



Efeito do tempo de oxidação no processo de fabricação de feltros de carbono ativados e na capacitância específica de supercapacitores

RODRIGUES, A. C.^{1a}, MUNHOZ, M. G. C.^{1b}, FONTANA, A. B.^{1a}, MARCUZZO, J. S.^{1c}, BALDAN, M. R.^{1d}

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil

^aAluno de Doutorado do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - CMS.

^bAluno de Mestrado do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores – CMS.

^cCoorientador, Laboratório Associado de Materiais e Sensores – CMS.

^dOrientador, Laboratório Associado de Materiais e Sensores – CMS.

alinerodrigues_1@msn.com

Resumo. *Existem três etapas básicas para a fabricação de fibras de carbono ativado: oxidação/estabilização, carbonização e ativação. O material de carbono, especialmente a fibra de carbono ativada, é um material muito atraente para ser usado como eletrodo supercapacitor. A literatura descreve a importância da química da superfície do material de carbono para a aplicação de supercapacitores. A oxidação/estabilização é um importante fator não explorado que influencia a funcionalidade química da superfície. Este trabalho descreve a influência do processo de oxidação/estabilização na produção de feltro de fibra de carbono ativado, a partir da fibra PAN têxtil, e a característica química da superfície, causada pelo processo de oxidação. Sua textura e superfície foram avaliadas como eletrodo de supercapacitor. Os resultados mostram que o grau de oxidação pode ser usado como um mecanismo de controle de química superficial. Os testes mostraram um aumento na capacitância maior que 100% em comparação com a oxidação padrão.*

Palavras-chave: Feltro de fibra de carbono ativada; Oxidação; Supercapacitor.

1. Introdução

O feltro de fibra de carbono ativado (FFCA) é um material muito atraente para ser usado como eletrodo supercapacitor e outras aplicações. A fibra de carbono ativada (FCA) tem uma aplicação limitada porque normalmente é produzido a partir de fibra especial de poliácridonitrila (PAN) usada como matéria-prima para a produção de fibra de carbono aeronáutica, o que significa um material relativamente caro. Com base nesse fato, a fibra de PAN têxtil, mais barata, tem sido estudada como matéria-prima para a produção de FFCA.

O primeiro passo para a conversão de PAN têxtil em FFCA é o estágio de oxidação/estabilização. Na literatura está relacionado que a oxidação é um passo importante para a formação de material de carbono estrutural (Morgan 2005). Com base neste fato,



investigou-se a relação entre o grau de oxidação do feltro de PAN e as características finais da fibra de carbono ativada visando a aplicação de eletrodos de supercapacitores.

2. Metodologia

O estudo foi realizado com uma fibra de 5,0 dtex que foi oxidada em um forno de laboratório a 250 °C em três momentos diferentes. As amostras foram convertidas em feltro com 200 g/m², oxidadas em 5 diferentes tempos (50, 80, 110, 140 e 170 min) a 250 °C e carbonizadas em atmosfera de argônio, a 900 °C por 20 min. Após a carbonização, o gás argônio foi trocado para dióxido de carbono (200 sccm) e a temperatura foi aumentada para 1000 °C, o processo de ativação levou 2 h.

As amostras foram caracterizadas por analisador de área superficial, para entender a característica de superfície das amostras e por voltametria cíclica, para analisar a capacitância específica das amostras. A análise eletroquímica foi realizada em uma célula eletroquímica simétrica de dois eletrodos, utilizada para simular as condições de um dispositivo real em escala laboratorial, utilizando 2 mol/L de H₂SO₄ como eletrólito.

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra o gráfico de isoterma de N₂ das amostras com diferentes tempos de oxidação. O perfil característicos das curvas é do Tipo I, que corresponde a materiais microporosos segunda a União Internacional da Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry-IUPAC*) (Rodrigues 2018). A quantidade adsorvida (eixo y) corresponde ao tamanho da área superficial. Nota-se portanto, que as amostras 3 e 2 possuem a maior área superficial e as amostras 1, 4 e 5, possuem as menores áreas superficiais, respectivamente. O tamanho da área superficial é de extrema importância neste estudo, pois o processo capacitivo depende de efeitos faradaicos e não faradaicos. O efeitos não faradaicos são predominantes em materiais carbonosos e dependem diretamente da área superficial para ocorrer (Rodrigues et al. 2018; Simon and Gogotsi 2008). Quanto maior área superficial, maior chance de ocorrer efeitos não faradaicos.

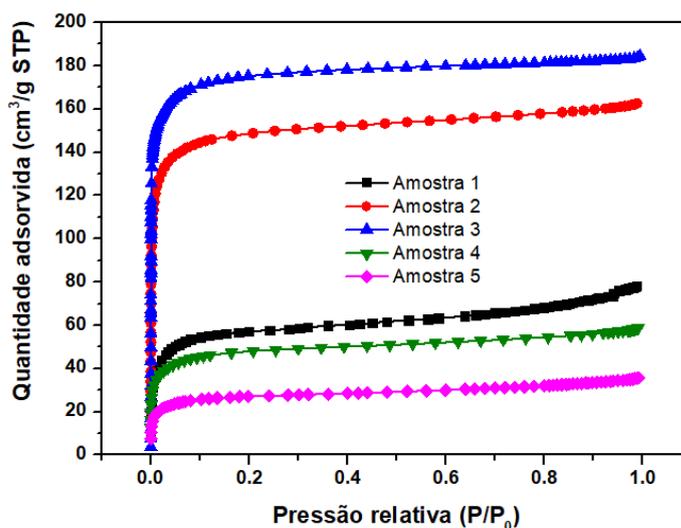


Figura 1. Isoterma de N₂ a 77K.



As micrografias das amostras com diferentes oxidações são apresentadas na Figura 2. A característica de superfície/morfologia dos FFCA depende do processo de fabricação (etapa de fiação da fibra) (Amaral Junior et al. 2017). No caso dos FFCA com diferentes oxidações, é possível identificar que há uma diferença na topografia dos filamentos. Os FFCA mais rugosos (Figura 2c e 2d) apresentam sulcos mais demarcados, no sentido do filamento. Não é possível inferir pelas micrografias sobre sua microporosidade, pois a resolução do equipamento em questão não é suficiente. No entanto, é possível identificar que não há grandes diferenças nos filamentos das FCA após os tratamentos térmicos.

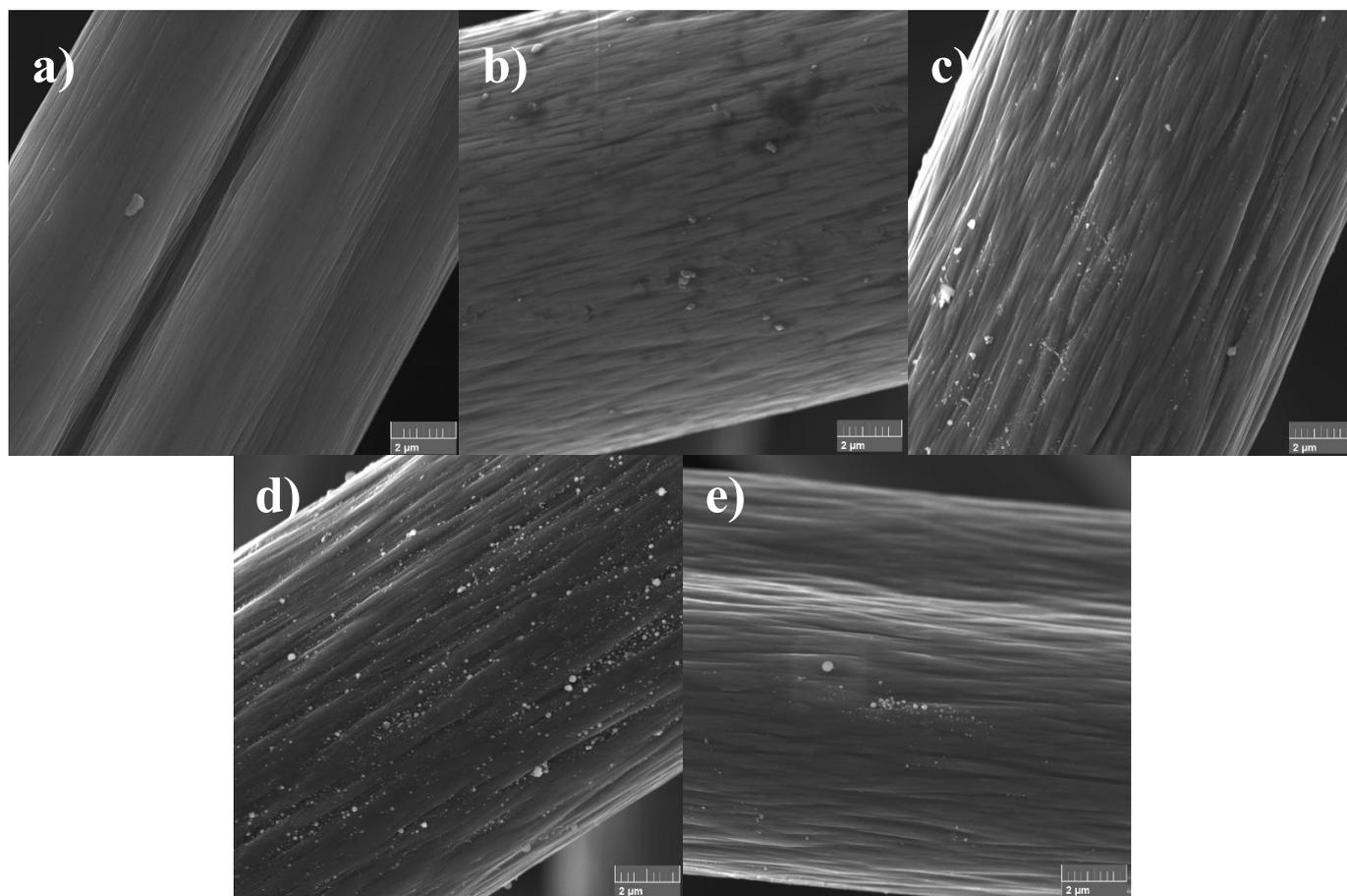


Figura 2. Micrografia das amostras com diferentes oxidações com 20.000x de magnificação.

A voltametria cíclica é uma análise eletroquímica que permite medir a corrente (carga armazenada) ao longo de uma janela de potencial, que no caso deste trabalho foi utilizada 0,0 a 1,0 V. A velocidade com que é feita a varredura de potencial permite analisar o comportamento dos íons no meio e a cinética do material (Wu et al. 2017). A Figura 3 apresenta a voltametria cíclica das amostras de FFCA com diferentes tempos de oxidação realizada com velocidade de 10 mV s^{-1} em meio ácido. Nota-se no voltamograma que o tempo de oxidação a característica de armazenamento de carga. A amostra com maior área de densidade de corrente é a amostra 4. A área de densidade de corrente no voltamograma está relacionada com a capacidade de armazenamento de carga do material (Fang et al. 2012). No entanto, a amostra que apresentou maior área superficial foi a amostra 3, que apresentou menor área de densidade de corrente que a amostra 4. Isso pode ser explicado



pela química de superfície das amostras. Na etapa de oxidação/estabilização, são criadas pontes de oxigênio para ocorrer a ciclização da poliacrilonitrila. Nesse momento podem ocorrer defeitos estruturais que dão origem a diferentes grupos funcionais (Marcuzzo et al. 2018). Grupos funcionais nitrogenados podem contribuir significativamente para a capacitância específica do material (Yang et al. 2018), compensando a questão de área superficial.

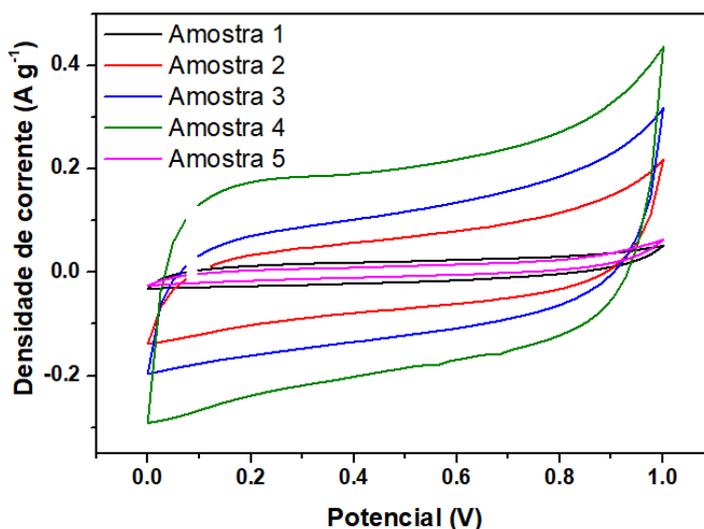


Figura 3. Voltametria cíclica realizada com velocidade de 10 mV s^{-1} em 2 mol/L de H_2SO_4 .

4. Conclusão

O trabalho apresenta um estudo da modificação da etapa de oxidação/estabilização de feltros de fibra de carbono ativada e sua influência nas características morfológicas e capacitivas do material final. As caracterizações realizadas mostraram que há uma modificação na superfície das amostras, tanto em área superficial quanto em química de superfície. A amostra que apresentou maior resposta capacitiva foi a amostra 4. No entanto, são necessárias mais caracterizações para entender todos os aspectos que contribuem para tais modificações.

Agradecimentos: Os autores agradecem ao INPE pela infraestrutura laboratorial e a CAPES pelo financiamento.

Referências

- Amaral Junior, Miguel Angelo, Jorge Tadao Matsushima, Mirabel Cerqueira Rezende, Emerson Sarmiento Gonçalves, Jossano Saldanha Marcuzzo, and Maurício Ribeiro Baldan. 2017. "Production and Characterization of Activated Carbon Fiber from Textile PAN Fiber." *Journal of Aerospace Technology and Management* 9(4):423–30.
- Fang, Yan, Bin Luo, Yuying Jia, Xianglong Li, Bin Wang, Qi Song, Feiyu Kang, and Linjie Zhi. 2012. "Renewing Functionalized Graphene as Electrodes for High-Performance Supercapacitors." *Advanced Materials* 24(47):6348–55.
- Marcuzzo, Jossano Saldanha, Aline Castilho Rodrigues, Barbara Pinheiro, Aline Fontana



X Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais

7 a 9 de agosto de 2019

- Batista, Andrés Cuña, Jorge Tadao Matsushima, and Maurício Ribeiro Baldan. 2018. "Oxidation Degree Effect on Activated Carbon Fiber Felt for Supercapacitor Electrode." Pp. 2–4 in *Carbon Conference*.
- Morgan, Peter. 2005. *Carbon Fibers and Their Composites*. Boca Raton: Taylor & Francis Group.
- Rodrigues, Aline Castilho. 2018. "Caracterização de Fibras de Carbono Ativado - Aplicação Em Supercapacitores Utilizando Deposição de Ferro e Prata."
- Rodrigues, Aline Castilho, Elen Leal da Silva, Sandro Fonseca Quirino, Andrés Cuña, Jossano Saldanha Marcuzzo, Jorge Tadao Matsushima, Emerson Sarmento Gonçalves, and Maurício Ribeiro Baldan. 2018. "Ag@Activated Carbon Felt Composite as Electrode for Supercapacitors and a Study of Three Different Aqueous Electrolytes." *Materials Research* 22(1):1–6.
- Simon, Patrice and Yury Gogotsi. 2008. "Materials for Electrochemical Capacitors." *Nature Materials* 7(11):845–54.
- Wu, Shuxing, Kwan San Hui, Kwun Nam Hui, Je Moon Yun, and Kwang Ho Kim. 2017. "A Novel Approach to Fabricate Carbon Sphere Intercalated Holey Graphene Electrode for High Energy Density Electrochemical Capacitors." *Chemical Engineering Journal* 317:461–70.
- Yang, Jingqi, Yixiang Wang, Jingli Luo, and Lingyun Chen. 2018. "Highly Nitrogen-Doped Graphitic Carbon Fibers from Sustainable Plant Protein for Supercapacitor." *Industrial Crops and Products* 121(April):226–35.