



Ativação da fibra de carbono via vapor d'água e CO₂ para aplicação em supercapacitores.

Camila Alves Escanio¹, Erica Freire Antunes², Evaldo José Corat¹

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

²Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP, Brasil.

camilaescanio@gmail.com

Resumo. As fibras de carbono foram obtidas via pirólise da viscose e foram submetidas posteriormente a diferentes tratamentos de funcionalização com o intuito de incrementar sua atividade eletroquímica. Utilizou-se vapor d'água e gás carbônico como agentes de ativação. O tratamento foi realizado nos tempos de 15, 30 e 60 min e a ação dos gases foi avaliada separadamente e em conjunto. As micrografias dos eletrodos após os processos demonstraram a mudança morfológica na superfície das FC como a criação de poros, e os ensaios eletroquímicos mostraram que as funcionalizações tornaram a superfície das FC eletroquimicamente ativa. O eletrodo cujo tratamento foi realizado no tempo de 15 min com a ação simultânea do CO₂ e do vapor d'água alcançou o maior valor de capacitância, 150 F/g. Ademais, todas as amostras mostraram um potencial para a aplicação em supercapacitores.

Palavras-chave: Fibra de Carbono; Supercapacitores; Ativação.

1. Introdução

A aplicação de supercapacitores no armazenamento de energia no setor aeroespacial têm sido motivada pelo seu conjunto de propriedades únicas como capacidade de operar em amplas faixas de temperatura (-40 °C a 65°C), capacidade de suportar altos pulsos de energia e por possuírem elevada vida útil [Buegler, 2017]. Além disso, os supercapacitores possuem a versatilidade de operar independentemente ou em combinação com outros dispositivos, como baterias de íon lítio [Pandolfo and Hollenkamp 2006]. Em nanossatélites, isso pode ser traduzido como uma redução de massa e volume do sistema de armazenamento de energia [Shimizu and Underwood 2013].

Materiais de carbono são os principais candidatos a serem utilizados como eletrodos em capacitores eletroquímicos devido a sua estabilidade química, e excelentes propriedades mecânicas e condutivas [Chen 2008]. Em especial, a fibra de carbono (FC) é comumente utilizada como substrato condutor na preparação de eletrodos de supercapacitores [Wang 2016]. Todavia, sua natureza hidrofóbica compromete a interação com o eletrólito aquoso, além disso, sua baixa área superficial é um impedimento ao armazenamento de carga [Suktha 2015]. Consequentemente, esses materiais devem ser submetidos a processos de ativação com o intuito de incrementar sua atividade eletroquímica.



Este trabalho teve por objetivo investigar o efeito da funcionalização na capacitância específica da fibra de carbono. Para isso, foram variados os agentes de ativação e os tempos de tratamento.

2. Metodologia

2.1. Pirólise da Viscose

A fibra de carbono foi obtida através da pirólise de um tecido de viscose, tamanho 350 cm x 42 cm e massa 33,72g. O tecido foi inserido em um reator tubular de quartzo e submetido a atmosfera inerte de nitrogênio (400sccm) durante 20 minutos a fim eliminar o oxigênio presente na câmara. Então, o forno foi aquecido a um fluxo de 5 °C/min até a temperatura de 850 °C. A amostra foi mantida por um período de 2 horas no interior do reator após a temperatura de trabalho ser atingida. Por fim, a fonte foi desligada e a amostra retirada após o forno atingir a temperatura ambiente.

2.2. Funcionalização da Fibra de Carbono

Os tratamentos de funcionalização tiveram como objetivo tornar a superfície da FC eletroquimicamente ativa através a criação de poros e aumento da área superficial. Os experimentos foram conduzidos em um reator tubular de quartzo utilizando gás CO₂ e vapor d'água como agentes de ativação. Peças de 1,5 x 1,5 cm de FC foram inseridas no forno e submetidas a uma atmosfera inerte de argônio (200sccm) durante 15 min. Ao atingir a temperatura de tratamento (850 °C), o forno foi arrastado e as amostras submetidas à região termicamente ativa e, então, iniciou-se o fluxo do(s) gas(es) utilizados na ativação da FC. O tempo de tratamento foi variado em 15, 30 e 60 min. A **Tab.1** elucida o tipo de tratamento e o modo como foi realizado.

Tabela 1. Tratamentos de ativação realizados na FC após o processo de pirólise.

Amostras	Tratamento	Descrição
a	Vapor d'água	Um recipiente fechado contendo água foi aquecido através de um banho térmico até uma temperatura de 80 °C, o fluxo de vapor produzido foi arrastado pelo gás argônio e inserido no reator.
b	CO ₂ com Ar	Um fluxo de 100 sccm de CO ₂ foi inserido no reator juntamente com Ar (200 sccm).
c	Vapor d'água + CO ₂	Fluxo simultâneo de Vapor d'água e CO ₂ (100 sccm)
d	Vapor d'água + CO ₂	Fluxo simultâneo de Vapor d'água e CO ₂ (50 sccm)

2.3 Caracterização dos materiais

O tecido de viscose foi submetido a uma análise termogravimétrica (TGA) e as amostras de FC foram caracterizadas quanto a sua morfologia por Microscopia eletrônica de varredura (Microscópio TESCAN-MIRA3) antes e após os tratamentos de funcionalização.

Medidas eletroquímicas de voltametria cíclica (VC) e curvas de carga e descarga (CD) foram realizadas em um potenciostato AUTOLAB da Metrohm. Para isso, utilizou-se



uma célula de três eletrodos, com eletrodo de referência de Ag/AgCl e contra-eletrodo de platina (área de 4cm²). Os testes foram conduzidos em meio ácido de H₂SO₄ 1,0 M. A **Tab. 2** descreve detalhadamente os parâmetros utilizados nos testes de VC e CD.

Tabela 2. Parâmetros utilizados nos testes eletroquímicos de VC e CD.

Voltametria Cíclica	Carga e Descarga
Velocidades de varredura 0,01; 0,05 e 0,1 V/s	Corrente: 5,0 mA
Janela de potencial: -0,35 a 1,00 V	Potencial de corte: 0 a 0,8 V
5 Ciclos	5 ciclos

3. Resultados e Discussão

3.1 Pirolise da Viscose

A **Fig.1** elucida o processo de decomposição térmica do tecido de viscose em atmosfera inerte de N₂ e no ar atmosférico.

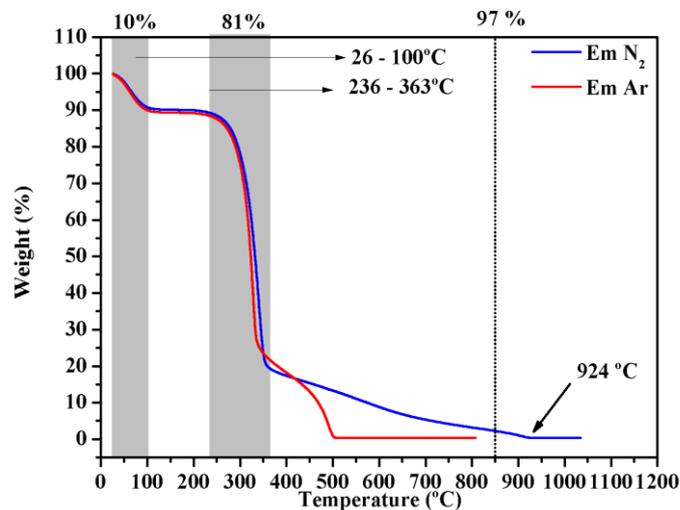
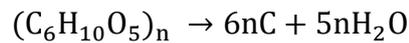


Figura 1. Análise Termogravimétrica do tecido de viscose em atmosfera de N₂ e ao ar.

A presença de uma atmosfera oxidante tem como consequência um processo de decomposição mais agressivo, visto que a presença de O₂ tende a acelerar as reações, dessa forma a amostra é completamente consumida a uma temperatura de 500 °C. Na presença de uma atmosfera inerte, a degradação térmica se processa mais lentamente, ao passo que o tecido é consumido completamente a 924 °C. A pirolise mais lenta acarreta um produto final com melhores propriedades, isso se traduz em uma fibra de carbono com melhor resistência mecânica, melhor densidade e maior porosidade [Shafizadeh and Bradbury 1979].



O processo de pirólise é acompanhado por uma intensa perda de massa do material. Uma unidade de repetição da molécula de celulose contém 10 átomos de hidrogênio e 5 de oxigênio o que corresponde a cinco moléculas de água de modo que teoricamente é inevitável uma perda de peso maior que 55% [Goodhew, Clarke and Bailey 1975].



Dessa forma, no final do processo de pirólise a massa total da amostra sofreu uma redução de 87 %, resultando em uma massa final de 4,54 g.

A **Fig.2** é composta pela micrografia da viscose antes do processo de pirólise (I) e após (II). Observou-se a formação de nanopartículas na superfície da FC (Fig. 2II) isso pode ser justificado pela presença de contaminantes de sódio inerentes ao processo de fabricação da viscose. O mapeamento realizado nas amostras utilizando o EDS confirmou a presença de sódio na composição das amostras.

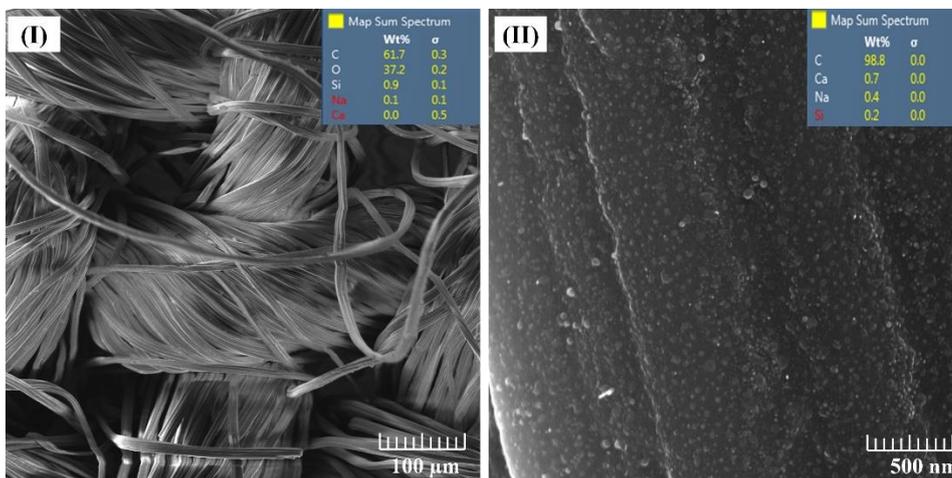


Figura 2. MEV e EDS da Viscose antes do processo de pirólise (I) e após o processo de pirólise (II).

3.2 Funcionalização da fibra de carbono

O contato entre o vapor d'água e o carbono gera a formação de H₂ e CO, agentes responsáveis pela a oxidação da FC. Um aumento no tempo de tratamento provoca o alargamento dos poros formados nos estágios iniciais como pode ser observado na **Fig. 3**. Ademais, tempos maiores de tratamento favoreceram as reações entre os agentes oxidativos e o carbono provocando maiores graus de queima 19,5%, 30% e 42% nos tempos de 15, 30 e 60 min respectivamente [Rodríguez-Reinoso, Molina-Sabio and González 1995], [Román 2008] e [Ryu 1993].

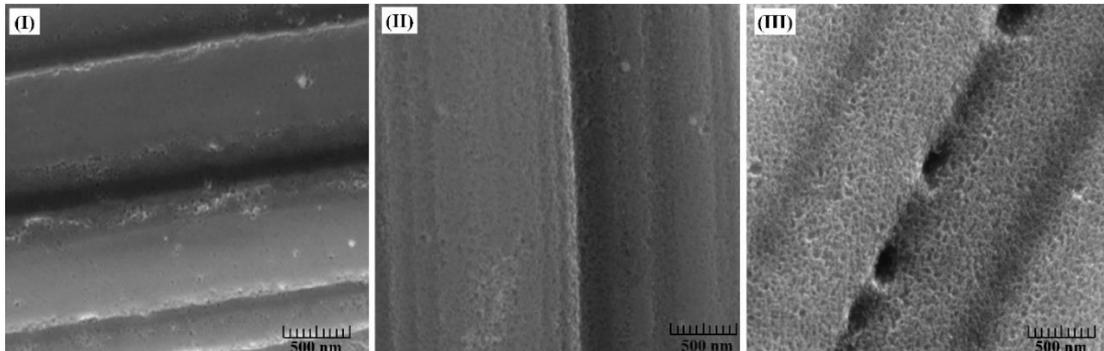
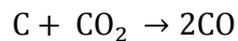


Figura 3. Amostra “a” tratada a 15 min (I), 30 min (II) e 60 min (III).

O CO₂ se combina com o carbono segundo a reação:



O caráter endotérmico dessa reação provoca o desenvolvimento de microporosidade nos estágios iniciais, seguido da ampliação dos poros como pode ser visto na **Fig.4** [Rodríguez-Reinoso, Molina-Sabio and González 1995] e [Román, 2008]. Além disso, semelhantemente ao tratamento com vapor d’água o aumento no tempo de tratamento de 15 para 30 min provocou maiores valores de queima (21% - 41%) e acima de 30 min a fibra de carbono foi consumida completamente [Ryu 1993].

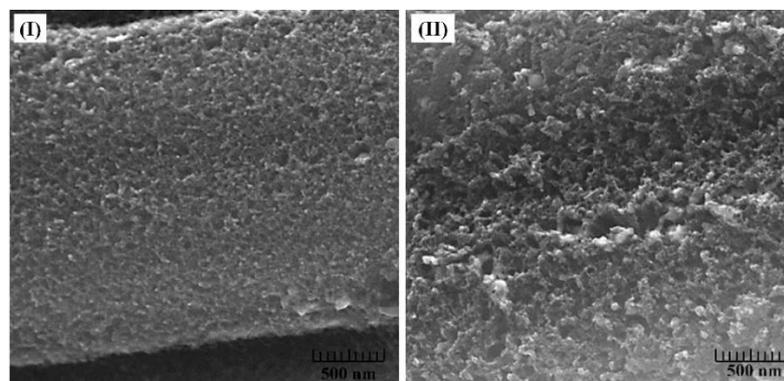


Figura 4. Amostra “b” tratada a 15 min (I) e 30 min (II).

Segundo Ryu, 1993 a utilização dos dois agentes ativadores provoca um aumento na pressão parcial do sistema aumentando a probabilidade de reação entre eles e o carbono. Como consequência, tem-se o desenvolvimento de uma porosidade mais sistematizada. O CO₂ cria os microporos e os amplia enquanto o vapor d’água reage nas paredes dos poros já formados convertendo-os em meso e macroporos. O grau de queima aumentou de 25% em 15 min para 55% em 30 min, valores estes mais expressivos que os obtidos com a ativação utilizando os agentes separadamente [Rodríguez-Reinoso, Molina-Sabio and González 1995] e [Román 2008].

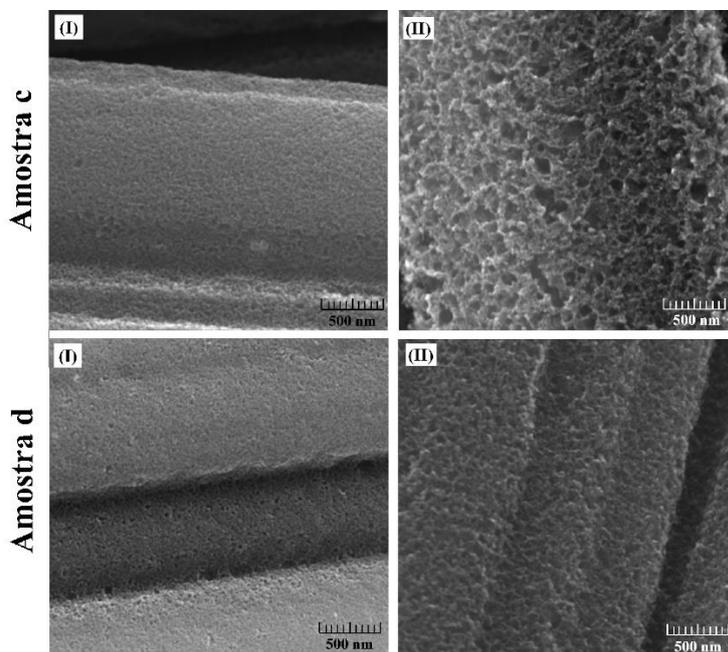


Figura 5. Amostras “c” e Amostra “d” após 15 min (I) e 30 min (II) de tratamento.

Os voltamogramas apresentados na **Fig.6** demonstram o comportamento das amostras tratadas em 15min (I) e 30 min (II). Não foi observado a presença de picos de oxidação e redução, o que sugere que os grupos funcionais anexados na superfície da FC após a ativação não influenciaram no comportamento capacitivo do material. Notou-se uma alteração na inclinação do voltamograma da amostra **d** após 30 min de tratamento. Isso se traduz em um aumento da resistência à transferência de elétrons e redução do comportamento capacitivo.

(I) 15 min

(II) 30 min

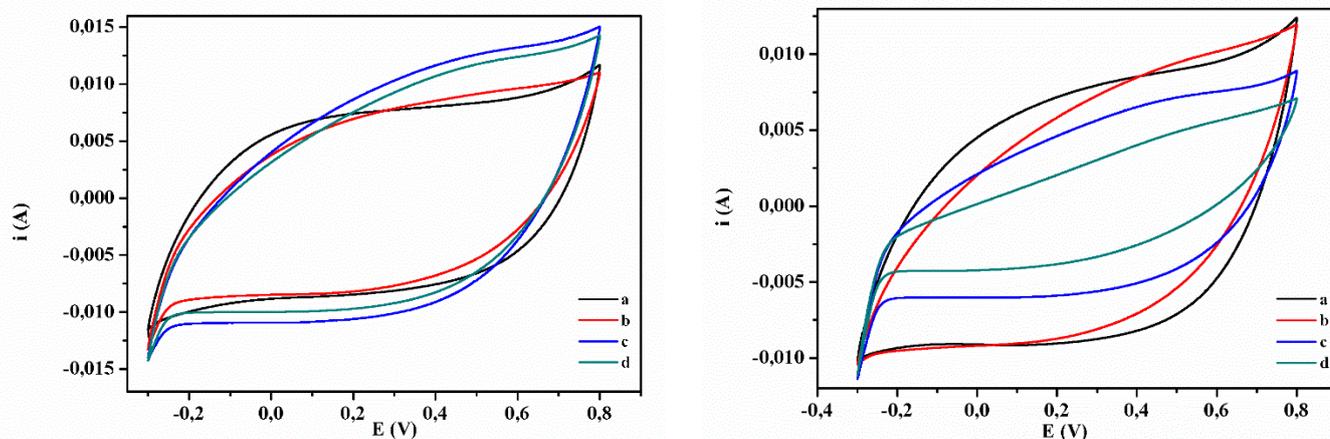


Figura 6. Voltametria cíclica das amostras após 15 (I) e 30 min (II) de tratamento.



A **Fig.7** mostra o segundo ciclo dos cinco realizados nos testes cronopotenciométricos. As capacitâncias específicas foram calculadas utilizando os valores da curva de descarga e estão dispostas na **Tab. 3**. As amostras tratadas no tempo de 15 minutos exibiram curvas com comportamento semelhantes. No geral ambas apresentaram um perfil triangular e uma pequena queda ôhmica resultado da resistência associada a FC. A amostra **d** alcançou uma maior capacitância específica (150,60 F/g).

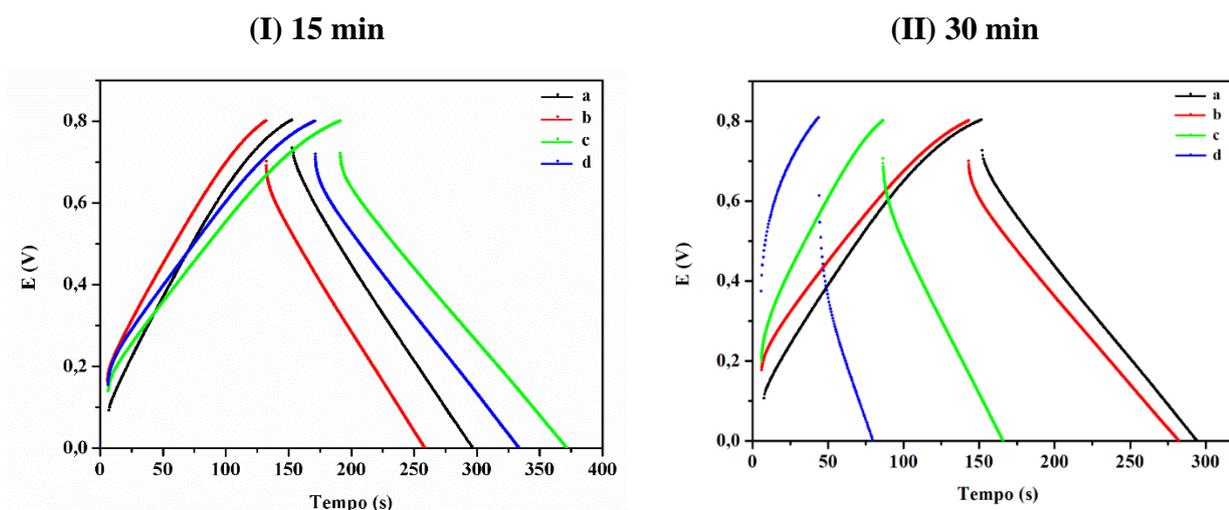


Figura 7. Curvas de Carga e descarga do segundo ciclos das amostras tratadas a 15 min (I) e 30 min (II).

Tempos maiores de tratamento fornecem capacitâncias maiores, exceto para a amostra **d**. Possivelmente, ocorre um aumento da área superficial no eletrodo, gerando uma área adicional para a formação da dupla camada elétrica. Acredita-se que o tratamento de 30 min utilizando vapor d'água mais CO₂ (50sccm), tenha sido muito agressivo no sentido de reduzir a área eletroquimicamente ativa.

Tabela 3. Capacitância específica das amostras a-d após diferentes tempos de ativação.

Amostras	Capacitância (F/g)		
	15 min	30 min	60 min
a	94,98	121,14	132,97
b	102,12	130,96	-
c	129,40	142,45	-
d	150,60	76,00	-

Por fim, foi calculada a potência específica e a energia específica das amostras (**Tab.4**). Esses valores foram plotados no gráfico de Ragone (**Fig.8**), a fim de verificar se as amostras estão na faixa de supercapacitores conforme estabelecido pela literatura.



Tabela 4. Potência específica e Energia específica das amostras a-d após diferentes tempos de ativação.

Amostras	Potência Específica (W/Kg)			Energia Específica (Wh/Kg)		
	15 min	30 min	60 min	15 min	30 min	60 min
a	20,72	21,02	20,63	8,44	10,76	11,82
b	23,39	21,11	-	9,07	11,64	-
c	16,16	36,83	-	11,50	12,66	-
d	18,27	90,00	-	13,39	6,75	-

As amostras ficaram em um limiar entre baterias e supercapacitores, a amostra d ocupou uma posição bem dentro da faixa de supercapacitores.

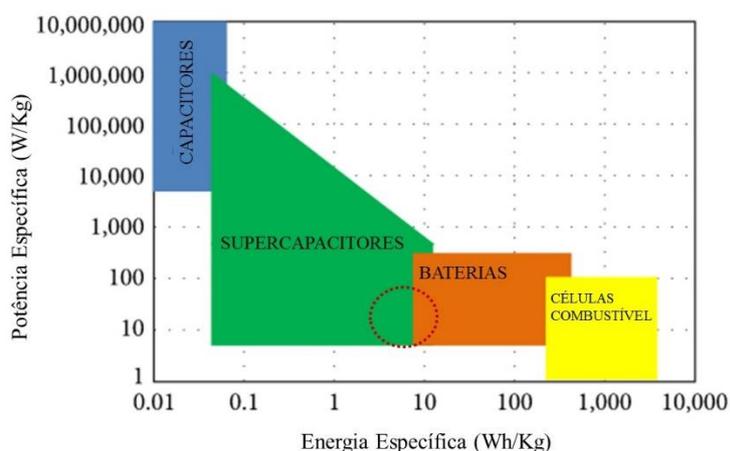


Figura 8: Gráfico de Ragone das amostras a-d.

Fonte: Adaptada de [Saleem, Desmaris and Enoksson 2016].

4. Conclusão

A obtenção da fibra de carbono via pirólise da viscosa foi satisfatória. Todos os processos de ativação da superfície da FC incrementaram sua atividade eletroquímica. O aumento no tempo de tratamento acarreta maiores valores de capacitância, possivelmente em virtude do ganho na área superficial. Além disso, foi observado que a utilização dos agentes de ativação em conjunto tende a promover uma porosidade mais sistematizada sendo possível obter maiores valores de capacitância específica. A amostra tratada com vapor d'água e gás carbônico durante 15 min atingiu o maior valor de capacitância (150,60 F/g) dentre os outros eletrodos testados. Os processos de ativação se mostraram promissores, e todas as amostras podem ser aplicadas como eletrodos para supercapacitores.



Agradecimentos: À FAPESP projeto nº 2019/08473-1 pelo apoio financeiro e ao INPE pela infraestrutura disponibilizada.

Referências

- Buergler, B.; Faure, B.; Latif, D.; Diblik, L.; Vasina, P.; Gineste, V. and Simcak, M. (2017) "Towards Supercapacitors in Space Applications". In: E3S Web of Conferences, v. 16, n. 1, pages 1–8. DOI: 10.1051/e3sconf/20171617003.
- Chen, X. L.; Li, W. S.; Tan, C. L.; Li, W. and Wu, Y. Z. (2008). "Improvement in electrochemical capacitance of carbon materials by nitric acid treatment". In: Journal of Power Sources, v. 184, n. 2, pages 668–674. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.05.073.
- Goodhew, P. J.; Clarke, A. J. and Bailey, Y, J. E. (1975). "A review of the fabrication and properties of carbon fibres". In: Materials Science and Engineering, v. 17, n. 1, pages. 3–30. DOI: 10.1016/0025-5416(75)90026-9.
- Pandolfo, A. G. and Hollenkamp, A. F. (2006). "Carbon properties and their role in supercapacitors". In: Journal of Power Sources, v. 157, n. 1, pages 11–27. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.065.
- Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. and González, M.T. (1995). "The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons". In: Carbon, v. 33, n. 1, pages 15–23. DOI: 10.1016/0008-6223(94)00100-E.
- Román, S.; González, J. F.; González-García, C. M.; Zamora, F. (2008). "Control of pore development during CO₂ and steam activation of olive stones". In: Fuel Processing Technology, v. 89, n. 8, pages 715–720. DOI: 10.1016/j.fuproc.2007.12.015.
- Ryu, S.K.; Jin, H.; Gondy, D.; Pussex, N. and Ehrurger, P. (1993). "Activation of carbon fibres by steam and carbon dioxide" . v. 1, pages 2.
- Saleem, A. M.; Desmaris, V. and Enoksson, P. (2016). "Performance Enhancement of Carbon Nanomaterials for Supercapacitors". In: Journal of Nanomaterials. DOI: 10.1155/2016/1537269.
- Shafizadeh, F. and Bradbury, A. G. W. (1979). "Thermal degradation of cellulose in air and nitrogen at low temperatures". In: Journal of Applied Polymer Science, v. 23, n. 5, pages. 1431–1442. DOI: 10.1002/app.1979.070230513.
- Shimizu, T. and Underwood, C. (2013) "Super-capacitor energy storage for micro-satellites: Feasibility and potential mission applications". In: Acta Astronautica, v. 85, pages. 138–154. DOI: 10.1016/j.actaastro.2012.12.005.
- Suktha, P. (2015). "High-Performance Supercapacitor of Functionalized Carbon Fiber Paper with High Surface Ionic and Bulk Electronic Conductivity: Effect of Organic Functional Groups". In: Electrochimica Acta, v. 176, pages. 504–513. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.07.044.
- Wang, Z; Han, Y; Zeng, Y.; Qie, Y.; Wang, Y.; Zheng, D.; Lu, X. and Tong, Y. (2016). "Activated carbon fiber paper with exceptional capacitive performance as a robust electrode for supercapacitors". In: Journal of Materials Chemistry A, v. 4, n. 16, pages 5828–5833, 2016. DOI: 10.1039/c6ta02056a.