo em vista que os mesmos formaram uma camada com aspecto mais compacto, mas por outro lado parte das fibras foi exposta devido a rachaduras no revestimento. Já com o tratamento a plasma, não foi possível observar nenhuma mudança substancial nos filme NTCs, indicando que a funcionalização foi referente apenas a anexação de grupos funcionais. Em ambos os casos, os nanotubos tornaram-se superhidrofílicos.

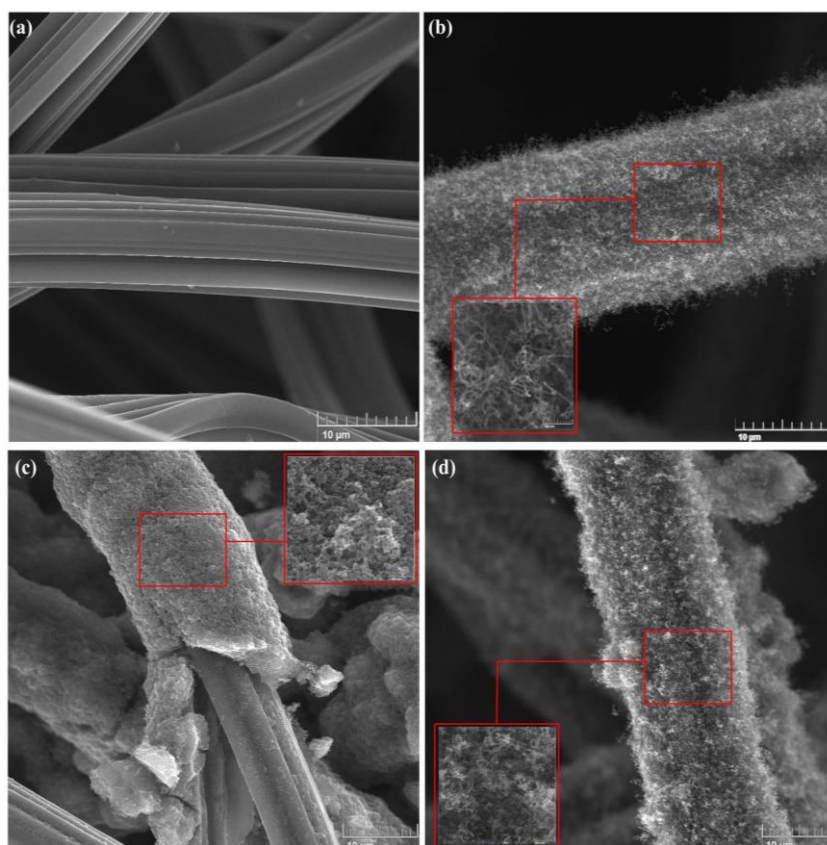


Fig.1. (a) Fibra de carbono antes da deposição de NTCs; (b) após a deposição de NTC's; (c) NTCs após tratamento químico; (d) NTCs após tratamento a plasma de O_2 .

Através dos espectros Raman da **Fig.2**, pode-se observar que a nível de estrutura cristalina, o tratamento com plasma de O_2 (FC_NTC_ O_2) não provocou alterações significativas nas estruturas dos NTCs (FC_NTC). Todavia, o tratamento químico (FC_NTC_Ox) foi um um pouco mais agressivo, provocando rachaduras no filme de NTC, e expondo parcialmente as fibras de carbono portanto seu espectro é similar ao da fibra antes da deposição dos nanotubos.

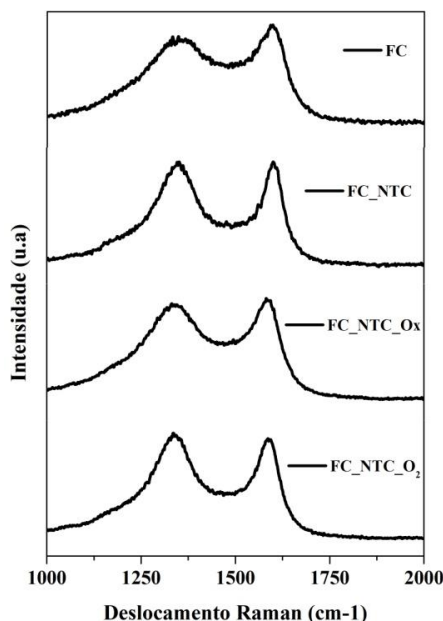


Fig.2: Espectros Raman das amostras de FC sem NTCs, com NTCs, com NTC's após tratamento químico e com NTCs tratados com plasma de O₂.

Os espectros da **Fig.2** foram deconvoluídos com o programa Fityk. Os picos identificados foram (CORAT *et al.*, 2005) 1171 cm⁻¹, 1330 cm⁻¹ (banda D), ~1518 cm⁻¹, 1580 cm⁻¹ (banda G) e 1600 cm⁻¹ (banda D'). Para confirmação da agressividade dos tratamentos, analisamos as larguras das bandas D e G para cada tratamento, as quais estão sumarizadas na Tabela 1. O feltro de carbono (FC) apresentou bandas com os maiores valores de largura do que as banda referentes ao NTCs. Note que as larguras das bandas D e G aumentam após a oxidação química, quando comparadas com os NTCs antes dos tratamentos, enquanto para o tratamento a plasma O₂, a largura se mantém o que indica que este tratamento é realmente apenas superficial.

Tabela 1. Largura a meia-altura das bandas D e G

Amostras	Largura a meia altura	
	Banda D (cm ⁻¹)	Banda G (cm ⁻¹)
FC	178,46	70,43
FC_NTC	115,16	45,34
FC_NTC_OX	210,67	69,95
FC_NTC_O ₂	129,26	43,54

Os voltamogramas apresentados na **Fig.3** exibiram um formato retangular, o que sugere o que comportamento é capacitivo. Apesar das amostras tratadas a plasma (FC_NTC_O₂) apresentarem uma maior janela de potencial, a maior corrente capacitiva foi atribuída a amostra tratada quimicamente (FC_NTC_OX), o que revela seu desempenho melhor como capacitor.

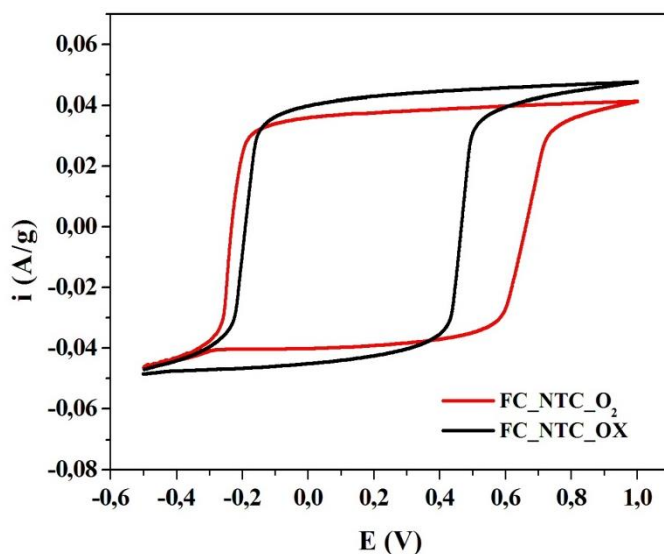


Fig. 3. Voltametria cíclica das amostras tratadas com plasma (NTC_{O2}) e tratadas quimicamente (NTC_{OX})

As curvas de carga e descarga cronopotenciométricas estão apresentadas na Fig.4, com boa reprodutibilidade em 10 ciclos. O valor da capacitância foi calculado pela corrente fixada dividida pela inclinação das curvas de descarga conforme realizado por Aval, Ghoranneviss e Pour (2018). Foi obtido um valor de 18 F.g^{-1} para as amostras tratadas a plasma e, de $60,41 \text{ F.g}^{-1}$, para as tratadas quimicamente.

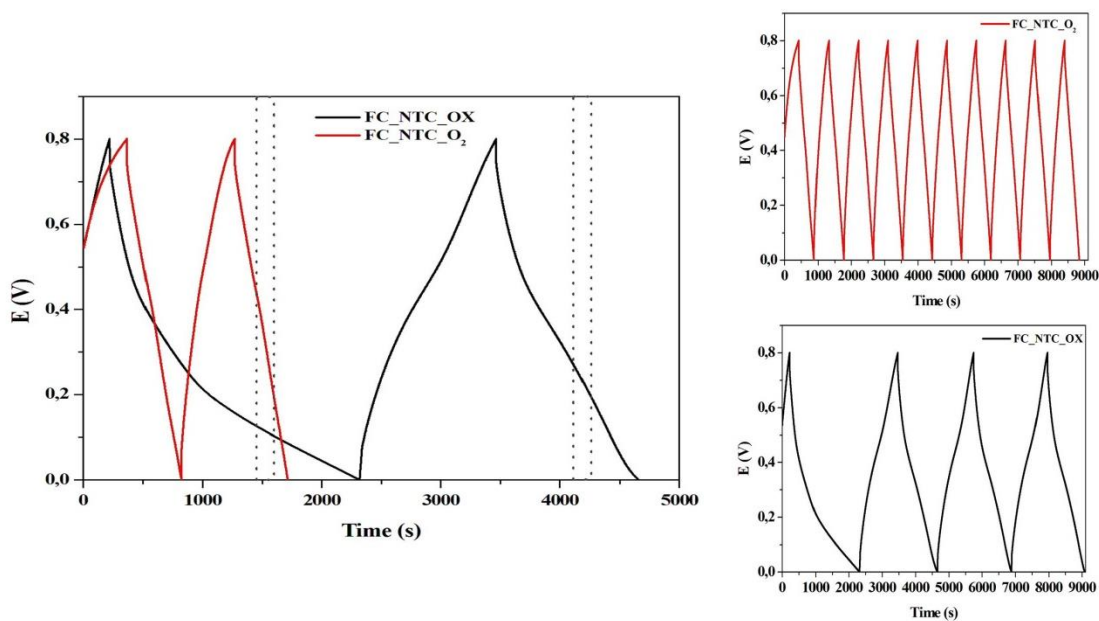


Fig.4. Curvas de carga e descarga das amostras de NTC_{OX} e NTC_{O2}.



O gráfico de Ragone (CHRISTEN; CARLEN, 2000) relaciona os valores de densidade de potência e densidade de energia, no qual é possível classificar os dispositivos como capacitores, baterias, supercapacitores e células combustíveis, conforme mostrado na Fig.5. Na tabela 2, estão os valores da densidade de energia e da densidade de potência, obtidos para os eletrodos oxidados quimicamente (FC_NTC_OX) e a plasma (FC_NTC_O₂). Note que na Fig 5, estão localizados os valores obtidos para nossos eletrodos (ponto azul e laranja), dentro da região de capacitores eletroquímicos/supercapacitores.

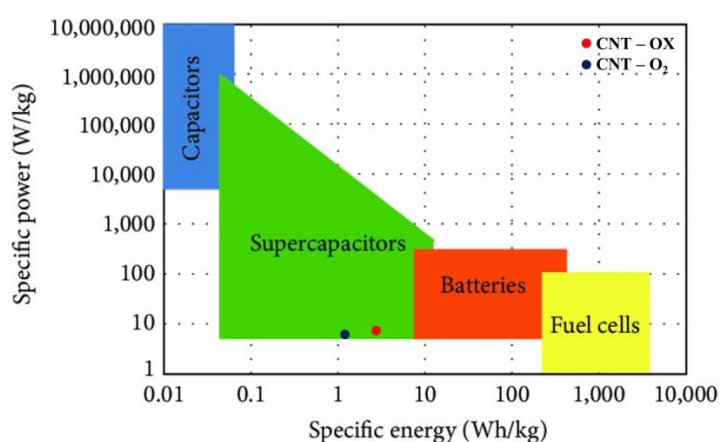


Fig. 5. Gráfico de Ragone, onde o ponto laranja corresponde a amostra NTC_OX e o ponto azul a amostra NTC_O₂. Adaptada de Saleem *et al.*, (2016)

Tabela 2 – Dados de densidade de potência (Wh.Kg⁻¹) e densidade de energia (W.Kg⁻¹) das amostras

Amostra	Densidade de Potencia (Wh/Kg)	Densidade de Energia (W/Kg)
FC_NTC_OX	15,88	5,37
FC_NTC_O ₂	11,93	1,66

4. Conclusão

Filmes de nanotubos de carbono com alta densidade foram obtidos sobre o feltro de carbono. Ambos os processos oxidativos explorados foram eficazes para tornar os eletrodos superhidrofílicos. A oxidação via plasma de O₂ foi mais branda do que a oxidação química, uma vez que não alterou a morfologia e a estrutura cristalina dos NTCs. No entanto, as amostras tratadas quimicamente apresentaram um maior valor de capacitância, bem como de potência específica e energia específica. Os ataques químicos possivelmente alteraram também a porosidade dos eletrodos, ao mesmo tempo que



inseriram grupos funcionais. Ambos os eletrodos testados possuem uma potencial aplicação como supercapacitores, e futuros trabalhos deverão incluir processos de ativação das superfícies para criação de poros, estudos de área superficial, para melhoria de seu desempenho.

Agradecimentos: À CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro e ao INPE pela infraestrutura disponibilizada.

Referências

- AVAL, L. Fekri; GHORANNEVISS, M.; POUR, G. Behzadi. High-performance supercapacitors based on the carbon nanotubes, graphene and graphite nanoparticles electrodes. **Heliyon**, v. 4, n. 11, p.1-17, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00862>.
- CHRISTEN, Thomas; CARLEN, Martin W. Theory of Ragone plots. **Journal Of Power Sources**, v. 91, n. 2, p.210-216, dez. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753\(00\)00474-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753(00)00474-2).
- CORAT, E.J. *et al.* Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, São José dos Campos, v. 24, n. 2, p.98-103, out. 2005.
- DU, Wenya. **Evaluation of Energy Storage Devices for Aerospace Applications**. 2014. 112 f. Dissertação (Mestrado), Auburn University, Auburn, 2014.
- HAN, Fangming *et al.* Dielectric capacitors with three-dimensional nanoscale interdigital electrodes for energy storage. **Science Advances**, v. 1, n. 9, p.1-6, out. 2015. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/sciadv.1500605>.
- TRAVA-AIROLDI, Vladimir Jesus *et al.* Fast functionalization of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes using oxygen plasma. **Materials Letters**, [s.l.], v. 70, p.89-93, mar. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2011.11.071>.
- PAN, Hui; LI, Jianyi; FENG, Yuan Ping. Carbon Nanotubes for Supercapacitor. **Nanoscale Research Letters**, v. 5, n. 3, p.654-668, 5 jan. 2010. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11671-009-9508-2>.
- SAITO, Eduardo. **Eletrodos de nanotubos de carbono verticalmente alinhados esfoliados por plasma de oxigênio**. 2014. 154 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Tecnologia Espaciais, Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2014.
- SALEEM, Amin M.; Desmaris, Vincent; Enoksson, Peter. Performance Enhancement of Carbon Nanomaterials for Supercapacitors. **Journal Of Nanomaterials**, v. 2016, p.1-17, 2016. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/1537269>.