



# **INFLUÊNCIA DO TORQUE DE FECHAMENTO NA CÉLULA ELETROQUÍMICA SIMÉTRICA DE DOIS ELETRODOS USANDO ELETRODOS DE FIBRA DE CARBONO**

## **RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/INPE/CNPq)**

**Jonathan Martimiano Teixeira Santos (ETEP, Bolsista PIBIC/CNPq)**  
E-mail: jonathanmartimiano@outlook.com

**Aline Castilho Rodrigues (Coordenação/Divisão, Orientador)**  
E-mail: alinerodrigues\_1@msn.com

### **COLABORADORES**

**Dr. Maurício Ribeiro Baldan (COCTE/ LABAS/INPE)**

**Julho de 2019**



Meus agradecimentos a todos que participaram de forma passiva ou ativamente, no meu desenvolvimento de conhecimento e maiores habilidades no ramo científico, em especial minha orientadora Aline C. Rodrigues, sua aluna Manuella G. C. Munhoz e ao Prof. Sandro F. Quirino.



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

t	Tempo
v	Velocidade
Ef	Potencial Final
Ei	Potencial Inicial
mA	Miliampere
mVs	Milivolts por Segundo
FCA	Fibra de Carbono Ativada
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
PAN	Poliacriolônitrila
INPE	Instituto Nacional de Pesquisa Espacial
SID	Serviço de Informação e Documentação
SPG	Serviço de Pós-Graduação
TDI	Teses e Dissertações Internas



## Resumo

A evolução da tecnologia cada vez mais nos desafia buscar novas fontes de armazenamento de energia. Um material que vem recebendo grande atenção nos últimos anos é o carbono e suas derivações, como a fibra de carbono ativada (FCA), que pode ser facilmente encontrada, tem baixo custo para aquisição, além de apresentar uma boa densidade de energia por volume, baixa degradação após centenas de ciclos, baixa resistividade elétrica e distribuição homogênea de poros. Isso faz com que o interesse de estudo de sua aplicação como eletrodo de supercapacitores seja crescente no ramo de pesquisa e desenvolvimento. Neste trabalho a confecção dos eletrodos de FCA se iniciou com a carbonização da Poliacrilonitrila (PAN) pré-oxidada e posterior ativação. Foram seccionadas 30 amostras de 8 mm que foram unidas em pares a fim de serem testadas como eletrodos em uma célula eletroquímica simétrica de dois eletrodos do tipo Swagelok®. As amostras foram submetidas a torques de 6, 12, 18, 24 e 30N.cm, com a intenção de se identificar a correlação do torque com o efeito capacitivo. As análises eletroquímicas foram realizadas em triplicatas para se obter uma melhor resolução e uma barra de erro do experimento. Os resultados foram comparados em função dos torques, correntes e tensão aplicadas.



## LISTA DE IMAGENS

Figura 1 – Célula de Swagelok.....	11
Figura 2 – Gráfico de voltametria cíclica das amostras com os torques de 6, 12, 18, 24 e 30 N.cm.....	13
Figura 3 – Gráficos de Carga e Descarga com correntes de 1 mA a), 2 mA b), 5 mA c), 10 mA d), 20 mA e) e 50 mA f), com os torques de 6, 12, 18, 24 e 30N.cm.....	15
Figura 4 – Capacitância específica com torque de fechamento a 1 mA.....	16
Figura 5 – Gráfico de Impedância Eletroquímica com torques de 6, 12, 18, 24 e 30 N.cm.....	17

## SUMÁRIO



1. Introdução.....	6
2. Objetivos.....	7
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	7
3.1. Supercapacitores .....	8
3.2. Fibra de carbono ativada.....	8
3.3. Medidas eletroquímicas .....	8
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	10
4.1. Preparação das Amostras.....	10
4.2. Aplicação de Torque .....	11
4.3. Eletroquímica.....	11
5. ANÁLISES E RESULTADOS.....	12
5.1. Impedância Eletroquímica .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
5.2. Carga e Descarga.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
5.3. Voltametria Cíclica.....	12
6. CONCLUSÕES .....	17
7. Referências Bibliográficas.....	17

## 1. Introdução

Supercapacitores são dispositivos semelhantes aos capacitores convencionais e baterias, sendo que uma das diferenças é o método de armazenagem da carga elétrica e a alta velocidade de carregamento e descarregamento. Sua composição é a partir de dois eletrodos simétricos, chamados de supercapacitores simétricos, separados por um dielétrico e submersos em um eletrólito como meio condutor de íons. A grande utilização desses dispositivos se dá em situações em que se necessita um alto potencial de energia, estando presentes em sistemas como carros elétricos, computadores e aviões [1].

Atualmente os centros de desenvolvimento e pesquisa de materiais demonstram cada vez mais interesse nos estudos desse método de armazenamento de energia, visando explorar formas de aumentar sua capacitância. As técnicas mais utilizadas atualmente são baseadas no revestimento das placas de metais por materiais que apresentam elevada porosidade capaz de armazenar uma boa quantidade de cargas elétricas. Outros materiais utilizados são os nanotubos de carbono e grafeno, que são muito explorados por empresas, como a Tesla [2], [3].

O desenvolvimento desses dispositivos atualmente se concentra em atender requisitos como: elevada ciclabilidade com baixo custo de produção, e alta disponibilidade de matéria-prima sendo amigáveis ao meio ambiente. Há diversos tipos de materiais sendo estudados como eletrodos de supercapacitor, porém os mais utilizados são materiais de carbono. [4]

## **2. Objetivos**

Neste trabalho a aplicação de torques foi realizada com o objetivo de diminuir a resistência da passagem de cargas elétricas de um eletrodo ao outro estimulando assim o aumento de cargas em seu interior, e conseqüentemente, uma maior capacitância. Nesse sentido, para entender a relação entre o torque aplicado no fechamento da célula eletroquímica e a respectiva capacitância será realizada a caracterização eletroquímica.

## **3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**



### 3.1. Supercapacitores

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. Como mencionado anteriormente, isto equivale a desenvolver novos materiais, em que é necessário maximizar a área de superfície do material (devido a dupla camada elétrica) e/ou a concentração de grupos funcionais (proporcionam 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. [5]

### 3.2. Fibra de carbono ativada

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. As FCAs 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 a 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 [6] [7].

### 3.3. Medidas eletroquímicas

Eletroquímica é o ramo da química preocupado com a inter-relação de efeitos elétricos e químicos. Uma grande parte deste campo lida com o estudo da química alterações causadas pela passagem de uma corrente elétrica, a produção de energia elétrica por reações químicas e capacidade dos materiais armazenarem carga elétrica. [8]

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução<sup>1-4</sup>, e estas informações são de grande interesse na eletroquímica aplicada ou básica. A técnica de espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica, que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades. [9]

A voltametria cíclica é reconhecida, desde a década de 80 do século passado, como um dos métodos eletroquímicos mais populares que pode dar uma visão global dos processos que resultam de reações redox, que possam ocorrer num eletrodo reativo (metal ou liga), por efeito da polarização eletroquímica, entre dois valores de potenciais,  $E_i$  e  $E_f$ . O varrimento do potencial é realizado a uma velocidade constante ( $v$ ), sendo o potencial ao fim de um tempo ( $t$ ). [10]

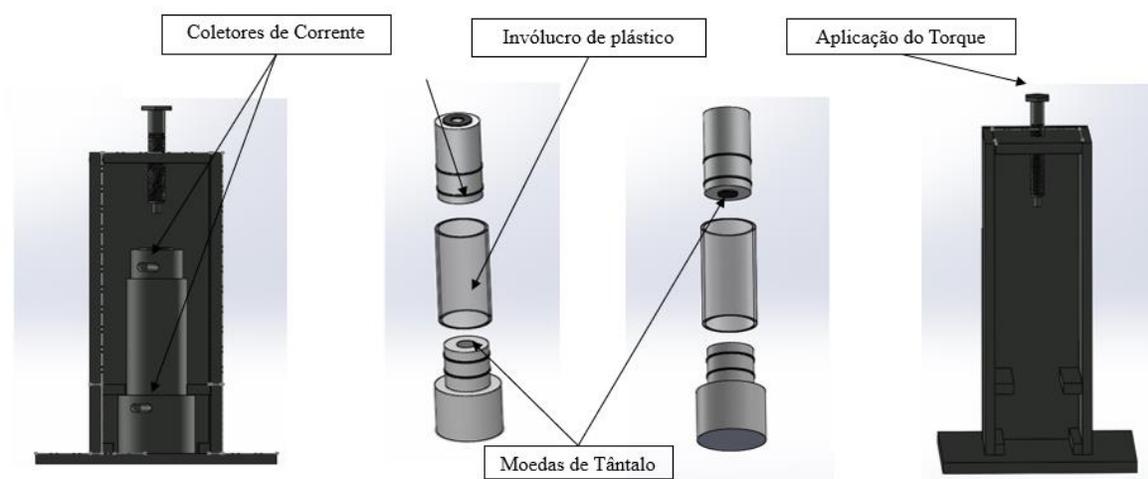
Geralmente emprega-se cronopotenciometria de corrente constante, em que a corrente constante aplicada ao eletrodo de trabalho faz com que a espécie eletroativa seja reduzida a uma taxa constante. O potencial do eletrodo move-se para valores característicos do par redox e varia com o tempo à medida que a taxa de concentração  $[O] / [R]$  muda na superfície do eletrodo. No caso de uma redução, após a concentração de O cair para zero na superfície do eletrodo, o fluxo de O torna-se insuficiente para aceitar todos os elétrons sendo forçados através da interface eletrodo-eletrólito. O potencial, nesse tempo de transição, então muda rapidamente para valores mais negativos, até que uma nova segunda redução possa ser iniciada [11].

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Preparação das Amostras

A partir da fibra de carbono foram seccionados 30 pedaços de 8mm de diâmetro e as amostras foram levadas à estufa onde ficaram por duas horas a uma temperatura de 100 °C a fim de se extrair a umidade das fibras. Após essa etapa, as amostras foram pesadas em uma balança analítica modelo FA2204B. Foram feitos pares com as amostras de pesos similares, que ficaram em repouso, submersas em eletrólito ácido de 2 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, por vinte e quatro horas.

Para a preparação da célula eletroquímica do tipo Swagelok (Figura 1) foram posicionadas verticalmente dentro do invólucro entre as moedas de tântalo respectivamente, a fibra de carbono, separador e outra fibra de carbono, submersos em meio ácido de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (eletrólito).



**Figura 1 – Célula de Swagelok**

A célula utilizada simula um supercapacitor e é constituída por duas moedas metálicas de tântalo que ficam em contato com as fibras de carbono ativada que são separadas entre si por uma membrana de fibra de vidro, este conjunto é submerso em eletrólito ácido de 2 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

O torque é aplicado no topo da célula rosqueando um parafuso que faz pressão no conjunto, assim aproximando os componentes e diminuindo a resistência entre eles.



## 4.2. Aplicação de Torque

A aplicação de torques foi feita diretamente na célula de dois eletrodos já com as fibras de carbono inseridas, por meio de um torquímetro eletrônico digital da marca MICROTORX SPARTA, que foi regulado com torques de 6, 12, 18, 24 e 30 N.cm. Em cada torque foram realizadas medidas eletroquímicas.

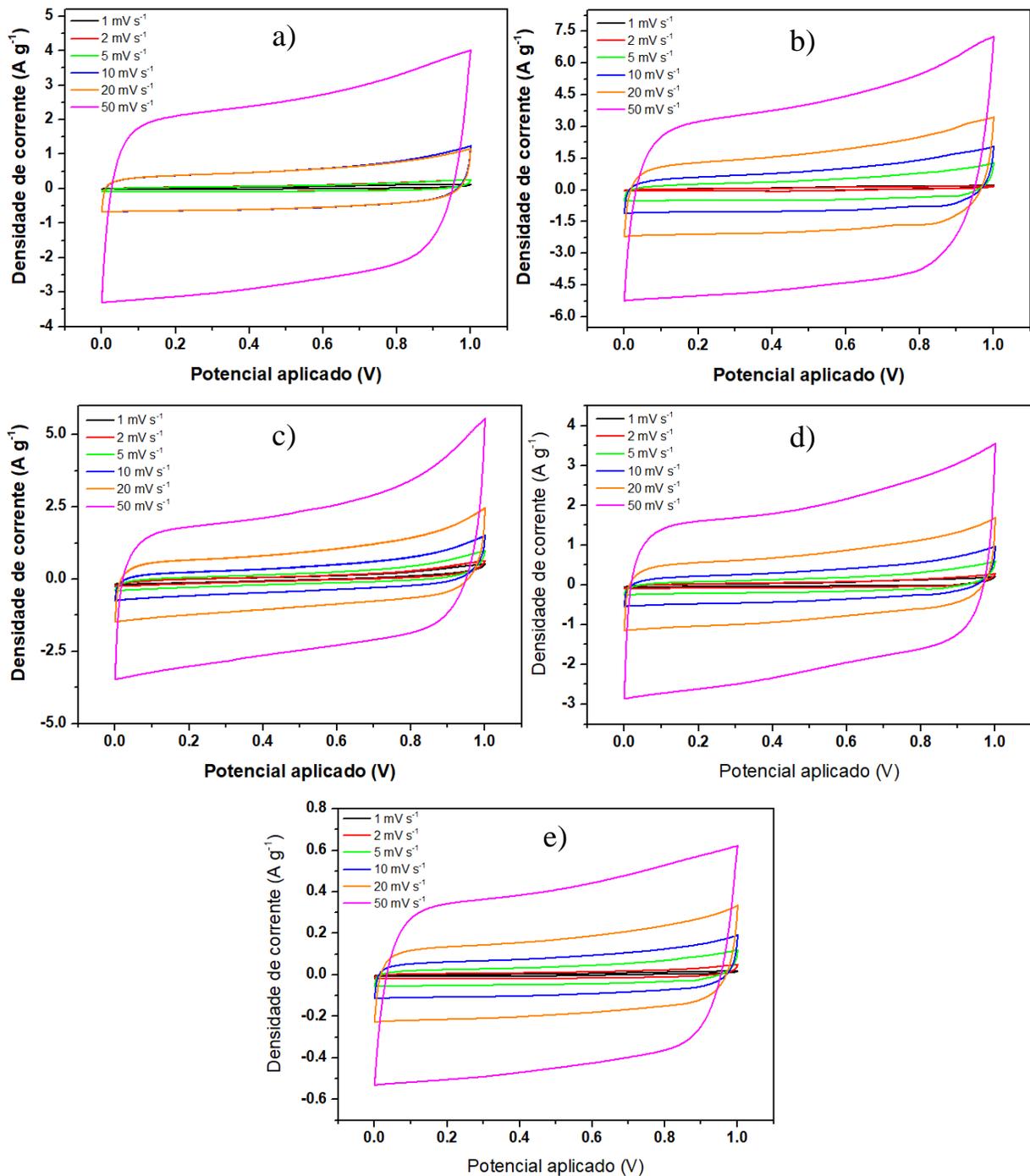
## 4.3. Eletroquímica

Os resultados apresentados pelas amostras foram medidos através dos testes eletroquímicos de impedância eletroquímica, curvas galvanostáticas de carga e descarga, voltametria cíclica e a fim de se determinar a amostra com o melhor efeito capacitivo, foi calculada a capacitância específica, foi-se feita triplicata dos dados a fim de se descobrir o desvio padrão.

## 5. ANÁLISES E RESULTADOS

### 5.1. Voltametria Cíclica

A Figura 2 apresenta as voltametrias cíclicas das amostras com vários torques de fechamento em diferentes velocidades de varredura.

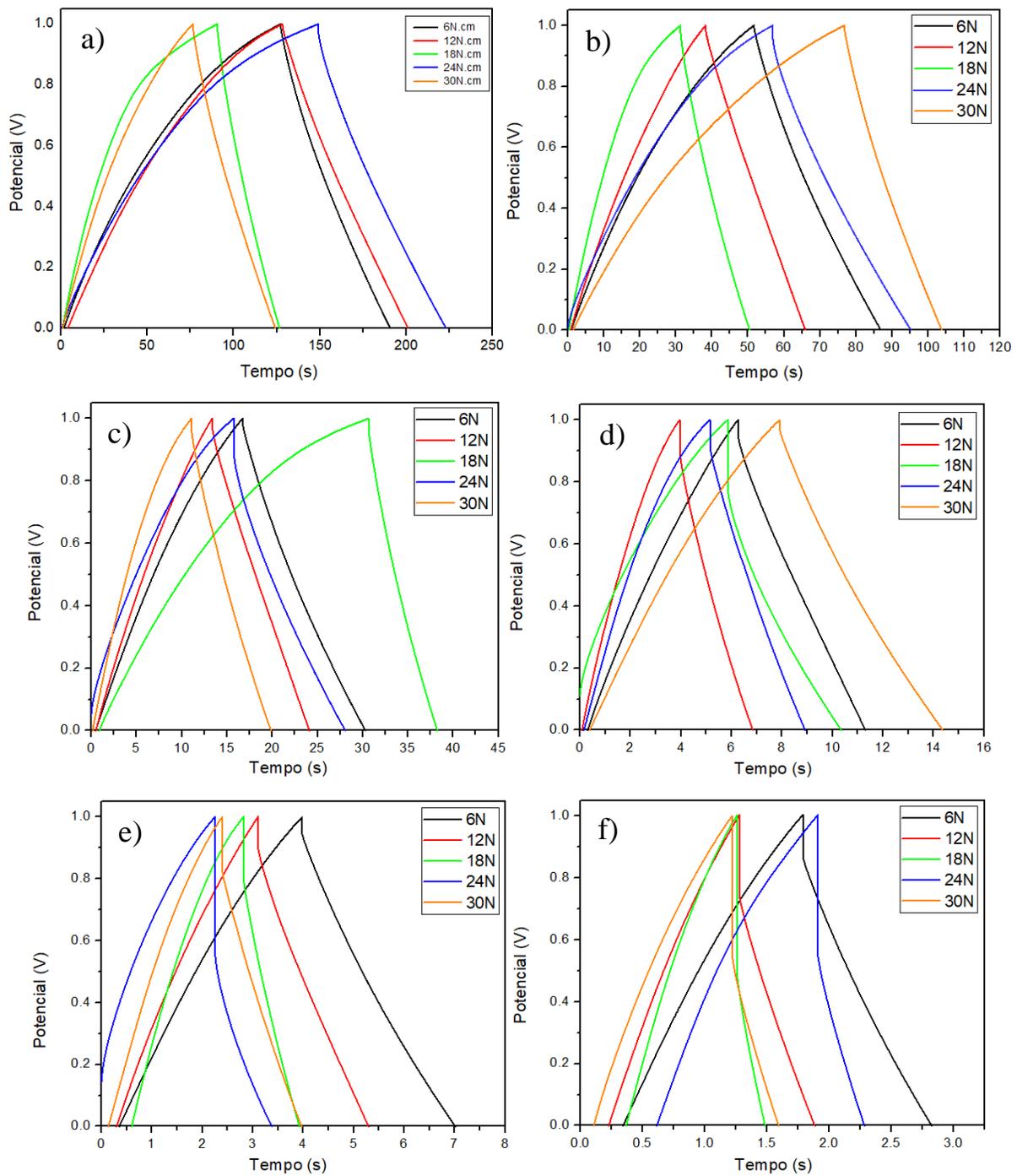


**Figura 2 – Gráfico de voltametria cíclica das amostras com os torques de 6, 12, 18, 24 e 30 N.cm.**

Todos os gráficos apresentaram voltamogramas próximos do retangular, que indicam comportamento sem influencia de efeitos faradaicos. A área do voltamograma está relacionada com a capacitância específica do eletrodo. Com isso, é possível identificar que o torque de fechamento influencia significativamente do desempenho do dispositivo. A amostra com maior área foi a de 12 N.cm (Figura 2b).

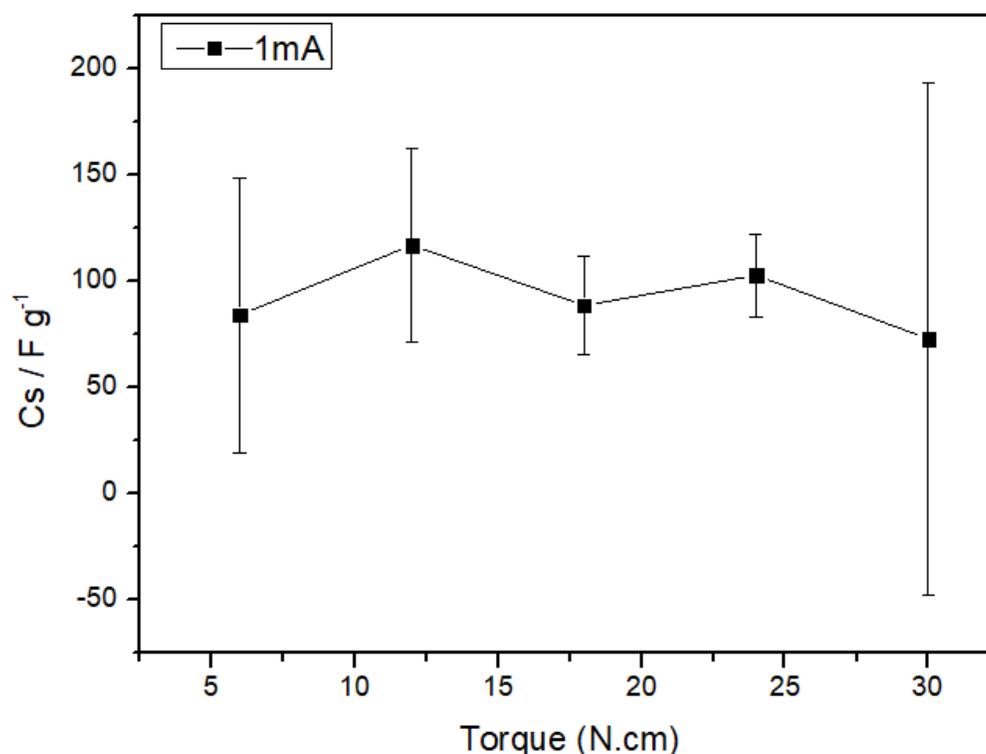
## 5.2. Carga e Descarga

A Figura 3 apresenta as curvas de carga de descarga nas amostras com diferentes torques de fechamento, em diferentes correntes.



**Figura 3 – Gráficos de Carga e Descarga com correntes de 1 mA a), 2 mA b), 5 mA c), 10 mA d), 20 mA e) e 50 mA f), com os torques de 6, 12, 18, 24 e 30N.cm.**

Nos gráficos das Figuras 3a e 3c podemos observar que a curva que representa a amostra com aplicação de torque de 30 N.cm apresenta uma descarga mais rápida quando comparada com as demais amostras, já nos gráficos das Figuras 3b e 3f a amostra sujeita a 18 N.cm teve a descarga mais acelerada, no gráfico da Figura 3d a amostra com melhor desempenho foi a de 6 N.cm e na Figura 3f foi a de 24 N.cm. As curvas galvanostáticas de carga e descarga fornecem dados para o cálculo da capacitância específica. A seguir são apresentadas as capacitâncias específicas das amostras com diferentes torques de fechamento em 1 mA (Figura 4).

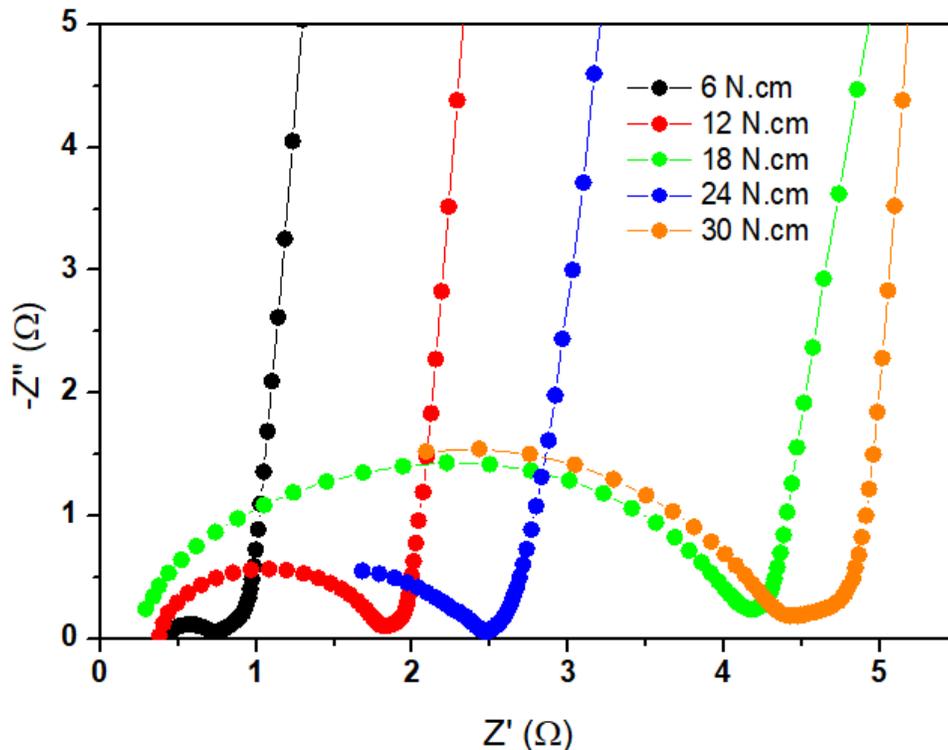


**Figura 4 – Capacitância específica com torque de fechamento a 1 mA.**

A amostra com maior capacitância específica foi a realizada com 12 N.cm de fechamento, o que já apontava o voltamograma cíclico (Figura 2b). Porém, se for considerada a barra de erro, a amostra com maior capacitância específica foi a com 30 N.cm de fechamento. No entanto é a amostra com maior erro, o que leva a conclusão que uma maior pressão de fechamento pode não ser o melhor para o desempenho do dispositivo.

## 5.1. Impedância Eletroquímica

A Figura 5 apresenta o gráfico de espectroscopia de impedância eletroquímica das amostras com diferentes torques de fechamento. No gráfico de EIE é possível identificar as resistências associadas ao dispositivo.



**Figura 5 – Gráfico de Impedância Eletroquímica com torques de 6, 12, 18, 24 e 30 N.cm.**

A partir da análise das curvas EIE, podemos notar que a amostra de 6 N.cm apresenta a menor impedância eletroquímica, ao contrário das amostras de 18 e 30 N.cm, onde a resistência eletroquímica foi a mais significativa. A amostra com maior capacitância específica (12 N.cm) apresentou uma das menores resistências.

## 6. CONCLUSÕES

Por meio da análise dos gráficos de Impedância Eletroquímica, Voltametria Cíclica e Curvas Galvanostáticas de Carga e Descarga das 15 amostras com aplicação de torques de 6, 12, 18, 24 e 30 N.cm pode ser observado como um supercapacitor reage ao efeito da pressão e como isso interfere em sua capacitância específica.

A partir dos resultados notamos que as amostras apresentam características capacitivas, como o efeito de dupla camada. Interpretando os gráficos notamos que as amostras de 12 e 30 N.cm apresentam resultados de capacitância específica maiores, assim merecendo maior atenção em futuros estudos.

## 7. Referências Bibliográficas

- [1] Supercapacitors: Properties and applications, *Journal of Energy Storage*, Volume 17, P. 224-227, 2018.
- [2] Transformation of biomass into carbon nanofiber for supercapacitor application – A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 43, P.20811-20821, 2018.
- [3] Synthesis of hierarchical tube-like yolk-shell  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$  for enhanced supercapacitor performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 43, P.14569-14577.
- [4] Inagaki M, Kang F, Toyoda M, Konno H. *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon*. New York: Elsevier; 2014; Pandolfo A.G. and Hollenkamp A.F.: Carbon properties and their role in supercapacitors. *J. Power Sources* 157, 11-27 (2006)
- [5] Sharma P., Bhatti T.S.: A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energ. Convers. Manage.* 51, 2901-2912 (2010); Simon P., Gogotsi Y.: Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.* 7, 845-854 (2008).
- [6] LUBIN, G. *Handbook of Composites*. — Ed Van Nostrand Reinhold, Nova York, 1982.
- [7] LEE, J.C., et al. The effect of carbonization temperature of PAN fiber on the properties of activated carbon fiber composites, *Carbon*, v. 35, p. 1479-1484, 1997).
- [8] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2. ed. New York: Wiley, 2000. 864 p. ISBN-10: 0471043729.



[9] Quím. Nova vol.29 no.4 São Paulo July/Aug. 2006.

[10] Corros. Prot. Mater. vol.34 no.1 Lisboa jun. 2015.

[11] Roger J. Mortimer, in Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, 1999.