



MINISTÉRIO DA  
CIÊNCIA, TECNOLOGIA  
E INOVAÇÕES



sid.inpe.br/mtc-m21d/2022/03.29.18.42-TDI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS  
BINÁRIOS E TERNÁRIOS NANOESTRUTURADOS DE  
FIBRA DE CARBONO/OXIDO DE GRAFENO/ÓXIDO  
DE NÍQUEL COMO ELETRODOS DE ALTO  
DESEMPENHO EM SUPERCAPACITORES**

André Ferreira Sardinha

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dra. Neidenêi Gomes Ferreira, aprovada em 08 de fevereiro de 2022.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/46K5M6B>>

INPE  
São José dos Campos  
2022

**PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE  
Coordenação de Ensino, Pesquisa e Extensão (COEPE)  
Divisão de Biblioteca (DIBIB)  
CEP 12.227-010  
São José dos Campos - SP - Brasil  
Tel.:(012) 3208-6923/7348  
E-mail: pubtc@inpe.br

**CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):**

**Presidente:**

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Coordenação-Geral de Ciências da Terra (CGCT)

**Membros:**

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação (CPG)  
Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia, Tecnologia e Ciência Espaciais (CGCE)  
Dr. Rafael Duarte Coelho dos Santos - Coordenação-Geral de Infraestrutura e Pesquisas Aplicadas (CGIP)  
Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

**BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon  
Clayton Martins Pereira - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

**REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)  
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

**EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Ivone Martins - Divisão de Biblioteca (DIBIB)  
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)



MINISTÉRIO DA  
CIÊNCIA, TECNOLOGIA  
E INOVAÇÕES



sid.inpe.br/mtc-m21d/2022/03.29.18.42-TDI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS  
BINÁRIOS E TERNÁRIOS NANOESTRUTURADOS DE  
FIBRA DE CARBONO/OXIDO DE GRAFENO/ÓXIDO  
DE NÍQUEL COMO ELETRODOS DE ALTO  
DESEMPENHO EM SUPERCAPACITORES**

André Ferreira Sardinha

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dra. Neidenêi Gomes Ferreira, aprovada em 08 de fevereiro de 2022.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/46K5M6B>>

INPE  
São José dos Campos  
2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Sardinha, André Ferreira.

Sa72p Produção e caracterização de compósitos binários e ternários nanoestruturados de fibra de carbono/óxido de grafeno/óxido de níquel como eletrodos de alto desempenho em supercapacitores / André Ferreira Sardinha. – São José dos Campos : INPE, 2022.

xxvi + 142 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21d/2022/03.29.18.42-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2022.

Orientadora : Dra. Neidenêi Gomes Ferreira.

1. Supercapacitores. 2. Eletroquímica. 3. Óxido de grafeno.  
4. Óxido de níquel. 5. Compósitos. I.Título.

CDU 535.37:661.68

---



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).



MINISTÉRIO DA  
CIÊNCIA, TECNOLOGIA  
E INOVAÇÕES



**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

**DEFESA FINAL DE TESE DO ANDRÉ FERREIRA SARDINHA  
BANCA Nº 021/2022, REGISTRO 141437/2017.**

No dia 08 de fevereiro de 2022, às 09h00, na sala A / Rotunda/INPE, o(a) aluno(a) mencionado(a) acima defendeu seu trabalho final (apresentação oral seguida de arguição) perante uma Banca Examinadora, cujos membros estão listados abaixo. O(A) aluno(a) foi **APROVADO(A)** pela Banca Examinadora, por unanimidade, em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de Doutor em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. O trabalho precisa da incorporação das correções sugeridas pela Banca e revisão final pelo(s) orientador(es).

**Título: “PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS BINÁRIOS E TERNÁRIOS NANOESTRUTURADOS DE FIBRA DE CARBONO/OXIDO DE GRAFENO/ÓXIDO DE NÍQUEL COMO ELETRODOS DE ALTO DESEMPENHO EM SUPERCAPACITORES”.**

**Membros da Banca:**

Dra Neidenêi Gomes Ferreira	<b>Presidente</b> /orientador INPE/COPDT
Dr. Luiz Ângelo Berni	Membro Interno da banca INPE/COPDT
Dr. Evaldo José Corat	Membro Interno da banca INPE/COPDT
Dr. Emerson Sarmiento Gonçalves	Membro Externo da banca IAE/CTA
Dra. Dalva Alves de Lima Almeida	Membro Externo da banca IAE/CTA



Documento assinado eletronicamente por **Evaldo José Corat, Pesquisador Titular**, em 09/02/2022, às 10:05 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Ângelo Berni, Pesquisador Titular**, em 09/02/2022, às 14:24 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Neidenei Gomes Ferreira, Pesquisador Titular**, em 15/02/2022, às 09:20 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Dalva alves de lima almeida (E)**, **Usuário Externo**, em 15/02/2022, às 14:19 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Emerson Sarmento Gonçalves (E)**, **Usuário Externo**, em 15/03/2022, às 16:43 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <http://sei.mctic.gov.br/verifica.html>, informando o código verificador **9393861** e o código CRC **7C4FDC75**.

---

Dedico esse trabalho a todas as pessoas que são o alicerce desta minha vida, em especial à minha mãe Regina e ao meu pai Tancredo de Oliveira Sardinha (*in memoriam*), à minha esposa Fabiana e à minha filha Maria Alice. Obrigado por sempre acreditarem em mim.





## AGRADECIMENTOS

À DEUS, por permitir que eu me desafie a cada novo amanhecer.

À minha mãe e ao meu pai por terem me educado e ensinado a sempre persistir.

À minha esposa Fabiana por todo amor, incentivo e paciência durante todos esses anos.

À minha amada filha Maria Alice pelo amor e carinho que renovam minhas energias todo dia.

À Neidenei, pessoa que me acolheu no mundo acadêmico e pela qual tenho profunda admiração e respeito. Obrigado por todos os ensinamentos profissionais e pessoais.

Ao Evaldo José Corat, por seus conselhos e discussões profissionais que tanto auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Emerson Sarmiento pela colaboração e pelos preciosos ensinamentos acerca da eletroquímica.

Ao Leonardo Iusuti e à Nila Medeiros, pela amizade e pelos conselhos profissionais.

À Laís Vernasqui por sempre ter me incentivado e por estar sempre a meu lado no laboratório.

Raíssa, Bianca, Wiliam, Romário, Javier, José Vieira, Ana Paula Silva, Talita, Rebeca, Carlos, Silvia Oishi, João Paulo Barros Machado, Andrea B. Couto, Dona Iza, Janete, Hudson Zanin, Mauricio Baldan e Sérgio Mineiro e a todas as pessoas que tive contato durante essa minha passagem. Sou grato a todos vocês pelo acolhimento, pelas conversas e pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao INPE, por ter me proporcionado toda a infraestrutura para a realização desse trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e com o apoio da Fapesp por meio do processo 2017/05343-4.



*“Nossa mente é como uma antena, capta o que estamos sintonizando: o bem ou o mal.*

*Depende de nós mudarmos a frequência”.*

*Chico Xavier*



## RESUMO

Oxido de níquel (NiO), derivados de grafeno e fibras de carbono (FC) foram estudados sistematicamente visando a produção de compósitos para aplicação como eletrodos em supercapacitores. A influência da oxidação das FC em HNO<sub>3</sub> foi avaliada pelas suas respostas eletroquímicas e molhabilidade. A FC mais oxidada mostrou um aumento de capacitância de 1.625% em comparação com a FC não oxidada. O óxido de grafeno (OG) foi depositado sobre as FC por imersão. Os compósitos de óxido de grafeno/fibra de carbono tratada por 30 minutos (OG/FC30) apresentou um aumento de capacitância de cerca de 8.250% em comparação com o OG/FC. Depois, para avaliar a influência do grau de oxidação sobre as propriedades do OG, foram realizadas sínteses de OG variando a concentração do agente oxidante e observou-se que a quantidade de defeitos aumentou em função do grau de oxidação e que o tamanho do cristalito variou de 6,39 para 3,93 nm. O OG menos oxidado apresentou maior perfil capacitivo devido à menor quantidade de defeitos e à maior disponibilidade de hidroxilas presentes na superfície. Para obtenção do óxido de grafeno reduzido (OGR) sobre as FC, os OG menos oxidados foram reduzidos por diferentes métodos e a redução térmica apresentou as melhores propriedades eletroquímicas. O compósito hidróxido de níquel/ óxido de grafeno reduzido/fibra de carbono (Ni(OH)<sub>2</sub>/OGR/FC) foi sintetizado via método hidrotermal em 140 °C, 170 °C e 200 °C com singular variação morfológica entre as amostras e após a calcinação somente as amostras obtidas a 200 °C não sofreram delaminação. Na etapa final, a conversão de Ni(OH)<sub>2</sub>/OGR/FC em óxido de níquel/ óxido de grafeno reduzido/fibra de carbono (NiO/OGR/FC) foi estudada nas temperaturas de 300 °C, 400 °C e 500 °C. Neste intervalo, uma mudança no mecanismo de armazenamento de energia dos eletrodos foi observada, onde os tratados a 300 °C apresentaram comportamento típico de bateria enquanto os tratados a 500 °C apresentaram comportamento típico de supercapacitores. Como resultado a capacitância gravimétrica do eletrodo OGR/FC, que era de 94 F/g, aumentou para cerca de 769 F/g no eletrodo NiO/OGR/FC tratado a 500 °C. Os testes de ciclabilidade indicaram que os dispositivos apresentaram pouca estabilidade após 2.350 ciclos quando submetidos à corrente de 500 µA.

Palavras-chave: Supercapacitores. Eletroquímica. Óxido de Grafeno. Óxido de Níquel. Compósitos.



# **PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BINARY AND TERNARY COMPOSITES NANOSTRUCTURED CARBON FIBER/GRAPHENE OXIDE/NICKEL OXIDE AS HIGH PERFORMANCE ELECTRODES IN SUPERCAPACITORS**

## **ABSTRACT**

Nickel oxide (NiO), graphene derivatives, and carbon fibers (CF) were systematically studied, aiming at the production of composites for application as electrodes in supercapacitors. CF oxidation influence in HNO<sub>3</sub> was evaluated by its electrochemical responses and wettability. The more oxidized CF showed a capacitance increase of 1,625% compared to that of non-oxidized CF. Graphene oxide (GO) was deposited on the CF by immersion process. The graphene oxide/carbon fiber treated for 30 min (GO/CF30) composites showed a capacitance increase of about 8,250% compared to that of GO/CF. Then, to evaluate the influence of the oxidation degree on the GO properties, GO syntheses were carried out by varying the oxidizing agent concentration and it was observed that the number of defects increased as a function of the oxidation degree with the crystallite size variation from 6.39 to 3.93 nm. The lowest oxidized GO presented the highest capacitive profile due to its smallest amount of defects associated to its greatest surface hydroxyl availability. To obtain the reduced graphene oxide (RGO) on the CF, the lowest oxidized GO was reduced by different methods where the thermal reduction showed the best electrochemical properties. The nickel hydroxide/reduced graphene oxide/carbon fiber (Ni(OH)<sub>2</sub>/RGO/CF) composites was synthesized via hydrothermal method at 140 °C, 170 °C and 200 °C with unique morphological variation among the samples. After calcination only the samples obtained at 200 °C did not present delamination. Finally, the conversion of Ni(OH)<sub>2</sub>/RGO/CF into nickel oxide/reduced graphene oxide/carbon fiber (NiO/RGO/CF) was studied at temperatures of 300 °C, 400 °C and 500 °C. In this range, a change in the energy storage mechanism of the electrodes was observed, where those treated at 300 °C showed typical battery behavior while those treated at 500 °C showed typical supercapacitor behavior. As a result, the gravimetric capacitance of the RGO/CF electrode of 94 F/g increased to 769 F/g for NiO/RGO/CF electrode treated at 500 °C. In short, it can be concluded that all stages of this work were optimized with a broad study of the parameters for obtaining both the constituent materials and the composites themselves. Cycling tests indicated that the electrodes are unstable after 2,350 cycles when subjected to 500 μA.

Keywords: Electrochemistry. Supercapacitors. Graphene Oxide. Nickel Oxide. Composites.





## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1: Típico gráfico de Ragone. ....	9
Figura 3.1: Suporte utilizado para tratamento térmico.....	28
Figura 3.2: Diagrama das etapas de preparação do substrato.....	29
Figura 3.3: Reator utilizado para síntese do OGt. ....	30
Figura 3.4: Diagrama da repetibilidade do OG. ....	31
Figura 3.5: Diagrama dos OG com diferentes graus de oxidação.....	33
Figura 4.1: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das fibras de Carbono.....	37
Figura 4.2: Espectros de espalhamento Raman das fibras de Pan <sub>ox</sub> e das fibras de Carbono.....	38
Figura 4.3: Difratoograma das fibras de PAN <sub>ox</sub> e fibra de Carbono.....	39
Figura 4.4: Hidrofobicidade apresentada pelas fibras de Carbono.....	40
Figura 4.5: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das fibras de Carbono oxidadas. ....	41
Figura 4.6: Medições do ângulo de contato entre as fibras de Carbono e a água. ....	43
Figura 4.7: Fibras de carbono não oxidadas e oxidadas em contato com a solução de OG. ....	44
Figura 4.8: Gráficos de Nyquist das fibras de carbono.....	46
Figura 4.9: Janela de trabalho das fibras de carbono. ....	48
Figura 4.10: Reversibilidade das diferentes fibras de carbono.....	50
Figura 4.11: Análise comparativa da reversibilidade das fibras de carbono.....	51
Figura 4.12: Curvas de carga/descarga das fibras de carbono. ....	52
Figura 4.13: Análise comparativa das curvas de carga/descarga das fibras de carbono. ....	53
Figura 5.1: Espectros de Infravermelho dos OG obtidos sob as mesmas condições experimentais.....	56
Figura 5.2: Espectros de espalhamento Raman da grafite e dos OG obtidos sob as mesmas condições experimentais.....	57

Figura 5.3: Difrátogramas da grafite e dos OG sintetizados sob as mesmas condições experimentais. ....	59
Figura 5.4: Imagens MEV da FC, FC30 e dos compósitos binários OG/FC30. ....	62
Figura 5.5: Espectros de espalhamento Raman da FC30 e do compósito OG/FC30. ....	63
Figura 5.6: Voltamogramas cíclicos das FC com diferentes graus de oxidação e dos compósitos OG/FC. ....	65
Figura 5.7: Curvas de carga/descarga galvanostática dos compósitos binários OG/FC formados por FC com diferentes graus de oxidação. ....	66
Figura 5.8: Imagem MEV do compósito OG/FC30 após os testes eletroquímicos .....	69
Figura 5.9: Soluções aquosas de OG com diferentes graus de oxidação. ....	70
Figura 5.10: Imagens MEV dos OG obtidos com diferentes graus de oxidação. .	71
Figura 5.11: Espectro de Infravermelho dos OG obtidos com diferentes graus de oxidação. ....	73
Figura 5.12: Espectros de espalhamento Raman de OG com diferentes graus de oxidação. ....	75
Figura 5.13: Deconvolução dos espectros de espalhamento Raman da amostra OG4.0. ....	76
Figura 5.14: Razões $A_D/A_{Gapp}$ e $A_G/A_G$ das amostras de OG em função do grau de oxidação. ....	77
Figura 5.15: Espectro XPS da grafite e das amostras de OG2.0 e OG4.0. ....	80
Figura 5.16: Espectro C1s de alta resolução da grafite e das amostras de OG... ..	82
Figura 5.17: Difrátograma da grafite e dos OG com diferentes graus de oxidação. ....	86
Figura 5.18: Relação entre a largura à meia altura e a concentração do agente oxidante. ....	89
Figura 5.19: Imagens MEV da FC3 e do compósito binário OG4.0/FC3. ....	90
Figura 5.20: Espectros de impedância eletroquímica da FC e dos compósitos binários OG/FC. ....	93

Figura 5.21: Gráficos de Bode dos OG Bode realizados na faixa entre $10^{-3}$ e $10^5$ Hz para todos os compósitos OG/FC3: (a) magnitude e (b) ângulo de fase vs frequência.....	95
Figura 5.22: Imagens MEV dos compósitos OGR/FC reduzidos por diferentes métodos.....	98
Figura 5.23: Espectros de espalhamento Raman dos compósitos OG/FC e dos OGR/FC reduzidos por diferentes métodos. ....	99
Figura 5.24: Difratogramas da FC e dos compósitos binários OG/FC e dos OGR/FC reduzidos por diferentes métodos. ....	100
Figura 5.25: Curvas de Nyquist e bode fase dos eletrodos de FC e dos compósitos binários OG/FC, OGRT/FC, OGRE/FC e OGRP/FC.....	102
Figura 5.26: Voltamograma cíclico dos eletrodos FC, OG/FC, OGRT/FC, OGRE/FC e OGRP/FC.....	104
Figura 6.1: Imagens MEV dos compósitos binários NiO/FC sintetizados em diferentes temperaturas. ....	105
Figura 6.2: Imagens MEV dos compósitos binários OGR/FC.....	108
Figura 6.3: Imagens MEV dos compósitos ternários NiO/OGR/FC obtidos sob diferentes temperaturas. ....	109
Figura 6.4: Imagens MEVdos compósitos ternários Ni(OH) <sub>2</sub> /OGR/FC obtidos sob a temperatura de 200 °C. ....	110
Figura 6.5: Imagens MEV dos compósitos ternários NiO/OGR/FC sintetizados sob a temperatura de 200 °C e calcinados em diferentes temperaturas. ....	111
Figura 6.6: Imagem MEV do compósito ternário NGF-200/300 com elementos constituintes expostos. ....	112
Figura 6.7: Espectros de espalhamento Raman de primeira ordem dos compósitos ternários obtidos sob a temperatura de 200 °C e calcinados em diferentes temperaturas. ....	113
Figura 6.8: Difratograma dos compósitos ternários obtidos sob a temperatura de 200 °C e calcinados em diferentes temperaturas.....	114
Figura 6.9: Imagem comparativa das curvas de Nyquist dos eletrodos formados pelos compósitos binários OGR/FC e pelos compósitos ternários.....	117

Figura 6.10: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos OGR/FC (a), Ni(OH) <sub>2</sub> /OGR/FC (b), NGF-200/300 (c), NGF-200/400 (d) e NGF-200/500 (e). .....	120
Figura 6.11: Corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. ....	122
Figura 6.12: Curvas de CDG dos eletrodos OGR/FC(a), Ni(OH) <sub>2</sub> /OGR/FC(b), NGF-200/300(c), NGF-200/400 (d)e NGF-200/500(e). ....	123
Figura 6.13: Curvas de CDG do protótipo de SC simétrico contendo eletrodos NGF-200/500.....	126

## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 4.1: Valores das resistências obtidas pelos gráficos de Nyquist para todas as FC.....	47
Tabela 4.2: Parâmetros eletroquímicos das FC obtidos pela técnica de carga/descarga galvanostática com 500 $\mu$ A de corrente aplicada. ....	54
Tabela 5.1: Razão $I_D/I_G$ da grafite e dos OG sintetizados sob as mesmas condições. ....	58
Tabela 5.2: Tamanho médio dos cristalitos e distância interplanar dos OG obtidos sob as mesmas condições experimentais. ....	60
Tabela 5.3: Propriedades eletroquímicas dos compósitos OG/FC usando 500 $\mu$ A de corrente aplicada durante os testes de carga/descarga galvanostática. ....	67
Tabela 5.4: Características das bandas D e G dos OG obtidos com diferentes graus de oxidação. ....	78
Tabela 5.5: Tamanho médio dos grãos dos OG obtidos com diferentes graus de oxidação.....	78
Tabela 5.6: Porcentagem de carbono (C1s) e oxigênio (O1s) e a razão C/O ..	81
Tabela 5.7: Porcentagem dos grupos funcionais presentes nas amostras. ....	84
Tabela 5.8: Tamanho médio dos cristalitos e distância interplanar dos OG obtidos com diferentes graus de oxidação. ....	87
Tabela 5.9: Valores das resistências obtidas pelos gráficos de Nyquist para todos os compostos OG/FC. ....	91
Tabela 6.1: Resistências apresentadas pelos eletrodos binários e ternários. ....	116



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CEDC	Capacitores Eletroquímicos de Dupla Camada
CDG	Carga e descarga galvanostática
DE	Densidade de energia
DP	Densidade de potência
DRX	Difratometria de raios X
Raman	Espectroscopia de espalhamento Raman
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
FC	Fibra de Carbono
GFO	Grupos funcionais oxigenados
Ni(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de Níquel
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OG	Óxido de grafeno
OGR	Óxido de grafeno reduzido
OGRE	Óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente
OGRP	Óxido de grafeno reduzido por plasma de H <sub>2</sub>
OGRT	Óxido de grafeno reduzido termicamente
OGt	Óxido de grafite
NiO	Óxido de Níquel
PAN	Poliacrilonitrila
Pan <sub>ox</sub>	Poliacrilonitrila oxidada
OCP	Potencial de circuito aberto
PC	Pseudocapacitores
R <sub>TC</sub>	Resistência à transferência de carga
R <sub>S</sub>	Resistência da solução
RSE	Resistência em série equivalente
SC	Supercapacitor
VC	Voltametria cíclica





## LISTA DE SÍMBOLOS

$L_a$	Tamanho do cristalito na região paralela às camadas de carbono
$L_C$	Tamanho do cristalito na região perpendicular às camadas de carbono
$\Delta E_P$	Varição do potencial de pico, (V)
$Z''$	Impedância imaginária, ( $\Omega$ )
$Z'$	Impedância real, ( $\Omega$ )
$I_{pa}$	Corrente de pico anódica, (A)
$I_{pc}$	Corrente de pico catódica, (A)
$d_{(002)}$	Distância interplanar na direção (002)
$W$	Elemento de Warburg
$C$	Capacitância (F)
$\epsilon_0$	Permissividade no vácuo, (F/m)
$\epsilon_r$	Permissividade relativa do eletrólito ( <i>adimensional</i> )
$d$	Distância de separação das cargas na dupla camada elétrica ( $m$ )
$A$	Área superficial dos eletrodos ( $m^2$ )



## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	8
2.1 Supercapacitores e o gráfico de Ragone .....	8
2.2 Supercapacitores e seu princípios fundamentais .....	9
2.3 Tipos de supercapacitores.....	10
2.4 Parâmetros chaves de um supercapacitor.....	14
2.5 Materiais para supercapacitores .....	16
2.5.1 Fibra de Carbono .....	17
2.5.1.1 Fibras de Carbono obtidas a partir da poliacrilonitrila.....	18
2.5.1.2 Tratamento superficial das fibras de Carbono .....	18
2.5.2 Grafeno e seus derivados .....	20
2.5.3 Óxido de níquel .....	21
3 PARTE EXPERIMENTAL .....	25
3.1 Técnicas de caracterizações morfológicas e estruturais .....	25
3.2 Caracterizações eletroquímicas .....	26
3.2.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	27
3.2.2 Voltametria cíclica.....	27
3.2.3 Carga/descarga galvanostática.....	27
3.3 Produção das fibras de Carbono .....	27
3.4 Óxido de Grafeno .....	29
3.4.1 Síntese de OG com diferentes graus de oxidação.....	32
3.5 Compósito binário OG/FC.....	33
3.6 Óxido de Grafeno reduzido .....	34
3.6.1 Óxido de Grafeno reduzido termicamente.....	34
3.6.2 Óxido de Grafeno reduzido eletroquimicamente.....	34
3.6.3 Óxido de Grafeno reduzido por plasma de H <sub>2</sub> .....	34
3.7 Óxido de níquel.....	35
4 OBTENÇÃO DAS FIBRAS DE CARBONO E ESTUDO DO SEU COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO .....	36

4.1	Oxidação das fibras de Carbono.....	40
4.1.1	Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	45
4.1.2	Janela de potencial de trabalho .....	47
4.1.3	Voltametria cíclica em par redox .....	48
5	ÓXIDO DE GRAFENO.....	55
5.1	Síntese do Óxido de Grafeno .....	55
5.2	Compósitos OG/FC .....	61
5.3	Estudo do grau de oxidação do OG .....	69
5.4	Obtenção dos compósitos formados por fibra de Carbono e por diferentes óxidos de grafeno reduzido .....	97
6	SÍNTESE HIDROTERMAL DE NANOPARTÍCULAS DE Ni(OH) <sub>2</sub> E FORMAÇÃO DOS COMPÓSITOS Ni(OH) <sub>2</sub> /OGR/FC e NiO/OGR/FC .....	105
6.1	Caracterização morfológica dos compósitos Ni(OH) <sub>2</sub> /OGR/FC .....	107
6.2	Caracterização estrutural dos compósitos Ni(OH) <sub>2</sub> /OGR/FC .....	112
6.3	Caracterização eletroquímica dos compósitos Ni(OH) <sub>2</sub> /OGR/FC .....	115
6.4	Testes de ciclabilidade dos dispositivos .....	124
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....	128
	REFERÊNCIAS .....	130
	APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS .....	141

## 1 INTRODUÇÃO

Dentre os diversos tipos de energia existentes na natureza, a energia elétrica é a que tem maior impacto no nosso cotidiano. Ela é responsável por uma importante parte na história da evolução humana. Com ela o ser humano foi capaz de realizar feitos incríveis, desde a criação da iluminação artificial até o desenvolvimento das máquinas industriais. Hoje em dia a energia elétrica está presente na iluminação artificial nas ruas, nos aparelhos portáteis (celulares, notebooks, ferramentas elétricas), nos eletrodomésticos e em muitos outros lugares, porém a nível mundial boa parte dessa energia elétrica é obtida a partir de combustíveis de origem fóssil. Com a eminente escassez desses combustíveis e com a crescente preocupação ambiental, a exploração de fontes de energia renováveis vem crescendo cada vez mais e os dispositivos de armazenamento eletroquímico de energia são essenciais para o armazenamento desta “energia limpa”. Além disso, atenção particular tem sido dada a uma ampla gama de aplicações desses dispositivos, tais como nos setores de transporte (veículos elétricos), aeroespacial, microeletrônica, medicina, dispositivos eletrônicos portáteis e diversos outros setores [1–4]. Dentre esses, os setores automobilístico (carros elétricos e híbridos) e de veículos de transporte público (metrô e trens) são aqueles em que o processo de eletrificação já está em fase avançada. Até o momento, diferentes tecnologias de armazenamento de energia seguem em desenvolvimento para suprir as necessidades das futuras aplicações, sendo as baterias e os supercapacitores (SC) os dispositivos com maiores projeções de aplicação industrial. Ambas as tecnologias, apesar de complementares, carecem de desenvolvimentos de modo a desempenharem um papel chave nessa transição energética.

Em geral os SC são dispositivos com alta densidade de potência e uma quantidade muito maior de ciclos de carga/descarga em comparação às baterias de mesmo peso/volume. Em contrapartida a densidade de energia das baterias convencionais é maior do que a dos SC. Neste contexto, o foco da pesquisa em SC é desenvolver novos materiais e novos eletrólitos que fornecem maiores capacidades de armazenamento de energia e ampla janela de potencial de trabalho [2,5–9]. Esses novos materiais devem apresentar algumas características importantes para o armazenamento de energia, tais como possuir grande área específica, uma distribuição adequada de tamanho de poro para facilitar a difusão de íons, baixa resistência elétrica interna para melhorar o transporte de carga e estabilidade

mecânica e química para garantir um bom desempenho durante a ciclabilidade [2,3,5,10]. Dentre os diversos materiais, os materiais carbonosos se destacam como alternativas como eletrodos em SC, formando os chamados capacitores eletroquímicos de dupla camada (CEDC), devido ao seu baixo custo de produção, alta disponibilidade, por ser ambientalmente amigável, além é claro de possuírem as características citadas anteriormente [11,12]. Os materiais carbonosos também permitem o desenvolvimento de materiais nanoestruturados, cuja estrutura pode fornecer caminhos mais curtos para o transporte e difusão de íons e elétrons, levando a uma cinética de reação mais rápida, além de um contato mais eficiente entre os íons do eletrólito e a superfície do eletrodo [2,5,13–15]. Outra característica interessante atribuída a este tipo de material é a possibilidade de inserção de funcionalidades de superfície como grupos funcionais oxigenados (GFO), grupos funcionais nitrogenados, dentre outros. Esses grupos influenciam algumas propriedades dos materiais carbonosos, as quais estão diretamente relacionadas com o armazenamento de carga, com a molhabilidade da superfície, com a adsorção de íons e com o ponto de carga zero [5,6,16]. Os GFO também introduzem a pseudocapacitância [5,6,12] que contribui consideravelmente para o aumento da quantidade de energia armazenada. No entanto, esta alternativa deve ser utilizada com cautela, visto que em superfícies ricas em GFO é comum a presença de alta resistência à transferência de elétrons, a qual é atribuída à baixa condutividade elétrica na região de interface.

Dentre os diversos materiais carbonosos, as fibras de carbono (FC) representam uma classe interessante de materiais condutores utilizados como substrato por permitir um método livre de aglutinante para a obtenção de eletrodos compósitos, também denominados de eletrodos autossustentados [17]. Elas podem ser obtidas a partir de vários materiais precursores, tais como a poliácridonitrila (PAN) [18–20], rayon [21], piche [22], algodão [23], entre outros. A FC à base de PAN quando utilizada como eletrodo em solução aquosa, sem tratamento de superfície, apresenta alta resistência à difusão de íons criando dificuldades para a formação da dupla camada elétrica devido à sua fraca interação com as moléculas de água. A diminuição dessa hidrofobicidade, a qual pode ser obtida a partir de um processo de funcionalização de superfície por meio de tratamentos oxidativos [20,24–26], tende a melhorar suas propriedades eletroquímicas. Outro benefício que pode ser obtido com a oxidação das FC é a formação de compósitos com baixa resistência interna devido à melhor interação entre a FC oxidada e o material a ser

depositado. A lista de métodos de tratamento oxidativo que podem ser aplicados é vasta e a escolha do método a ser empregado deve levar em conta as vantagens e desvantagens de cada um. Os métodos oxidativos mais comumente usados são térmicos [20], eletroquímicos [26], químicos [26–29] e por plasma [18]. Yu et al. [30], por exemplo, apresentaram uma abordagem fácil e escalável para transformar diretamente cabos de FC em fibras de alto desempenho para SC por meio de esfoliação oxidativa utilizando o método de Hummers ( $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Eles observaram um aumento significativo na área de superfície FC de 6 para  $92 \text{ m}^2/\text{g}$  com uma formação de mesoporosidade atingindo uma capacitância específica de  $14,2 \text{ F}/\text{cm}^3$ . Shen et al. [31] estudaram um tecido contendo 3 mil fibras alinhadas a partir do processo de ativação com hidróxido de potássio (KOH) em uma atmosfera de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  e obtiveram FC com capacitâncias de  $18 \text{ F}/\text{g}$  aplicando  $40 \text{ mA}/\text{g}$ . Dentre os diversos métodos oxidativos já explicitados anteriormente, a oxidação de FC usando solução concentrada de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) parece ser o método mais eficaz para gerar fibras com rugosidade superficial mais uniforme e para adicionar grupos funcionais de superfície. A eficiência desse método depende de alguns fatores, tais como da concentração do agente oxidante, do tempo de exposição ao tratamento, da temperatura utilizada e do material precursor da FC. Wu et al. oxidaram FC em  $[\text{HNO}_3] 6,0 \text{ M}$  a  $65^\circ\text{C}$  durante 5 h [32]. Eles observaram, a partir dos resultados de XPS, um aumento na porcentagem de oxigênio de 5,8 para 14,2%, enquanto a porcentagem de carbono diminuiu de 93,2 para 84,7%, fazendo com que a relação C/O diminuísse de 16,1 para 6,0, confirmando um alto número de GFO. Woodhead et al. [28] estudaram a imersão das FC em  $\text{HNO}_3$  em diferentes tempos e observaram, por medidas de XPS, um aumento linear na quantidade de oxigênio na superfície das FC em função do tempo de tratamento. Tikhomirov et al. [26] compararam os tratamentos oxidativos químicos e eletroquímicos e observaram que a formação de GFO nas FC tratadas dependiam dos parâmetros aplicados. Em sua melhor condição experimental, eles obtiveram um produto semelhante ao óxido de grafite. A partir dessas informações é possível observar que, do ponto de vista experimental, a escolha do método a ser utilizado é uma tarefa árdua. Entretanto, fica evidente que os processos de oxidação química são muito eficazes na introdução de GFO na superfície das FC.

Recentemente uma outra classe de materiais carbonosos vem ganhando destaque no meio científico, os materiais baseados em Grafeno. Esses materiais incluem: o Grafeno, o óxido

de Grafeno (OG) e o óxido de Grafeno reduzido (OGR), cuja aplicações em dispositivos de conversão e armazenamento de energia é ampla [33,34]. Os OG podem ser sintetizados de várias formas e seu grau de oxidação varia de acordo com o método de síntese escolhido [35]. Sua aplicação em SC é extensa e parte de seu sucesso se deve aos GFO existentes em seus planos basal e de borda. Em particular, o OGR vêm exibindo atividade eletroquímica de grande interesse para aplicações em SC devido à sua grande área de superfície específica e alta condutividade elétrica. Os OGR geralmente são obtidos a partir de métodos de redução dos OG sintetizados quimicamente. A quantidade de oxigênio percentual costuma ser de aproximadamente 10% [36–38] e por isso sua performance elétrica é um pouco inferior àquela do Grafeno. Essa porcentagem de oxigênio presente em um OGR e as suas propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas podem variar de acordo com o método de redução aplicado e com o material precursor. Alam et al. prepararam OGR via redução térmica e observaram através dos resultados das análises térmicas que os OGR possuem maior estabilidade térmica em comparação com os OG devido à menor densidade de defeitos, além disso eles também observaram através dos resultados de FTIR que a redução térmica é muito eficaz para obtenção de OGR [39].

Ao observar os grupos de materiais utilizados em SC verifica-se que os materiais carbonosos costumam ser muito utilizados, porém a capacitância apresentada por eles normalmente é baixa quando comparada aos materiais conhecidos como pseudocapacitores (PC), tais como os polímeros condutores e alguns compostos formados por óxidos, hidróxidos, sulfetos, nitretos, carbetos, fosfetos e selenetos de metais de transição [6,16,40].

Diferentemente dos materiais carbonosos, cujo principal mecanismo de armazenamento energia ocorre durante a formação da dupla camada de Helmholtz, os PC operam por um mecanismo baseado nas reações redox rápidas, similares àquelas observadas em baterias, porém em PC elas ocorrem na superfície dos eletrodos ou próximo delas sem a difusão dos íons para o interior dos materiais [16]. A maior vantagem dos PC em relação aos CEDC é que a sua capacitância não está limitada pela área superficial ativa do eletrodo. Dentre os materiais pseudocapacitivos citados anteriormente, os óxidos e os hidróxidos metálicos são considerados como os mais efetivos na busca pelo aumento da densidade de energia. Quando se trata de PC, um dos óxidos metálicos mais citados é o óxido de



Rutênio IV ( $\text{RuO}_2$ ) [3,16,41–43] devido às suas excelentes propriedades, tais como a ampla janela de potencial (maior do que 1,0 V), boa condutividade elétrica (que permite um transporte rápido de elétrons) e alta capacitância [3,16,44], mas o alto custo do Rutênio [45] e sua toxicidade restringem sua produção industrial. Por conta disso, outros óxidos de metais de transição são estudados como alternativas ao uso de  $\text{RuO}_2$  em SC, destacando-se as capacitâncias teóricas do tetraóxido de Cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) 3560 F/g [46] e do óxido de Níquel ( $\text{NiO}$ ) 3750 F/g [47,48].

Sabendo-se que o desempenho dos dispositivos de armazenamento de energia dependem intimamente das propriedades dos seus materiais ativos constituintes, foi desenvolvido nesta tese a produção e a caracterização de compósitos binários e ternários constituídos por FC, OG, OGR e NiO. Para atingir os objetivos de otimização na produção tanto do material compósito como de seus constituintes os mesmos foram produzidos, caracterizados e avaliados, observando sempre a relação entre suas respectivas propriedades morfológicas, estruturais e as propriedades eletroquímicas. Portanto, os resultados apresentados nesta tese visaram fornecer consistentes metodologias em relação ao tratamento químico das FC, à obtenção de OG com diferentes graus de oxidação, à diferentes métodos de redução do OG quando depositados sobre as FC e à obtenção de nanopartículas de NiO à partir da síntese hidrotermal de nanopartículas de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . O estudo sistemático das propriedades eletroquímicas dos materiais constituintes e de seus compósitos binários e ternários forneceram um melhor entendimento sobre o uso destes materiais em eletrodos em SC. Esta tese foi desenvolvida no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais e seu manuscrito foi dividido em sete Capítulos para facilitar o entendimento de cada etapa.

O **Capítulo 2** é dedicado à revisão bibliográfica. Inicialmente apresenta-se um prospecto geral sobre os dispositivos de armazenamento de energia e as características que diferenciam as baterias e os SC. Os mecanismos de armazenamento de energia dos eletrodos utilizados em SC e os parâmetros avaliados para distingui-los são detalhados na sequência. As características de cada material utilizado nesta tese são apresentados no final deste Capítulo.

O **Capítulo 3** apresenta toda a metodologia utilizada neste trabalho. Inicialmente apresenta-se a metodologia utilizada para transformação de fibras  $\text{PAN}_{\text{ox}}$  em FC. Em

seguida é apresentada a metodologia utilizada para a oxidação das FC. A próxima seção mostra a metodologia utilizada para a produção de OG com diferentes graus de oxidação e para a formação dos compósitos OG/FC. Na sequência apresentam-se os diferentes métodos utilizados para redução do OG, para obtenção do compósito OGR/FC. E, por último, são apresentadas as metodologias para deposição e obtenção das nanopartículas de NiO sobre o OGR/FC, formando o compósito NiO/OGR/FC. As técnicas e os equipamentos utilizados nas caracterizações de todos os materiais obtidos são apresentados em dois grupos. No primeiro deles estão as técnicas utilizadas para caracterizar as propriedades morfológicas e estruturais desses materiais, enquanto na segunda parte é dada ênfase às caracterizações eletroquímicas.

O **Capítulo 4** fica por conta da apresentação e discussão dos resultados obtidos durante a etapa de desenvolvimento das FC. Fibras de um reagente barato, PAN<sub>ox</sub>, foram utilizadas como material precursor para obtenção das FC. A transformação foi obtida utilizando um processo térmico lento e controlado, para prevenir a contração das fibras durante o processo. Por meio do uso de um simples método de oxidação química em solução de HNO<sub>3</sub> a 110 °C obteve-se uma variação considerável na hidrofobicidade das FC e um aumento expressivo na quantidade de energia armazenada. Suas propriedades físico-químicas foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), por espectroscopia de espalhamento Raman (Raman), por difração de raios-X (DRX), por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy* – FTIR), por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), por voltametria cíclica (VC) e por testes de carga/descarga galvanostática (CDG) cuja análise dos resultados permitiram controlar as propriedades eletroquímicas das FC.

O **Capítulo 5** é dedicado à apresentação dos resultados obtidos com a síntese de OG e de OGR, visando sua aplicação em SC. Os resultados apresentados no Capítulo anterior auxiliaram na compreensão dos dados obtidos com os compósitos binários OG/FC utilizando o mesmo OG e as FC estudadas no Capítulo 4. OG com diferentes graus de oxidação foram sintetizados utilizando um método de Hummers modificado com variações na concentração do agente oxidante. Suas propriedades físico-químicas foram determinadas por MEV, Raman, DRX, por espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios-x ( do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy* - XPS), EIE, VC e CDG. Foi

demonstrado que as propriedades eletroquímicas destes OG podem ser facilmente controlados por este método. O efeito sinérgico entre os OG com diferentes graus de oxidação e as FC3 e FC30 foram investigados e apresentaram resultados satisfatórios. Inesperadamente, por causa do OG ser solúvel em água, esses compósitos não apresentaram adesão suficiente para serem utilizados na síntese hidrotermal de Ni(OH)<sub>2</sub> e por isso estudou-se diferentes métodos de redução do OG. O compósito binário OGR/FC tratado termicamente apresentou propriedades físicas adequadas para utilização na referida síntese hidrotermal.

O **Capítulo 6** apresenta a síntese das nanopartículas de Ni(OH)<sub>2</sub>, formando os compósitos Ni(OH)<sub>2</sub>/FC e Ni(OH)<sub>2</sub>/OGR/FC. Os resultados demonstram a importância do uso dos filmes de OGR, visto que a adesão dos filmes formados pelas nanopartículas de Ni(OH)<sub>2</sub> sobre as FC não foram satisfatórias. Por se tratar de uma reação em meio aquoso e mantida em um recipiente isolado, é descrito o efeito da variação de temperatura sobre a morfologia das nanopartículas de Ni(OH)<sub>2</sub>. A variação de temperatura durante a síntese fez com que a pressão interna do sistema fosse bruscamente alterada, fazendo com que a morfologia mudasse de nanobolas para nanoflores. Após a determinação da condição ideal de síntese, estudou-se a variação de temperatura na etapa de calcinação dos compósitos Ni(OH)<sub>2</sub>/OGR/FC para obtenção dos compósitos NiO/OGR/FC. Obteve-se uma singular variação no mecanismo de armazenamento de energia desses materiais, de forma que os materiais calcinados nas menores temperaturas apresentavam características de eletrodos utilizados em baterias enquanto que os materiais calcinados na temperatura de 500 °C passou a se comportar como um eletrodo utilizado em SC.

O **Capítulo 7** resume as conclusões e apresenta algumas perspectivas de continuidade deste trabalho de pesquisa.

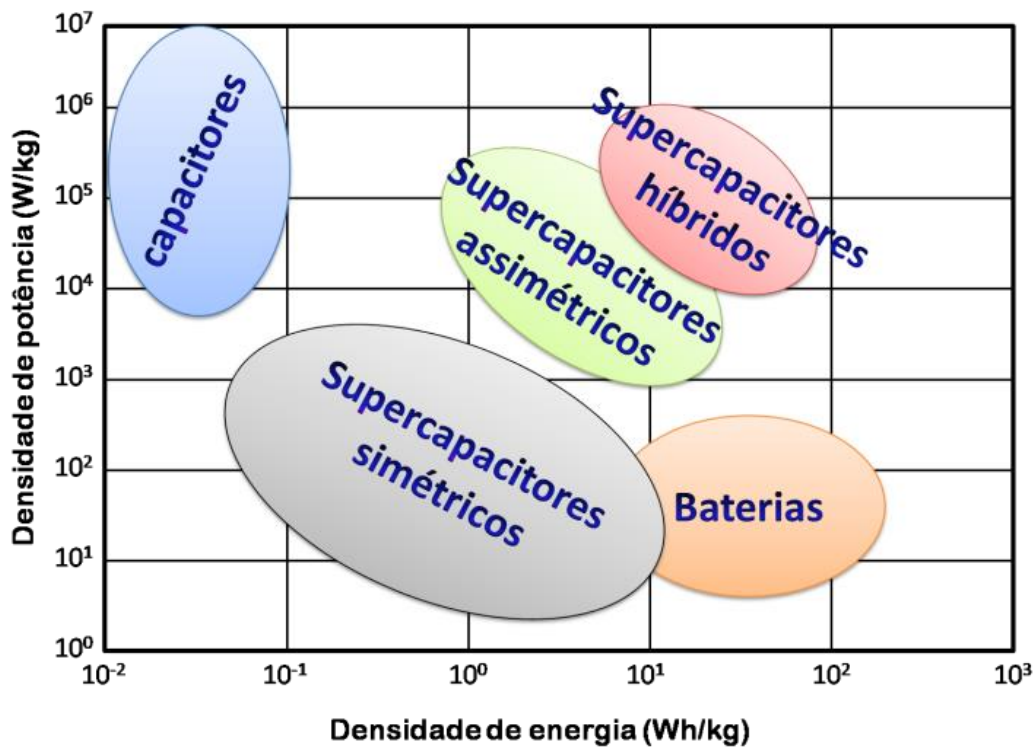
## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Devido ao crescente número de publicações relacionadas ao desenvolvimento dos SC nas últimas décadas, este trabalho se limitará ao estudo de materiais compósitos de menor impacto ambiental e de baixo custo, tais como as FC, os derivados de grafeno e os compostos de Níquel.

### **2.1 Supercapacitores e o gráfico de Ragone**

Os dispositivos de armazenamento de energia estão presentes em nosso cotidiano, sendo os capacitores, as baterias e os SC os de maior importância industrial atualmente. A escolha do dispositivo será definida de acordo com a necessidade de cada aplicação (quantidade de potência e de energia requerida, estabilidade cíclica, temperatura de operação, tempo de vida útil, volume, etc). As diferentes características de cada um desses dispositivos, em termos de densidade de potência e de densidade de energia, são graficamente ilustradas nos chamados “gráficos de Ragone”, Figura 2.1. Neste gráfico, como os eixos se encontram em escala logarítmica é possível avaliar e comparar os diferentes dispositivos de armazenamento de energia analisando suas posições dentro do gráfico. No eixo vertical é possível obter a quantidade de energia disponível no sistema, enquanto o eixo horizontal revela informações a respeito da rapidez com que essa energia pode ser entregue. Entretanto, o gráfico de Ragone não oferece nenhuma informação a respeito do tempo de vida útil (ciclabilidade), do custo de produção ou da tensão de trabalho do dispositivo. Essas informações são indispensáveis para avaliar as vantagens e limitações de cada dispositivo de armazenamento de energia e serão abordados nos Capítulos seguintes.

Figura 2.1: Típico gráfico de Ragone.



Os diferentes tipos de dispositivos de armazenamento eletroquímico de energia estão dispostos no gráfico de Ragone de acordo com suas densidades de energia e de potência.

Fonte: Produção do autor.

Os supercapacitores são considerados como um "tipo especial" de capacitores constituídos por dois eletrodos dispostos paralelamente separados por um material dielétrico embebido em um eletrólito [42,49]. Os eletrodos (ânodo e cátodo) são os principais componentes de um dispositivo e seus materiais ativos podem ser materiais carbonosos, polímeros condutores e óxidos, hidróxidos, sulfetos, nitretos, carbetos, fosfetos ou selenetos de metais de transição [2,15,42,50].

## 2.2 Supercapacitores e seu princípios fundamentais

A pesquisa e o desenvolvimento de baterias e SC tem crescido muito devido à enorme demanda por esses dispositivos em aparelhos portáteis (ferramentas elétricas, celulares, notebooks e etc), veículos de transporte público (trens, ônibus e etc) e no ramo automobilístico (carros elétricos e híbridos) [42,50,51]. Por conta disso, este Capítulo

discutirá, em termos de processos eletroquímicos envolvidos nos ciclos de carga/descarga, algumas das similaridades e diferenças entre esses dois dispositivos.

A diferença fundamental entre uma bateria e um SC reside no mecanismo de armazenamento de energia. Nos capacitores eletroquímicos de dupla camada (CEDC) o processo de armazenamento de energia é capacitivo não-Faradaico e ocorre eletrostaticamente. Nos pseudocapacitores (PC) o processo é capacitivo Faradaico, isso significa que ocorrem transferências de carga através da dupla camada elétrica devido a condições cinéticas e termodinâmicas especiais, dando origem a rápidas e reversíveis reações redox superficiais. A partir dessas reações surge uma variação contínua do estado das cargas de forma linear ou quase linear do potencial aplicado, levando a uma proporcionalidade constante que pode ser considerada como uma capacitância [6,40,52]. Enquanto que nas baterias a energia é armazenada através da transferência de carga, por meio de reações redox Faradaicas que ocorrem em todo o material ativo. Durante a carga/descarga de uma bateria a transferência de um elétron (de ou para os orbitais da banda de valência) produz uma mudança química ou uma mudança de fase [6,40,50,52,53]. Após vários ciclos de carga/descarga, essas mudanças levam à irreversibilidade cinética e termodinâmica, afetando diretamente a eficiência do dispositivo e restringindo o tempo de vida útil a alguns milhares de ciclos [15].

Além disso, as reações redox com cinética lenta e o restrito transporte de massa dos reagentes limitam a densidade de potência das baterias. Entretanto, como as baterias armazenam energia por meio de reações redox e essas reações ocorrem em toda a massa do material ativo do eletrodo, ao invés de ser um processo de superfície como nos PC, a densidade de energia das baterias costuma ser maior do que a dos SC de mesmo peso/volume. Portanto, o aspecto principal no desenvolvimento de materiais ativos para eletrodos, visando aplicações em SC, é aumentar a sua densidade de energia sem diminuir a densidade de potência do dispositivo.

### **2.3 Tipos de supercapacitores**

O processo de separação das cargas nos CEDC ocorre na interface eletrodo/eletrólito sob efeito da polarização dos eletrodos, produzindo o que Helmholtz descreveu como capacitância da dupla camada:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d} \quad (2.1)$$

Onde  $C$  é a capacitância,  $\varepsilon_0$  é a permissividade no vácuo ( $F/m$ ),  $\varepsilon_r$  é a permissividade relativa do eletrólito (*adimensional*),  $d$  é a distância de separação das cargas, ou seja, a espessura da dupla camada elétrica ( $m$ ) e  $A$  é a área superficial dos eletrodos ( $m^2$ ) [3,49,54].

Os conceitos teóricos do armazenamento de cargas na dupla camada são baseados nas teorias clássicas da dupla camada elétrica que foi apresentado em 1853 por Herman Von Helmholtz em seu trabalho sobre suspensões coloidais [55]. A dupla camada é uma representação estrutural da camada compacta formada pela acumulação e separação de cargas que ocorre na região de contato entre um eletrodo (material eletronicamente condutor) e um eletrólito (material ionicamente condutor). Ao identificar que a interface eletrodo-eletrólito era composta por duas regiões distintas de distribuição de íons, denominadas de camada compacta (camada interna de Helmholtz) e de camada difusa (camada externa de Helmholtz), Helmholtz observou que a dupla camada elétrica era um dielétrico molecular que podia armazenar cargas elétricas [3,50,52,54,56–60]. Este modelo foi modificado por Gouy e por Chapman, os quais introduziram o conceito de que os íons em solução eram distribuídos de forma contínua. Esse conceito ficou conhecido como a Camada Difusa [3,49–51,54,60]. Posteriormente, Stern [59–61] combinou os dois conceitos e assim reconheceu a existência das duas camadas de concentração dos íons. Na região mais interna, ou seja, em contato com o eletrodo, há a camada compacta de íons (muitas vezes hidratados) adsorvidos na superfície do eletrodo e a Camada Difusa em que a concentração dos íons vai diminuindo à medida que se distancia do eletrodo, conforme definiram Gouy e Chapman [3,50,52,54,57–60]. As características dessa dupla camada dependerão de diversos fatores tais como a presença de poros, a composição química da superfície, a composição do eletrólito e etc [3,50,52,54,57–60]. Esse processo é estritamente eletrostático (não-Faradaico), ou seja, não acontece nenhuma reação redox durante todo o processo de armazenamento de cargas elétricas e assim o dispositivo não possui as limitações causadas pela cinética eletroquímica dessas reações [52,54,60,62,63].

Para uma melhor compreensão acerca do desenvolvimento da dupla camada elétrica ou para uma revisão mais aprofundada desses modelos, sugere-se a leitura dos livros dos

seguintes autores: Conway [52], Beguin e Frackowiack [54], Bagotsky [60], Bard [58] e Brett [59].

A utilização prática deste conhecimento, para armazenamento de energia, ocorreu em 1957 com a patente da General Electric Company de um capacitor composto por eletrodos de carbono poroso. No mesmo ano, a *Standard Oil Company of Ohio* (SOHIO) patenteou um dispositivo que armazenava energia na dupla camada elétrica descrita por Helmholtz. Ainda em 1957, a *Nippon Electric Company*, localizada no Japão, obteve da SOHIO uma licença para fabricação dos dispositivos, os quais foram introduzidos em computadores como backups de energia de memória [60].

Os materiais carbonosos (tais como grafeno, nanotubos de carbono e demais alótropos de carbono) estão entre os materiais ativos mais frequentemente utilizados neste tipo de SC. Esses materiais possuem baixo custo de produção, alta condutividade elétrica e uma boa estabilidade química quando expostos a eletrólitos aquosos e orgânicos, porém como o mecanismo de armazenamento de cargas em CEDC é um fenômeno tipicamente de superfície, a área superficial acessível aos íons do eletrólito é a propriedade que mais influencia o desempenho destes dispositivos [3,6,42,49,54,56]. Em geral, os CEDC sofrem com uma limitada densidade de energia e a capacitância da dupla camada nestes dispositivos fica limitada a capacitâncias superficiais da ordem de  $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  e capacitâncias volumétricas em torno de 100-120 F/g em eletrólitos orgânicos e 100-300 F/g em eletrólitos aquosos [50,51].

Uma das estratégias mais utilizadas para vencer essa limitação física e aumentar a quantidade de energia armazenada pelo sistema é realizar a modificação da química da superfície dos materiais carbonosos por meio da introdução de heteroátomos, denominada de funcionalização. Eletroquimicamente, a presença desses heteroátomos faz com que os materiais carbonosos se tornem mais capacitivos devido ao desenvolvimento da chamada pseudocapacitância, cujo armazenamento de energia é maior do que nos eletrodos puramente de dupla camada.

A primeira descrição do comportamento pseudocapacitivo ocorreu no ano de 1971 e foi reportado à comunidade científica por Trasatti e Buzzanca [64]. Nos PC, assim como em todos os eletrodos polarizados imersos em um eletrólito, também ocorre a formação da dupla camada elétrica, mas o armazenamento de cargas é dominado pelo mecanismo de



armazenamento de energia baseado em rápidas e reversíveis reações redox que ocorrem na superfície dos eletrodos (ou próximo dela), sem que haja difusão de íons para o interior dos eletrodos [42,62]. A contínua variação no estado das cargas com a mudança de potencial gera uma proporcionalidade constante da carga transferida, de modo que a derivada  $dq/dV$  é considerada uma "pseudo" capacitância [41,42,52]. Sendo a PC um processo capacitivo em comportamento espera-se que o comportamento eletroquímico seja similar ao dos CEDC devido ao processo também ocorrer por polarização do eletrodo, porém o prefixo "pseudo" reflete, dentre outros efeitos, a diferença no mecanismo de armazenamento de energia.

O entendimento do processo de armazenamento de energia capacitivo não-faradaico presente nos CEDC é claro e relativamente fácil de distingui-lo dos processos faradaicos de armazenamento. A questão é como diferenciar os mecanismos de armazenamento de carga entre os eletrodos dos tipos bateria e pseudocapacitivos, pois ambos os processos são faradaicos por natureza [41,42,52]. Atenção especial deve ser dada a essa questão, porque é muito comum pesquisadores confundí-los com materiais do tipo bateria. O problema é tão recorrente que diversos artigos voltados para a desmistificação do tema foram publicados [6,41,42,53,65,66].

A maior motivação no desenvolvimento de PC atualmente vem da necessidade de se aumentar cada vez mais a densidade de energia dos SC e o interesse em materiais com propriedades pseudocapacitivas se deve justamente ao fato de que eles são capazes de oferecer, em um mesmo material, altas densidades de energia e potência [6]. A maior vantagem dos PC em relação aos CEDC é que a sua capacitância não está limitada pela área superficial ativa do eletrodo.

A capacitância desses materiais é calculada pelos dados obtidos nos voltamogramas cíclicos, de acordo com a Equação (2.2):

$$C = \frac{\int I dt}{m \Delta V} \quad (2.2)$$

Ou pelos dados obtidos nas curvas de CDG, conforme Equação (2.3)

$$C = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (2.3)$$

onde  $I$  é a corrente resultante,  $v$  é a velocidade de varredura,  $m$  é a massa do material ativo,  $V$  é o potencial e  $\Delta V$  representa a variação de potencial durante a descarga.

Em eletrólitos aquosos, é possível observar a pseudocapacitância em três grupos de materiais: materiais carbonosos funcionalizados com heteroátomos, polímeros condutores (polianilina, politiofeno, polipirrol e etc) e materiais com reações redox ativas como óxidos, hidróxidos, sulfetos, nitretos, carbetos, fosfetos e selenetos de metais de transição (dentre eles NiO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [2,16,42,50,67,68].

## 2.4 Parâmetros chaves de um supercapacitor

Na apreciação do desempenho dos dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia em aplicações práticas, alguns parâmetros devem ser avaliados. A capacitância é um dos importantes parâmetros chaves para avaliação do desempenho tanto dos materiais ativos de eletrodos quanto de dispositivos SC. Ela indica a quantidade de carga/energia armazenada com a mudança de potencial.

A fim de comparar o desempenho de diferentes materiais ativos, a capacitância intrínseca deve ser apresentada em termos de capacitância específica após ser normalizada por massa, área, ou volume do material ativo.

- a) **Capacitância gravimétrica** - normalização da capacitância observada com a massa (F/g);
- b) **Capacitância por área** - normalização da capacitância observada com a área do eletrodo (F/cm<sup>2</sup>);
- c) **Capacitância volumétrica** - normalização da capacitância observada com o volume do eletrodo (F/cm<sup>3</sup>).

A densidade de energia (DE) é outro parâmetro fundamental e descreve a energia acumulada/entregue pelo dispositivo. O valor desta energia pode ser determinado a partir da capacitância do dispositivo SC e deve ser apresentada em termos de energia específica após ser normalizada pela massa ou volume do material ativo.

- a) **Densidade gravimétrica de energia (energia específica)** - normalização da energia observada com a massa do eletrodo (Wh/kg);
- b) **Densidade volumétrica de energia** - normalização da energia observada com o volume do eletrodo (Wh/L).

A energia específica de um dispositivo pode ser calculada a partir dos dados da VC de acordo com Equação (2.4). Ela é diretamente proporcional à capacitância e ao quadrado da tensão aplicada ( $V^2$ ) [49]:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2.4)$$

onde C é a capacitância específica e V é a tensão de trabalho.

A densidade de potência (DP) também deve ser avaliada. Ela descreve a quantidade máxima de energia que o sistema é capaz de entregar, ou seja, o quão rápido essa energia pode ser entregue [7,49].

A DP de um dispositivo é afetada principalmente pela tensão (tensão de trabalho) e pela resistência interna do sistema, a qual inclui a resistência ôhmica e a resistência difusional dos íons presentes no eletrólito.

- a) **Densidade gravimétrica de potência (potência específica)** - normalização da potência observada com a massa do eletrodo (W/kg);
- b) **Densidade volumétrica de energia** - normalização da potência observada com o volume do eletrodo ( $W/m^3$ ).

Ela pode ser calculada de acordo com a Equação (2.5) e é apresentada em termos de potência específica após sua normalização pela massa ou volume do material ativo.

$$P = \frac{V^2}{4R} \quad (2.5)$$

A comparação entre a densidade de energia e a densidade de potência dos diferentes dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia está representada no gráfico de Ragone (Figura 2.1).

Uma tensão de trabalho se refere ao potencial aplicado ao SC dentro da qual ele pode operar de forma segura, sem que haja degradação do eletrodo ou do eletrólito. Essa tensão varia de acordo com o material ativo utilizado como eletrodo e depende fortemente do tipo de eletrólito utilizado para aquela medição. Apesar de o eletrólito ter um papel fundamental no desempenho dos SC, o estudo de suas propriedades não faz parte do objetivo deste estudo.

A estabilidade cíclica também é um importante parâmetro de avaliação de um dispositivo. Ela é influenciada pelo material ativo utilizado e fornece preciosas informações para definição das aplicações práticas de um dispositivo. Uma das informações obtidas a partir dos dados da ciclabilidade é a taxa de retenção, a qual é obtida pela comparação entre a capacitância específica do primeiro ciclo de carga e a capacitância específica do último ciclo.

## **2.5 Materiais para supercapacitores**

O desempenho de um SC pode ser influenciado por diversos fatores, sendo o eletrólito e o material ativo utilizados no eletrodo os de maior influência. O eletrólito tem um forte impacto no desempenho dos SC, visto que o armazenamento de energia é proporcional ao quadrado da tensão de trabalho do dispositivo. Sua escolha varia de acordo com a aplicação prática do dispositivo SC e fatores como a toxicidade, as condutividades elétrica e iônica, e a estabilidade térmica devem ser levados em consideração na hora da escolha [2,3,42,50,56,68]. O eletrólito pode ser a base de solvente (aquoso ou orgânico) ou um líquido iônico (sem solventes). Dentre os eletrólitos disponíveis, os aquosos possuem diversas vantagens diante dos demais eletrólitos, podendo-se destacar as maiores condutividades elétricas entre os eletrólitos, baixas resistências, baixo custo, baixa toxicidade, baixo ou nenhum risco de explosão em contato com umidade, ampla faixa de trabalho. Em princípio, o valor da janela de potencial tende a ser limitado a 1,2 V (já que a decomposição termodinâmica da água ocorre em 1,23 V vs RHE), porém estudos mostram que esse valor pode variar de acordo com o íon utilizado na solução, visto que determinados íons podem perturbar o equilíbrio ácido da solução ou ainda perturbar a força entre as ligações de hidrogênio presentes entre as moléculas de água [51,54]. Em contrapartida, eletrólitos à base de solventes orgânicos fornecem uma tensão de trabalho maior, a qual varia entre 2,3 - 2,7 V, mas fatores como o risco de decomposição perante grupos funcionais superficiais, tais como os grupos oxigenados, limitam sua aplicação [42,50,54]. Líquidos iônicos são eletrólitos livres de solventes e sua tensão de trabalho está atrelada à estabilidade eletroquímica dos seus íons. Devido à sua baixa condutividade iônica em temperatura ambiente, esse tipo de eletrólito é mais indicado para aplicações práticas em temperaturas acima dos 60 °C [3]. Recentemente alguns eletrólitos sólidos e

semisólidos (gel) também vem sendo empregado em SC, principalmente na configuração de SC flexíveis e “vestíveis (*wearable*)” [69].

O material ativo talvez seja o fator com maior influência, porque a sua escolha determinará o mecanismo de armazenamento de energia do dispositivo. Os materiais carbonosos (tais como grafeno, nanotubos de carbono e demais alótropos de carbono) são os materiais ativos mais utilizados, porém como mencionado anteriormente, eles possuem capacitâncias modestas devido ao armazenamento de cargas ser limitado pela área superficial eletroquimicamente ativa e a funcionalização é uma das alternativas mais promissoras para impulsionar a capacitância desses materiais [6,42,50,54,56].

A funcionalização consiste em introduzir heteroátomos, tais como Nitrogênio (N), Oxigênio (O), Enxofre (S), Boro (B) e Fósforo (P) nas cadeias carbônicas, melhorando sua atividade química e sua molhabilidade, além de desenvolver a pseudocapacitância, cujos efeitos tendem a suplementar a capacitância da dupla camada [2,6,42,51]. Tanto o grau de funcionalização quanto a distribuição desses grupos na superfície serão fortemente dependentes das condições experimentais utilizadas [50,56].

### **2.5.1 Fibra de Carbono**

A fibra de Carbono é um dos materiais mais utilizados quando se trata de eletrodos auto-suportados e flexíveis devido à sua boa condutividade, alta estabilidade química, ao seu baixo custo, boa flexibilidade e à sua área superficial específica (1000 - 3000 m<sup>2</sup>/g) [69–74]. As propriedades físico-químicas das FC podem ser influenciadas tanto pelos precursores orgânicos utilizados (poliacrilonitrila (PAN), Policloreto de vinila, rayon, piches, algodão, juta, etc) quanto pela temperatura e tempo de tratamento térmico utilizada na etapa de oxidação que precedem à etapa de carbonização [75–79]. Elas podem ser curtas ou contínuas e suas estruturas podem ser amorfas, cristalinas ou semi-cristalinas. Como neste estudo as FC utilizadas foram obtidas por meio do tratamento térmico de um precursor orgânico, a abordagem será restrita ao processo de produção obtido por esse método, mais especificamente para o método de obtenção das FC obtidas a partir da PAN.

### **2.5.1.1 Fibras de Carbono obtidas a partir da poliacrilonitrila**

A PAN é um polímero linear atático (polímero regular cujas moléculas possuem distribuição aleatória de possíveis unidades configuracionais básicas, em proporção igual) que contem grupos nitrila altamente polares ligado na cadeia principal de carbonos. O monômero utilizado para sua obtenção é a Acrilonitrila,  $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$ .

As fibras de PAN são fabricadas por técnicas convencionais de fiação e o processo de conversão de fibra de PAN para FC envolve os processos de estabilização térmica oxidativa (180 – 300 °C em atmosfera oxidante) e de carbonização (800 – 1700 °C em atmosfera inerte) [76,79,80]. Após o processo de estabilização oxidativa, a PAN passa a ser conhecida como poliacrilonitrila oxidada ( $\text{PAN}_{\text{ox}}$ ). A taxa de aquecimento nos estágios iniciais da carbonização deve ser baixa (menos de 5 °C/min até cerca de 600 °C), devido à liberação de substâncias voláteis ser lenta e também para não causar poros ou irregularidades na superfície das fibras [69,75–77].

As propriedades da FC dependem fortemente da sua estrutura, de modo que alguns aspectos estruturais são particularmente importantes, tais como o espaçamento interplanar na direção (002) - ( $d_{(002)}$ ), o grau de cristalinidade, o tamanho do cristalito ( $L_a$  – regiões paralelas às camadas de carbono e  $L_c$  – regiões perpendicular às camadas de carbono) e a textura tanto perpendicular quanto paralela ao eixo da fibra [69,75,77,81]. A disposição dos átomos na rede da FC é similar à da grafite, porém a distância interplanar entre as camadas é maior do que 0,335 nm porque na maioria das FC a unidade estrutural básica é do tipo turbostrática [78]. A Grafite é formada por camadas de grafeno empilhadas com um padrão regular, no qual camadas de grafeno se sobrepõem às outras com um átomo de carbono no centro de cada hexágono. Na FC, as estruturas turbostráticas possuem redes de hexágonos perfeitas com planos de camadas de carbono paralelas umas às outras, mas a sequência de empilhamento não é ordenada como na Grafite [75,77,78].

### **2.5.1.2 Tratamento superficial das fibras de Carbono**

O tratamento superficial das FC serve para aumentar a área superficial, aumentar a porosidade, melhorar a interação das FC com as moléculas de água e para melhorar a aderência entre a FC e a matriz a ser adicionada para formar o compósito [74,75,81–83]. Em geral, os tratamentos de superfície podem ser oxidativos e não-oxidativos [24,74]. Os

tratamentos oxidativos podem ser divididos em três principais métodos: (1) oxidação seca (método gasoso, por exemplo, ar, O<sub>2</sub>, 500 - 800 °C); (2) oxidação úmida (em solução, por exemplo, HNO<sub>3</sub> a 110 °C); (3) oxidação anódica (eletroquímica, por exemplo, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, 1 - 10 min) [24,75,81,84].

Jang e Yang [85] trataram a FC em HNO<sub>3</sub> a 100 °C e observaram que a FC tratada por 60 min desenvolveu uma área superficial 10 vezes maior do que a FC não tratada. Tiwari et al [86] trataram a FC em HNO<sub>3</sub> a 110 °C variando o tempo de tratamento e observaram que a rugosidade das FC aumentava com o aumento do tempo de tratamento. Su et al [83] trataram a FC em HNO<sub>3</sub> por 30 min sob a temperatura de 60 °C a fim de melhorar a molhabilidade. Eles observaram que os materiais eletrodepositados e depositados pelo método hidrotermal alcançaram uma ótima interação com a FC, apresentando uma baixa resistência de contato em um eletrodo auto-suportado (livre de aglutinante).

A presença de determinados grupos funcionais na superfície da FC afeta as propriedades eletroquímicas da superfície e, conseqüentemente, as propriedades físicas que influenciam o armazenamento de energia, incluindo: molhabilidade, potencial de carga zero, resistência de contato elétrico, adsorção de íons (capacitância), e características de auto-descarga [74,87–89]. Os tipos e a quantidade dos grupos funcionais que irão dominar as propriedades elétricas e eletroquímicas do material dependem fortemente dos reagentes utilizados (precursores) e das condições de preparação do material carbonoso. Os principais GFO criados em reações com soluções de oxidantes (HNO<sub>3</sub>) ou na oxidação eletroquímica são: carbonila, quinona, carboxila e hidroxila [24,60,90–93].

Grupos funcionais que são eletroquimicamente inertes na faixa de potenciais de trabalho podem causar um aumento na molhabilidade de eletrodos de carbono. Esse aumento da hidrofiliabilidade pode melhorar o acesso de eletrólitos aquosos aos poros e, portanto, aumentar a capacitância específica do eletrodo carbonoso [24,26,60]. Além disso, a presença de grupos funcionais oxigenados na superfície também pode melhorar a capacitância dos eletrodos carbonosos na medida em que a pseudocapacitância vai se desenvolvendo [26,60,94].

### 2.5.2 Grafeno e seus derivados

O Grafeno é um alótropo do carbono com estrutura 2D que possui uma simples camada atômica de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  e apresenta características estruturais únicas tais como a alta área superficial (área específica teórica é de  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ), flexibilidade, estabilidade química e altas condutividades elétrica e térmica. Por possuir todos essas propriedades, o Grafeno e seus derivados tem sido considerado como um material ativo ideal para aplicações em CEDC [38,50,51]. O OG é um dos derivados do Grafeno e pode ser definido como uma camada de Grafeno funcionalizada com grupos funcionais oxigenados ou ainda como um material bidimensional, com estrutura em formato de colmeia, feito de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . A descrição de uma simples unidade de OG depende principalmente do tamanho do plano basal do Grafeno e do número de GFO presentes no plano basal e/ou nas bordas das folhas [37]. Frequentemente, o tamanho do OG é controlado pela fonte de carbono e o controle das propriedades pode ser articulado pelo controle dos grupos funcionais [95].

Óxidos de grafeno são comumente obtidos por esfoliação do óxido de grafeno (OGt), que por sua vez podem ser sintetizados por via seca ou úmida. Na síntese por via úmida a principal fonte de carbono é a Grafite. Durante a síntese a grafite sofre um processo simultâneo de esfoliação e oxidação em meio de ácido forte, como nos métodos de Brodie [96], Staudenmaier [97], Hummers [98] e Tour [38]. Atualmente existem inúmeras sínteses baseadas nesses quatro métodos que, através das variações, buscam melhorar o rendimento e a qualidade do produto. De uma forma geral, todos métodos citados levam à formação de óxido de grafite com propriedades estruturais diferentes.

O Óxido de grafeno reduzido é outro derivado do Grafeno e é obtido a partir de métodos de redução dos OG sintetizados quimicamente. Propriedades como a porcentagem em massa de oxigênio e a quantidade de defeitos no plano basal, costumam ser avaliadas para diferenciar o Grafeno do OGR. A título de comparação é interessante mencionar que os OG existem em uma faixa de 10 - 50 % de O, sendo que 0 % corresponde ao Grafeno Puro enquanto que o OGR pode ser observado com uma oxidação de aproximadamente 10 % de O [36]. A porcentagem em massa de oxigênio em um OGR pode variar de acordo com o método de redução aplicado. Atualmente os métodos de redução mais aplicados



são: eletroquímico [71,99,100], térmico [29], químico [101] e por plasma de H<sub>2</sub> [102,103].

Peng et al. [99] utilizou a redução eletroquímica para controlar o tamanho e a espessura dos filmes de OGR sobre um disco de ouro e observaram a presença dos grupos carbonila e hidroxila sobre as estruturas. Wang et al. [29] utilizaram a redução térmica para obtenção de OGR e notaram uma diminuição no tamanho da partícula e uma diminuição significativa na concentração de grupos funcionais na superfície. Stankovich et al. [101] utilizaram hidrato de hidrazina para obter o OGR e verificaram uma considerável diminuição na concentração de oxigênio ao mesmo tempo em que observaram a incorporação de nitrogênio.

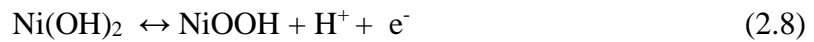
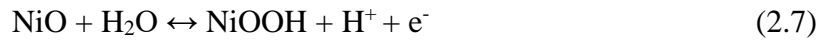
Além dos materiais carbonosos funcionalizados, alguns óxidos metálicos também apresentam comportamento pseudocapacitivo e são considerados como os mais efetivos na busca pelo aumento da densidade de energia. Quando se trata de PC, um dos óxidos metálicos mais citados é o RuO<sub>2</sub> não apenas porque foi o primeiro material com propriedades pseudocapacitivas apresentado à comunidade científica, mas também porque possui diversas propriedades desejáveis para um PC, tais como ampla tensão de trabalho (maior do que 1,0 V), boa condutividade elétrica (que permite um transporte rápido de elétrons) e alta capacitância, mas infelizmente o alto custo do Rutênio (RuCl<sub>3</sub>, por exemplo, o quilograma custa em torno de R\$178.000) [45] e sua toxicidade restringem sua produção industrial. Por conta disso, outros óxidos metálicos como MnO<sub>2</sub> [22], Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [23,24], NiO [25–27], são extremamente estudados como alternativas ao uso de RuO<sub>2</sub> em SC. É interessante destacar as capacitâncias teóricas do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (3560 F/g) [24] e do NiO (3750 F/g) [28,29].

### **2.5.3 Óxido de níquel**

O óxido de Níquel é um semicondutor do tipo-p, com baixa condutividade elétrica e pobre estabilidade cíclica e tem atraído a atenção da comunidade científica devido ao seu baixo custo, baixas toxicidades e impactos ambientais, forte estabilidade, abundância e ao seu alto valor de capacitância teórica, conforme mencionado anteriormente [19,28,29,30]. Sua pseudocapacitância é controlada, entre outros fatores, pela sua morfologia, cristalinidade e condutividade [31]. A baixa área superficial acessível ao eletrólito tende a restringir a ocorrência dos processos pseudocapacitivos e uma das estratégias para

minimizar essa desvantagem é fabricar nanocristais de NiO porosos. Materiais nanoestruturados de NiO podem ser obtidos com diversas morfologias, tais como nanofitas, nanobastões, nanoflores, nanofios, entre outros [26,27,32,33].

Em meio ácido, a mudança dos estados de oxidação do Ni ocorre entre (2+) e (3+). Contudo, quando está em meio alcalino, os estados de oxidação do Ni são diferentes. O mecanismo capacitivo de armazenamento de energia e as mudanças no estado de oxidação do Ni em meio alcalino são controversos e podem ser descritos por duas linhas de raciocínio. Uma considera que os processos de armazenamento de energia ocorrem entre NiO e NiOOH, conforme demonstrado nas equações 6 e 7 [17,19,20,34] enquanto a outra sugere que primeiro o NiO, em meio alcalino, se transforma em Ni(OH)<sub>2</sub> e então as reações ocorrem entre Ni(OH)<sub>2</sub> e NiOOH, conforme descrito nas equações 8 e 9 [20]. Independente da reação, ambas as teorias concordam que Ni<sup>2+</sup> é oxidado a NiOOH através da perda de um elétron. Neste trabalho será adotada a reação descrita pela Equação (2.6):



A baixa condutividade elétrica apresentada pelos NiO resulta em uma lenta resposta no armazenamento de energia e em uma baixa densidade de potência. Uma das alternativas para superar este problema é o desenvolvimento de compósitos de NiO com materiais que possuem alta condutividade elétrica, tais como o grafite, grafeno, nanotubos de carbono e metais [25,26,28–30,32,35,36]. Nunes et al. [26] utilizaram nanopartículas de NiO suportadas sobre nanotubos de carbono e obtiveram uma capacitância específica de ~1200 F/g sob a aplicação de corrente de 5 A/g, além de o composto apresentar uma incrível eficiência coulombica de ~99% após 40.000 ciclos. Wu and Wang [28] depositaram partículas de NiO sobre uma folha de níquel e obtiveram uma capacitância específica de 1478 F/g.

A temperatura utilizada durante a calcinação dos materiais precursores para obtenção do NiO também tem grande influência nas propriedades eletroquímicas dos compostos de Níquel. Wu e Wang estudaram a síntese eletroquímica dos filmes nanoparticulados de NiO e calcinaram os filmes em três diferentes temperaturas, 250, 300 e 350 °C e observaram uma mudança no comportamento capacitivo dos filmes [28]. Chen e colaboradores [37] sintetizaram compósitos de NiO/OGR pelo método hidrotermal e depois estudaram o efeito da temperatura de calcinação sobre comportamento capacitivo desses compósitos. A variação de temperatura ficou entre 250 e 500 °C e na melhor condição, 250 °C, eles obtiveram uma capacitância específica de 950 A/g aplicando 1 A/g.

As sínteses realizadas pelos métodos hidrotermal e solvotermal vêm ganhando destaque no meio científico devido ao baixo custo operacional, à facilidade de manipulação da morfologia das partículas e à possibilidade de produção em escala industrial. Pelas considerações realizadas anteriormente e pelos resultados obtidos em estudos anteriores, conclui-se que o estudo da síntese de nanopartículas de NiO, pelo método hidrotermal, sobre compósitos binários OGR/FC e da temperatura de calcinação dos compósitos ternários podem resultar em compósitos promissores para aplicações em SC.

Ao observar os grupos de materiais utilizados em supercapacitores verifica-se que os materiais carbonosos costumam possuir grande área específica e boa distribuição dos poros, porém a capacitância apresentada normalmente é baixa. Por fim, os óxidos metálicos também costumam apresentar altos valores de capacitância, mas alguns apresentam uma ciclabilidade de baixo desempenho. A solução para estes problemas pode estar no desenvolvimento de novos materiais, com propriedades desejadas e ótimo desempenho desenvolvidos seguindo duas rotas de pesquisa. A primeira delas é o desenvolvimento de materiais compósitos cuja combinação de materiais com diferentes propriedades possa gerar um efeito sinérgico no compósito, ou seja, a combinação de dois ou mais materiais pode superar as desvantagens individuais e, ao mesmo tempo, incorporar as vantagens dos materiais constituintes. Dentre as diversas vantagens esperadas, podemos citar um aumento na área superficial específica, uma expansão dos sítios ativos, uma melhora na estabilidade do material durante o processo de ciclagem, um aumento da tensão de trabalho, uma proteção à degradação ou ainda um fornecimento de pseudocapacitância a um material tipicamente de dupla camada ou vice-versa. A

segunda delas é o desenvolvimento de materiais nanoestruturados, os quais são capazes de fornecer caminhos mais curtos para o transporte e difusão de íons e elétrons, o que leva a uma cinética de reação mais rápida, além de um contato mais eficiente entre os íons do eletrólito e a superfície do eletrodo, e mais sítios ativos disponíveis para o armazenamento de energia.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

Neste Capítulo estão descritas todas as técnicas experimentais bem como as metodologias utilizadas neste trabalho. Toda a parte de preparação de amostras foi realizada nas dependências da Coordenação de Pesquisa aplicada e Desenvolvimento Tecnológico (COPDT/INPE) sob orientação da Dr<sup>a</sup> Neidenêi Gomes Ferreira. As caracterizações foram realizadas nas dependências do INPE - SJC, excetuando-se somente as medidas de FTIR. As técnicas de caracterização escolhidas foram adequadas na interpretação sistemática dos efeitos gerados pelos tratamentos térmicos e químicos nos diferentes parâmetros estudados na preparação dos compósitos bem como de seus materiais constituintes onde foi analisada a contribuição de cada elemento nestes compósitos binários e ternários.

#### 3.1 Técnicas de caracterizações morfológicas e estruturais

A morfologia das amostras foi analisada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura com canhão emissor de campo da marca TESCAN modelo MIRA 3 LM equipado com um sistema de EDS (*energy dispersive spectroscopy*) da marca Oxford modelo X-max N, disponível nas instalações do INPE - SJC. As imagens foram feitas utilizando 5kV de tensão e uma distância média de 8 mm, com ampliações variando de acordo com o material a ser estudado. Devido ao caráter capacitivo, todas as amostras estudadas foram recobertas com uma fina camada de ouro de modo a melhorar a condutividade elétrica, exceto as amostras de OGR.

Os espectros de espalhamento Raman foram medidos em temperatura ambiente com um espectrômetro da *Horiba Scientific* modelo *LabRAM HR Evolution* utilizando um laser de 514 nm (2,41 eV) como fonte de excitação focada através de uma objetiva de 100x, disponível nas instalações do INPE - SJC. A aquisição do espectro foi realizada no intervalo de 500 - 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

Os dados da difração de raios-X foram coletados utilizando-se um difratômetro da marca *Philips* modelo *X'Pert MRD* equipado com uma fonte de Cu com radiação  $K_{\alpha}$  de 0,15406 nm, disponível nas instalações do INPE - SJC. As medições foram realizadas utilizando-se a geometria de Bragg-Brentano em uma faixa 2 theta de 5 a 60 °.

Os espectros de absorção utilizando a técnica de espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier foram coletados em um Espectrômetro da marca *Perkin Elmer* modelo *Frontier*. Os espectros foram obtidos no modo ATR na faixa entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas no laboratório de Plasma e Processos do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA).

A composição elementar das amostras foi obtida com o auxílio de um espectrofotômetro *Kratos* modelo *Axis Ultra DLD*. Nesta análise foi utilizada uma radiação  $K_{\alpha}$  monocromática de Al de energia (1486,6 eV) a uma potência de 150 W. Os espectros de pesquisa elementar geral (*survey*) foram realizados com “*pass energy*” de 160 eV e os espectros em alta resolução nas regiões O1s e C1s com “*pass-energy*” de 20 eV, disponível nas instalações do INPE- SJC.

### 3.2 Caracterizações eletroquímicas

As propriedades eletroquímicas dos eletrodos foram investigadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato da marca *Metrohm/Autolab* modelo 302N disponível no laboratório de Eletroquímica nas dependências da Coordenação de Pesquisa aplicada e Desenvolvimento Tecnológico (COPDT/INPE). As medições foram realizadas em uma célula eletroquímica selada de 150 mL com uma configuração de três eletrodos contendo um eletrodo de trabalho, uma tela de Platina como contra-eleto-rodo e um eletrodo de referência. Prata/Cloreto de Prata ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $[\text{KCl}]$  3,0 M) foi utilizado como eletrodo de referência nas medições com eletrodos de FC, OG/FC e OGR/FC enquanto que nas medições contendo eletrodos de  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{OGR}/\text{FC}$  e  $\text{NiO}/\text{OGR}/\text{FC}$  foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência. A solução foi borbulhada com  $\text{N}_2$  durante 10 min antes de cada medição. As medições foram todas realizadas dentro de uma gaiola de Faraday.

A configuração de uma célula eletroquímica de três eletrodos (eletrodos de trabalho, de referência e contra-eleto-rodo) geralmente é utilizada para avaliar o desempenho individual dos materiais ativos do eletrodo, como por exemplo para estudar o comportamento redox e para investigar as propriedades químicas dos materiais ativos, enquanto que a configuração com dois eletrodos de trabalho separados por uma membrana porosa é mais indicada para avaliar o desempenho do dispositivo SC como um todo.

### **3.2.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica**

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para estimar a resistência da célula, a capacitância da dupla camada e os parâmetros cinéticos de transferência de carga. As medições foram realizadas em temperatura ambiente na faixa de frequências de  $10^{-3}$  a  $10^5$  Hz aplicando-se 10 mV de perturbação AC sobre o potencial de circuito aberto DC (*open circuit potential* - OCP) obtido antes de cada análise.

### **3.2.2 Voltametria cíclica**

A voltametria cíclica foi utilizada para a determinação da tensão de trabalho, reversibilidade eletroquímica e para avaliar o comportamento cinético dos processos. A região de potencial de trabalho variou de acordo com os eletrodos de trabalho utilizados. Em todas as etapas considerou-se como um voltamograma reproduzível aquele obtido após cinco ciclos.

### **3.2.3 Carga/descarga galvanostática**

Os testes de carga/descarga galvanostática foram utilizados para determinar a capacitância, a queda ôhmica e a ciclabilidade dos eletrodos e do dispositivo. Os potenciais limitantes foram determinados pelos voltamogramas e variam de acordo com o tipo de eletrodo utilizado. As correntes aplicadas foram de 500  $\mu\text{A/g}$ , 750  $\mu\text{A/g}$  e 1000  $\mu\text{A/g}$ .

## **3.3 Produção das fibras de Carbono**

Amostras de fibra de Pan<sub>ox</sub> foram utilizadas como precursores das FC, as quais serviram de substrato para os compósitos. O processo de conversão das Pan<sub>ox</sub> em FC ocorreu através do processo de carbonização em que amostras de Pan<sub>ox</sub> (com dimensões de 9 x 25 cm) foram acondicionadas sob tensão em um suporte, Figura 3.1, e posteriormente foram submetidas a um tratamento térmico em um forno tubular em temperatura de 1000 °C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 1 °C/min em atmosfera de Nitrogênio (N<sub>2</sub>), permanecendo por 1 h na temperatura máxima de carbonização. O aquecimento foi realizado de forma lenta, 1 °C/min, para minimizar a perda de massa sofrida e para evitar o efeito de contração das fibras durante esta etapa [19,104]. Após a etapa de carbonização

verificou-se que as FC eram altamente hidrofóbicas e assim foi necessário realizar um tratamento oxidativo para melhorar a molhabilidade e a sua interação com os meios aquosos utilizados em etapas posteriores. O diagrama apresentado na Figura 3.2 fornece uma visão geral desde as etapas de transformação da Pan<sub>ox</sub> em FC até a escolha das FC para caracterizar o GO utilizado como de substrato para os compósitos.

Figura 3.1: Suporte utilizado para tratamento térmico.



Suporte metálico desenvolvido para manter as Fibras tensionadas durante o tratamento térmico para conversão de fibras de Pan<sub>ox</sub> em FC.

Fonte: Produção do autor.

Os tratamentos oxidativos são excelentes procedimentos para melhorar as propriedades eletroquímicas das FC. Eles tendem a introduzir OFG nas superfícies das FC, gerando um impulso de energia superficial, aumentando sua rugosidade superficial, seus sítios ativos e melhorando sua molhabilidade. Para o tratamento oxidativo foram utilizadas amostras de FC com área geométrica de 1 cm<sup>2</sup>. A oxidação ocorreu por meio da imersão das amostras em uma solução de HNO<sub>3</sub> 60% (v/v) a 110 °C, mantida sob refluxo. A fim de estudar a correlação entre os efeitos do tempo de tratamento oxidativo e as propriedades eletroquímicas, diferentes amostras foram mantidas em meio ácido por 3, 5, 15, 30 e 60 min. Em seguida as amostras foram lavadas com água deionizada por repetidas vezes e depois mantidas em um dessecador sob vácuo por 12 h. As amostras foram nomeadas como FC (não-tratada), FC3, FC5, FC15, FC30 e FC60 respectivamente.



Figura 3.2: Diagrama das etapas de preparação do substrato.

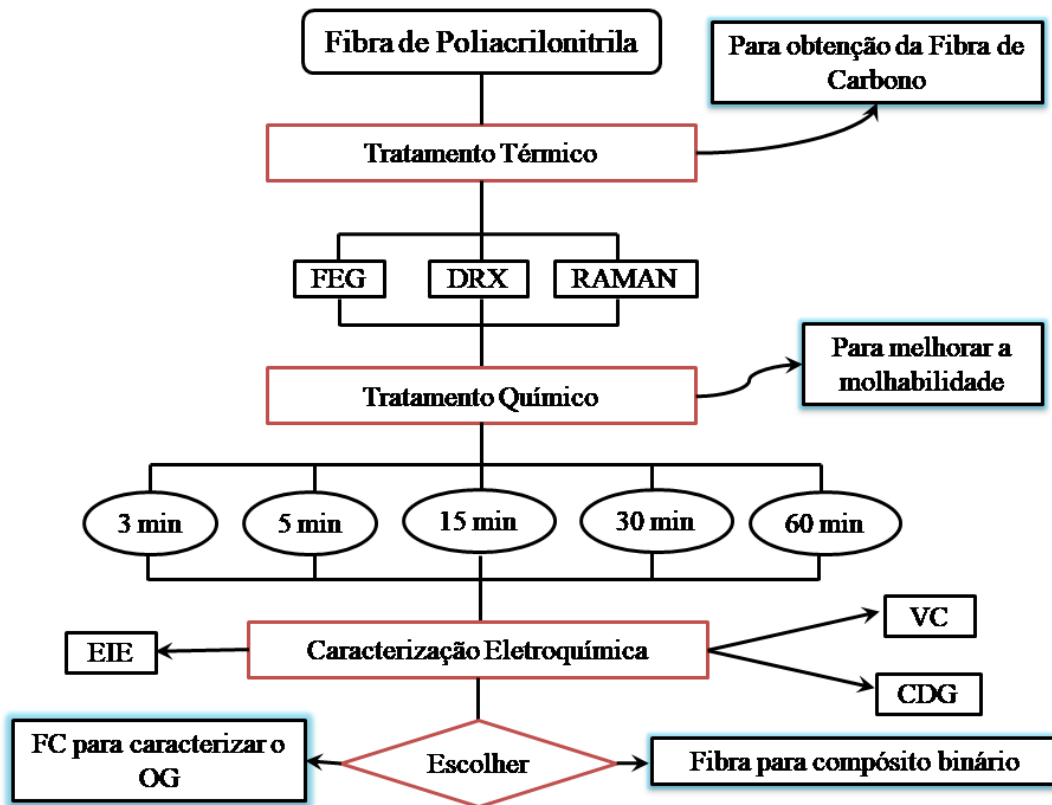


Diagrama descrevendo todas as etapas de preparação e caracterização das FC.

Fonte: Produção do autor.

### 3.4 Óxido de Grafeno

O procedimento para síntese de óxido de grafite (OGt), baseada no método modificado de Hummers [100], pode ser descrito da seguinte maneira: grafite em pó (1,0 g), Nitrato de Sódio ( $\text{NaNO}_3$ , 0,5 g) e Ácido Sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 24 mL) mantidos à temperatura de 0 °C foram misturados em um reator químico, Figura 3.3, sob uma agitação contínua de 200 rpm durante 15 min. Em seguida Permanganato de Potássio ( $\text{KMnO}_4$ , 3 g) foi adicionado vagarosamente à solução, mantendo o sistema sob agitação contínua de 600 rpm para prevenir fortes reações em alguns pontos. Nesta etapa é crucial evitar que a temperatura da reação atinja 20 °C, devido ao risco de explosão. Completada a adição de  $\text{KMnO}_4$ , aumentou-se a temperatura da reação para 35 °C, mantendo-a sob agitação por mais 60 min. Posteriormente, água deionizada ( $\text{H}_2\text{O DI}$ , 46 mL) foi adicionada à suspensão e, como consequência do calor de hidratação, a temperatura da

solução chegou a 98°C, a qual foi mantida pelo sistema de aquecimento por mais 15 min, sob agitação de 200 rpm. A reação foi finalizada, retirando-se a solução do reator, adicionando-se H<sub>2</sub>O DI (140 mL) e Peróxido de Hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% v/v, 10 mL). O produto resultante, com coloração marrom-amarelada, foi centrifugado a 4000 rpm por 15 min e separado por filtração à vácuo.

Figura 3.3: Reator utilizado para síntese do OGt.



Reator químico acoplado a um agitador mecânico e a um banho termostático. O conjunto foi utilizado para realizar a síntese dos óxidos de grafite, precursores do óxido de grafeno.

Fonte: Produção do autor.

O OGt em pó resultante foi lavado e filtrado 5 vezes com solução aquosa de (5% v/v) de Ácido Clorídrico (HCl) para retirar possíveis compostos sulfonados, os quais eram frequentemente detectados com solução aquosa de 0,05 M de Cloreto de Bário (BaCl<sub>2</sub>). Em seguida o OGt em pó foi seco em uma estufa a vácuo mantida a 40 °C por 12 h. Durante o início do desenvolvimento deste trabalho foram realizadas cinco sínteses iguais para garantir a sua repetibilidade.

Figura 3.4: Diagrama da repetibilidade do OG.

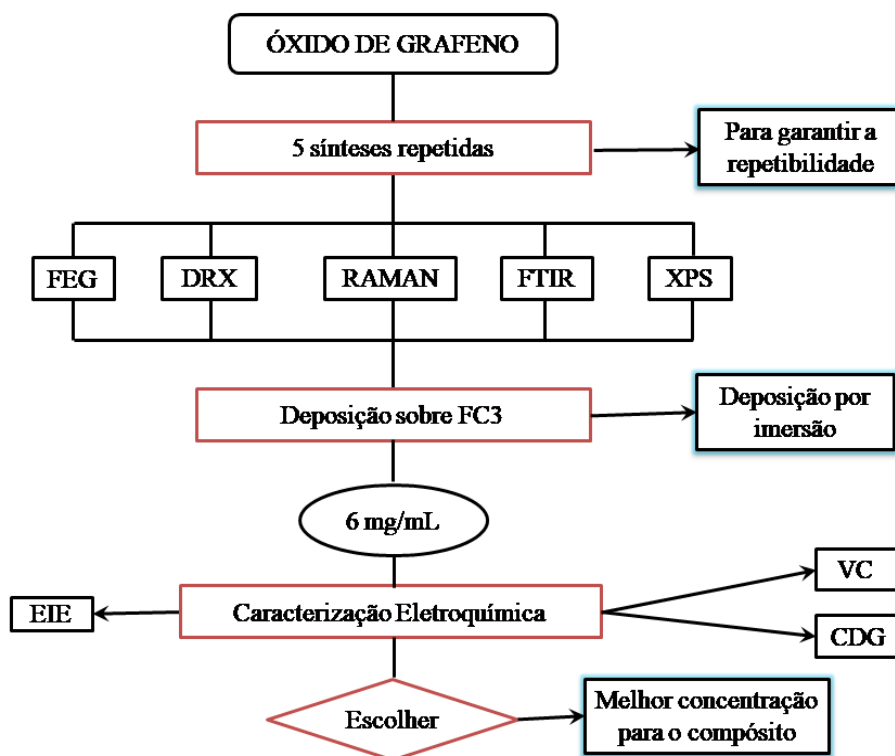


Diagrama descrevendo as etapas para garantir a repetibilidade do OG e as etapas para definir a melhor concentração de OG a ser utilizada na imersão das FC.

Fonte: Produção do autor.

Para obter o OG, dispersou-se OGt (60 mg) em H<sub>2</sub>O DI (10 mL) com auxílio de uma ponta de ultrassom de 750 W utilizando 25 % de amplitude por 60 min. As soluções de OG obtidas foram então centrifugadas a 4000 rpm por 30 min, com o objetivo de extrair o material gráfico da solução. A Figura 3.4 apresenta um resumo de todo o processo

realizado para garantir a repetibilidade na obtenção do OG e um resumo das etapas para escolha da concentração de GO na solução de imersão.

### **3.4.1 Síntese de OG com diferentes graus de oxidação**

Após atestar a repetibilidade, realizou-se um estudo do grau de oxidação do OG, variando-se a concentração do agente oxidante durante a síntese de OGt. As razões entre a massa de agente oxidante e a massa da grafite foram de 2:1; 2,5:1; 3:1; 4:1 e 5:1. Os produtos obtidos após a etapa de dispersão foram nomeadas de OG2.0; OG2.5; OG3.0; OG4.0 e OG5.0, respectivamente. A Figura 3.5 apresenta de forma resumida desde as etapas de obtenção do OG com diferentes graus de oxidação até a escolha do OG com maior comportamento capacitivo. O processo de obtenção do OG em solução foi o mesmo descrito no Capítulo anterior, em que OGt (60 mg) foram dispersos em água DI (10 mL) com o auxílio de uma ponta ultrassônica de 750 W.

Figura 3.5: Diagrama dos OG com diferentes graus de oxidação.

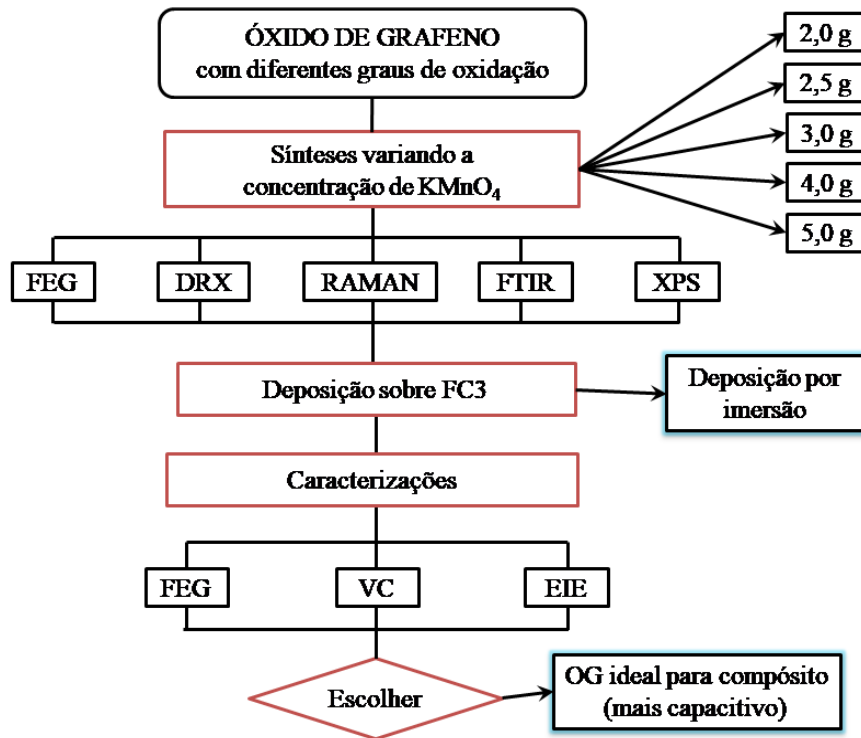


Diagrama descrevendo as etapas para garantir a obtenção de OG com diferentes graus de oxidação e as etapas para definir o OG com maior comportamento capacitivo para formar o compósito binário.

Fonte: Produção do autor.

### 3.5 Compósito binário OG/FC

Os compósitos binários OG/FC foram obtidos com diferentes objetivos. No primeiro deles, a ideia era estudar o comportamento dos OG produzidos pelo método modificado de Hummers sobre as FC com diferentes graus de oxidação. No segundo objetivo, as FC3 foram utilizadas para formar compósitos com os OG sintetizados com diferentes graus de oxidação. E, por fim, a FC com melhor capacidade de armazenamento de energia, FC30, foi utilizada com o OG que também apresentou a melhor capacitância, OG2.0. Para ambos objetivos, as FC oxidadas em diferentes tempos foram imersas em uma solução aquosa de 6 mg/mL de OG durante 1 min. Depois esses compósitos foram acondicionados em uma estufa a vácuo mantida a 40 °C durante 18 h para completar o processo de

secagem. As amostras de superfície FC e OG/FC foram analisadas por ângulo de contato, MEV, Raman e FTIR. Além disso, as propriedades eletroquímicas de todas as amostras foram estudadas por EIE, VC e CDG.

### **3.6 Óxido de Grafeno reduzido**

Os OGR tem sido intensivamente estudados como materiais alternativos ao grafeno, devido às suas propriedades físico-químicas serem muito semelhantes. Eles podem ser obtidos por diferentes metodologias, dentre as quais podem se destacar as reduções: química, térmica, por microondas, solvotermal e hidrotermal [63].

#### **3.6.1 Óxido de Grafeno reduzido termicamente**

Os compósitos óxido de grafeno reduzido termicamente/fibra de carbono (OGRT/FC) foram obtidos após tratamento térmico dos compósitos binários OG/FC sob a temperatura de 1000 °C em um forno tubular sob atmosfera controlada de Argônio durante o período de 1 h.

#### **3.6.2 Óxido de Grafeno reduzido eletroquimicamente**

Os compósitos óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente/fibra de carbono (OGRE/FC) foram obtidos após imersão dos compósitos OG/FC em uma solução eletrolítica de perclorato de lítio ( $\text{LiClO}_4$ ) com concentração de 0,1 M seguida pela aplicação de -1,25 V (vs Ag/AgCl) pelo período de 1800 s. Após esse procedimento as amostras foram levadas para uma estufa a vácuo mantida a 40 °C, onde permaneceram por 18 h.

#### **3.6.3 Óxido de Grafeno reduzido por plasma de $\text{H}_2$**

Para obtenção dos compósitos óxido de grafeno reduzido a plasma/fibra de carbono (OGRP/FC), foi necessário introduzir os compósitos OG/FC em um reator de plasma. Durante o experimento aplicou-se 800 W de potência durante 3 min e o reator foi mantido em atmosfera de  $\text{H}_2$  com pressão de 40 torr. Após o procedimento as amostras foram armazenadas em um dessecador mantido sob baixa pressão.

### 3.7 Óxido de níquel

A síntese hidrotermal do hidróxido de Níquel sobre o compósito binário OGR/FC foi adaptada da síntese proposta por Justin et al. [105] e foi realizada adicionando-se 20 mM de Nitrato de Níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 10 mM de Dodecil Sulfato de Sódio ( $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ ) e 40mM de Uréia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) em 75 mL de água deionizada ( $\text{H}_2\text{O}$ ). A mistura foi agitada em banho de ultrassom por 30 min para formar uma solução homogênea e translúcida. Essa mistura foi transferida para uma autoclave e mantida sob as temperaturas de 140, 170 e 200 °C por 3 h. O produto foi lavado com água deionizada e álcool etílico repetidas vezes, sendo posteriormente colocado em uma estufa a vácuo a 60 °C por 16 h. Finalmente, o produto  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{OGR}/\text{FC}$  foi calcinado a 300, 400 e 500 °C por 5 h para obtenção do produto final,  $\text{NiO}/\text{OGR}/\text{FC}$ , respectivamente nomeados como NGF - 200/300, NGF - 200/400 e NGF - 200/500. É importante mencionar neste ponto que, o hidróxido de níquel e o óxido de níquel possuem a tendência de se dissolverem em soluções ácidas, como as utilizadas como eletrólitos anteriormente. Assim, após um levantamento bibliográfico optou-se por utilizar uma solução aquosa de 6,0 M de hidróxido de potássio (KOH). Devido à utilização dessa solução, também foi necessário substituir o eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (de vidro) por um eletrodo de calomelano saturado (com envólucro de plástico).

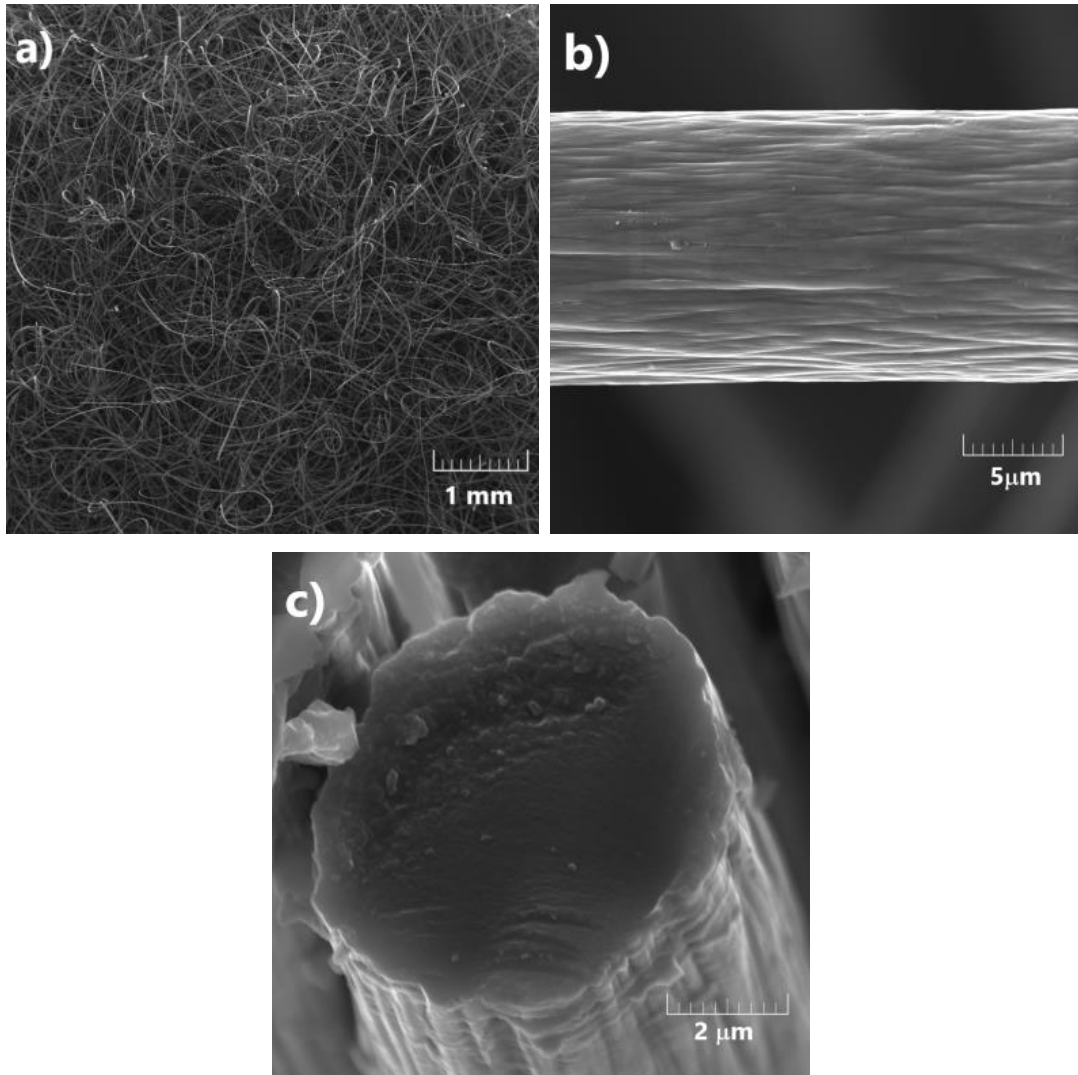
## 4 OBTENÇÃO DAS FIBRAS DE CARBONO E ESTUDO DO SEU COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO

As FC utilizadas neste trabalho foram obtidas a partir da carbonização das fibras de Pan<sub>ox</sub> descrita no Capítulo 3.3. Durante o processo de carbonização podem ocorrer diversas modificações químicas, que podem modificar as propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas da FC [106]. Portanto, é crucial verificar se o processo de carbonização foi efetivo e, ao mesmo tempo, realizar o levantamento das propriedades das FC. Tais informações foram obtidas com o auxílio das técnicas de MEV, Raman e DRX, cujos resultados são apresentados a seguir.

A morfologia das FC obtidas após a carbonização das fibras de Pan<sub>ox</sub> foram analisadas pelo MEV, utilizando diferentes ampliações. As micrografias eletrônicas obtidas são apresentadas Figura 4.1. Na Figura 4.1(a), a micrografia realizada com baixa ampliação permite evidenciar que a FC utilizada possui um baixo grau de alinhamento. Já na Figura 4.1(b) é apresentada a seção horizontal da porção externa das FC, sendo possível observar nessa região a rugosidade característica das FC, as quais podem ter sido originadas durante o processo de fiação na produção de fibras [107]. A textura superficial apresenta-se levemente estriada e com sulcos periódicos longitudinais, possivelmente devido ao acabamento nos furos da fieira ou ao formato das mesmas. Na Figura 4.1(c) é apresentada a morfologia da seção de corte transversal das FC com um formato tubular com diâmetro de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$  e a ausência de cavidade central, indicando que o tratamento térmico foi adequado para o processo de carbonização das fibras de Pan<sub>ox</sub>. Essa informação é importante porque de acordo com a literatura, a estrutura da parte interna das FC está diretamente relacionada com a homogeneidade nas respostas eletroquímicas e com a eficiência em termos de capacidade de carga e ciclabilidade [108]. Os resultados são similares aos encontrados na literatura [78,109,110].



Figura 4.1: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das fibras de Carbono.



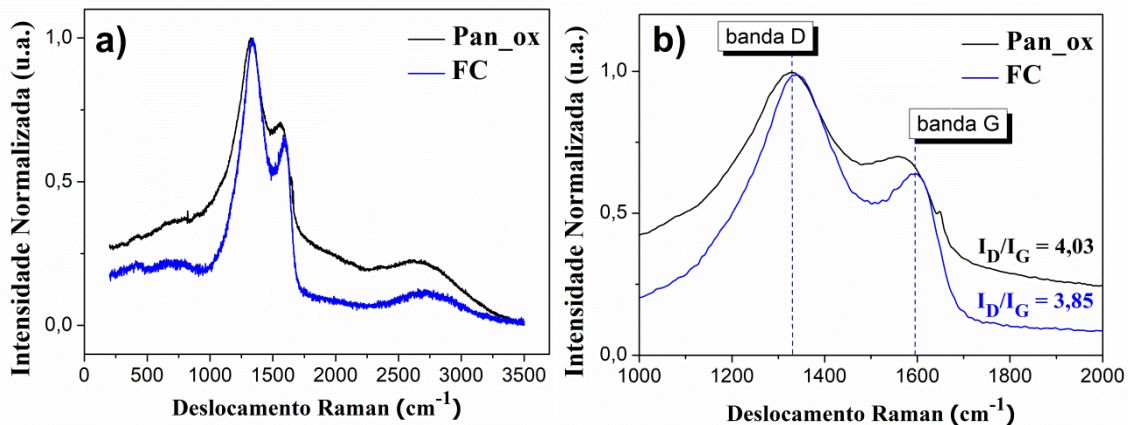
Micrografias das amostras de Fibras de Carbono (carbonizadas a 1000°C) obtidas com diferentes escalas (a) visão geral; (b) seção horizontal da FC e (c) seção de corte transversal.

Fonte: Produção do autor.

Após a caracterização morfológica, as FC e as fibras de Pan<sub>ox</sub> foram caracterizadas estruturalmente com o auxílio da espectroscopia de espalhamento Raman. O Raman é uma ferramenta poderosa e muito utilizada para avaliar diferenças estruturais em FC, Grafeno, Grafite e outros materiais carbonosos [76,81,109,111,112]. Considerando tais informações, apresenta-se na Figura 4.2 uma análise comparativa entre os espectros de espalhamento Raman de primeira e segunda ordem das fibras de Pan<sub>ox</sub> e das FC. Nos espectros Raman, mais precisamente na região de primeira ordem evidenciada na Figura

4.2(b), são observadas as "assinaturas espectrais" referente às bandas D e G de materiais grafiticos. A máxima intensidade da banda D é encontrada entre 1350-1380  $\text{cm}^{-1}$  está relacionado aos modos de vibração ( $A_{1g}$ ) de estruturas compostas por átomos de carbono com hibridização do tipo  $sp^3$  e, assim, é um bom indicativo da desordem na estrutura cristalina do material carbonoso causada pelos defeitos [76,111,112]. É possível constatar que o processo de carbonização deixou a estrutura da FC mais ordenada em comparação com as fibras de  $\text{Pan}_{\text{ox}}$ , sendo perceptível uma melhor definição deste pico e uma diminuição na largura à meia-altura. A segunda assinatura encontrada na região de primeira ordem é a banda G, cuja máxima intensidade (referente ao modo de vibração  $E_{2g}$ ) ocorre entre 1575 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  e é uma vibração característica referente ao estiramento das ligações carbono-carbono presentes no plano das camadas aromáticas do Grafeno [76,111,112].

Figura 4.2: Espectros de espalhamento Raman das fibras de  $\text{Pan}_{\text{ox}}$  e das fibras de Carbono.



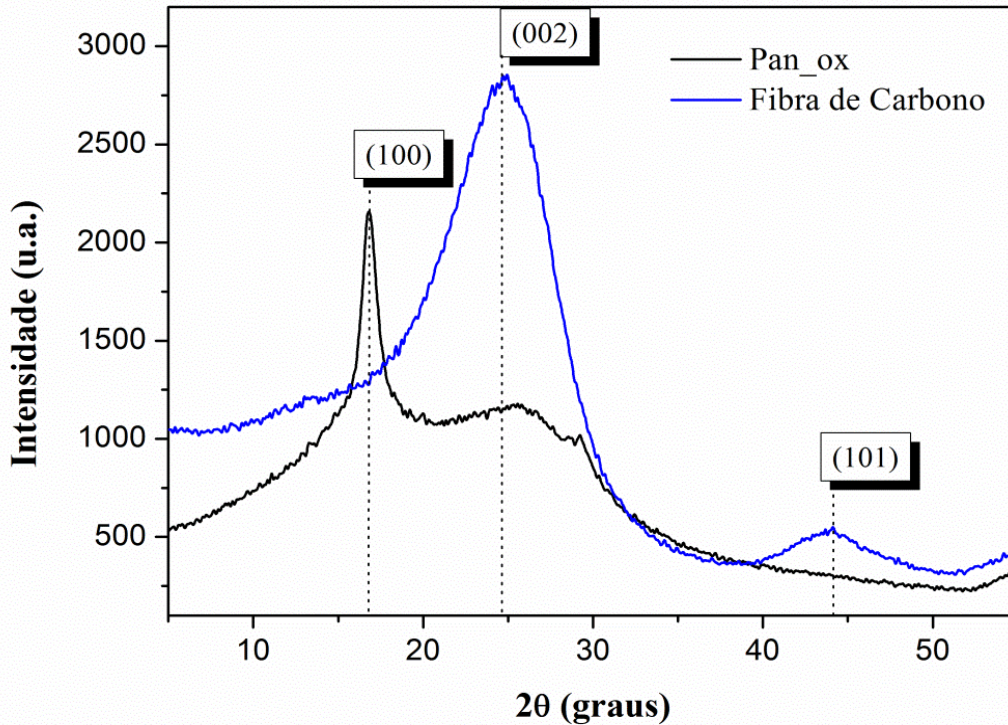
Espectros de espalhamento Raman, normalizados pela banda G, de primeira e segunda ordem das amostras de fibras de  $\text{PAN}_{\text{ox}}$  e das fibras de Carbono.

Fonte: Produção do autor.

Outra importante informação que pode ser observada a partir dessas bandas é a razão entre as bandas D e G, também conhecidas como razão  $I_D/I_G$ . Na Figura 4.2(b) é possível verificar de forma quantitativa que o processo de carbonização reduziu o grau de desordem estrutural presente nas FC ( $I_D/I_G = 3,85$ ) em comparação com as fibras de  $\text{Pan}_{\text{ox}}$  ( $I_D/I_G = 4,03$ ). Posteriormente às caracterizações por MEV e Raman, as FC e as fibras de  $\text{Pan}_{\text{ox}}$  foram caracterizadas por DRX com o objetivo de avaliar a mudança na

crystalinity.e entre as fibras após o processo de carbonização. Na Figura 4.3 são apresentados os difratogramas das amostras de fibra de Pan<sub>ox</sub> e das FC.

Figura 4.3: Difratograma das fibras de PAN<sub>ox</sub> e fibra de Carbono.



Difratograma das amostras de fibras de PAN<sub>ox</sub> e das fibras de Carbono (carbonizadas a 1000 °C).

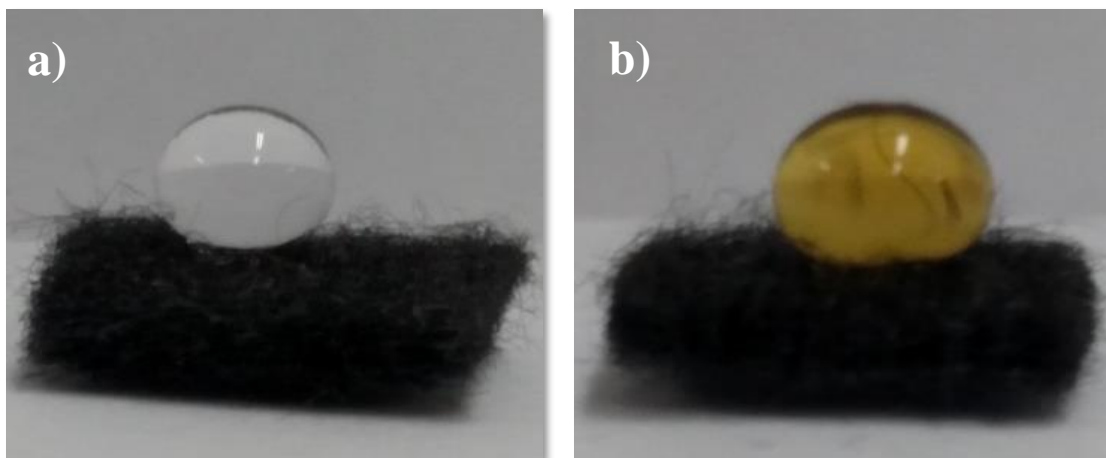
Fonte: Produção do autor.

No difratograma da Pan<sub>ox</sub> é possível verificar a presença do pico localizado em 16,8 ° referente ao plano (100) da Pan<sub>ox</sub> que, de acordo com a literatura, está relacionado ao dimensionamento dos parâmetros cristalinos da fibra [19,113]. No difratograma da Pan<sub>ox</sub> também há a existência de uma discreta banda em ~25,5 °, relacionada ao plano (002) que indica a presença de estruturas gráficas nas fibras de Pan<sub>ox</sub>. No difratograma da FC, a aparência do pico relacionado ao plano (002) em ~25,5 °, sugere uma forte presença de estruturas gráficas e também mais ordenada devido à remoção de heteroátomos [19]. A ausência do pico localizado em 16,8 ° também confirma que o processo de carbonização promoveu a conversão de Pan<sub>ox</sub> em FC.

#### 4.1 Oxidação das fibras de Carbono

Devido ao caráter altamente hidrofóbico observado nas FC, conforme pode ser visto na Figura 4.4(a,b), foi necessário realizar um tratamento oxidativo na superfície das FC buscando melhorar na sua interação as soluções aquosas (de OG e eletrólitos suporte) utilizadas durante todo o processo de estudo eletroquímico. Conforme descrito no Capítulo 3.3, as FC foram oxidadas quimicamente com diferentes tempos de tratamento, os quais variaram entre 3 e 60 min. Conforme será apresentado na Figura 4.9, as amostras oxidadas por 60 min apresentaram resultados eletroquímicos altamente resistivos e, por esse motivo, essas amostras foram excluídas das outras análises.

Figura 4.4: Hidrofobicidade apresentada pelas fibras de Carbono.



Fotografia ilustrando a falta de interação entre as amostras de Fibra de Carbono (não oxidadas) com (a) água e com (b) solução aquosa de OG.

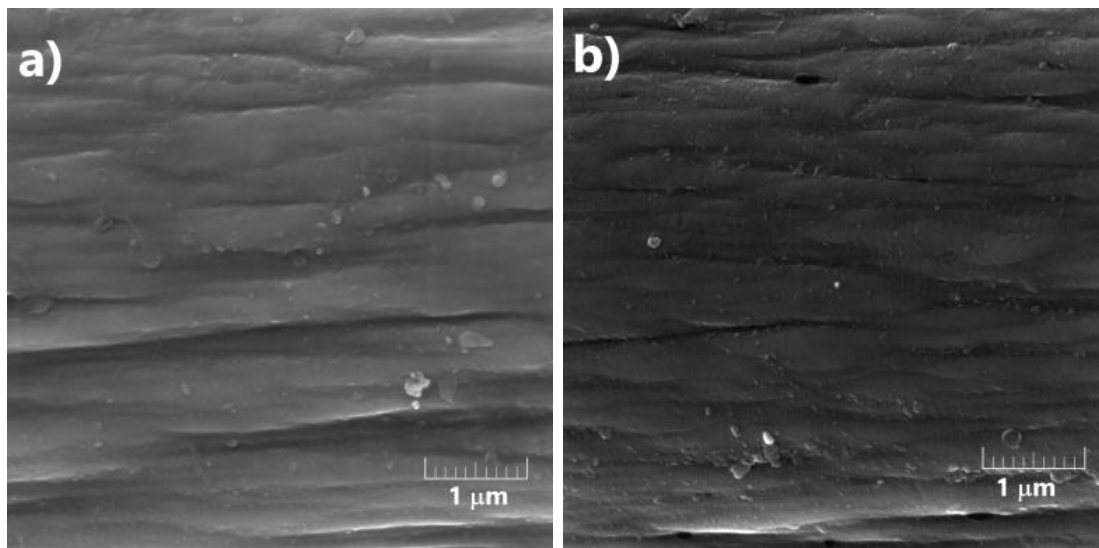
Fonte: Produção do autor.

Durante o processo de oxidação podem ocorrer algumas transformações químicas na superfície das FC como, por exemplo, a formação de grupos funcionais oxigenados - GFO: hidroxila, carboxila e carbonila) [81]. Kim et al. estudaram o processo de oxidação eletroquímica das FC usando diferentes densidades de corrente. Eles observaram que após o tratamento de oxidação tanto o componente polar da energia livre superficial quanto a adesão aumentaram, indicando a presença de GFO na superfície da FC [114]. Zheng et al. trataram o FC usando solução de  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  em temperatura ambiente. Na condição otimizada, eles observaram uma diminuição na razão C/O nos espectros de XPS, bem

como no valor do ângulo de contato após o processo de oxidação, confirmando a introdução de GFO na superfície da FC e, assim, melhorando sua molhabilidade [115]. A molhabilidade, bem como o aumento no número de GFO na superfície da FC em função do tempo de oxidação, também influenciaram seu comportamento de deposição de OG pelo processo de revestimento por imersão, conforme será apresentado nos próximos Capítulos.

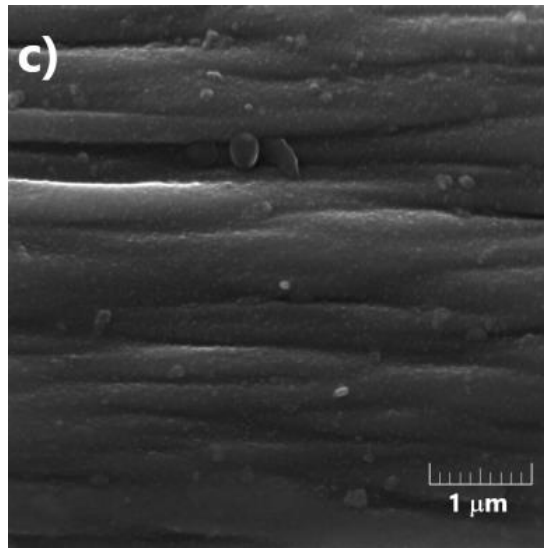
Considerando que o tempo de tratamento oxidativo está relacionado com a intensidade de tais efeitos, é importante ter o controle sobre esse tempo para poder alcançar as propriedades químicas e eletroquímicas desejadas. As fibras de PAN<sub>ox</sub> têm diâmetro médio em torno de 7,5 µm, enquanto que nas FC esse valor é de cerca de 6,7 µm. A Figura 4.5 apresenta as micrografias das fibras de carbono não tratadas e as tratadas por 15 min e 30 min, respectivamente nomeadas de FC, FC15 e FC30. Outro ponto importante para se atentar é o fato de que as amostras utilizadas nesse trabalho são do tipo FC não-tecido por serem uma espécie de feltro sem organização ou alinhamento das fibras, como pode ser visto na Figura 4.1(a). Portanto, é difícil determinar seu comprimento.

Figura 4.5: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das fibras de Carbono oxidadas.



(continua)

Figura 4.5 - Conclusão.



Micrografias das amostras de fibras de Carbono com diferentes graus de oxidação ilustrando a rugosidade superficial das (a) FC; b) FC15 e c) FC30.

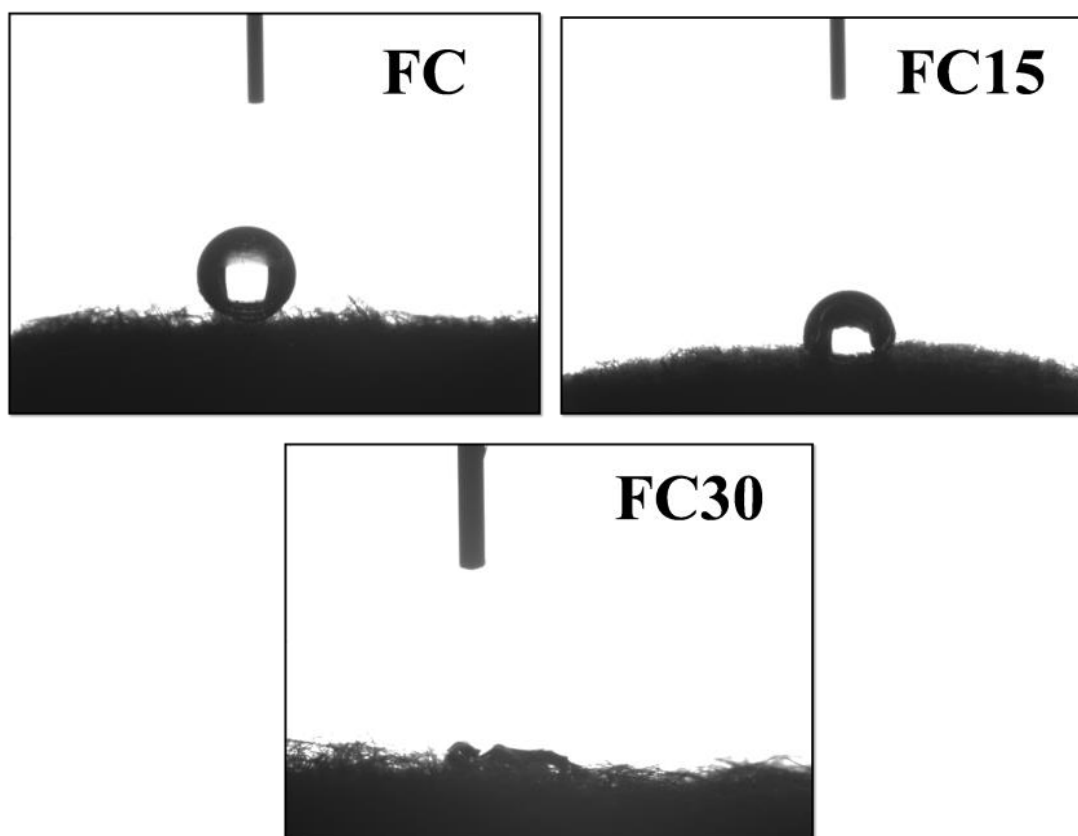
Fonte: Produção do autor.

Os aspectos da FC não tratada são apresentados na Figura 4.5(a), evidenciando os materiais residuais e os sulcos característicos do processo de fabricação da FC [107]. Após a oxidação esses materiais residuais ainda estão presentes na superfície de ambas FC15 e FC30, conforme mostrado nas Figura 4.5(b,c). No entanto à medida em que o tempo de oxidação vai aumentando, ocorre o aparecimento de alguns aglomerados em sua superfície, sugerindo que o aumento da rugosidade superficial está relacionado ao tempo de oxidação. Esse aspecto também foi observado por Tiwari et al. após um tratamento oxidativo em condições similares as desse trabalho, porém eles não analisaram o comportamento eletroquímico das FC tratadas [86].

Após as caracterizações morfológicas realizou-se as medições de ângulo de contato para averiguar se o processo de oxidação foi eficaz na mudança da composição química da superfície e, conseqüentemente, na molhabilidade das FC. A interação entre a superfície das FC e as moléculas de água é apresentado na Figura 4.6(a-c). Na Figura 4.6(a) é possível observar uma gota de água bem definida sobre a superfície da amostra FC, ilustrando seu caráter altamente hidrofóbico, cujo ângulo de contato é de aproximadamente 162 °. Este comportamento desabilita o seu uso como eletrodo em solução aquosa, além de dificultar a deposição de OG pelo método de imersão, conforme

ilustrado nas Figura 4.4(a,b). À medida em que o tempo de oxidação aumenta a hidrofobicidade das amostras vai diminuindo, e as FC sofrem maior interação com as moléculas de água e, assim, a amostra FC15, Figura 4.6(b), apresenta um ângulo de contato menor do que o da amostra de FC não tratada, ficando o ângulo de contato entre a gota de água e a superfície das fibras em torno de  $72^\circ$ . Em comparação, a amostra FC30, Figura 4.6(c), apresentou uma melhora tão significativa na interação com a gota de água que impossibilitou a medição do ângulo de contato nestas amostras devido ao rápido espalhamento da gota de água sobre a sua superfície.

Figura 4.6: Medições do ângulo de contato entre as fibras de Carbono e a água.



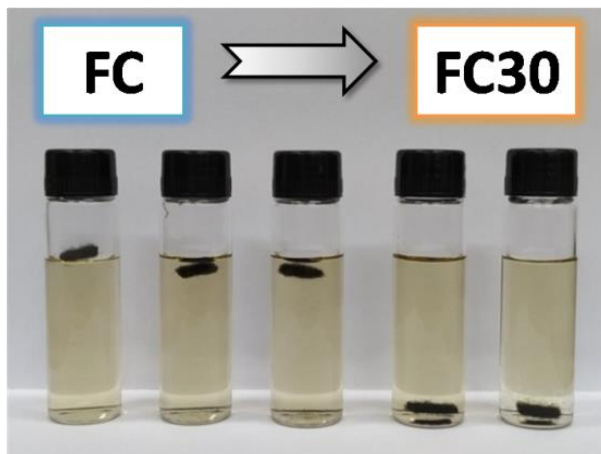
Imagens obtidas em goniômetro do ângulo de contato formado entre as gotas de água e as amostras (a) FC, (b) FC15 e (c) FC30.

Fonte: Produção do autor.

O outro teste realizado para verificar a interação das FC com as soluções aquosas é apresentado na Figura 4.7, em que as amostras foram expostas ao contato com a solução de deposição de OG (solução aquosa de OG). Para se observar o comportamento das FC

em solução aquosa de OG, todas as amostras de FC foram imersas em uma solução de 1 mg/mL de OG. Inicialmente verifica-se que a FC não demonstrou nenhuma interação com a solução e permaneceu flutuando sobre a solução. Tal comportamento causaria grandes transtornos em etapas posteriores. As FC3 e FC5 demonstraram uma pequena interação com a solução, habilitando-as para as etapas posteriores deste trabalho, tais como a deposição do OG por imersão e as caracterizações eletroquímicas em solução aquosa. A interação das FC15 e FC30 com a solução foi tão grande que as amostras rapidamente absorveram as moléculas de água e de OG e foram para o fundo do frasco, devido ao aumento de massa. Esse comportamento se deve ao fato de que com o aumento do tempo de exposição das FC ao tratamento oxidativo, mais grupos funcionais hidrofílicos são inseridos sobre sua superfície, favorecendo sua interação com as moléculas de água e de OG.

Figura 4.7: Fibras de carbono não oxidadas e oxidadas em contato com a solução de OG.



Fotografia das amostras de FC imersas em solução aquosa de 1,0 mg/mL de OG.

Fonte: Produção do autor.

Devido à variação substancial na interação das diferentes FC com a solução aquosa decidiu-se realizar as caracterizações eletroquímicas. Em relação às propriedades eletroquímicas verificou-se uma considerável alteração, visto que os materiais utilizados como eletrodo dependem, dentre outras coisas, da composição química da superfície e da

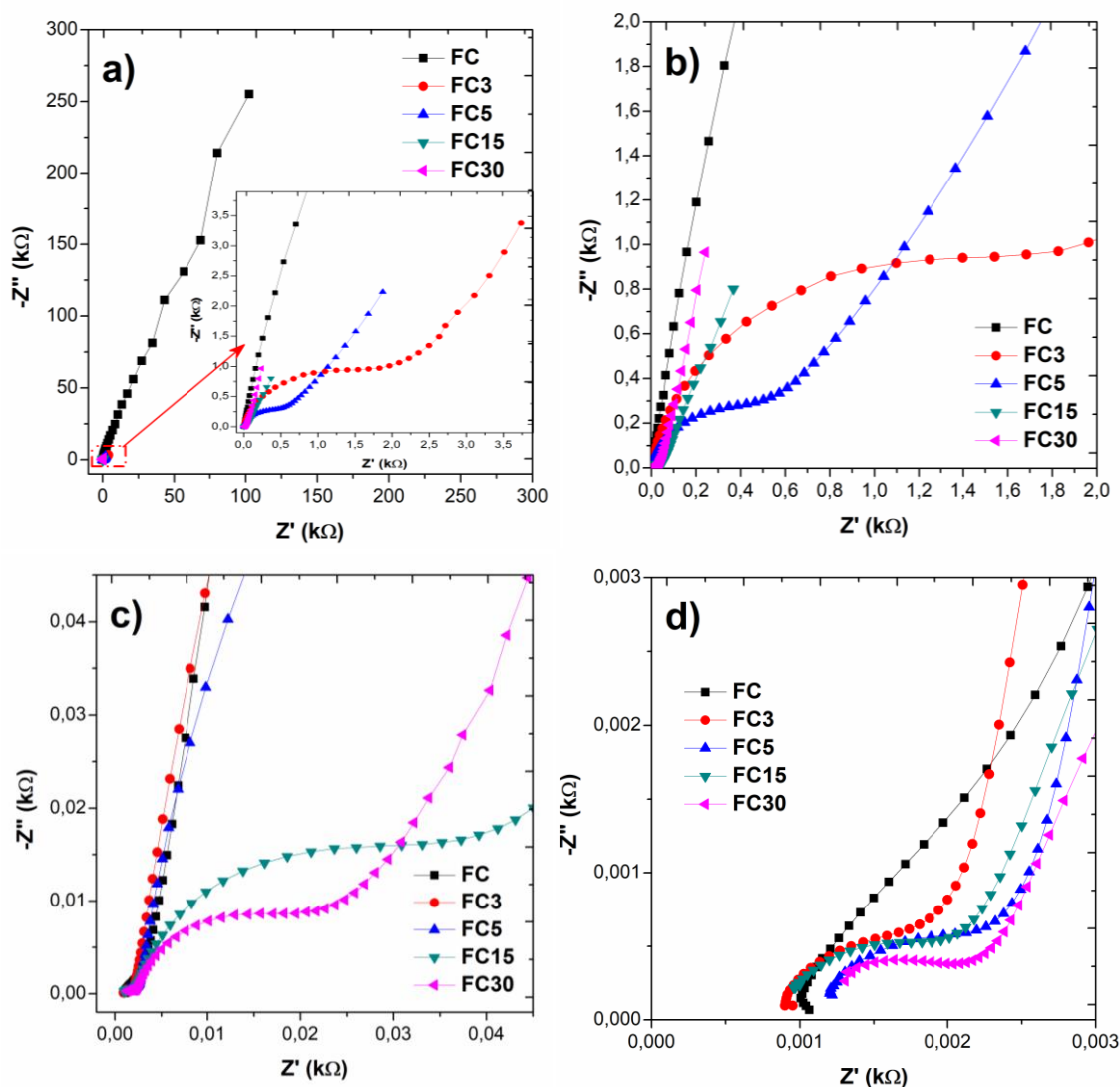


molhabilidade da amostra para formação da dupla camada elétrica. Os resultados são apresentados nos próximos itens.

#### 4.1.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica de EIE foi utilizada para interpretar os efeitos da oxidação nas propriedades eletroquímicas da FC. Uma pequena variação de amplitude (10 mV) sobre o potencial de circuito aberto foi usada para estimar a resistência da célula, para analisar os parâmetros cinéticos do eletrodo e para estudar o comportamento capacitivo desses cinco eletrodos de FC. Os gráficos de Nyquist de todas as amostras são mostrados na Figura 4.8(a-d) e devido à diferença na magnitude das respostas apresentadas entre os gráficos optou-se por apresentar as figuras com diferentes ampliações. Na Figura 4.8(a) é apresentado o gráfico de Nyquist com ênfase na região de aplicação de baixas frequências, a qual é muito utilizada para avaliar a difusão iônica. Devido à grande diferença entre os gráficos, uma ampliação foi inserida nesta figura para melhorar a visualização desta região de baixas frequências dos eletrodos mais oxidados. Assim, pode-se afirmar que há contribuições capacitivas provocando maior ou menor gradiente de concentração, o que, retendo de alguma forma espécies eletroativas muito adjacentes, pode também reter a carga associada a essas espécies, aumentando a admitância difusiva com o aumento do tempo de oxidação das FC. Também é interessante observar nesta figura que a relação entre as impedância real ( $Z'$ ) e imaginária ( $Z''$ ) foi reduzida em duas ordens de magnitude após a oxidação acima de 15 min. A linha vertical apresentada pelos eletrodos FC5, FC15 e FC30, quase paralela ao eixo  $Z''$ , também sugerem que o aumento nos tempos de oxidação tornou esses eletrodos mais capacitivos. A Figura 4.8(b) mostra a região de aplicação de médias frequências nos eletrodos FC3 e FC5, enquanto na Figura 4.8(c) é apresentada a referida região dos eletrodos FC15 e FC30. Esta região costuma ser utilizada para avaliar o comportamento cinético dos eletrodos e também para obter a resistência de transferência de carga ( $R_{TC}$ ). A Figura 4.8(d) exibem os gráficos de Nyquist nas regiões de aplicação de médias frequências. Na primeira interceptação com o eixo  $Z'$  na região de alta frequência, o valor da resistência do eletrólito ( $R_S$ ) pode ser estimado. O semicírculo na região de médias frequências permite estimar o valor da  $R_{TC}$  desses eletrodos. Os valores de  $R_{TC}$  diminuem notavelmente para todos os eletrodos após a 15 min de tratamento oxidativo.

Figura 4.8: Gráficos de Nyquist das fibras de carbono.



Gráficos de Nyquist das FC, FC3, FC5, FC15 e FC30 evidenciando (a) a região de baixas frequências e (b,c) região de médias frequências e (d) região de altas frequências. Os dados foram obtidos em eletrólito de 0,5 M de  $H_2SO_4$  na faixa de frequências entre  $10^{-3}$  e  $10^5$  Hz.

Fonte: Produção do autor.

A extrapolação para o final do segundo semicírculo foi atribuída à resistência série equivalente (RSE) resultante do contato entre o eletrodo e a solução, cujos valores diminuíram significativamente em função do tempo de tratamento oxidativo. Esses resultados são apresentados na Tabela 4.1 e ilustram a importância dos processos oxidativos para a ativação superficial das FC com incorporação de GFO, tornando-os mais hidrofílicos e, conseqüentemente, melhorando a transferência de carga entre a interface eletrodo/eletrólito. Dixon et al. desenvolveram um trabalho similar e estudaram

o comportamento eletroquímico das FC oxidadas com plasma de oxigênio. Eles atribuíram o aumento da atividade redox ao número de GFO em sua superfície [25].

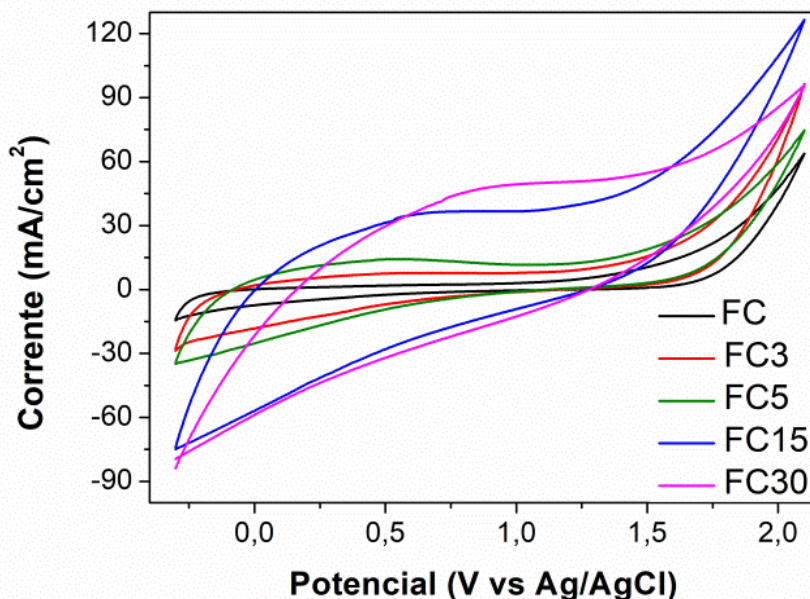
Tabela 4.1 - Valores das resistências obtidas pelos gráficos de Nyquist para todas as FC.

	<b>R<sub>s</sub> (Ω)</b>	<b>R<sub>TC</sub> (Ω)</b>	<b>RSE (Ω)</b>
<b>FC</b>	0,955	2,25	648.000
<b>FC3</b>	0,856	1,04	1.870
<b>FC5</b>	1,12	1,15	470
<b>FC15</b>	0,829	1,25	39,6
<b>FC30</b>	1,05	1,02	29,2

#### 4.1.2 Janela de potencial de trabalho

Outra importante característica a ser observada nos eletrodos é a sua respectiva janela de potencial trabalho, a qual ajuda a definir os parâmetros limitantes de aplicação de potencial. Desta forma, a análise dos voltamogramas cíclicos obtidos permitiu elucidar a influência do tempo de tratamento oxidativo sobre as propriedades eletroquímicas das FC em um eletrólito suporte onde não ocorram processos de transferência de elétrons. A janela de trabalho dos eletrodos, apresentada na Figura 4.9, mostra como o tempo de tratamento afetou o armazenamento de carga e os limites de potencial dos eletrodos. É importante notar que as FC tratadas por 60 min apresentaram um comportamento muito resistivo e um deslocamento pronunciado do potencial de evolução de hidrogênio, sugerindo que esse tempo de oxidação foi muito agressivo. Assim, as mesmas foram excluídas das etapas subsequentes.

Figura 4.9: Janela de trabalho das fibras de carbono.



Voltamogramas Cíclicos das FC, FC3, FC5, FC15 e FC30 realizados em eletrólito de 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com velocidade de varredura de 100 mV/s.

Fonte: Produção do autor.

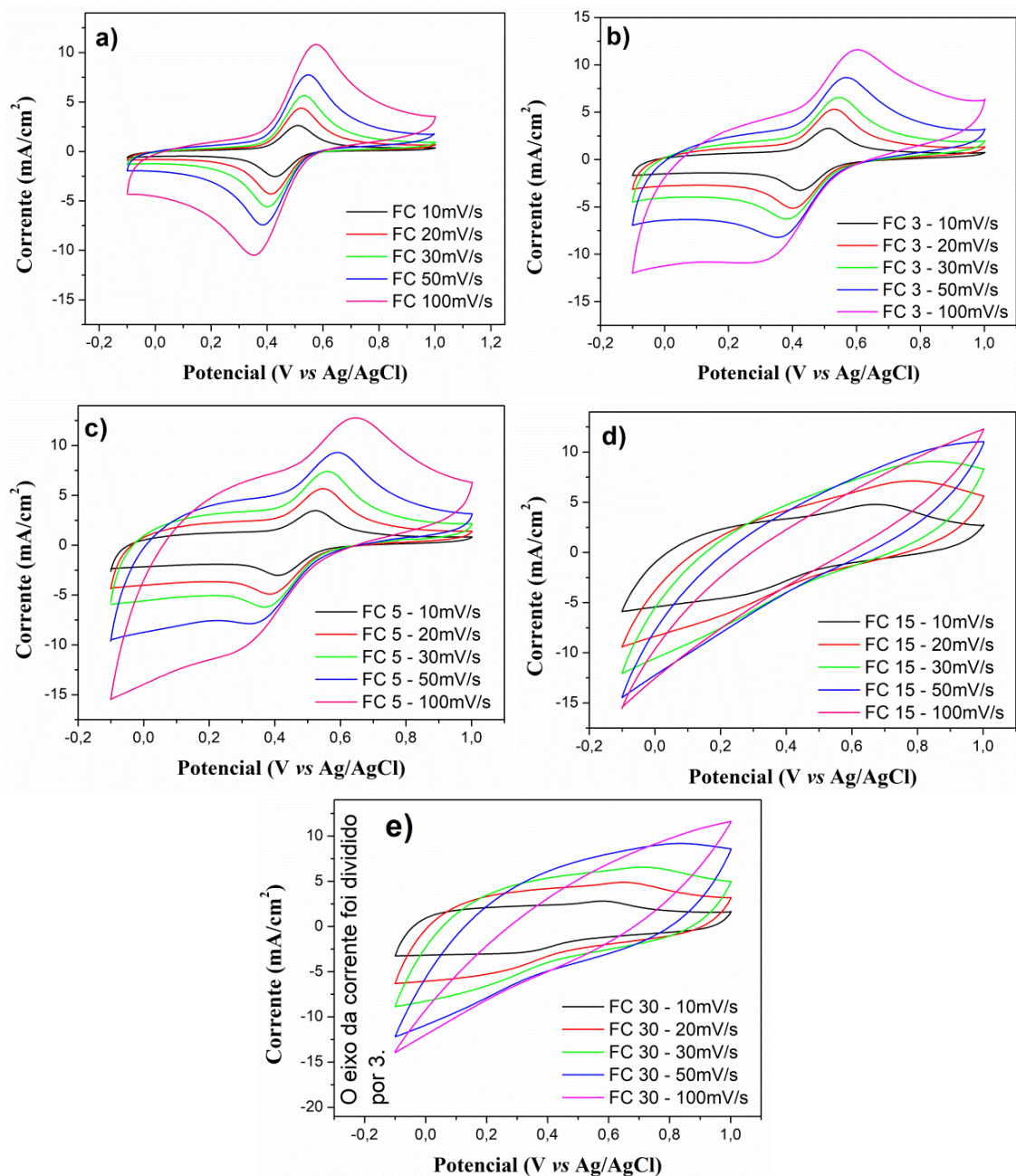
#### 4.1.3 Voltametria cíclica em par redox

Para uma análise eletroquímica mais detalhada das propriedades eletroquímicas das FC oxidadas, realizou-se um estudo da reversibilidade dos eletrodos, utilizando eletrólito suporte de 0,5 M de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e 1,0 mM de Ferri/Ferrocianeto (Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup>), conforme descrito no Capítulo 3.3. O estudo do comportamento de transferência dos elétrons utilizando VC na presença do par redox Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> é muito utilizado na literatura porque esse par redox é sensível às alterações superficiais dos eletrodos. De acordo com Bard e Faulkner [61], a reversibilidade pode ser compreendida como a facilidade dos sistemas eletroquímicos (eletrodo e pares redox) permitirem a reação de oxidação do par redox durante a varredura de potencial no sentido catódico e a reação de redução no sentido inverso de varredura. Assim, o aumento do grau de oxidação da superfície pode ser percebido pela diminuição drástica da reversibilidade dos eletrodos [61]. E segundo Brett e Brett [116], nos sistemas eletroquímicos em que esses processos de oxidação e redução são difíceis de ocorrer, ou não ocorrerem, os eletrodos podem ser classificados como quase-reversíveis ou irreversíveis, respectivamente. Neste ponto, é

importante destacar que, para comparar o comportamento de todos os eletrodos em apenas um gráfico, a corrente do voltamograma para o eletrodo FC30 foi dividida por 3.

A influência do tempo de tratamento sobre as propriedades eletroquímicas das FC é apresentada na Figura 4.10(a-e). Os voltamogramas das FC não-tratadas, Figura 4.10(a), exibiram picos de oxidação e redução bem definidos. Com um curto tempo de tratamento (3 e 5 min) a oxidação diminuiu a hidrofobicidade da FC, sendo perceptível um aumento considerável da corrente capacitiva nos voltamogramas, como pode ser visto nas Figuras 4.10(b) e 4.10(c). Nestes eletrodos, em velocidades acima de 50 mV/s, os eletrodos se comportaram de maneira irreversível. As correntes de pico anódica e catódica dos eletrodos FC, FC3 e FC5 são lineares com a raiz quadrada da velocidade de varredura para em velocidades de até 50 mV/s, o que sugere que os processos de oxidação e redução sobre os eletrodos de FC são controlados pela difusão [117]. Nas FC tratadas com tempos maiores que 15 min, um grande número de GFO aparentemente fez com que, em altas velocidades, a condutividade elétrica seja menor devido a uma diminuição na disponibilidade de elétrons  $\pi$  deslocalizados. A inclinação observada nos voltamogramas dos eletrodos FC15 e FC30 em taxas de varredura superiores a 50 mV/s pode confirmar esta informação devido ao seu comportamento mais resistivo. Este resultado pode ser atribuído à resistência interfacial entre o eletrodo e o coletor ou ao danos da estrutura do FC devido ao seu tempo de exposição prolongado em solução ácida.

Figura 4.10: Reversibilidade das diferentes fibras de carbono.



Voltamogramas cíclicos das (a) FC, (b) FC3, (c) FC5, (d) FC15, (e) FC30 realizados com velocidades de varredura entre 10 e 100 mV/s em eletrólito de 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contendo 1,0 mM de Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup>.

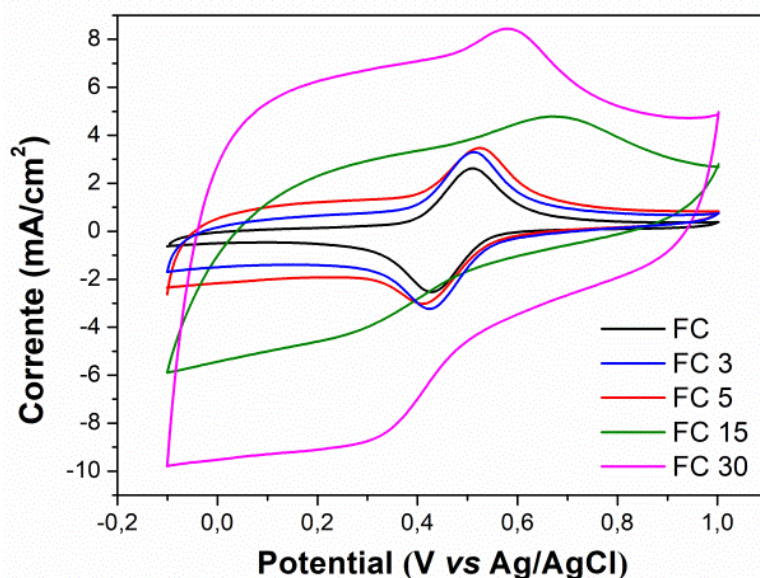
Fonte: Produção do autor.

Outra informação importante, fornecida pelos estudos de reversibilidade é a separação pico-a-pico dos potenciais, conhecido como  $\Delta E_p$ , a qual está relacionada com o coeficiente de transferência de elétrons. Especificamente para o par redox



ferri/ferrocianeto, esse valor é muito baixo, sendo o valor ideal próximo de 59 mV para processos reversíveis. Os voltamogramas obtidos pela varredura em velocidades baixas são importantes para definir com maior clareza os picos de corrente catódica e anódica, assim como também os seus respectivos potenciais. Para uma análise comparativa mais detalhada a Figura 4.11 apresenta os voltamogramas realizados com velocidade de varredura de 10 mV/s da FC até FC30. Os eletrodos de FC, FC3 e FC5 apresentaram valores de  $\Delta E_p$  iguais a 106, 91 e 116 mV, respectivamente. E as razões entre  $I_{pc}$  e  $I_{pa}$  obtidas para esses eletrodos foram de 0,971; 0,979 e 0,870 respectivamente. Para os eletrodos FC15 e FC30 os picos anódicos e catódicos foram suprimidos pelo alto grau de oxidação da superfície.

Figura 4.11: Análise comparativa da reversibilidade das fibras de carbono.



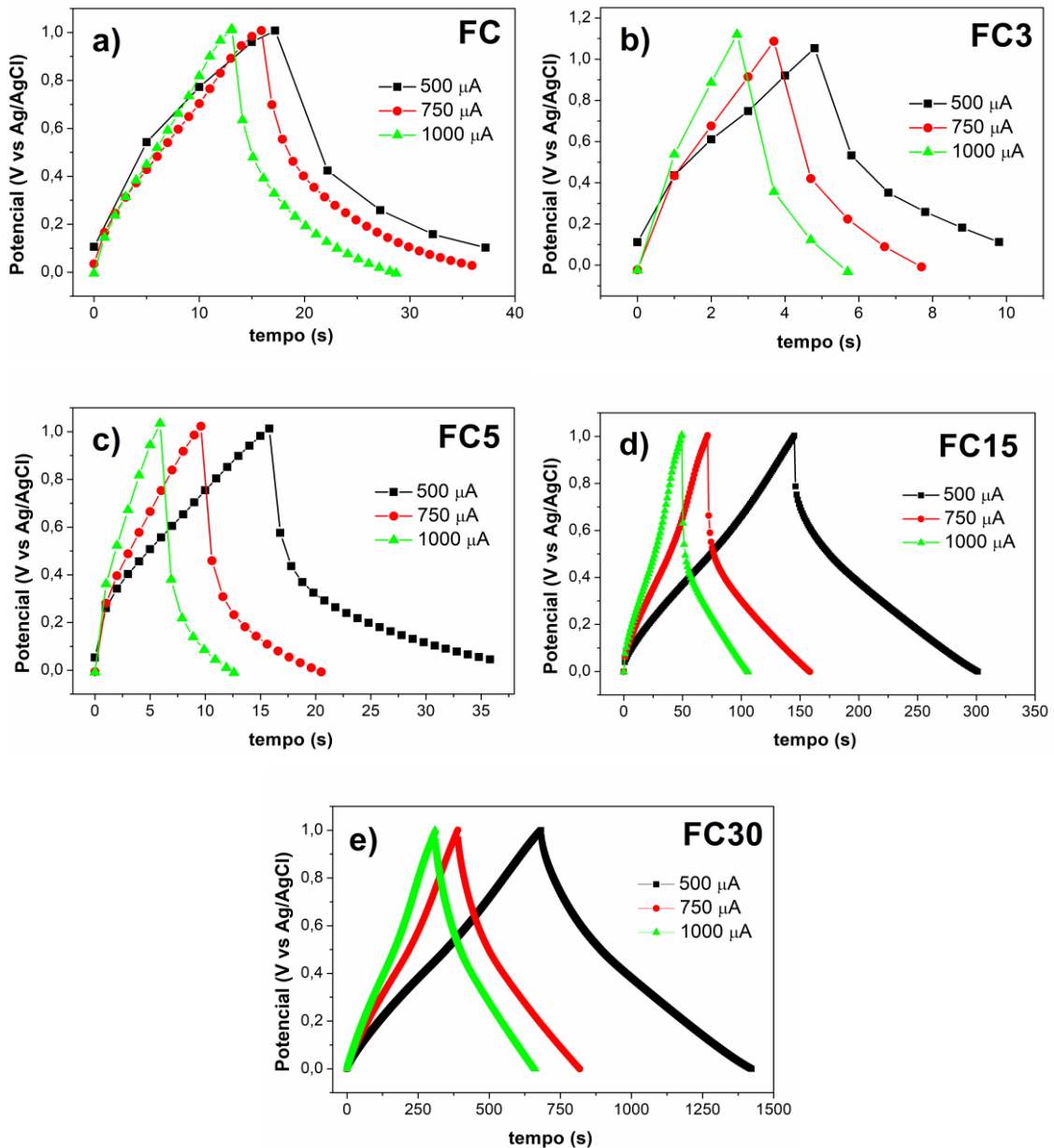
Voltamogramas cíclicos das FC oxidadas realizados com velocidade de varredura de 10 mV/s em eletrólito de 0,5 M de  $H_2SO_4$  contendo 1 mM de  $Fe(CN)_6^{3/4-}$ .

Fonte: Produção do autor.

Essa etapa foi importante para confirmar que o tempo de oxidação das FC deve ser meticulosamente controlado. Por meio dos resultados obtidos definiu-se que a FC3 seria a melhor amostra para ser utilizada na etapa de estudo do grau de oxidação do OG, visto que por ter uma menor contribuição capacitiva ela iria favorecer a interpretação dos resultados e, assim, permitir avaliar a influência do grau de oxidação do OG sobre suas propriedades eletroquímicas. Para a etapa posterior à escolha do melhor OG para este

trabalho, definiu-se que a FC30 seria a melhor opção, pois sua maior contribuição capacitiva favoreceria um maior armazenamento de energia quando associada ao OG com maior capacidade de armazenamento de energia.

Figura 4.12: Curvas de carga/descarga das fibras de carbono.



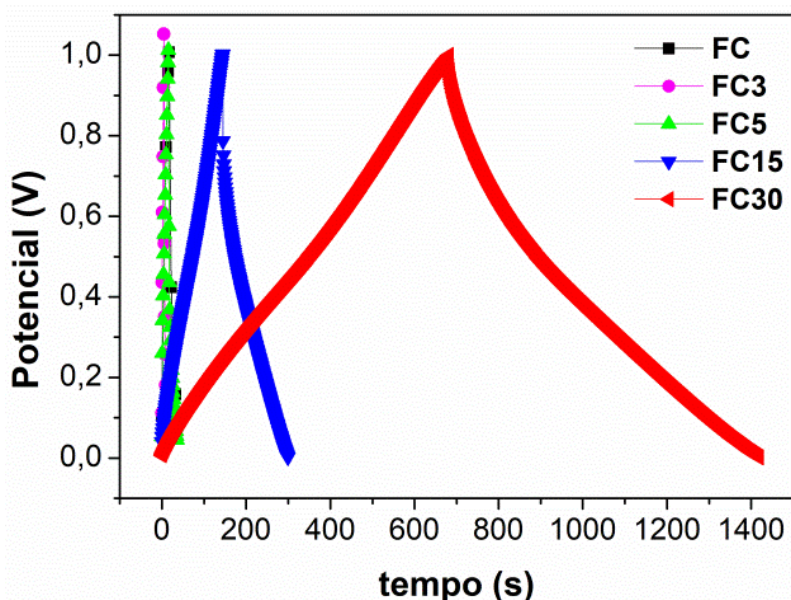
Curvas de carga/descarga galvanostática dos eletrodos (a) FC, (b) FC3, (c) FC5, (d) FC15 e (e) FC30 realizadas em eletrólito suporte de 0,5 M de  $H_2SO_4$  aplicando correntes de 500  $\mu A$ , 750  $\mu A$  e 1000  $\mu A$ .

Fonte: Produção do autor.



A carga e descarga galvanostática é a técnica preferível para determinar a capacitância do eletrodo e a queda ôhmica dos eletrodos e dos dispositivos SC. Assim, podemos avaliar a capacitância específica, seguindo a Equação (2.3), descrita anteriormente. As curvas CDG obtidas após 1300 ciclos sob aplicação de 500  $\mu\text{A}$ , 750  $\mu\text{A}$  e 1000  $\mu\text{A}$  de corrente dos eletrodos FC, FC3, FC5, FC15 e FC30 são apresentadas na Figura 4.12(a-e). Comparando os gráficos da Figura 4.12(a-e) observa-se que o aumento no tempo de oxidação promoveu ganhos significativos no armazenamento de energia dos eletrodos e tornou o perfil das curvas mais simétrico, se aproximando cada vez mais de um formato triangular com o aumento do tempo de oxidação. Ambas características ocorreram em função do aumento de tempo de oxidação porque quanto maior o tempo de oxidação maior é a quantidade de GFO inseridos na superfície das FC. Além disso, a queda ôhmica diminuiu nas FC mais oxidadas, o que tem sido atribuído ao aumento de sua molhabilidade, melhorando a interação eletrodo/eletrólito e produzindo também um aumento na condução iônica do eletrodo.

Figura 4.13: Análise comparativa das curvas de carga/descarga das fibras de carbono.



Curvas de carga/descarga galvanostática dos eletrodos de FC oxidados realizadas em eletrólito suporte de 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aplicando uma corrente de 500  $\mu\text{A}$ .

Fonte: Produção do autor.

Para avaliar o comportamento dos eletrodos quando submetidos à aplicação de 500  $\mu\text{A}$  de corrente, reuniu-se em um gráfico os resultados da CDG de todas as FC, os quais são apresentados na Figura 4.13. Uma característica importante a se observar nesta figura é o tempo que os eletrodos levam para serem totalmente descarregados. O tempo de descarga aumentou consideravelmente de 15 s para 740 s, quando comparados os eletrodos FC e FC30, respectivamente. Esse tempo não está somente relacionado com a quantidade de energia que o sistema é capaz de armazenar, mas também está relacionado com a queda ôhmica. Quando analisamos a queda ôhmica do eletrodo FC30 verificamos que sua queda ôhmica é de 0,028 V, fazendo com que o potencial de trabalho desse eletrodo seja de aproximadamente 1 V. Em contrapartida, ao analisarmos o comportamento eletroquímico do eletrodo FC verificamos que sua queda ôhmica é de 0,576 V, fazendo com que o potencial de trabalho desse eletrodo diminua consideravelmente de 1,0 V (FC30) para 0,424 V. Além de diminuir a quantidade de energia armazenada pelo eletrodo, isso também reduz bastante a aplicação industrial desses eletrodos.

Tabela 4.2 - Parâmetros eletroquímicos das FC obtidos pela técnica de carga/descarga galvanostática com 500  $\mu\text{A}$  de corrente aplicada.

	Massa (g)	Tempo de descarga (s)	Queda ôhmica (V)	$C_s$ (F/g)
<b>FC</b>	0,0078	15	0.576	2,988
<b>FC3</b>	0,0075	4	0.468	0,625
<b>FC5</b>	0,0080	19	0.424	2,262
<b>FC15</b>	0,0070	154	0.213	14,001
<b>FC30</b>	0,0078	740	0.028	48,553

Comparando-se as capacitâncias apresentadas entre os referidos eletrodos, o valor da capacitância da FC30 aumentou 1.625% vezes em relação com àquela apresentada pelos eletrodos FC. Os valores de capacitância obtidos são apresentados na Tabela 4.2, onde é nítido o expressivo ganho de capacitância com o aumento do tempo de tratamento oxidativo que, por sua vez, aumenta a quantidade de GFO na superfície das FC.

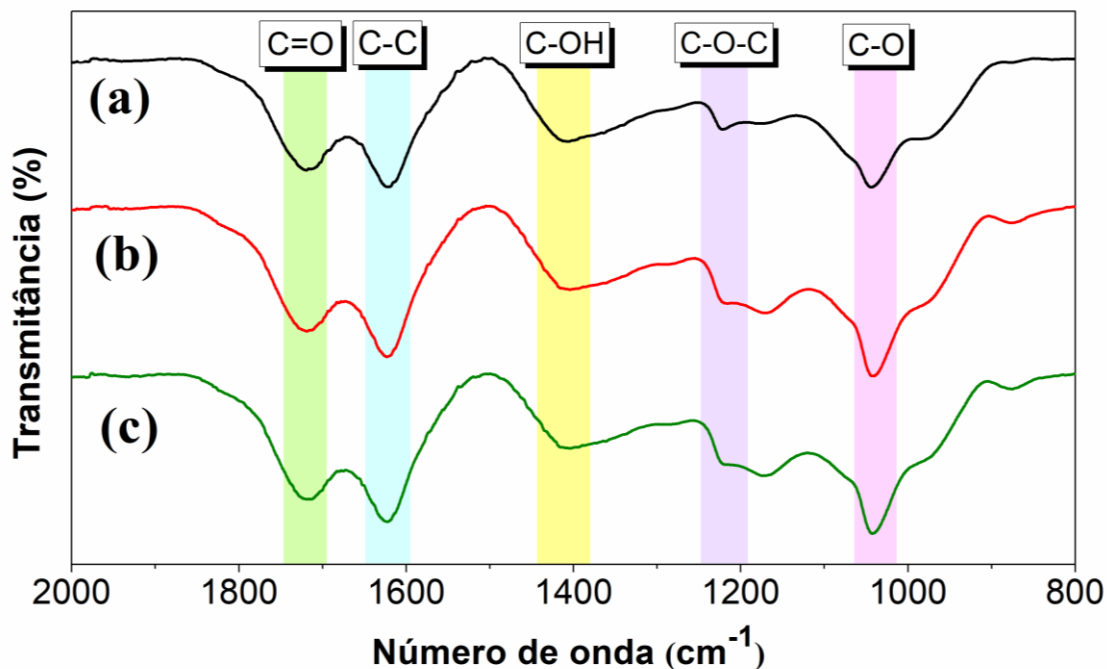
## 5 ÓXIDO DE GRAFENO

No Capítulo anterior observou-se o estudo do grau de oxidação da superfície das FC, o qual foi realizado controlando o tempo de tratamento químico. Além de melhorar a molhabilidade, o tempo de tratamento também alterou a rugosidade da superfície das FC. Por meio desse controle, foi estabelecida uma correlação positiva entre o tempo e a resposta capacitiva das FC. As capacitâncias específicas da FC apresentaram crescimento significativo em função do tempo de oxidação, atribuído não apenas ao aumento da área de superfície da amostra, mas também à adição de reações faradaicas, conforme demonstrado nas análises eletroquímicas. Estes resultados também foram importantes para a etapa de elaboração do compósito binário OG/FC, visto que os GFO podem auxiliar na atração das moléculas de OG e na sua ancoragem sobre as FC.

### 5.1 Síntese do Óxido de Grafeno

Inicialmente foram realizadas três sínteses de OG utilizando as mesmas condições experimentais, cujo intuito foi garantir a repetibilidade do processo. Esses OG foram obtidos de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.4 e caracterizados estruturalmente utilizando as técnicas de FTIR, Raman e DRX. Para interpretar os espectros de FTIR de OG é comum dividir o espectro em duas partes [37,38,118]. A primeira parte ( $4.000\text{ cm}^{-1}$  a  $2.001\text{ cm}^{-1}$ ) corresponde à região em que apenas as bandas OH/H<sub>2</sub>O, relacionadas à água que se encontra intercalada entre as camadas, são observadas enquanto que na segunda parte ( $2.000\text{ cm}^{-1}$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ ) é possível observar os principais GFO presentes no OG. Os espectros de FTIR, na faixa entre  $2.000\text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ , são apresentados na Figura 5.1. É importante ressaltar que a região do espectro com comprimentos de onda maiores ( $2.001\text{ cm}^{-1}$  a  $4.000\text{ cm}^{-1}$ ) não será discutida posteriormente neste trabalho por conter apenas as bandas OH/H<sub>2</sub>O, conforme explicado anteriormente. O espectro de FTIR, Figura 5.1, apresentou as frequências de vibrações dos GFO: C–O ( $1.040\text{ cm}^{-1}$ ), C–O–C ( $1.221\text{ cm}^{-1}$ ), C–OH ( $1.420\text{ cm}^{-1}$ ), C–C ( $1.615\text{ cm}^{-1}$ ) e C=O ( $1.720\text{ cm}^{-1}$ ) com formato e intensidade muito parecidas para ambas as amostras. A presença destes GFO corrobora com os resultados encontrados na literatura [37,38,118–120].

Figura 5.1: Espectros de Infravermelho dos OG obtidos sob as mesmas condições experimentais.



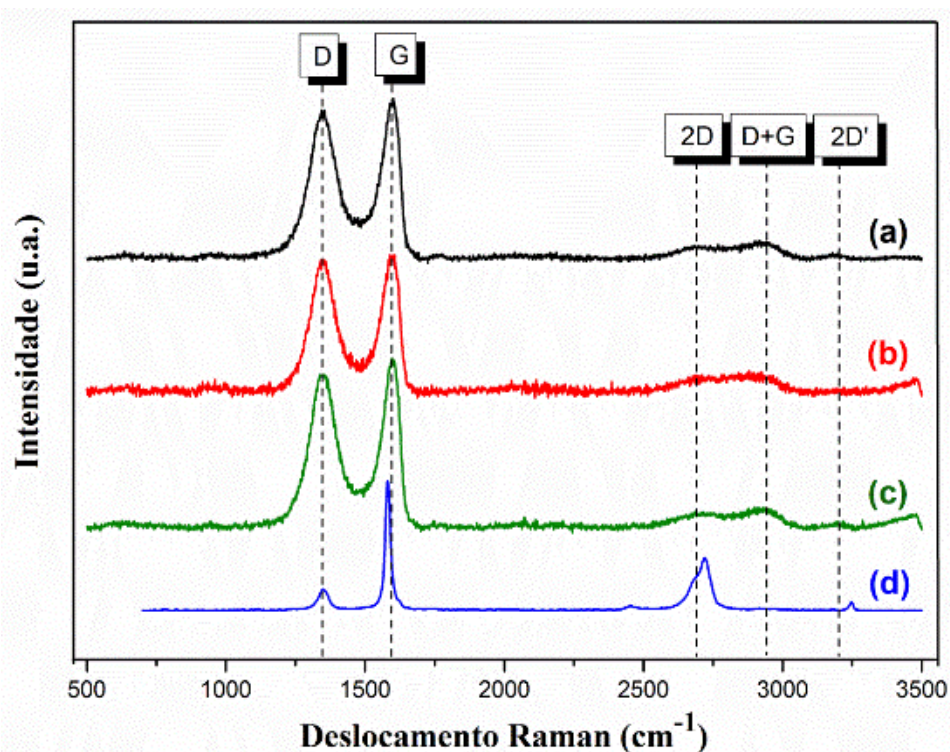
Espectros de infravermelho das amostras de OG sintetizadas sob as mesmas condições obtidos na região entre  $2.000\text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros mostram os OG sintetizados no 1º dia (a), 2º dia (b) e no 3º dia (c).

Fonte: Produção do autor.

Os espectros de espalhamento Raman da grafite e do OG, Figura 5.2, foram obtidos utilizando-se um laser de  $514\text{ nm}$  como fonte de excitação, conforme descrito anteriormente na Seção 3.1. Eles foram normalizados pela intensidade do pico correspondente à banda G da grafite [111]. Nestes espectros é possível observar um aumento considerável na quantidade de fônons gerados pelos defeitos estruturais (representados pela banda D) nas amostras de OG quando comparadas com a amostra de grafite, representados pelo pico centrado em  $\sim 1.350\text{ cm}^{-1}$  [111,121–123]. Também se observa um pico em  $\sim 1.580\text{ cm}^{-1}$  referente ao modo vibracional  $E_{2g}$  da zona central duplamente degenerado da banda G [111]. Comparando a posição da banda G entre as amostras de grafite e de OG, é possível verificar um deslocamento de aproximadamente  $10\text{ cm}^{-1}$ . Esse deslocamento, segundo o modelo fenomenológico de três estágios utilizado por Ferrari e Robertson [112], indica uma amorfização da estrutura gráfrica e está associado à introdução de defeitos nas camadas de grafeno. Além destes picos principais,

também aparecem no espectro a banda G' ou 2D que ocorre em aproximadamente  $2.700\text{ cm}^{-1}$  e está relacionada aos processos de segunda ordem dos fônons, a banda D+G que ocorre em  $\sim 2.950\text{ cm}^{-1}$  e uma discreta banda em  $\sim 3.248\text{ cm}^{-1}$  referente à banda 2D' [122,124,125].

Figura 5.2: Espectros de espalhamento Raman da grafite e dos OG obtidos sob as mesmas condições experimentais.



Espectros de espalhamento Raman de primeira e segunda ordem das amostras de OG sintetizadas sob as mesmas condições (a-c) e da grafite (d) utilizada como material precursor.

Fonte: Produção do autor.

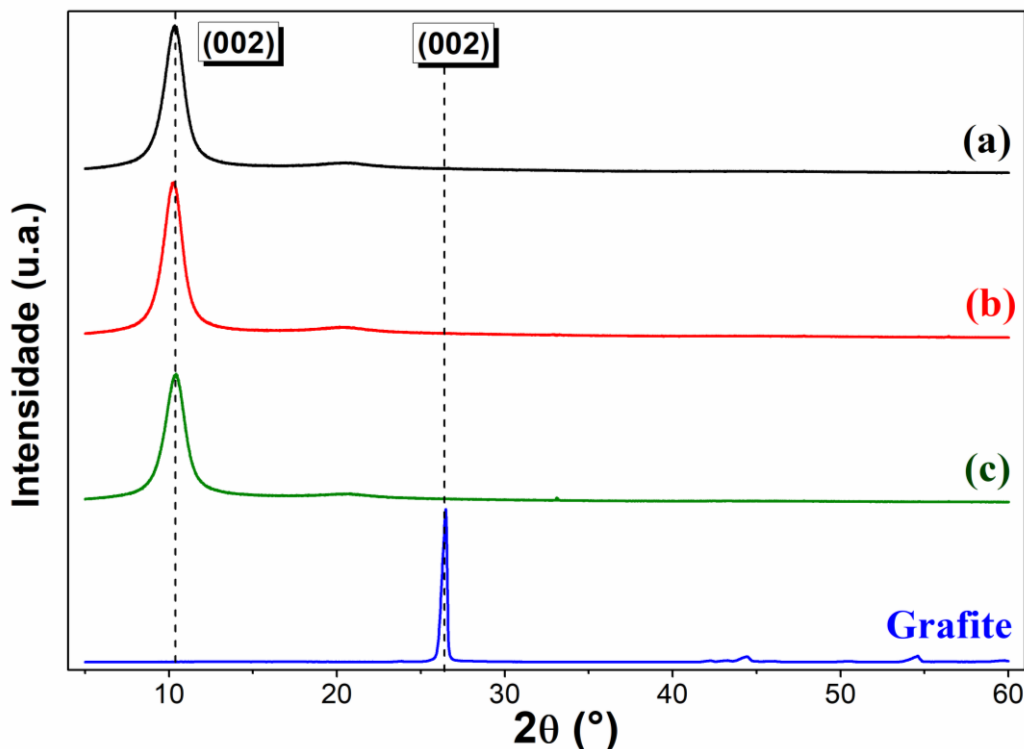
As respectivas posições e os valores médios das intensidades integradas das bandas D e G e a razão  $I_D/I_G$  das amostras de grafite e de OG são apresentadas na Tabela 5.1. A razão  $I_D/I_G$  com valores  $>1$  indicam um alto grau de funcionalização. Desta forma, ao analisar os resultados pode-se constatar que houve um aumento considerável da quantidade de defeitos em todas as amostras de OG em comparação com a amostra de grafite devido à funcionalização da superfície das folhas de Grafeno.

Tabela 5.1: Razão  $I_D/I_G$  da grafite e dos OG sintetizados sob as mesmas condições.

	<b>banda</b>	<b>posição (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Intensidade Integrada</b>	<b><math>I_D/I_G</math></b>
Grafite	<b>D</b>	1.349,93	7.301,33	0,307
	<b>G</b>	1.581,84	23.809,98	
OG	<b>D</b>	1.348,37	174,75	2,057
	<b>G</b>	1.591,58	84,97	

Após as caracterizações por FTIR e Raman utilizou-se a técnica de DRX para caracterizar a cristalinidade e a pureza das fases dos OG produzidos usando como amostra de referência uma amostra de grafite [37,38,118,119,126]. Os picos em 26,5 ° e 54,7 ° presentes no difratograma da grafite, Figura 5.3, se referem aos planos (002) e (004) da grafite [35,37,120,127,128]. Após a oxidação da grafite e a dispersão do OGt, os picos referentes a estes planos desapareceram, dando indícios da completa oxidação da grafite. Nas amostras de OG investigadas após a dispersão, Figura 5.3(a-c), surgiu um pico localizado ao redor de 10 ° referente ao plano (002) do OG, o qual está relacionado à expansão das folhas da grafite devido à inserção de GFO e ao processo de microcavitação presente na dispersão [38,118–120,128–130].

Figura 5.3: Difratogramas da grafite e dos OG sintetizados sob as mesmas condições experimentais.



Difratogramas das amostras de OG sintetizadas sob as mesmas condições (a-c) e da grafite (d) utilizada como material precursor. Os difratogramas foram obtidos na faixa entre 5° e 60°.

Fonte: Produção do autor.

Para se estimar o tamanho médio de grãos nanocristalinos utilizou-se a técnica de DRX [37,131,132]. No caso dos OG a determinação da espessura do cristalito ( $L_{c(002)}$ ), a qual é definida pelo produto entre o número de camadas e a distância de espaçamento interplanar, é muito importante devido a dependência da estrutura eletrônica do OG sobre o número de camadas [121]. Outra informação crucial que pode ser obtida a partir dos dados de DRX é a distância de espaçamento interplanar, cujos resultados podem auxiliar a esclarecer se houve a inserção de GFO na superfície das camadas de OG, aumentando a distância interplanar em relação à amostra de grafite. O número estimado de camadas, o tamanho médio dos cristalitos ao longo da direção (002) ( $L_{c(002)}$ ), assim como também a distância interplanar ( $d_{(002)}$ ) entre os planos (002) (picos ao redor de 10° para OG e ao redor de 26,8° para grafite) foram calculados pelos padrões da DRX, conforme proposto por Huh [131] utilizando a Equação de Scherrer:

$$L_{c(002)} = \frac{K\lambda}{\beta (\cos(\theta))} \quad (5.1)$$

onde  $L_{c(002)}$  é o tamanho do cristalito ao longo da direção (002);  $K$  é o fator em que o tamanho aparente pode ser multiplicado para obter o valor real ( $K \approx 0,9$  para o plano (002) e  $1,84$  para os planos  $(100)/(101) = (10)$ ),  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-x ( $0,15418$ );  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de difração (em radianos) e  $\theta$  está relacionado com o centro do pico de difração.

O tamanho médio dos cristalitos ao longo da direção (002), a distância interplanar na direção (002) e o número de camadas estão reunidos na Tabela 5.2. A distância interplanar ( $d_{002}$ ) entre as camadas de óxido de grafeno foi calculada usando a lei de Bragg seguindo a Equação (5.2):

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (5.2)$$

onde  $d$  é a distância interplanar,  $\lambda$  é o comprimento de onda de radiação de Cu ( $0,154$  nm) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg do plano em relação ao pico (002).

Tabela 5.2: Tamanho médio dos cristalitos e distância interplanar dos OG obtidos sob as mesmas condições experimentais.

	$L_{c(002)}(\text{nm})$	$d_{(002)}(\text{nm})$	Número de camadas
<b>Grafite</b>	20,92	0,34	62,21
<b>OG</b>	5,79	0,86	6,74

O aumento da distância interplanar de  $0,34$  nm ( $d_{(002)}$  - grafite) para aproximadamente  $0,86$  nm ( $d_{(002)}$  - OG) indica o sucesso na esfoliação e na intercalação de GFO entre as camadas de grafeno. A variação da distância interplanar obtida foi de  $\pm 0,06$  nm entre as amostras. Os resultados obtidos da distância interplanar corroboram com os resultados obtidos por FTIR, indicando que há uma quantidade expressiva de GFO na superfície das folhas de Grafeno.



Após as devidas caracterizações estruturais foi possível comprovar a eficiência na repetibilidade da síntese. Considerando que cada GFO possui um determinado ângulo de ligação e que diferentes GFO podem gerar alterações estruturais é possível concluir, a partir da comparação entre os formatos e os alargamentos dos picos referentes aos GFO obtidos por FTIR, que a repetibilidade da síntese foi alcançada com sucesso. Os espectros Raman de ambas as amostras apresentaram uma razão  $I_D/I_G$  com valores muito próximos, sugerindo que não existem diferenças estruturais entre as amostras. Grande tensão na rede cristalina pode ser induzida pelos GFO introduzidos entre as camadas. A posição entre os picos de DRX é indistinguível entre as amostras. Os tamanhos das partículas e o distanciamento interplanar obtido para as amostras também atestam a repetibilidade da síntese.

## 5.2 Compósitos OG/FC

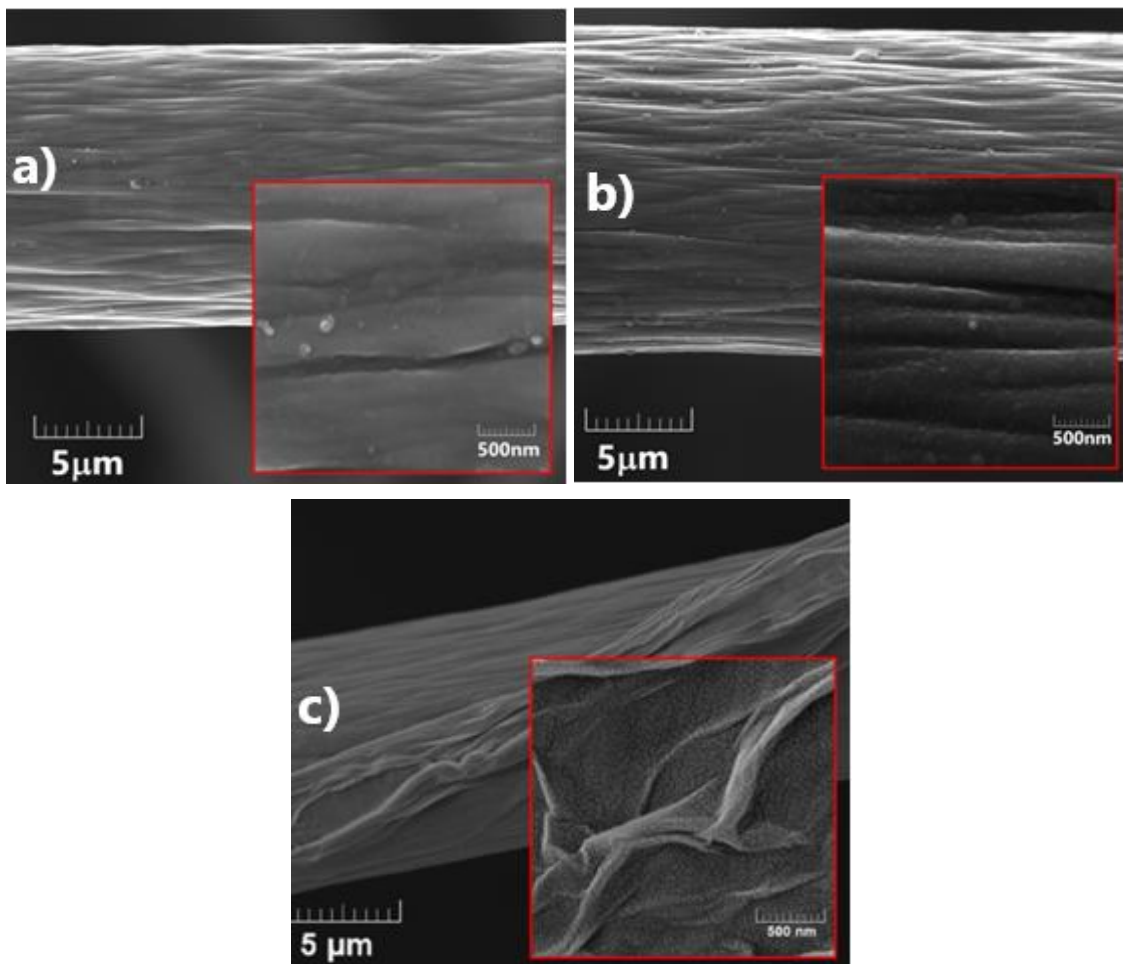
Após a oxidação da FC, cujos resultados foram apresentados no Capítulo 4, o OG foi depositado em cada amostra pelo método de revestimento por imersão para formar compósitos binários. A hidrofiliabilidade do OG permite que ele forme soluções coloidais homogêneas, como pode ser visto na Figura 4.8. Por meio destas soluções foi possível depositar uniformemente o OG sobre as FC na forma de filmes finos. Assim, após a etapa de funcionalização da superfície das FC, da síntese e das caracterizações do OG optou-se por realizar a deposição do OG sobre as FC utilizando o método de imersão, conforme descrito na Seção 3.5.

As massas de OG depositadas sobre as FC, FC3, FC5, FC15 e FC30 foram medidas usando uma microbalança e correspondem aos valores médios de 1,29 %, 1,93 %, 3,16 %, 6,58 % e 9,92 %, respectivamente, em peso do respectivo compósito OG/FC.

Para caracterizar a morfologia dos compósitos binários OG/FC e depois compará-la com a morfologia das FC utilizou-se a técnica de MEV, Figura 5.4(a-c). Comparando as micrografias fica evidente as mudanças morfológicas após o processo de deposição do revestimento por imersão OG. As morfologias da FC e da FC30 apresentam as características descritas na seção anterior compostas por estrias provenientes do processo de produção das fibras. A diferença de rugosidade entre estas fibras, com pequenas formações de aglomerados na FC30, se deve ao processo de oxidação das fibras. A morfologia do compósito OG/FC30 tem um aspecto enrugado característico das folhas

OG, como um véu de seda cobrindo toda a superfície da FC tratada. É importante ressaltar que o aspecto rachado, representado nesta imagem, refere-se ao filme pulverizado de ouro, necessário para melhorar a condutividade da amostra.

Figura 5.4: Imagens MEV da FC, FC30 e dos compósitos binários OG/FC30.



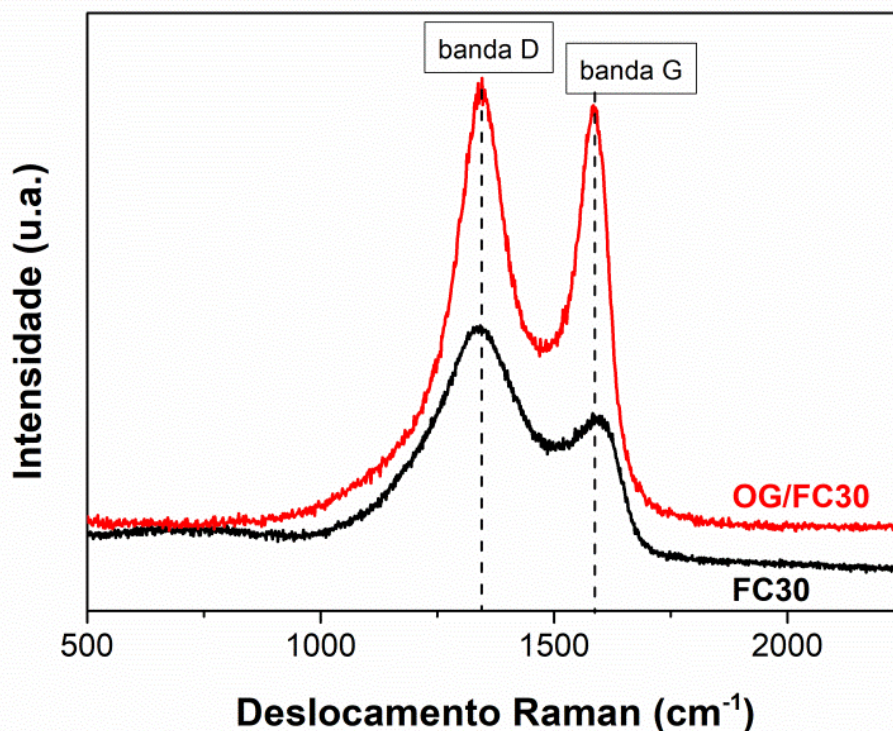
Micrografias da FC (a), FC30 (b) e dos compósitos binários OG/FC30 (c) obtidos após imersão da FC30 em solução aquosa de 6 mg/mL de OG. As imagens são apresentadas com escalas de 5 μm (a-c).

Fonte: Produção do autor.

Os espectros de espalhamento Raman dos compósitos FC30 e OG/FC30 são mostrados na Figura 5.5, confirmando a deposição do OG. Ambos os espectros apresentam a banda D associada ao grau de desordem do carbono, bem como a banda G como um indicador de vibração no plano entre os carbonos com hibridização  $sp^2$  em materiais aromáticos.

Para o espectro da FC, a banda D é mais ampla e dominante devido à sua estrutura turboestrática, enquanto o espectro OG/FC30 ambas as bandas são estreitas e bem definidas, o que é atribuído à estrutura de ordenação G superior.

Figura 5.5: Espectros de espalhamento Raman da FC30 e do compósito OG/FC30.



Espectros de espalhamento Raman de primeira ordem da FC30 e do compósito binário OG/FC30 obtido na faixa entre  $500 \text{ cm}^{-1}$  e  $2.450 \text{ cm}^{-1}$ .

Fonte: Produção do autor.

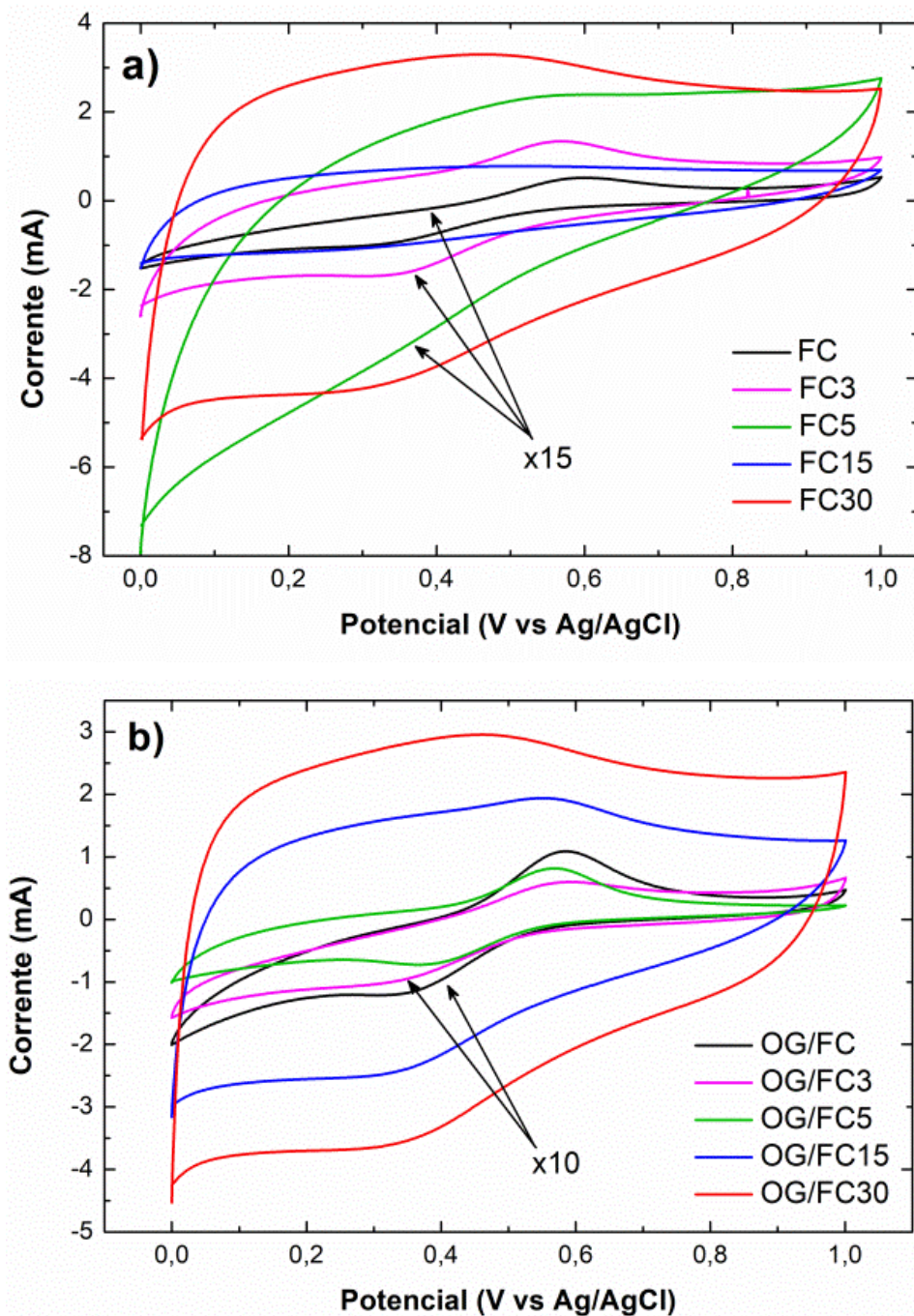
Os aspectos críticos da resposta eletroquímica da FC foram avaliados para entender a influência dos tempos de tratamento, mostrando a oxidação ideal da FC para maximizar sua capacitância, conforme descrito no Capítulo 4. As análises eletroquímicas mostraram que os eletrodos FC30 apresentaram um aumento de capacitância de 1.625 % em relação à FC não tratada.

A incorporação do OG sobre as FC trouxe benefícios nas propriedades eletroquímicas dos compósitos em relação às propriedades das FC. Os voltamogramas cíclicos das FC e dos compósitos binários OG/FC são apresentados na Figura 5.6(a,b). Os voltamogramas das amostras mais oxidadas têm um formato quase retangular. O eletrodo FC30

apresentou picos de oxidação suaves (de cerca de 0,5 V) e redução (de cerca de 0,3 V) atribuídos a reações redox de quinona/hidroquinona na superfície do eletrodo. Este processo é mais bem visualizado na Figura 5.6(b) que mostra os voltamogramas do OG/FC compostos por FC oxidadas com diferentes tempos de tratamento oxidativo. No caso do OG/FC5, a contribuição da corrente capacitiva ainda é discreta, permitindo que tais picos se tornem mais evidentes. É importante ressaltar que para comparar FC30 com os outros eletrodos de FC na Figura 5.6(a), as correntes de voltamograma obtidas para os eletrodos FC, FC3 e FC5 foram multiplicadas por 15, enquanto na Figura 5.6(b) as correntes do OG/FC e do OG/FC3 foram multiplicadas por 10.

A característica mais importante nos voltamogramas da Figura 5.6(b) é o aumento da intensidade da corrente para OG/FC, OG/FC3, OG/FC5 e OG/FC15, quando comparados com aqueles de suas respectivas amostras de FC na Figura 25(a). Este comportamento pode ser atribuído a dois efeitos significativos: ao aumento da área de superfície eletroquímica e também à melhora da reação faradaica promovida pela adição de GO. No entanto, esse aumento significativo de corrente não foi observado no voltamograma OG/FC30. Este comportamento pode ser explicado se considerarmos que a oxidação da FC em meio ácido por 30 min introduziu tantos GFO e aumentou a rugosidade da superfície de tal forma que a contribuição do OG acabou não sendo significativa neste compósito. Uma das hipóteses é a de que o número de GFO e a rugosidade da superfície tanto da FC30 quanto do OG no compósito OG/FC30 são muito similares.

Figura 5.6: Voltamogramas cíclicos das FC com diferentes graus de oxidação e dos compostos OG/FC.



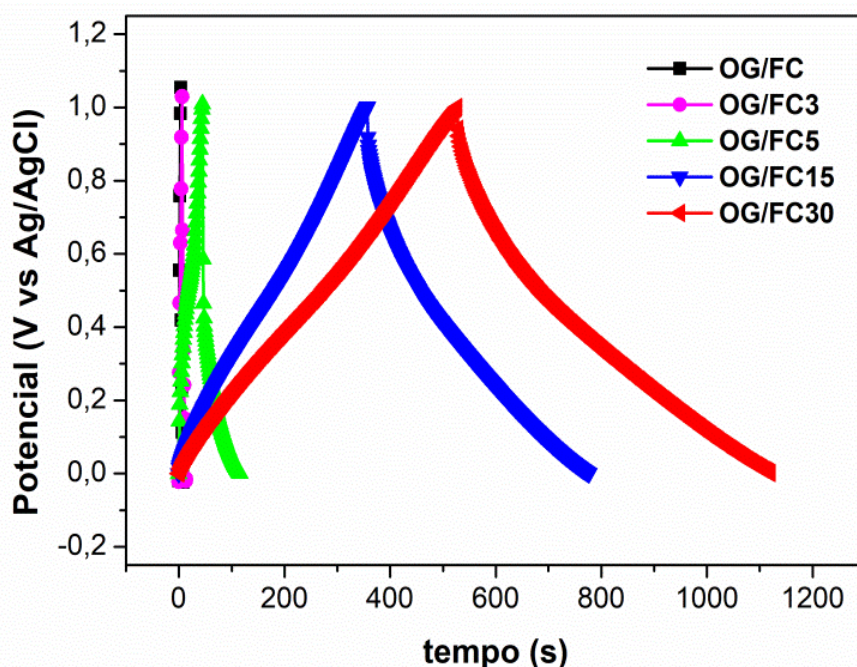
Voltamogramas cíclicos das FC com diferentes graus de oxidação (a) e dos compostos binários OG/FC (b) compostos por FC com os mesmos graus de oxidação apresentadas na imagem (a). Os voltamogramas foram realizados em eletrólito suporte de 1,0 M de  $H_2SO_4$  com velocidade de varredura de 10 mV/s na faixa entre 0,0V e 1,0 V (vs Ag/AgCl).

Fonte: Produção do autor.



A técnica de CDG também foi utilizada para avaliar o comportamento das FC em comparação com os respectivos compósitos OG/FC. Os dados das medições de CDG para todos os eletrodos compostos são apresentados na Tabela 5.3. Uma das vantagens obtida com a obtenção dos compósitos OG/FC foi a apresentação de resistências em série equivalentes mais baixas do que as de suas respectivas FC para medições de carga/descarga galvanostáticas. Os compósitos também mostraram uma diminuição da queda ôhmica associada ao aumento dos seus valores de capacitância em relação aos das amostras de FC. Esses resultados corroboram com a literatura. Wang et al. estudaram a preparação de eletrodos formados por FC@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@OGR para aplicações em supercapacitores assimétricos. Eles observaram que após o tratamento oxidativo (com solução de HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e KMnO<sub>4</sub>), a FC tinha uma superfície com mais sítios ativos [5]. Outro benefício obtido com a oxidação da FC é a obtenção de compósitos com baixa resistência interna devido à melhor interação entre a FC oxidada e o filme depositado.

Figura 5.7: Curvas de carga/descarga galvanostática dos compósitos binários OG/FC formados por FC com diferentes graus de oxidação.



Curvas de carga/descarga galvanostática dos compósitos binários OG/FC, compostos FC com diferentes graus de oxidação, realizadas em solução eletrolítica de 1,0 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aplicando 500  $\mu$ A de corrente.

Fonte: Produção do autor.

Além disso, a deposição do OG também contribuiu para o aumento da capacitância dos compósitos, exceto para o OG/FC30, que apresentou uma capacitância ligeiramente menor do que a do FC30. Esse efeito pode ser atribuído ao processo de deposição de OG que poderia preencher os orifícios nanométricos presentes na superfície texturizada da FC causados pelo ataque ácido, conforme mostrado na Figura 3.1(c), diminuindo a área de superfície do compósito.

Comparando as respostas obtidas para os eletrodos compósitos OG/FC verifica-se que o tempo de descarga aumentou em quase 150 vezes, indo de 4 s na amostra OG/FC para 594 s na amostra OG/FC30. Os valores de capacitância apresentados por OG/FC e OG/FC3 foram inferiores aos apresentados pelos demais compósitos, conforme mostrado na Figura 5.7. A FC possui caráter superhidrofóbico, o que prejudicou a deposição do OG em sua superfície. Associando esses resultados aos valores de molhabilidade do ângulo de contato, uma ligeira diminuição na hidrofobicidade do FC foi observada após a oxidação por 3 min e 5 min, mas não foi suficiente para gerar uma boa interação entre o OG e a superfície do FC, produzindo uma alta resistência nesta região para medições eletroquímicas. Dentre os compósitos estudados, o que mais se destacou foi o OG/FC30. Sua queda ôhmica foi a menor dentre os compósitos, assim como sua capacitância foi a maior. Para sublinhar a importância do controle do tempo de oxidação para aplicação de FC em SC, é decisivo destacar que o compósito OG/FC30 apresentou um aumento expressivo de capacitância em relação ao compósito OG/FC.

Tabela 5.3: Propriedades eletroquímicas dos compósitos OG/FC usando 500  $\mu$ A de corrente aplicada durante os testes de carga/descarga galvanostática.

	Massa (g)	Tempo de descarga (s)	Queda ôhmica (V)	C <sub>s</sub> (F/g)
<b>OG/FC</b>	0,0078	4	0,581	0,545
<b>OG/FC<sub>3</sub></b>	0,0083	6	0,335	0,552
<b>OG/FC<sub>5</sub></b>	0,0094	70	0,423	6,363
<b>OG/FC<sub>15</sub></b>	0,0073	419	0,083	31,268
<b>OG/FC<sub>30</sub></b>	0,0070	594	0,059	44,977

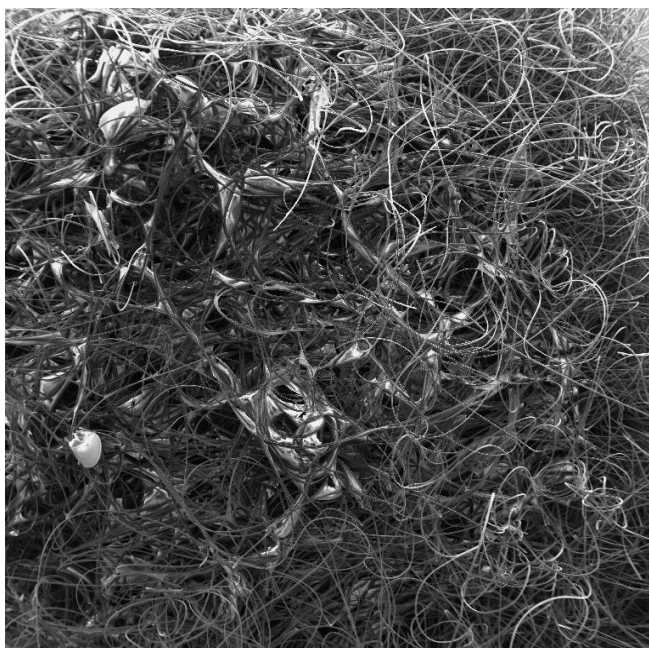
Quando o FC5 e o OG/FC5 foram comparados, observou-se que para ambos os eletrodos, os ciclos de carga/descarga apresentaram um perfil assimétrico, ou seja, o tempo de descarga foi muito maior do que o tempo de carga. Acredita-se que com o aumento do tempo de oxidação química, o substrato FC5 apresentou uma condição intermediária que proporcionou maior retenção de carga durante sua descarga.

O compósito OG/FC30 apresentou um aumento de capacitância de aproximadamente 8.250 % em relação ao compósito OG/FC. O voltamograma cíclico FC30, Figura 4.12, apresentou comportamento predominantemente controlado por corrente capacitiva, onde os picos anódico e catódico são quase imperceptíveis. Esses resultados demonstraram que uma reação Faradaica limitada ocorreu durante os processos de intercalação/desintercalação dos íons presentes no eletrólito, favorecendo o aumento de carga na superfície do eletrodo. Além disso, essas características foram levadas ao compósito OG/FC30, o que justifica o maior tempo de retenção em seus testes galvanostáticos. Esses efeitos confirmam a importância do processo oxidativo em substratos de FC para formar compostos OG/FC.

Após realizar as caracterizações eletroquímicas (EIE, VC e CDG), optou-se por realizar uma caracterização morfológica para verificar o comportamento dos compostos OG/FC. Para os compostos, os testes de CDG são os mais agressivos, podendo causar a degradação dos mesmos. Conforme pode ser visto na Figura 5.8, o OG se manteve sobre as fibras após a aplicação de 500 $\mu$ A de corrente durante os testes de CDG. A única diferença observada durante a obtenção dessas micrografias é que as amostras apresentaram menor condutividade elétrica quando comparadas às micrografias obtidas antes das caracterizações eletroquímicas.



Figura 5.8: Imagem MEV do compósito OG/FC30 após os testes eletroquímicos.



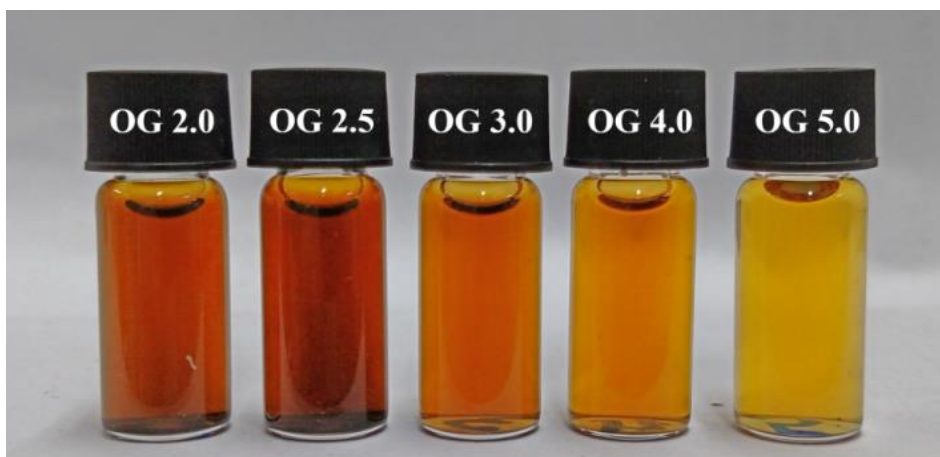
Micrografias do compósito OG/FC30 obtida após os testes eletroquímicos de EIE, VC e CDG.

Fonte: Produção do autor.

### 5.3 Estudo do grau de oxidação do OG

Após constatar que o alto grau de oxidação da FC30 apresentou comportamento eletroquímico similar ao do compósito OG/FC30, decidiu-se investigar qual seria o comportamento de um compósito OG/FC formado por OG com diferentes graus de oxidação. Para este fim, o OG com diferentes graus de oxidação foi estudado sistematicamente. O objetivo nesta etapa do trabalho foi controlar a quantidade de grupos funcionais e a quantidade de defeitos inseridos na estrutura da camada de grafeno manipulando a concentração do agente oxidante durante a etapa de oxidação da grafite. A Figura 5.9 apresenta a imagem digital de cinco soluções de OG com concentração de 6 mg/mL. O OGt foi preparado utilizando o método modificado de Hummers [100] variando-se a concentração do agente oxidante ( $\text{KMnO}_4$ ) em relação à concentração da grafite. As razões entre concentrações de  $\text{KMnO}_4$  e de grafite durante a etapa de oxidação da grafite foram 2:1; 2,5:1; 3:1; 4:1 e 5:1. Os OGt com diferentes graus de oxidação foram esfoliados e os produtos obtidos foram nomeados de OG2.0; OG2.5; OG3.0; OG4.0 e OG5.0, respectivamente.

Figura 5.9: Soluções aquosas de OG com diferentes graus de oxidação.

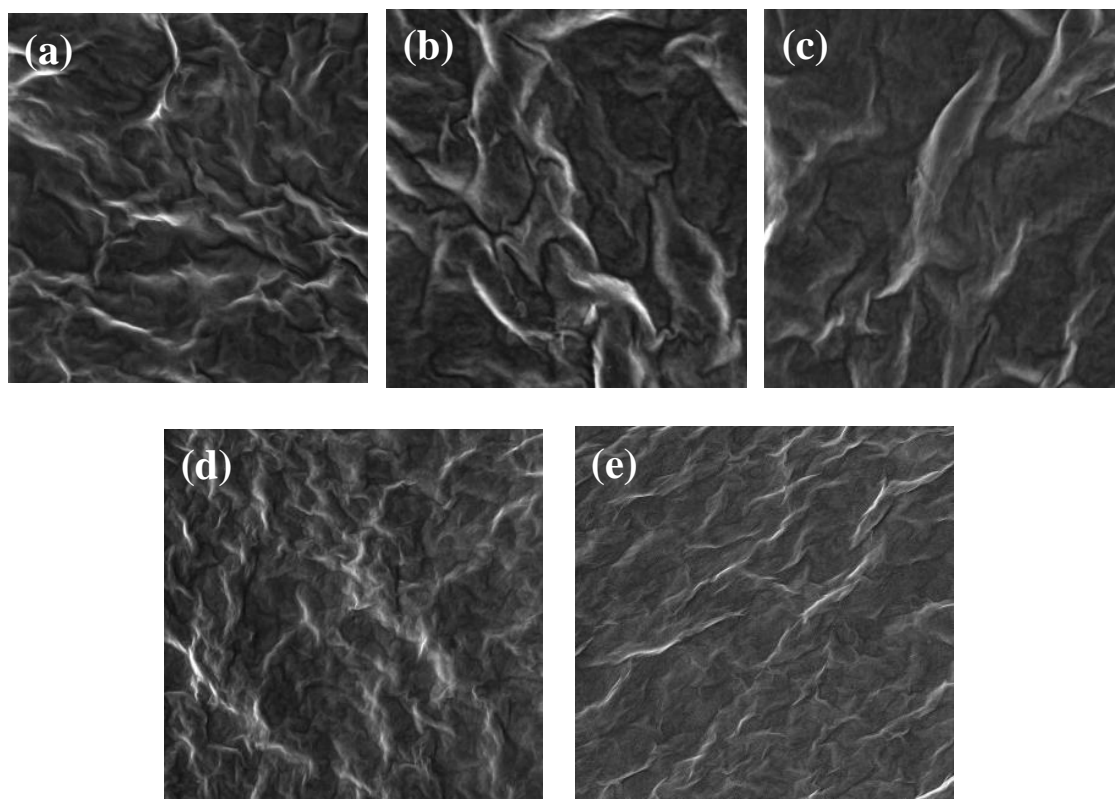


Fotografia das soluções aquosas de 6 mg/mL de OG obtidos com diferentes graus de oxidação.

Fonte: Produção do autor.

As micrografias das amostras de OG sintetizadas pelo método modificado de Hummers são apresentadas na Figura 5.10. Para obtenção das imagens, gotejou-se solução de OG, com concentração de 6 mg/mL, sobre uma placa de Si. A solução espalhou-se uniformemente sobre toda a superfície da placa, permitindo a formação de um filme homogêneo. As micrografias mostram que o OG formou uma membrana espessa sobre a placa. A morfologia enrugada consiste de nanofolhas de OG agregadas aleatoriamente e a ampliação utilizada permitiu verificar que o filme é denso e compacto, possivelmente devido à morfologia do substrato utilizado. Pelas imagens fica evidente que os OG possuem múltiplas camadas, sendo possível distinguir as bordas das diferentes camadas. Também ficou claro que a morfologia está intimamente ligada ao grau de oxidação da amostra, visto que com o aumento do grau de oxidação, as amostras foram apresentando uma morfologia menos enrugada devido ao menor número de folhas de óxido de grafeno presentes e ao aumento do espaçamento interlamelar. A amostra de OG5.0, Figura 5.10(e) apresenta alguns grãos nanométricos de Ouro em sua superfície devido à necessidade apresentada por esta amostra de ser metalizada.

Figura 5.10: Imagens MEV dos OG obtidos com diferentes graus de oxidação.



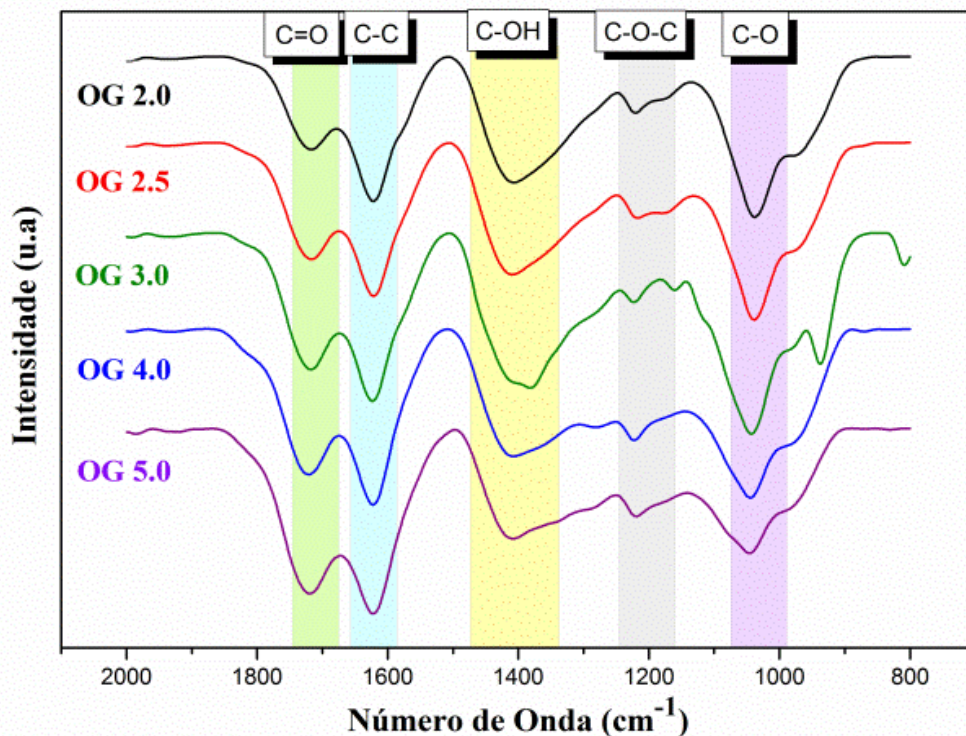
Micrografias dos OG obtidos com diferentes graus de oxidação: OG2.0(a), OG2.5(b), OG3.0(c), OG4.0(d) e OG5.0(e).

Fonte: Produção do autor.

As caracterizações físico-químicas do OG não são facilmente interpretadas, pois esse material é basicamente composto de carbono e oxigênio, o que pode induzir ao erro de identificação dos grupos funcionais orgânicos presentes na superfície do OG. Por exemplo, um grupo funcional pode representar mais de uma função orgânica, como por exemplo a carbonila (C=O) que pode representar uma cetona, um ácido carboxílico, um éster ou um aldeído. Além disso, a região da impressão digital do espectro FTIR do OG varia de acordo com o método e as condições de síntese. Neste contexto, utilizou-se a técnica de FTIR nesta etapa do trabalho para acompanhar a modificação estrutural e também para avaliar a mudança na composição do OG à medida em que se variava a concentração do agente oxidante entre uma reação e outra. Os espectros, na faixa entre  $2.000\text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ , são apresentados na Figura 5.11. É importante ressaltar que a região do espectro em comprimentos de onda maiores ( $2.001\text{ cm}^{-1}$  a  $4.000\text{ cm}^{-1}$ ) não será

discutida posteriormente, conforme explicado anteriormente. Os espectros de FTIR dos OG2.0, 2.5, 3.0, 4.0 e 5.0 revelaram a presença dos seguintes grupos característicos dos OG: C–O ( $1.040\text{ cm}^{-1}$ ), C–O–C ( $1.221\text{ cm}^{-1}$ ), C–OH ( $1.420\text{ cm}^{-1}$ ), C–C e C=C ( $1.615\text{ cm}^{-1}$ ) e C=O ( $1.720\text{ cm}^{-1}$ ). A presença destes grupos funcionais em todos os espectros confirma que todas as amostras são de OG. No entanto, é possível observar que existem algumas diferenças em relação ao formato das curvas. Estas diferenças possivelmente resultam da quantidade relativa dos grupos funcionais que são mais favoráveis cineticamente a serem formados em cada condição de síntese. Nos espectros de OG 2.0, 2.5, 3.0, o formato dos picos relativos às transições vibracionais dos grupos C-O, C-OH e C=O sugerem a existência de estruturas gráficas do tipo  $sp^2$ . Com o aumento do grau de oxidação, as características representadas pelos grupos C-O e C-OH ficam menos proeminentes, enquanto a intensidade de transmissão do grupo C=O aumenta gradativamente. Também é possível observar a transformação do dubleto, característico de vibrações simétricas, presente nos OG2.0, OG2.5, OG3.0 em  $\sim 1.200\text{ cm}^{-1}$  em singleto nos OG4.0 e OG5.0 possivelmente devido à quebra de ligações insaturadas. O leve deslocamento do pico em  $\sim 1.050\text{ cm}^{-1}$  pode ser justificado pela presença de ligações insaturadas em carbonos adjacentes ou estruturas cíclicas que costumam diminuir a frequência de absorção dos grupos C-O em  $30 - 40\text{ cm}^{-1}$ . Assim, as mudanças observadas sugerem que os materiais a serem formados após a redução eletroquímica poderão produzir materiais com estruturas diferentes. A análise por FTIR obteve resultados similares aos encontrados na literatura [37,38,118–120].

Figura 5.11: Espectro de Infravermelho dos OG obtidos com diferentes graus de oxidação.



Espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras de OG sintetizadas com diferentes graus de oxidação obtidos na região entre 2.000  $\text{cm}^{-1}$  e 800  $\text{cm}^{-1}$ .

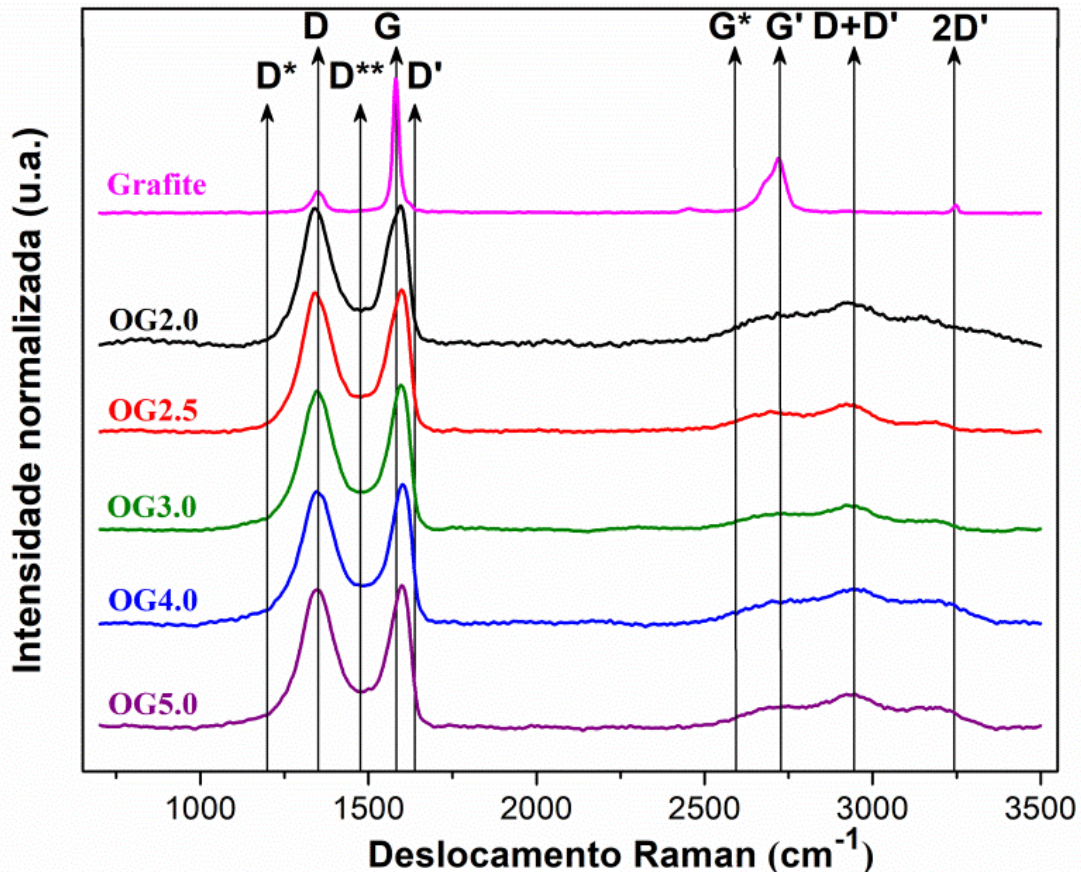
Fonte: Produção do autor.

Assim como o FTIR, o Raman é uma ferramenta poderosa e amplamente utilizada para avaliar diferenças estruturais em materiais carbonosos [37,120,133–135]. Nesta etapa a técnica Raman foi utilizada para obtenção de importantes informações estruturais, tais como a existência de defeitos nas camadas de grafeno. Como referência, o espectro Raman da grafite utilizada como material de partida também foi medido. A Figura 5.12 apresenta os espectros Raman da grafite e dos OG com diferentes graus de oxidação. Os espectros foram normalizados pela intensidade do pico correspondente à banda G no espectro da grafite [111]. A primeira ordem revela o domínio de duas bandas D e G características de materiais carbonosos. Conforme explicado anteriormente no Capítulo 4, geralmente encontra-se a banda D na região entre 1350 - 1380  $\text{cm}^{-1}$  referente ao modo  $A_{1g}$  [111,121–123] e é um bom indicador da desordem na estrutura cristalina do material carbonoso causada por defeitos enquanto que a banda G ocorre entre 1575 - 1600  $\text{cm}^{-1}$  referente ao modo vibracional  $E_{2g}$  característico da vibração carbono-carbono no plano

de carbonos aromáticos [33,111,120,122,136]. Portanto, os espectros de espalhamento Raman podem fornecer informações qualitativas e quantitativas de várias propriedades físicas de materiais à base de grafeno, como defeitos, tamanho do cristalito e várias camadas [111,121,122,125]. Os espectros dos OG mostram a banda G com domínios de carbono com hibridização  $sp^2$  e a banda D com domínios de carbono com hibridização  $sp^3$ , que também está relacionada a domínios de átomos O. Ao comparar o espectro da grafite com os diferentes espectros de OG, a largura da banda D aumentou em função do aumento do grau de oxidação. Esse efeito está associado à desordem do sistema gerada pelo aumento de defeitos nos planos basal e de borda do OG. Esses defeitos geralmente são causados por átomos de impureza e por GFO inseridos na superfície das camadas de grafeno [111,112,123]. O deslocamento de pico relacionado à banda G também seguiu a mesma tendência para números de onda maiores. Segundo Ferrari [121] quanto maior o número de camadas de grafeno no cristalito, maior é o deslocamento da banda G para números de ondas menores. Ferrari e Robertson também atribuíram o deslocamento da banda G à formação de novos átomos de carbono com hibridização  $sp^3$  na rede de grafite [112]. De acordo com Georgakilas [137] esse deslocamento da banda G está relacionado com a dopagem das camadas de grafeno. Eles associaram esse deslocamento à dopagem das camadas de grafeno ou, em amostras mais oxidadas, ao número de defeitos gerados nas folhas de grafeno, o que dá origem à chamada banda D' no espectro. Assim, com o aumento da oxidação, maior é a quantidade de defeitos e maior também é a contribuição da banda D' no pico correspondente à convolução dos picos D' e G promovendo claramente o maior deslocamento da banda G [137,138], como aparentemente observado na Figura 5.12 em que é possível observar um deslocamento máximo de aproximadamente  $14\text{ cm}^{-1}$  na frequência da banda G.



Figura 5.12: Espectros de espalhamento Raman de OG com diferentes graus de oxidação.



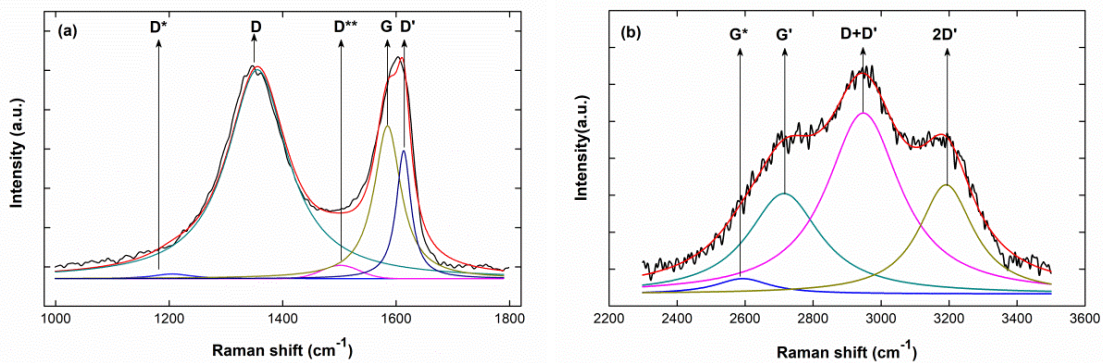
Espectros de espalhamento Raman de primeira e segunda ordem das amostras de OG sintetizadas com diferentes graus de oxidação.

Fonte: Produção do autor.

Para espectros Raman de segunda ordem, de acordo com Mishra e Ramaprabhu [139], quatro bandas podem ser deconvoluídas para o espectro OG com suas respectivas posições de pico de 2.545 cm<sup>-1</sup> (atribuído a G\*), 2.690 cm<sup>-1</sup> (atribuído a 2D (G')), 2.925 cm<sup>-1</sup> (atribuído a D + D') e 3.160 cm<sup>-1</sup> (atribuído a 2D'). No espectro da grafite o pico da banda 2D em ~2.700 cm<sup>-1</sup>, relacionado aos processos de segunda ordem dos fônons que ocorrem fora do plano de carbonos aromáticos, é bem evidente. [111,122–125,140]. A cooperação entre os picos D e G dá origem ao pico D+G próximo de 2.930 cm<sup>-1</sup>. Seguindo os processos de ajuste e discussões descritos na literatura para estudar os espectros Raman de primeira e segunda ordem [71,139,141,142], estabelecemos um método para ajustar os espectros Raman de OG com diferentes graus de oxidação levando

em consideração a influência da desordem no primeiro e nos recursos de banda de segunda ordem. Assim, o ajuste para a região de primeira ordem foi realizado de  $1.000\text{ cm}^{-1}$  a  $1.800\text{ cm}^{-1}$  usando cinco picos denominados como  $D^*$ ,  $D$ ,  $D^{**}$ ,  $G$  e  $D'$  por volta de  $1.190\text{ cm}^{-1}$ ,  $1.350\text{ cm}^{-1}$ ,  $1.500\text{ cm}^{-1}$ ,  $1.580\text{ cm}^{-1}$  e  $1.610\text{ cm}^{-1}$ . Claramunt et al. [142] já discutiram o  $D^*$  e  $D^{**}$ , mas eles ainda apresentaram conclusões controversas. Eles ajustaram os picos como curvas Lorentzianas, exceto para o pico  $D^{**}$  como Gaussiano. A região de segunda ordem, de  $2.300\text{ cm}^{-1}$  a  $3.500\text{ cm}^{-1}$ , foi ajustada usando quatro curvas Lorentzianas para os picos  $G^*$ ,  $G'$ ,  $D + D'$  e  $2D'$  em torno de  $2.590\text{ cm}^{-1}$ ,  $2.715\text{ cm}^{-1}$ ,  $2.945\text{ cm}^{-1}$  e  $3.190\text{ cm}^{-1}$ . A Figura 5.13(a) mostra a deconvolução das bandas  $D$  e  $G$  observadas e a Figura 5.13(b) mostra o ajuste de pico múltiplo para a região de segunda ordem da amostra OG4.0. Todos os ajustes Raman foram realizados a partir de três medições para cada amostra e a barra de erro é apresentada como um desvio quadratico médio para cada dado calculado.

Figura 5.13: Deconvolução dos espectros de espalhamento Raman da amostra OG4.0.



Deconvolução dos espectros de espalhamento Raman de primeira ordem (a) e de segunda ordem (b) das amostras de OG4.0.

Fonte: Produção do autor.

A partir do procedimento de ajuste discutido acima, as análises do distúrbio Raman em função do grau de oxidação dos OG foram apontadas. A razão  $I_D/I_G$  é um indicador do grau de desordem e, particularmente neste cálculo, consideramos as áreas de picos  $G$  e  $G_{app} = G+D'$ , devido à forte influência da desordem no pico  $D'$  [143]. Assim, o comportamento  $A_D/A_{Gapp}$  é mostrado na Figura 5.14 e aumentou concomitantemente com o aumento da concentração do agente oxidante até OG4.0. Esses resultados permitem



inferir que quanto maior a concentração do agente oxidante na reação de oxidação da grafite, maior será o número de defeitos introduzidos na estrutura do grafeno, bem como maior será o número de GFO adsorvidos nas superfícies das camadas. Em relação aos resultados do Raman de segunda ordem, segundo Ferreira et al. [141], a banda G' está relacionada a um processo de ressonância dupla devido aos mesmos fônons da banda D. Eles explicaram que o comportamento da banda G também pode estar correlacionado à desordem porque esta banda já está ativa para o grafeno puro. Assim, sua relação de intensidade só é afetada pela desorganização da rede hexagonal. Seguindo esta discussão, também das áreas de pico, a razão  $A_{G'}/A_G$  diminuiu para as amostras mais desordenadas relacionadas a OG4.0 e OG5.0 também mostradas na Figura 5.14, o que significa que um comportamento de inversão realmente aconteceu a partir da amostra OG4.0.

Figura 5.14: Razões  $A_D/A_{Gapp}$  e  $A_{G'}/A_G$  das amostras de OG em função do grau de oxidação.

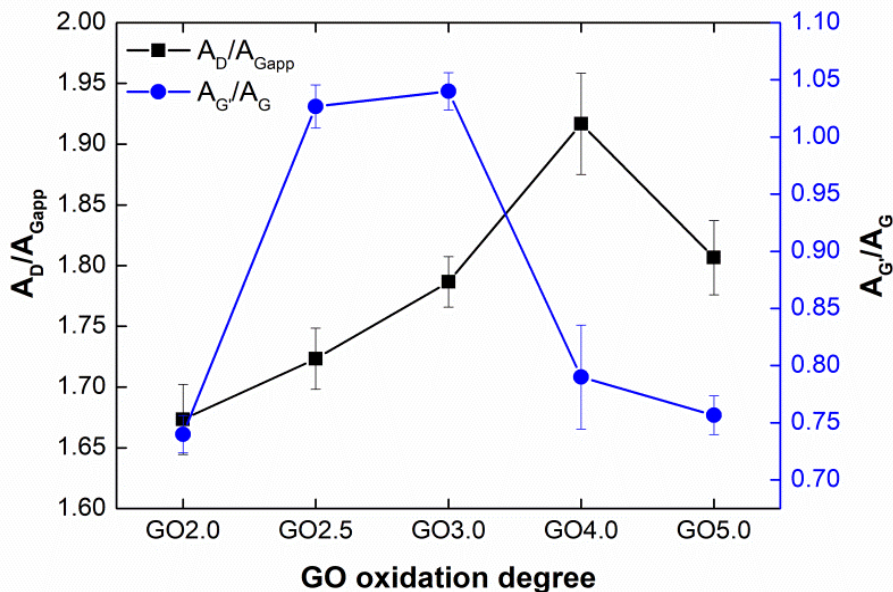


Gráfico comparativo entre a razão  $A_D/A_{Gapp}$  e a razão  $A_{G'}/A_G$  das amostras de OG com diferentes graus de oxidação.

Fonte: Produção do autor.

No OG com maior nível de oxidação ocorreu um aumento abrupto na largura à meia altura do pico, corroborando com alguns pesquisadores que também têm observado que o aumento na desordem gera um alargamento na banda G [111,121,125].

Tabela 5.4: Características das bandas D e G dos OG obtidos com diferentes graus de oxidação.

	banda	posição (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade Integrada	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
<b>Grafite</b>	<b>D</b>	1349,93	7301,33 ±68,006	0,307
	<b>G</b>	1581,84	23809,98 ±45,872	
<b>OG2.0</b>	<b>D</b>	1347,39	145,42 ±1,701	1,684
	<b>G</b>	1583,60	86,35 ±1,135	
<b>OG2.5</b>	<b>D</b>	1348,62	161,03 ±1,573	1,830
	<b>G</b>	1589,47	88,00 ±1,037	
<b>OG3.0</b>	<b>D</b>	1350,30	178,59 ±1,598	2,119
	<b>G</b>	1590,81	84,29 ±0,969	
<b>OG4.0</b>	<b>D</b>	1347,40	181,84 ±1,218	2,211
	<b>G</b>	1595,53	82,26 ±0,954	
<b>OG5.0</b>	<b>D</b>	1350,62	181,73 ±1,545	2,257
	<b>G</b>	1592,09	80,52 ±0,922	

Outra importante informação que pode ser obtida através dos dados dos espectros Raman é o tamanho médio dos cristalitos ( $L_a$ ) no plano  $sp^2$  em materiais carbonosos, o qual pode ser estimado utilizando a razão entre as intensidades integradas das bandas D e G,  $I_D/I_G$ . O tamanho médio dos cristalitos, apresentado na Tabela 5.5, foi estimado utilizando os parâmetros  $I_D$ ,  $I_G$  e  $E_L$  seguindo a fórmula descrita por Cançado et. al. [144]:

$$L_a(nm) = \frac{(2,4 \times 10^{-10})\lambda_l^4}{\left(\frac{I_D}{I_G}\right)} \quad (5.3)$$

Tabela 5.5: Tamanho médio dos grãos dos OG obtidos com diferentes graus de oxidação

	<b>Grafite</b>	<b>OG2.0</b>	<b>OG2.5</b>	<b>OG3.0</b>	<b>OG4.0</b>	<b>OG5.0</b>
<b>L<sub>a</sub> (nm)</b>	54,84	9,99	9,19	7,94	7,61	7,45

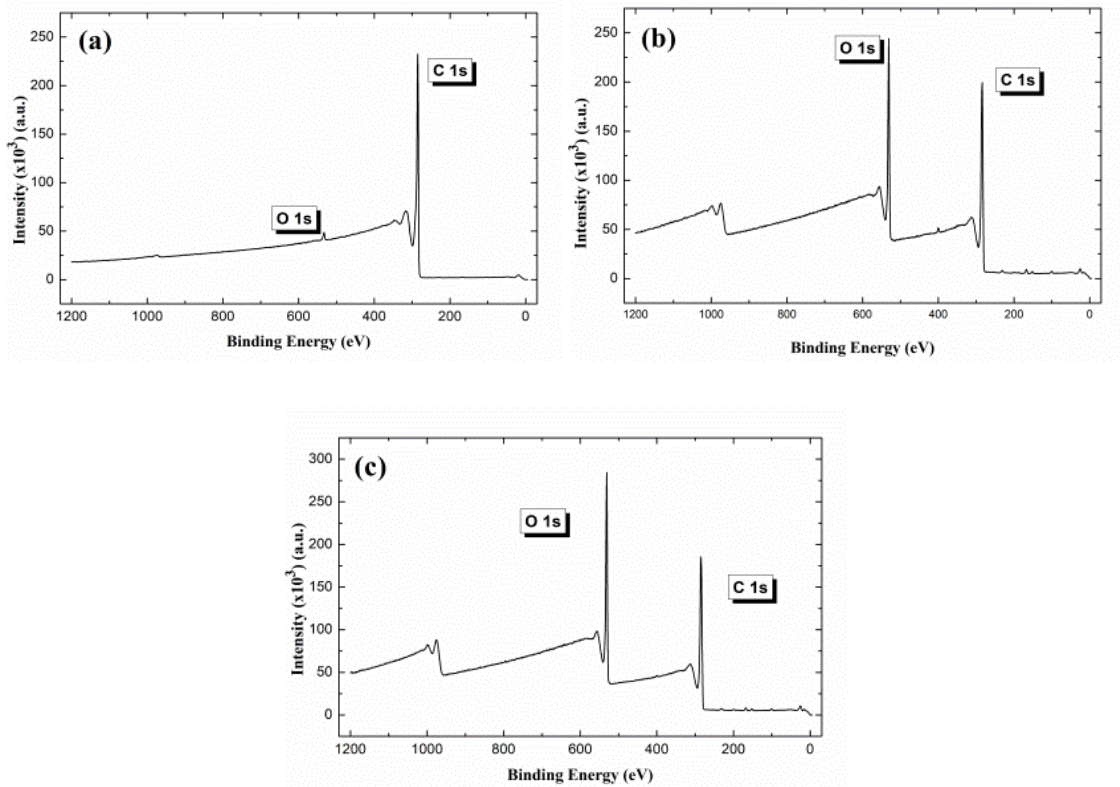
Após a caracterização por Raman, utilizou-se a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X para quantificar a composição elementar de diversos materiais. Uma análise XPS detalhada pode fornecer informações valiosas sobre a composição química dos materiais e, neste caso, também fornece informações sobre o grau de oxidação das folhas de grafeno, sobre a relação C/O e sobre os grupos funcionais presentes na superfície. Fatores relativos de sensibilidade foram utilizados para a avaliação das relações C/O a partir de medidas de espectros de pesquisado XPS. A Figura 5.15 apresenta os espectros XPS da grafite utilizada como material precursor (a), OG2.0 (b) e OG4.0 (c). O espectro XPS da grafite, Figura 5.15(a) apresentou seu pico principal relacionado à camada de energia C1s (em 285 eV) do elemento de carbono, enquanto os espectros do OG, Figura 5.15(b,c), são compostos por dois picos principais, relacionado aos fotoelétrons emitidos nas camadas de energia C1s (em 285 eV) e O1s (em 531 eV) dos elementos Carbono e Oxigênio.

A relação percentual dos átomos C/O é muito adequada para calcular o grau de oxidação nas amostras de OG e pode variar de acordo com o método utilizado no processo de síntese. Os OG obtido com diferentes graus de oxidação apresentaram relação C/O na faixa entre 3,26% a 2,6%, enquanto a relação C/O da grafite foi de 84,47%, semelhante aos resultados encontrados na literatura [38,98,120,145–147]. Conforme mostrado na Tabela 5.5, os resultados sugerem que obtivemos com sucesso os processos de oxidação das camadas de grafeno em todas as sínteses. Entre as amostras de OG, a amostra do OG2.0 foi a que apresentou a maior relação C/O, enquanto a menor foi observada para OG4.0, sugerindo que nesta amostra o processo de oxidação foi mais eficaz na inserção de oxigênio. Este resultado está em total concordância com a ordenação Raman avaliada por  $A_D/A_{Gapp}$  conforme apresentado na Figura 5.14.

Dependendo do método utilizado para obtenção do OG, vários grupos funcionais diferentes podem estar presentes no OG, que são caracterizados pelo aparecimento de vários picos de XPS. O espectro de pesquisa de elementos por XPS mostra claramente o pico correspondente ao Carbono C1s (285 eV) e o pico correspondente ao Oxigênio O1s (531eV). A Tabela 5.6 apresenta as porcentagens de C e O presentes em cada OG e permite verificar que o pico C1s vai diminuindo enquanto o pico O1s vai aumentando à medida que a concentração do agente oxidante aumenta. Nos espectros também foram encontrados traços de Nitrogênio e de Enxofre relacionados aos reagentes tipicamente

utilizados no método de Hummers. Os espectros C1s de alta resolução do OG revelam dois diferentes picos de carbono e sua deconvolução geralmente consiste em quatro picos que correspondem ao carbono  $sp^2$  não oxidado, ao C-O de grupos epóxi ou carboxila, à carbonila C=O e ao carboxilato O-C=O. O pico mais intenso está posicionado em 284,8 eV e indica a presença de Carbono  $sp^2$  não oxidado.

Figura 5.15: Espectro XPS da grafite e das amostras de OG2.0 e OG4.0.



Espectros de XPS de baixa resolução das amostras de grafite (a), OG2.0 (b) e OG4.0 (c).

Fonte: Produção do autor.

Com o aumento do nível de oxidação, a intensidade do pico C=C relacionado ao carbono  $sp^2$  diminui gradativamente e ocorre um aumento na intensidade dos picos relacionados aos GFO, deixando evidente o processo de oxidação das camadas de grafeno nos espectros de OG com diferentes níveis de oxidação.

Tabela 5.6:- Porcentagem de carbono (C1s) e oxigênio (O1s) e a razão C/O

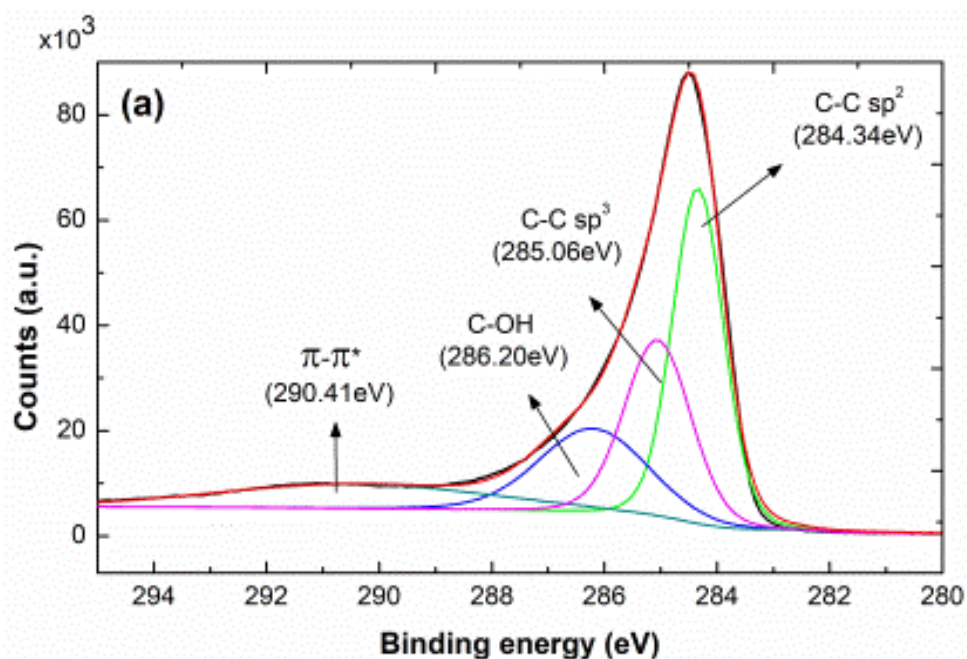
	<b>Grafite</b>	<b>OG2.0</b>	<b>OG2.5</b>	<b>OG3.0</b>	<b>OG4.0</b>	<b>OG5.0</b>
<b>O 1s (%)</b>	1,17	23,50	25,04	26,31	27,76	26,67
<b>C 1s (%)</b>	98,83	76,50	74,96	73,69	72,24	73,33
<b>Razão C/O</b>	84,47	3,26	2,99	2,80	2,60	2,75

Pelos dados apresentados na Tabela 5.6 é possível afirmar que a razão C/O diminuiu com o aumento do nível de oxidação das amostras, enquanto que a Tabela 5.7 sugere que a porcentagem C=C presente diminuiu com o aumento do grau de oxidação. Porém, não fica claro se há uma preferência de formação de determinado grupo funcional.

Para o propósito deste trabalho, a determinação dos GFO é extremamente importante para analisar o grau de oxidação do OG. Assim, investigou-se esses grupos anexados à superfície OG usando espectros XPS de alta resolução (C1s). Em muitos trabalhos os espectros de alta resolução foram deconvoluídos em apenas cinco picos, que consideraram apenas ligações de carbono sp<sup>2</sup> e ligações carbono-oxigênio (grupos hidroxila, epóxi, carbonila e carboxila) [37,120,145,146,148]. No entanto, outros artigos na literatura também discutiram os espectros de alta resolução deconvoluídos em sete picos atribuídos a carbono sp<sup>2</sup> (~ 284,3 eV), carbono sp<sup>3</sup> (~ 284,8 eV), hidroxila (285,5 eV), epóxi (286,3eV), grupos carbonila (286,8 eV), carboxila (287,8 eV) e um pico satélite de agitação (plasmom  $\pi$ - $\pi^*$ ) (290,4 eV) [37,118,120,145,146]. A Figura 5.16(a-c) apresenta os espectros de alta resolução de C1s desconvoluídos da grafite (a), OG2.0 (b) e OG4.0 (c). Nestes espectros, a intensidade do pico relacionado aos carbonos não oxidados (carbonos sp<sup>2</sup>) diminui gradativamente seguido de um aumento na intensidade dos picos relacionados aos carbonos sp<sup>3</sup> e aos grupos funcionais oxigenados em função do aumento do grau de oxidação do OG. Além disso, na Figura 5.16(a) podemos ver um pico principal correspondente ao carbono sp<sup>2</sup>, dois outros picos relacionados aos carbonos sp<sup>3</sup> e ao grupo hidroxila, e uma banda correspondente ao satélite de agitação  $\pi$ - $\pi^*$ , típico de ligações aromáticas [146,149,150]. Para amostras de OG, Figura 5.16(b, c), dois picos convoluídos apareceram nos espectros principais, centrados em 284,76 e 286,78. A deconvolução desses picos revela um pico de carbono sp<sup>2</sup>, um pico de carbono sp<sup>3</sup>, quatro picos de grupos de carbonos oxidados (hidroxila, epóxi, carbonila e carboxila)

e um pico de satélite de agitação (plasmon  $\pi-\pi^*$ ) semelhante à literatura [146,149,150]. É importante mencionar que na amostra mais oxidada (OG5.0) não foi observada a presença do pico do satélite de agitação  $\pi-\pi^*$ , possivelmente devido ao rompimento dos sistemas aromáticos em sua superfície. Outro parâmetro importante utilizado para investigar o grau de oxidação é a razão entre os picos deconvoluídos relacionados aos carbonos com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$ . Os valores da razão  $sp^2/sp^3$  calculados para a amostra de grafite, OG2.0, 2.5, 3.0, 4.0 e 5.0 foram 2,57, 2,27, 1,99, 0,19, 0,16 e 0,13, respectivamente. Esses resultados confirmam claramente a ausência do pico do satélite e estão de acordo com os da literatura [118,120,146]. A relação  $sp^2/sp^3$  apresentou uma diminuição abrupta de OG2.5 para OG5.0 devido à quebra das ligações  $sp^2$  para produzir GFO.

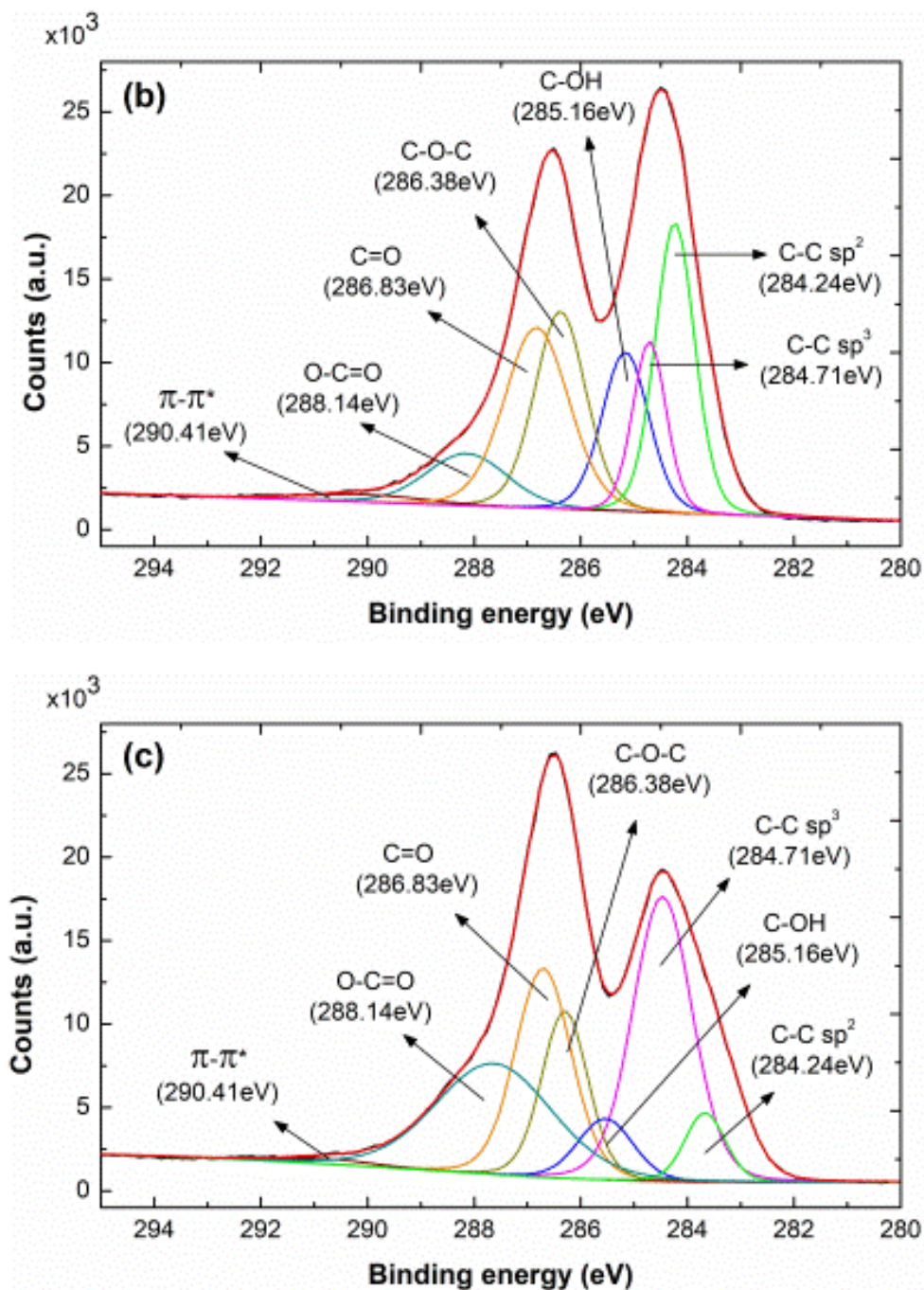
Figura 5.16: Espectro C1s de alta resolução da grafite e das amostras de OG.



(continua)



Figura 5.16: Conclusão.



Espectros de C1s de alta resolução de: (a) grafite; (b) OG2.0 e (c) OG4.0.

Fonte: Produção do autor.

Portanto, as análises de XPS mostraram que a razão C/O diminuiu do menor para o maior grau de oxidação nas amostras de OG. Conforme o grau de oxidação aumentou, o pico

centrado em 284,76 eV relacionado às ligações C-C sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup> tornou-se cada vez menor, enquanto o pico centrado em 286,78 eV relacionado às ligações entre os átomos C e O tornou-se progressivamente maior. A análise dos espectros de C1s indicou claramente uma mudança considerável no grau de oxidação entre as amostras apresentando diferentes percentuais de diferentes GFO na composição superficial. Na análise comparativa entre as amostras, as intensidades dos grupos funcionais oxigenados observadas pelo FTIR são consistentes com o comportamento observado pelos mesmos GFO obtidos pelo XPS. Além disso, os dados obtidos por Raman e FTIR corroboram com os resultados de XPS em relação aos diferentes graus de oxidação do OG. A área do pico foi estimada subtraindo-se a linha de base e calculando a integral dos picos usando uma função gaussiana. Conforme o grau de oxidação aumentou, a porcentagem de ligações sp<sup>2</sup> diminuiu e a quantidade de grupos C-OH diminuiu significativamente, seguido por um aumento na porcentagem de O-C=O, sugerindo que parte das ligações sp<sup>2</sup> e C-OH foram convertidas em O-C=O.

Tabela 5.7: Porcentagem dos grupos funcionais presentes nas amostras.

	<b>Grafite</b>	<b>OG2.0</b>	<b>OG2.5</b>	<b>OG3.0</b>	<b>OG4.0</b>	<b>OG5.0</b>
<b>C=C (%)</b>	46,33	52,85	49,74	49,18	48,68	37,64
<b>C-O (%)</b>	34,89	30,00	11,25	17,56	12,43	26,98
<b>C=O (%)</b>	18,78	-	22,48	19,82	22,67	20,25
<b>O-C=O (%)</b>	-	17,15	16,53	13,44	16,23	14,91

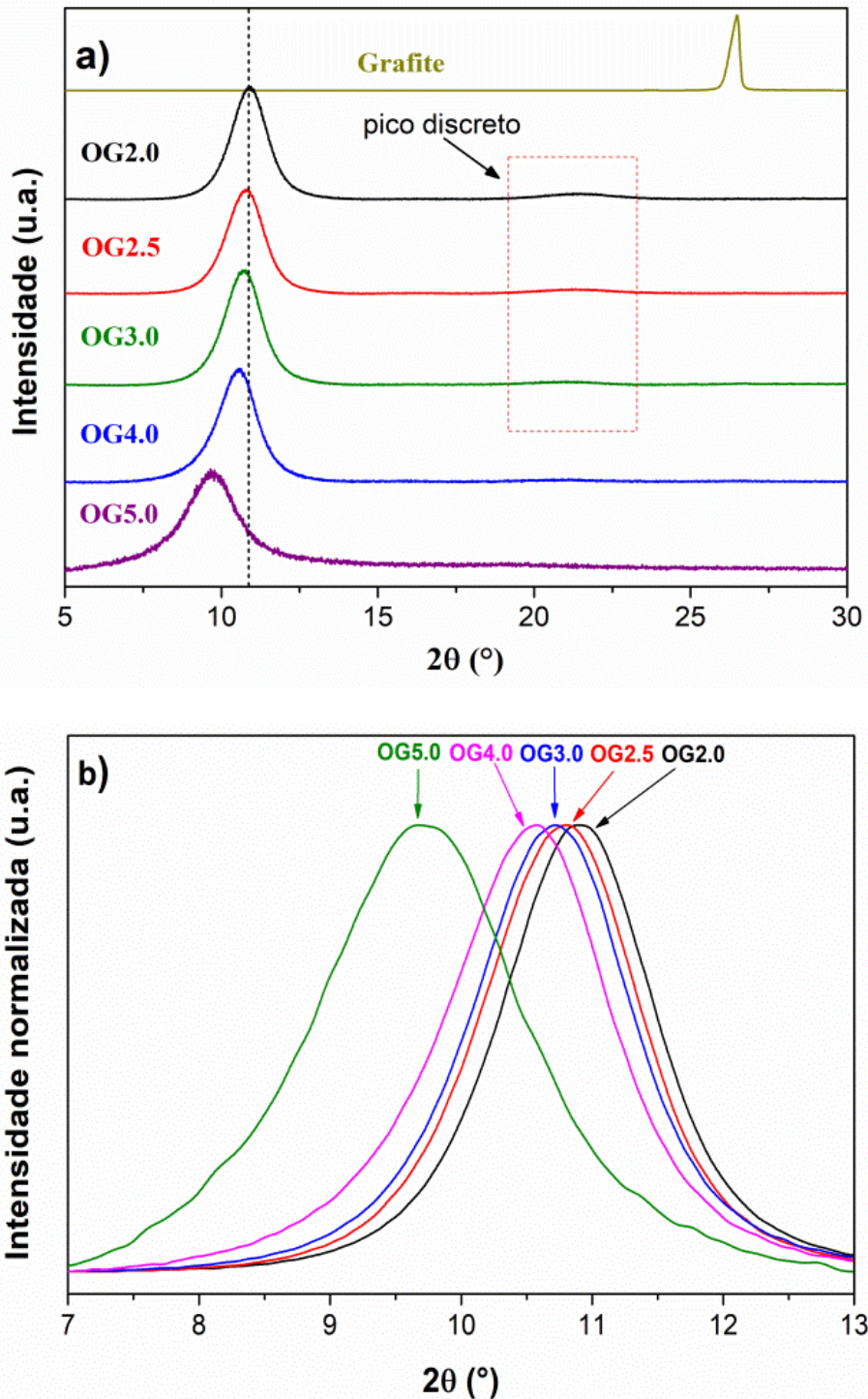
Nesta etapa do trabalho, a técnica de DRX foi utilizada para caracterizar a estrutura e a pureza dos OG com diferentes graus de oxidação e as características obtidas tendem a corroborar com aquelas obtidas por espectros Raman [38,119,120,126,135,151]. Os difratogramas das reflexões características do OG relacionadas ao plano (002) de todas os OG sintetizados foram comparados para entender as mudanças estruturais a cada aumento da concentração do agente oxidante. Assim, nos difratogramas apresentados na Figura 5.17 observa-se a ausência do plano 2 *theta* em 26° referente à reflexão do plano (002) característico da grafite [35,37,120,127,128] indicando a completa oxidação do material de partida em todas as sínteses. Outra evidência da oxidação da grafite é presença



do pico localizado ao redor de  $10^\circ$  referente ao plano (002) do OG, o qual está relacionado à expansão das folhas de grafite devido à inserção de GFO e ao processo de microcavitação presente na dispersão [38,118–120,128–130]. É importante apontar na Figura 5.17 que nas amostras menos oxidadas (OG2.0, OG2.5 e OG3.0), há um pico discreto em torno de  $22,5^\circ$  que denota a presença residual da grafite não oxidada, enquanto desapareceu completamente para as amostras OG4.0 e OG5.0. Neste contexto, os resultados indicam que o grau de oxidação é controlado pelas interações dos grupos funcionais sobre as camadas de grafeno embora as interações laterais devido aos grupos carboxílicos terminais e a água intercalada entre as camadas também possam estar presentes [37]. Esses resultados confirmam as informações obtidas a partir da relação  $sp^2/sp^3$  pelo XPS.

É possível observar também, na Figura 5.17, que à medida que se aumenta a concentração do agente oxidante, também ocorre um deslocamento do pico referente ao plano (002) para ângulos de difração menores com uma variação na intensidade destes picos. Esse deslocamento está associado aos defeitos gerados na camada de grafeno [149,152] e corroboram com os resultados obtidos pela técnica de Raman. A Figura 5.17(b) mostra os picos relacionados ao plano OG (002) e permite visualizar os desvios dos picos e formas com mais detalhes. Yoo e Park [151] estudaram os desvios das posições de difração e concluíram que eles podem ser atribuídos a conectividade diferente entre dois átomos de carbono, bem como a quantidade de certos GFO que exercem maior influência nas vibrações ao longo do eixo horizontal do que ao longo do eixo vertical. Além disso, Dimiev et al. [153] também discutiram que os processos de intercalação de  $MnO^{3+}$  promovem a quebra das estruturas  $\pi$ - $\pi$  conjugadas e propuseram que o deslocamento dos picos de difração ocorre devido à mudança estrutural e perda de ordem estrutural de longo alcance.

Figura 5.17: Difratograma da grafite e dos OG com diferentes graus de oxidação.



A Figura (a) apresenta os difratogramas das amostras de grafite e dos OG com diferentes graus de oxidação. A Figura (b) enfatiza os picos relacionados ao plano (002) do OG e permite visualizar os desvios desses picos com mais detalhes.

Fonte: Produção do autor.

Os padrões de difração também podem ser usados para estimar a espessura média do cristalito [37,131]. Para o OG, a determinação da espessura do cristalito ( $L_{c(002)}$ ) é muito importante devido à dependência da estrutura eletrônica do OG em relação ao número de camadas [121]. A distância de espaçamento interplanar pode ser utilizada para verificar a inserção de GFO nas camadas OG aumentando a distância interplanar em relação à amostra de grafite. Assim, ( $L_{c(002)}$ ), foi calculado por padrões de DRX usando a Equação de Scherrer, conforme exposto na Equação (5.1).

A estimativa do tamanho médio do cristalito, o qual é definido pelo produto entre o número de camadas e a distância de espaçamento interplanar, é muito importante por causa da dependência da estrutura eletrônica do OG sobre o número de camadas [121]. A Tabela 5.8 apresenta os valores do tamanho médio dos cristalitos ao longo da direção (002), da distância interplanar na direção (002) e o número de camadas. O  $L_{c(002)}$  que inicialmente era de 20,92 nm para a grafite reduziu gradativamente até 3,93 nm no OG mais oxidado.

Tabela 5.8: Tamanho médio dos cristalitos e distância interplanar dos OG obtidos com diferentes graus de oxidação.

	$L_{c(002)}(\text{nm})$	$d_{(002)}(\text{nm})$	Número de camadas
<b>OG2.0</b>	6,38	0,81	7,89
<b>OG2.5</b>	6,12	0,82	7,47
<b>OG3.0</b>	5,91	0,82	7,17
<b>OG4.0</b>	5,24	0,84	6,24
<b>OG5.0</b>	3,93	0,91	4,31

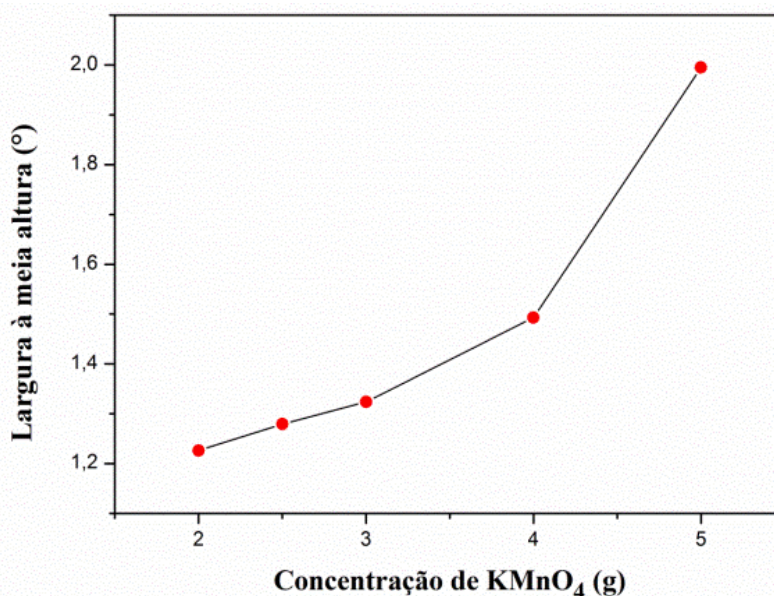
Outra característica muito importante a ser observada em um difratograma é a largura à meia altura dos picos. Ela pode ser utilizada para verificar o grau de esfoliação das amostras de OG. A Figura 5.18 mostra o aumento da largura à meia altura em função do grau de oxidação do OG. Ao analisar as variações entre a variação percentual e a quantidade de massa adicionada do agente oxidante, é possível observar que as amostras referentes ao OG2.0, 3.0, 4.0 e 5.0 apresentaram variação de 4,32, 7,99, 12,76 e 33,62% em relação à amostra anterior. Fica claro que em concentrações acima de 3,0 g de agente oxidante ocorre um alargamento significativo da largura à meia altura dos picos

relacionados ao plano (002) do OG. Houve um aumento de ~53% na largura à meia altura do pico do OG5.0 em relação à do OG3.0. O efeito desse alargamento dos picos é devido à distorção da rede que ocorre na ordem de empilhamento AB da rede de grafite devido ao alto grau de oxidação gerado pelo aumento da concentração do agente oxidante, criando cada vez mais defeitos na estrutura. Este resultado corrobora com o obtido para a largura à meia altura da banda G do espectro Raman. A Figura 5.18 mostra que  $L_{c(002)}$  foi reduzido de 6,39 nm para 3,93 nm do OG2.0 para o OG5.0, seguindo a tendência inversa da largura à meia altura.

O valor do espaçamento interplanar é utilizado como indicador da inserção dos GFO no plano basal do OG aumentando sua distância interplanar em relação à amostra de grafite. De acordo com Marcano et al. [38], o espaçamento interplanar dos OG é proporcional ao seu grau de oxidação. Os valores de espaçamento interplanar calculados para grafite, OG2.0, 2.5, 3.0, 4.0 e 5.0 foram 0,34 nm, 0,809 nm, 0,819 nm, 0,824 nm, 0,840 nm e 0,910 nm, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 5.8. O aumento gradual do espaçamento interplanar pode estar relacionado à transformação gradual dos grupos funcionais C-OH em grupos C=O, de forma semelhante ao observado por FTIR e XPS, que possuem maior ângulo de ligação. A presença de grupos funcionais também pode atrair mais moléculas de água entre as camadas, o que pode justificar o aumento de  $d$  pelo aumento do grau de oxidação. Esses resultados estão de acordo com a literatura [35,120,134,145,154–156].

O aumento significativo da largura a meia altura dos OG4.0 e 5.0, Figura 5.17, pode estar associado ao seu aumento do espaçamento interplanar, pois segundo Yussof [155] os defeitos grandes criados na estrutura da camada contribuem de forma tão expressiva para o aumento da distância do espaçamento interplanar que a contribuição da inserção de grupos funcionais e de água chega a ser desprezada. Os resultados obtidos pela técnica de DRX são similares às encontradas em literatura [35,154–156]. Assim, baseando-se nas informações obtidas pela técnica de DRX, apresentadas na Tabela 5.8, e nas informações obtidas por Raman, Figura 5.12 e Tabelas 5.4 e 5.5, é possível afirmar que quanto maior a concentração do agente oxidante, maior é o grau de oxidação do OG obtido pelo método modificado de Hummers. O aumento na distância interplanar das amostras de grafite para as de OG indica que sucesso nos processos de esfoliação e/ou intercalação.

Figura 5.18: Relação entre a largura à meia altura e a concentração do agente oxidante.

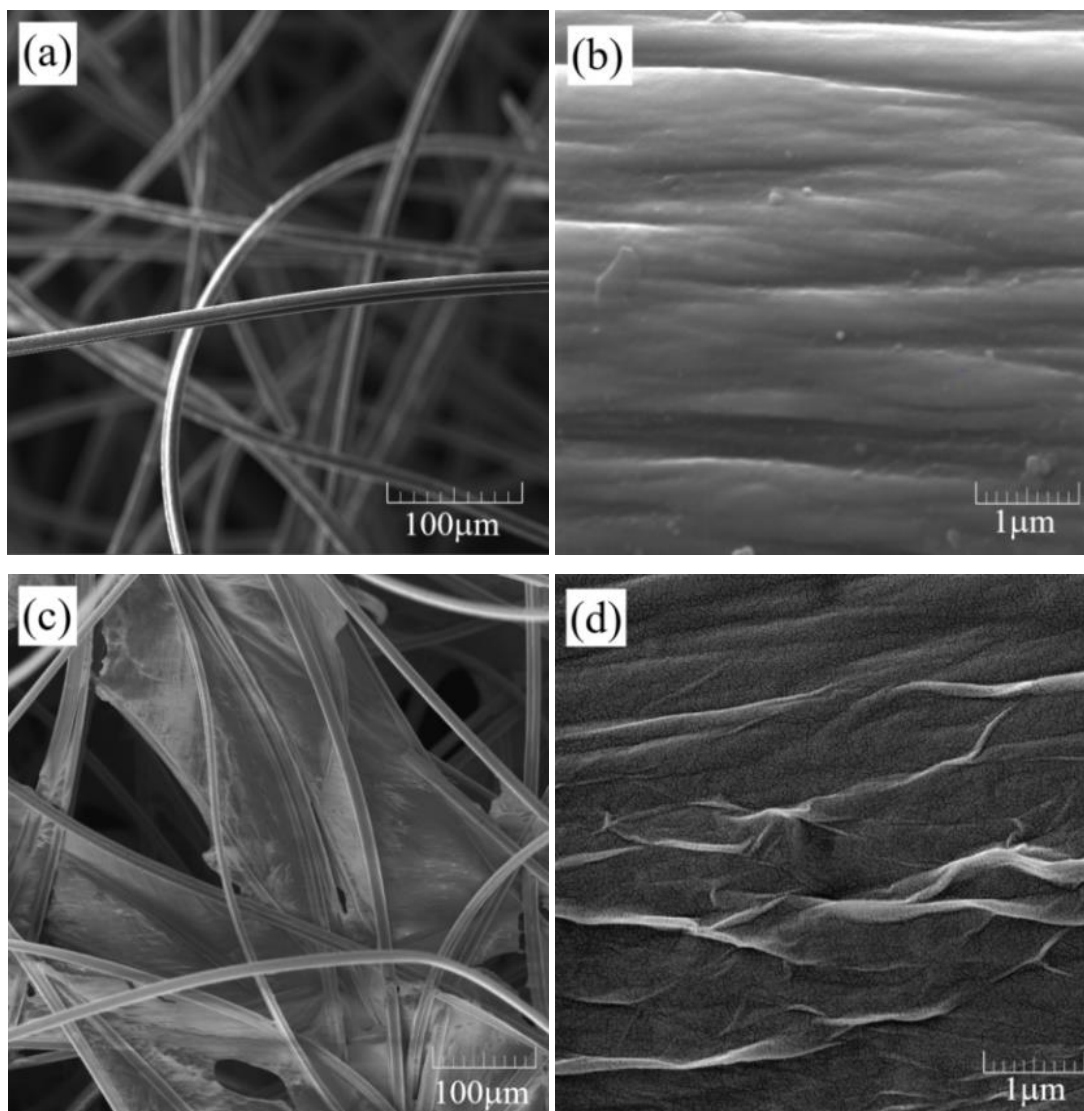


Relação entre a largura à meia altura do pico referente ao plano (002) dos OG com diferentes graus de oxidação.

Fonte: Produção do autor.

Após as caracterizações morfológicas e estruturais dos OG obtidos com diferentes graus de oxidação, optou-se por realizar a deposição desses OG sobre a FC3, a fim de avaliar suas propriedades eletroquímicas. A FC3 foi a FC tratada que apresentou a menor corrente capacitiva e isso a classifica como a FC ideal para essa etapa, visto que uma FC com maior corrente capacitiva não permitiria avaliar de forma otimizada as propriedades eletroquímicas dos OGs. As morfologias da FC3 e do OG4.0/FC3 são apresentadas na Figura 5.19. As imagens (a) e (c) mostram uma visão geral enquanto as imagens (b) e (d) representam uma ampliação da FC3 e do OG4.0/FC3. A partir da imagem (a) fica claro que o feltro de FC é um tipo de fibra não-tecido sem organização ou alinhamento. Além disso, para as duas imagens compostas (c) e (d), ocorreu uma mudança significativa após a deposição do OG. Na figura ampliada do OG4.0/FC, Figura 5.19(d), é possível apontar um aspecto enrugado, característico das lâminas GO, evidenciando a formação do composto.

Figura 5.19: Imagens MEV da FC3 e do composto binário OG4.0/FC3.



Micrografias eletrônicas em que (a) e (c) representam uma visão geral das amostras enquanto (b) e (d) apresentam uma visão ampliada das amostras FC3 e OG4.0/FC3.

Fonte: Produção do autor.

Embora a variação no grau de oxidação do OG tenha sido estudada para diferentes aplicações, por exemplo, em células solares [37,92], na adsorção de azul de metileno [160], no crescimento de nanocristais [161], para remover corantes tóxicos e carcinogênicos de água residual por adsorção [162] ou para detecção de luz em fotodetectores [163], seu estudo eletroquímico relacionado às suas mudanças estruturais não foi completamente compreendido. Com o objetivo de investigar de maneira quantitativa as características eletroquímicas da interface eletrodo/eletrólito dos

supercapacitores compostos por OG com diferentes graus de oxidação, utilizou-se a técnica de EIE, considerando o uso de gráficos de Nyquist para mostrar essas mudanças com as frequências.

A técnica de EIE foi utilizada para avaliar os diversos processos que ocorrem simultaneamente nos eletrodos mas com velocidades diferentes. A Figura 5.20 mostra os gráficos de Nyquist obtidos dos compósitos formados por OG/FC3 com diferentes níveis de oxidação em uma célula eletroquímica de três eletrodos utilizando um eletrodo de Ag/AgCl como referência, um contra-eletrodo de Platina imersos em uma solução aquosa de 1,0 M de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). Todos os eletrodos apresentaram um semicírculo na região de altas frequências e uma linha reta na região de baixas frequências. Isto sugere que estes eletrodos possuem um comportamento altamente resistivo em altas frequências e um comportamento capacitivo em baixas frequências. A região de altas frequências representa a soma da resistência da solução eletrolítica (neste caso 1,0 M de  $H_2SO_4$ ), a resistência intrínseca do compósito e a resistência à transferência de carga entre a interface material ativo em contato com a solução/coletor de corrente, na qual a resistência da solução eletrolítica é geralmente predominante [164]. Os valores de resistência de solução ( $R_s$ ) e de resistência de transferência de carga ( $R_{TC}$ ) entre OG e FC para cada composto foram avaliados a partir do ajuste de dados de impedância e são apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Valores das resistências obtidas pelos gráficos de Nyquist para todos os compostos OG/FC.

	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{TC}$ ( $\Omega$ )
<b>OG2.0/FC</b>	1,323	0,49
<b>OG2.5/FC</b>	1,376	0,42
<b>OG3.0/FC</b>	1,421	0,406
<b>OG4.0/FC</b>	1,523	0,352
<b>OG5.0/FC</b>	1,125	0,419

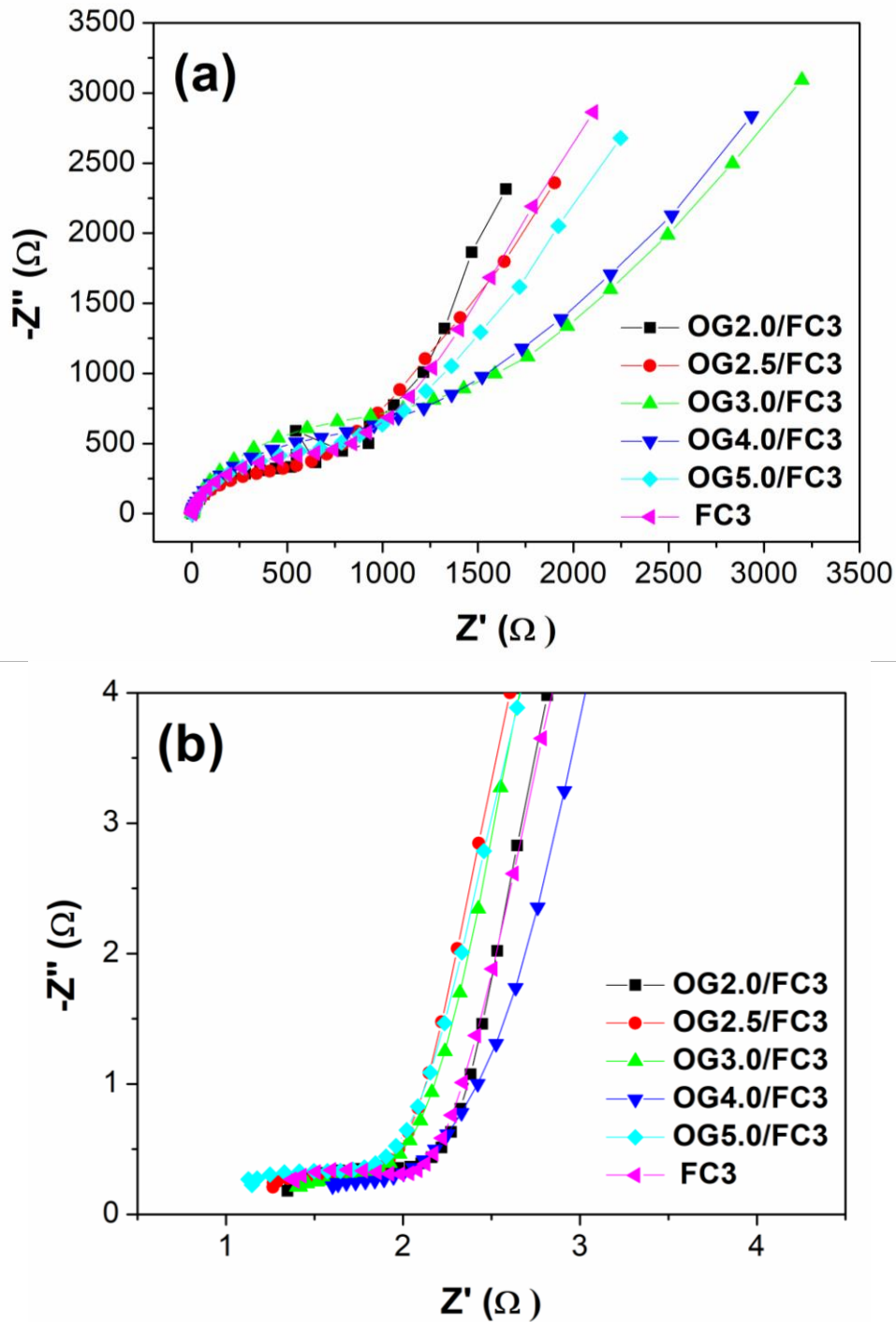
Análises qualitativas de gráficos de Nyquist das amostras OG/FC foram realizadas dividindo o espectro em três regiões (altas, médias e baixas frequências). A Figura 5.20 mostra um semicírculo imperceptível na região de alta frequência associado às



propriedades da superfície e um semicírculo na região de média frequência relacionado à resistência de transferência de carga e à área de superfície eletroativa. Na região de baixa frequência podemos observar linhas inclinadas indicando que em todas as amostras os processos de baixa frequência são dominados pela transferência de massa e que a impedância na região média-baixa é uma combinação entre a resistência de transferência de carga e a resistência difusiva dos íons eletrolíticos nos poros do eletrodo [165]. A partir dos dados apresentados na Figura 5.20, é possível verificar que o OG2.0/FC3 e o OG2.5/FC3 apresentaram menor módulo de impedância e perfil mais capacitivo, conforme indicado pela linha vertical quase paralela ao eixo imaginário. É importante destacar que todos os compósitos apresentaram uma pequena diminuição no  $R_{TC}$  em relação à FC3, e que a resistência associada à interface OG2.0/FC e OG2.5/FC foram as mais baixas entre todas as amostras, provavelmente devido à maior disponibilidade de grupos funcionais hidroxila na superfície desses eletrodos contribuindo mais significativamente para o aumento do efeito capacitivo no eletrólito aquoso ácido. De acordo com as análises estruturais discutidas anteriormente, quanto maior o grau de oxidação, menor o número de camadas OG. Com OG3.0/FC e OG4.0/FC, o número de defeitos introduzidos no plano basal e de borda do OG parece mais significativo para propriedades eletroquímicas do que fora ou inserções dos GFO. A diminuição da capacitância dessas amostras pode apoiar essa suposição em comparação com as outras. O comportamento eletroquímico do OG5.0/FC3 parece ser semelhante ao da FC3, sugerindo que o filme GO com poucas camadas é tão fino que interfere minimamente nos resultados do EIE, como também é suportado pela literatura [166,167]. Analisando a Figura 5.20 é possível verificar que a amostra que apresentou o melhor comportamento capacitivo foi a de OG2.0.



Figura 5.20: Espectros de impedância eletroquímica da FC e dos compostos binários OG/FC.

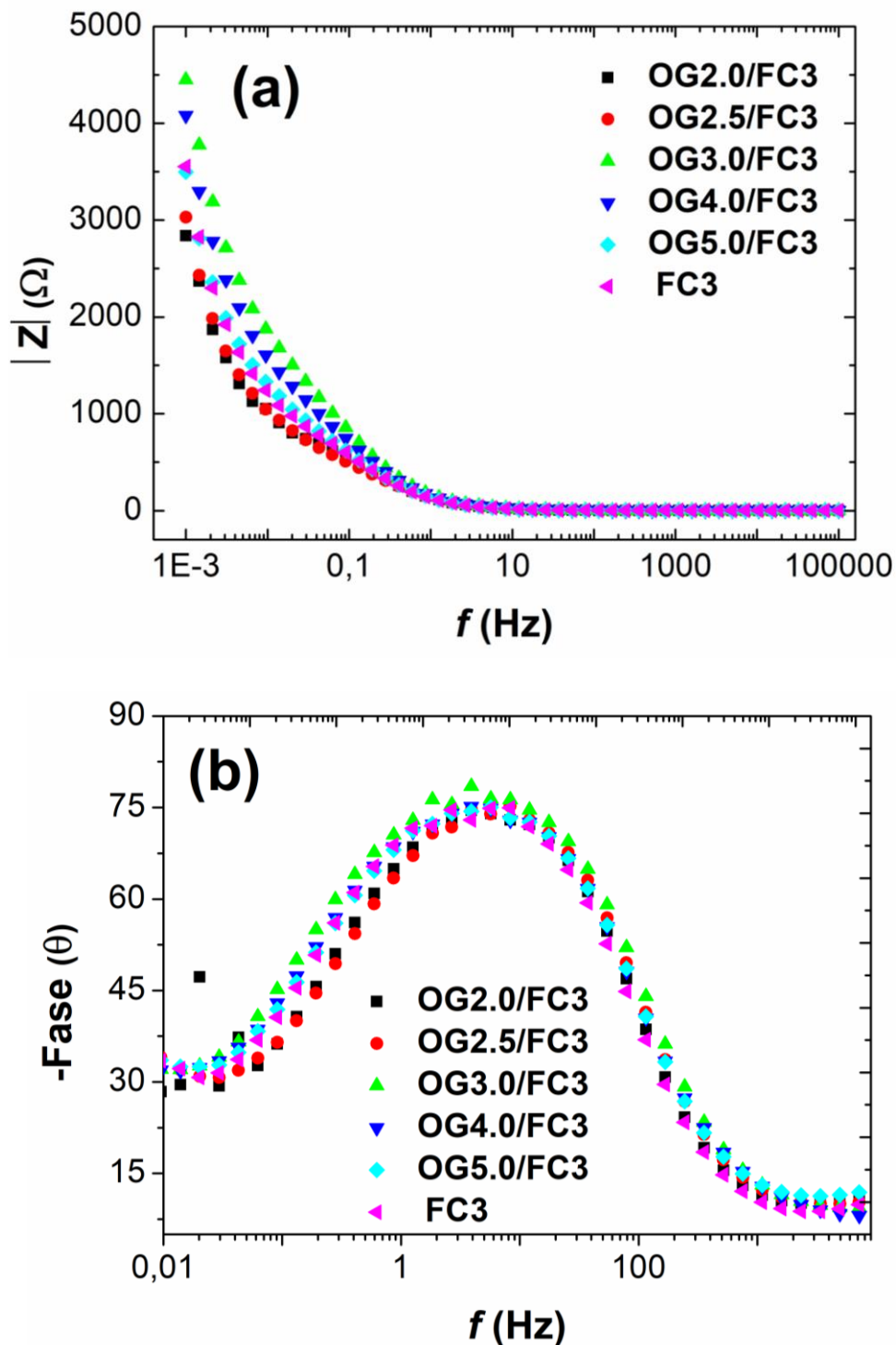


Espectro de impedância eletroquímica da FC3 e dos compostos binários OG2.0/FC3, OG2.5/FC3, OG3.0/FC3, OG4.0/FC3 e OG5.0/FC3. A Figura (a) mostra toda a faixa de frequências aplicadas ( $10^{-3}$  -  $10^5$  Hz), enquanto a Figura (b) apresenta a ampliação da região de altas frequências.

Fonte: Produção do autor.

Informações úteis também podem ser obtidas no gráfico de Bode, que representa a magnitude e o ângulo de fase versus frequência. O efeito dos diferentes graus de oxidação do OG na resposta eletroquímica pode ser visto na Figura 5.21(a). Na faixa de alta frequência, o comportamento resistivo de todas as amostras é o mesmo, mas na faixa de baixa frequência as curvas começam a divergir ligeiramente. Também é possível verificar pelo deslocamento do gráfico para a esquerda no eixo das frequências que os eletrodos OG2.0/FC, OG2.5/FC apresentaram as melhores capacitâncias. A figura 40(b) mostra os valores do ângulo de fase de cerca de 74,9 °, 74,6 °, 75,2 °, 78,5°, 75,2 ° e 75,0 ° obtidos para FC, OG2.0/FC, OG2.5/FC, OG3.0/FC, OG4.0/FC e OG5.0/FC, respectivamente. Esses valores provaram que todas as amostras têm comportamento capacitivo dominante. Associando os dados de XPS e EIE, podemos sugerir que a presença de determinados GFO (principalmente hidroxila e carbonila) são responsáveis por aumentar o comportamento capacitivo, ao passo que, em amostras com maior oxidação, com outros GFO (carboxila) contribuem para o aumento do comportamento condutor do OG porque eles aumentam cada vez mais a hidrofiliabilidade destes materiais. Essa tendência também é observada no gráfico de Nyquist pela inclinação da região linear em baixas frequências, de acordo com os valores de  $R_{TC}$  da Tabela 5.9. Esse comportamento também foi observado em outros trabalhos da literatura [87,168].

Figura 5.21: Gráficos de Bode dos OG Bode realizados na faixa entre  $10^{-3}$ e  $10^5$  Hz para todos os compósitos OG/FC3: (a) magnitude e (b) ângulo de fase vs frequência.



Gráficos de Bode obtido a partir dos espectros de impedância eletroquímica da FC3 e dos compósitos binários OG2.0/FC3, OG2.5/FC3, OG3.0/FC3, OG4.0/FC3 e OG5.0/FC3. A Figura (a) apresenta o gráfico do Bode módulo, enquanto a Figura (b) apresenta o gráfico de Bode fases.

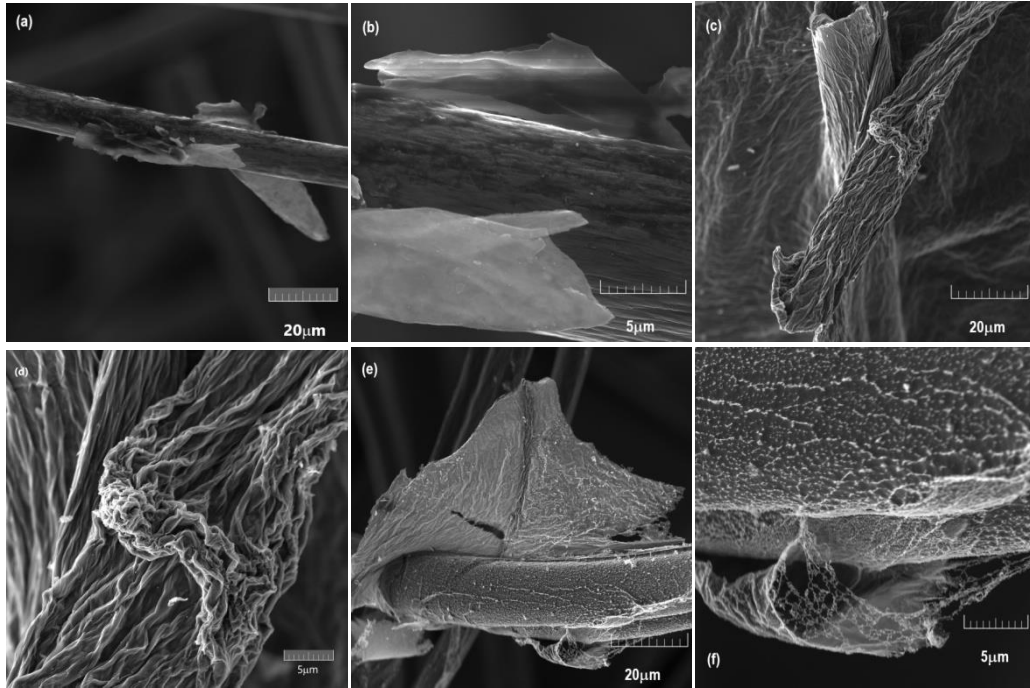
Fonte: Produção do autor.

Em resumo, os resultados de FTIR, Raman, XPS e DRX confirmaram as mudanças estruturais e superficiais significativas entre as amostras com diferentes níveis de oxidação. A largura à meia altura e a distância interplanar calculada pelo DRX aumentaram com o aumento da oxidação do OG, sendo possível inferir que a distância interplanar aumenta devido à maior inserção de GFO nas superfícies da camada. As modificações do OG não só mudaram o número de GFO na superfície, mas também afetaram a capacidade de armazenamento de energia dos materiais. O número de camadas diminuiu com o aumento do grau de oxidação, mas a maior esfoliação das camadas associada ao aumento do grupo O-C=O induziu uma diminuição do comportamento capacitivo do OG. Desta forma pode-se concluir que o controle do grau de oxidação foi um estudo muito importante, pois permitiu escolher qual OG seria melhor para produzir os compósitos binários representando uma boa contribuição com foco na sua aplicação. Os resultados do EIE levaram ao OG2.0/FC com o valor de capacitância mais alto. No entanto, percebemos a partir de caracterizações estruturais que a síntese de OG2.0 forneceu uma quantidade considerável de grafite não oxidado, conforme evidenciado pelos dados de XRD, o que diminuiu o rendimento dessa síntese. Embora o OG5.0 tenha apresentado um bom comportamento capacitivo, ele é um material com grande número de defeitos, que podem prejudicar a ciclabilidade e eficiência do dispositivo. A partir da discussão acima, o compósito OG4.0/FC surgiu como o melhor composto estudado para aplicação como eletrodo em SC. Contudo, durante a síntese hidrotérmica das nanopartículas de Ni(OH)<sub>2</sub>, no Capítulo 6, esses compósitos OG/FC não apresentaram um comportamento satisfatório, degradando-se à medida em que se realizavam as sínteses. Por esse motivo, tornou-se necessário reduzir os OG para obtenção dos compósitos OGR/FC com maior estabilidade estrutural. Diante das informações estruturais e eletroquímicas apresentadas e considerando que os métodos de redução visam a diminuição da quantidade de oxigênio presente no OG, optou-se por utilizar os compósitos OG2.0/FC a partir desta etapa, visto que ao retirar uma grande parte dos GFO da superfície deste OG, o que sobrar é uma camada de grafeno com menores defeitos estruturais.

#### **5.4 Obtenção dos compósitos formados por fibra de carbono e por diferentes óxidos de grafeno reduzido**

Os compósitos OGR/FC foram obtidos a partir de amostras de OG/FC, conforme descrito na Seção 3.6. Diferentes métodos de redução foram avaliados com o intuito de se observar a melhor relação entre as propriedades estruturais e as eletroquímicas. As caracterizações morfológicas dos compósitos OGR/FC obtidas com o auxílio do MEV são apresentadas na Figura 5.22(a-f). Na Figura 5.22(a,b) estão as imagens dos compósitos OGRE/FC, em que é possível verificar que o processo eletroquímico de redução não recobriu totalmente a FC, deixando a superfície das FC expostas à solução, possivelmente devido à dissolução do OG na solução aquosa utilizada como eletrólito suporte. A Figura 5.22(c,d) mostra as imagens do compósito OGRT/FC. Nestas imagens podemos ver que a superfície das FC está totalmente recoberta por uma camada de OGR de boa qualidade. A morfologia enrugada, característica dos OGR, é um dos responsáveis pela grande área superficial que estes materiais apresentam. E na Figura 5.22(e,f) são apresentadas as imagens dos compósitos OGRP/FC. O tratamento a plasma foi muito agressivo, chegando a degradar as folhas de grafeno.

Figura 5.22: Imagens MEV dos compósitos OGR/FC reduzidos por diferentes métodos.

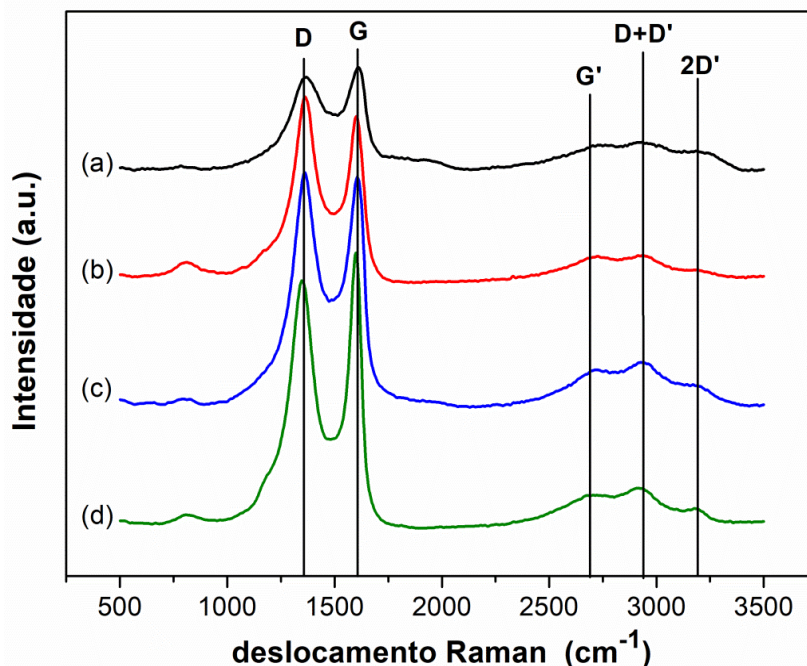


Imagens MEV dos compósitos binários OGRE/FC (a,e); OGRT/FC (c,d); OGRP/FC (e,f); As imagens são apresentadas nas escalas de 20  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$ .

Fonte: Produção do autor.

A análise morfológica, por si só, já indica que o melhor tratamento redutivo é o térmico, porém, a fim de minimizar qualquer dúvida, realizou-se também as caracterizações estruturais e eletroquímicas. Os espectros de espalhamento Raman dos compósitos OG2.0/FC, OGRE/FC, OGRT/FC e OGRP/FC são apresentados na Figura 5.23 e foram normalizados pela banda G. Em relação ao OG2.0/FC, todas amostras apresentaram picos D e G bem definidos, confirmando que os materiais são grafíticos e que apresentam defeitos na sua estrutura. O pico centrado em aproximadamente  $1.600\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração característica das amostras de materiais grafíticos, enquanto que o pico centrado em aproximadamente  $1.360\text{ cm}^{-1}$  está associado aos defeitos na estrutura das folhas de grafeno após o processo de redução. Observou-se também que existe uma pequena diferença na relação  $I_D/I_G$  entre as amostras que sofreram tratamentos de redução. Os compósitos OGRT/FC, OGRE/FC e OGRP/FC apresentaram relações  $I_D/I_G$  iguais a 1,05, 1,01 e 0,90, respectivamente.

Figura 5.23: Espectros de espalhamento Raman dos compósitos OG/FC e dos OGR/FC reduzidos por diferentes métodos.



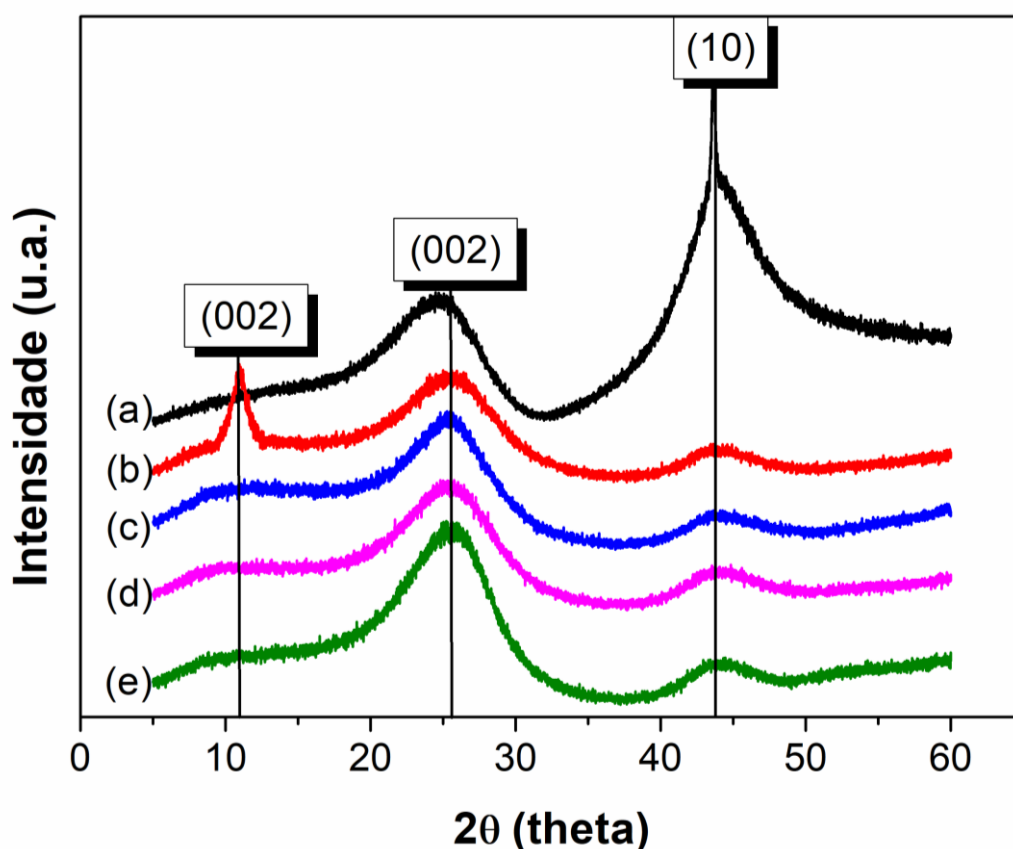
A Figura mostra um espectro de espalhamento Raman dos compósitos binários OG/FC (a); OGRT/FC (b); OGRE/FC (c); OGRP/FC (d); O espectro foi realizado na faixa entre  $500\text{ cm}^{-1}$  e  $3.500\text{ cm}^{-1}$ .

Fonte: Produção do autor.

Os padrões de DRX das amostras de FC e dos compósitos binários OG/FC, OGRE/FC, OGRT/FC e OGRP/FC são apresentados na Figura 5.24(a-e). A FC, apresentada na Figura 5.24(a), mostra um difratograma composto por dois picos intensos. O pico centrado ao redor de  $25,3^\circ$  corresponde ao plano (002) enquanto que o pico centrado em aproximadamente  $44,3^\circ$  corresponde à família de planos (10) [37,118]. A Figura 5.24(b) mostra o difratograma do compósito OG/FC em que é possível verificar o plano (002) referente ao OG em aproximadamente  $10,7^\circ$ , além dos picos relacionados à FC utilizada como substrato. Após o processo de redução, uma grande parcela dos átomos de oxigênio presentes na superfície das folhas de grafeno são removidos. Desta forma, ocorre uma diminuição da distância interplanar e o pico referente ao plano (002) é difratado para aproximadamente  $25,4^\circ$ . Um dos métodos rotineiramente utilizados após processos de redução de OG para avaliar sua eficiência é calcular a distância interplanar entre as camadas de grafeno. Neste caso não foi possível fazer o levantamento desses dados porque a FC possui a mesma família de planos, e assim fica impossível distinguir a

contribuição de cada material sobre o pico referente ao plano (002). Entretanto, é possível afirmar que todos os processos foram eficientes na redução do OG porque em todos os difratogramas das amostras de OGR (c-e) o pico referente ao plano (002) do OG está ausente.

Figura 5.24: Difratogramas da FC e dos compósitos binários OG/FC e dos OGR/FC reduzidos por diferentes métodos.



A Figura mostra os padrões de difração da FC (a) e dos compósitos binários OG/FC (b); OGRP/FC (c); OGRE/FC (d); OGRT/FC (e).

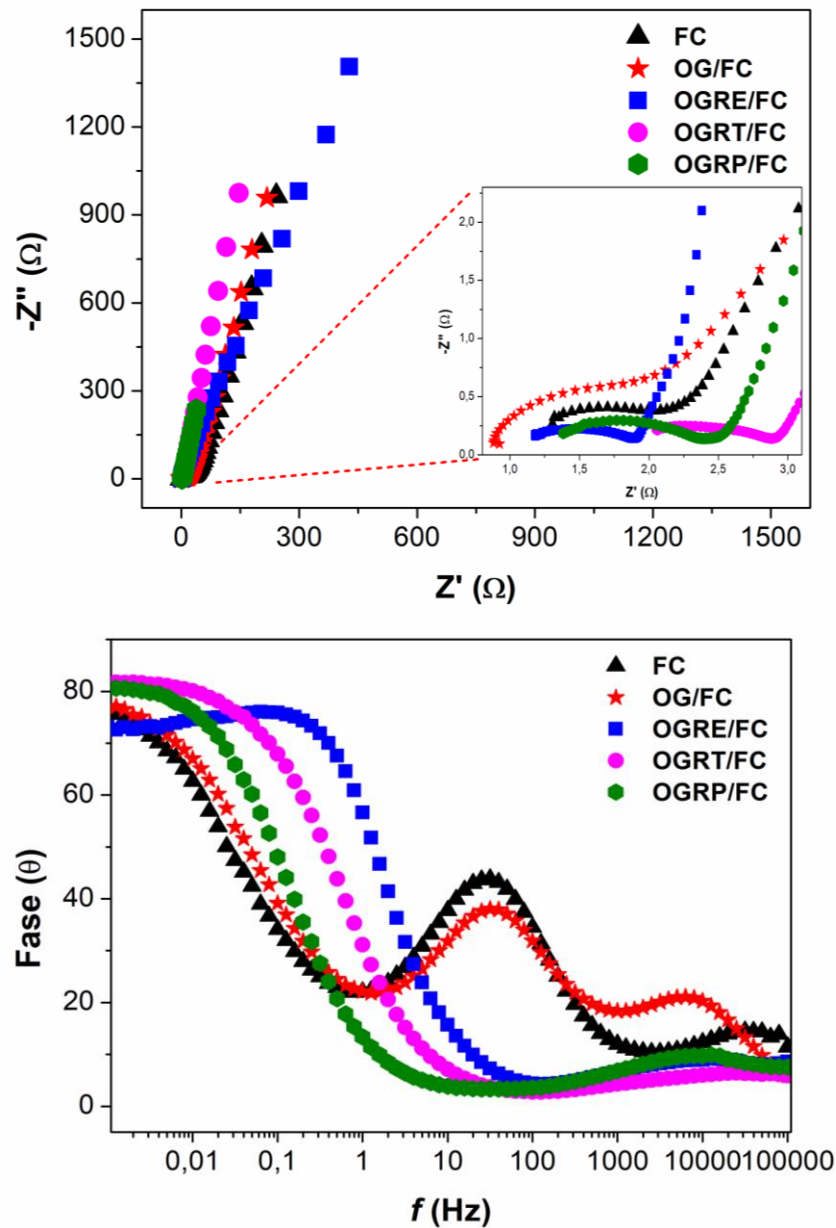
Fonte: Produção do autor.

A fim de interpretar os efeitos dos métodos de redução sobre as propriedades eletroquímicas dos compósitos e investigar de maneira quantitativa as características eletroquímicas da interface eletrodo/eletrólito dos supercapacitores, utilizou-se a técnica de EIE aplicando uma pequena variação de amplitude sobre o potencial do circuito aberto. A Figura 5.25(a) exhibe os gráficos de Nyquist com um gráfico ampliado das regiões de



alta frequência. Como pode ser visto, todos os eletrodos apresentam um semicírculo na região de altas frequências, sendo interessante destacar que o eletrodo OGRE/FC apresentou o menor valor de resistência à transferência de cargas. Em baixas frequências ocorrem os processos controlados por difusão das espécies e nesta região o eletrodo OGRP/FC apresentou a menor impedância. Por fim, o comportamento capacitivo de todos os eletrodos é muito próximo, conforme exibido na Figura 5.25(b) no gráfico de fases de Bode. Nesta figura fica nítido que o processo de redução altera a superfície dos OG, de maneira que os processos que ocorriam entre as frequências de 10 Hz e 100 Hz, passam a ocorrer na região de baixas frequências. Isso possivelmente ocorre porque com a remoção dos átomos de oxigênio da superfície e com o fornecimento contínuo de energia durante esses processos, novas ligações C=C podem se formar, melhorando a condutividade elétrica desses materiais.

Figura 5.25: Curvas de Nyquist e bode fase dos eletrodos de FC e dos compostos binários OG/FC, OGRT/FC, OGRE/FC e OGRP/FC.

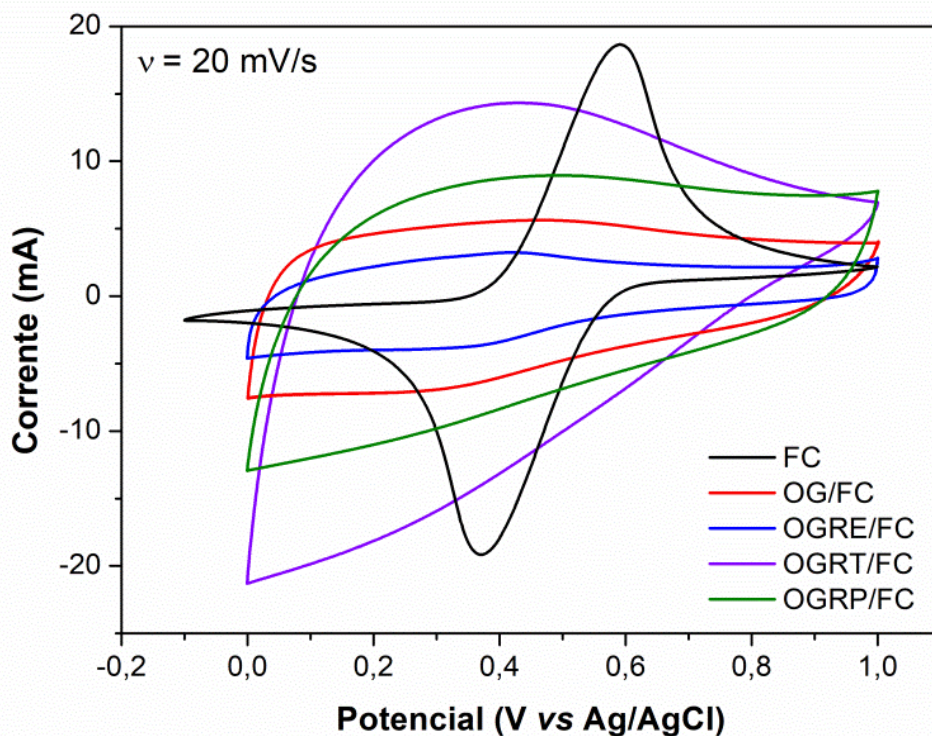


Espectro de impedância eletroquímica da FC e dos compostos binários OG/FC, OGRT/FC, OGRE/FC e OGRP/FC. A figura (a) ilustra toda a faixa de frequências aplicadas ( $10^{-3}$  -  $10^5$  Hz) e a região ampliada permite visualizar a região de altas frequências. Enquanto a figura (b) apresenta o gráfico de Bode fase que permite analisar o ângulo de fase e a respectiva frequência em que a inflexão ocorre. O eletrólito para a realização dos testes eletroquímicos foi de 1,0 M de  $H_2SO_4$ .

Fonte: Produção do autor.

Por se tratar de materiais carbonosos com baixo teor de GFO e com alta área superficial é esperado que os voltamogramas cíclicos apresentem um formato retangular, resultante dos processos de carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica. Baseando-se nos dados obtidos pela técnica de EIE, Figura 5.25(a,b), e nos voltamogramas apresentados na Figura 5.26, é possível afirmar que os diferentes métodos de redução produziram respostas eletroquímicas muito diferentes. O eletrodo de FC apresentou o famoso "formato de um pato", cuja presença indica que existem processos de oxidação e redução ocorrendo durante a varredura de potencial, conforme explicado no Capítulo 4. Neste caso, os picos são devidos aos processos de oxidação e redução do par quinona/hidroquinona presente na superfície desses eletrodos. Também é interessante salientar que o eletrodo OGRE/FC apresentou uma corrente capacitiva menor do que a do eletrodo OG/FC, seu precursor, indicando que o processo de redução eletroquímica melhorou a condutividade elétrica desse composto. O voltamograma do eletrodo OGRP/FC apresentou um formato quase-retangular conforme esperado, porém a magnitude de sua corrente capacitiva é menor do que a observada para o eletrodo OGRT/FC. Analisando a morfologia apresentada nas imagens da Figura 5.22 podemos sugerir que essa maior magnitude de corrente apresentada pelo eletrodo OGRT/FC se deve à maior área superficial em contato com a solução eletrolítica.

Figura 5.26: Voltamograma cíclico dos eletrodos FC, OG/FC, OGRT/FC, OGRE/FC e OGRP/FC.



Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de FC e dos compostos binários OG/FC, OGRE/FC, OGRT/FC e OGRP/FC. Os voltamogramas foram realizados em eletrólito suporte de 1,0 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com velocidade de varredura de 10 mV/s na faixa entre 0,0V e 1,0 V (vs Ag/AgCl).

Fonte: Produção do autor.

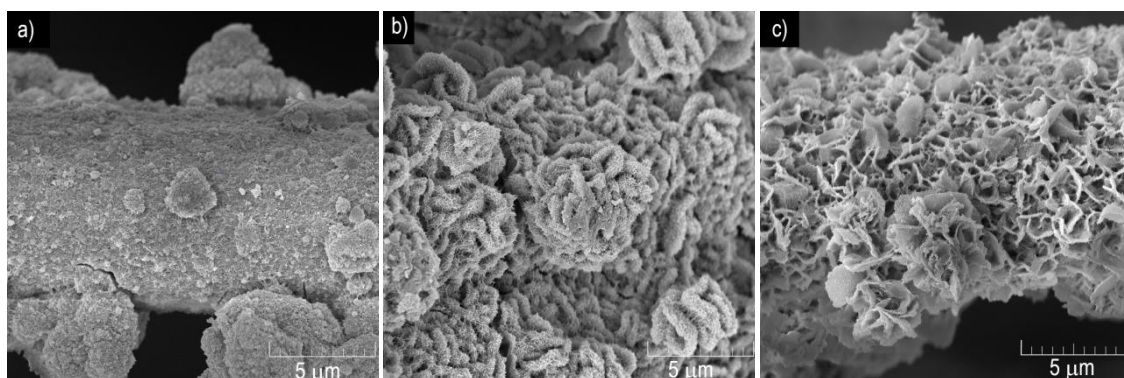
Levando-se em conta todos os estudos realizados até esta etapa desse trabalho e baseando-se nos dados obtidos, é possível inferir que o melhor processo de redução de OG depositado na superfície das FC para obtenção de eletrodos compostos voltados para a aplicação em SC é o processo de redução térmica.

## 6 SÍNTESE HIDROTHERMAL DE NANOPARTÍCULAS DE Ni(OH)<sub>2</sub> E FORMAÇÃO DOS COMPÓSITOS Ni(OH)<sub>2</sub>/OGR/FC e NiO/OGR/FC

O interesse na utilização de filmes nanoparticulados em eletrodos voltados para aplicação em SC se deve a alguns fatores tais como um aumento da área superficial exposta ao eletrólito, um menor caminho para a difusão dos íons, supressão da transição de fase cristalina, etc [6,16,65,169]. Atualmente existem diversos métodos de síntese de nanopartículas de compostos formados por metais de transição, tais como a síntese eletroquímica [67,83], hidrotermal [170–173] e etc. Dentre esses o método de síntese hidrotermal talvez seja o mais versátil por permitir a obtenção de variações morfológicas e estruturais singulares por meio da variação de pressão do sistema em função da temperatura utilizada durante a síntese.

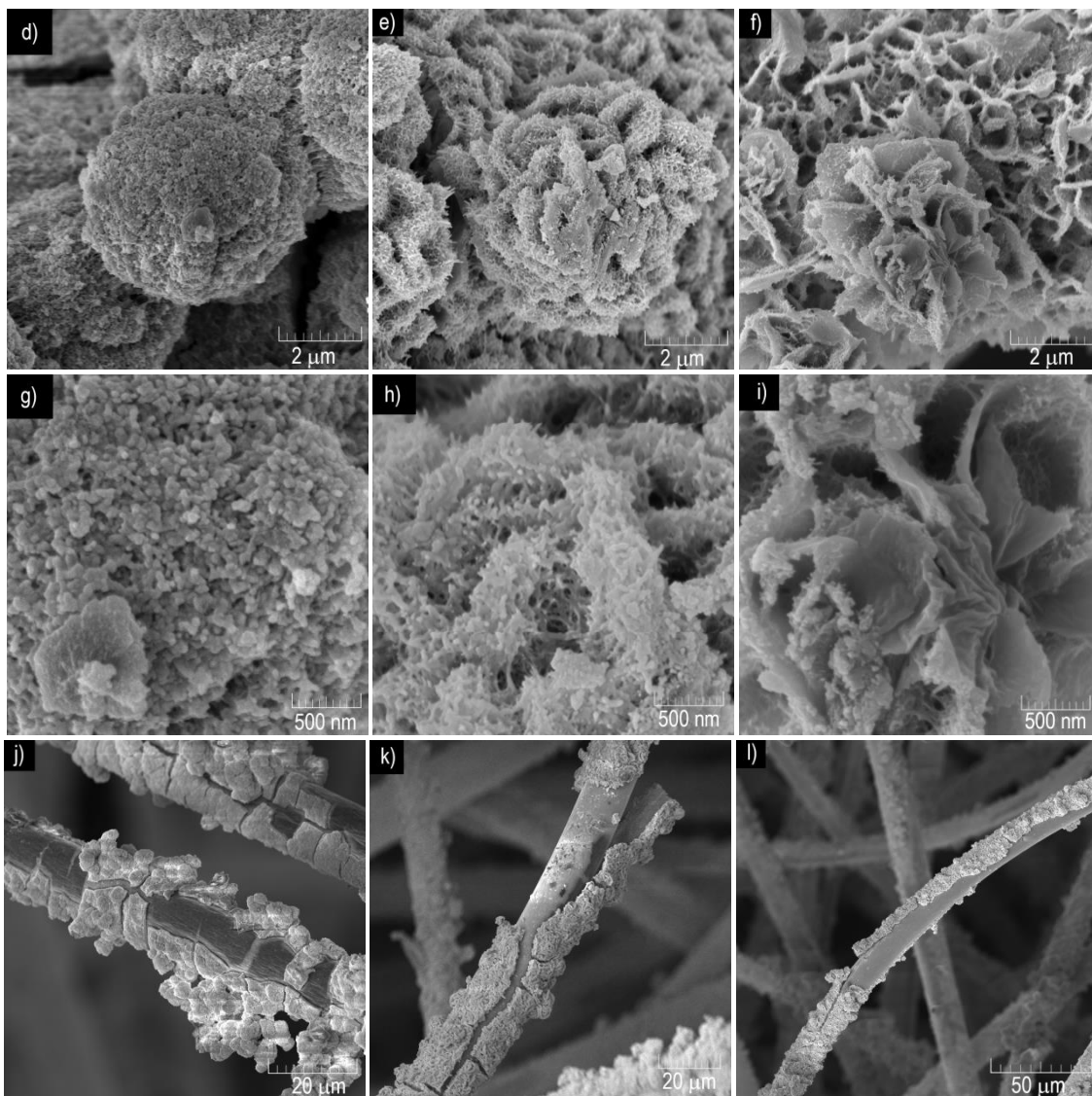
O método de síntese hidrotermal é baseado em reações que ocorrem em meio aquoso. Assim, é possível afirmar que a pressão no sistema é dependente da pressão de vapor da água presente na solução. Considerando que a reação ocorre em um sistema fechado e em um recipiente com volume fixo, pode-se inferir que qualquer variação de temperatura fará com que a pressão no sistema se altere bruscamente.

Figura 6.1: Imagens MEV dos compostos binários NiO/FC sintetizados em diferentes temperaturas.



(continua)

Figura 6.1 - Conclusão.



Micrografias dos compostos binários NiO/FC sintetizados sob as temperaturas de 140 °C (a,d,g,j), 170 °C (b,e,h,k) e 200 °C (c,f,i,l). As imagens são apresentadas com as escalas de 5 μm (a,b,c), 2 μm (d,e,f) e 500 nm (g,h,i). As imagens (j,k,l) mostram a delaminação dos filmes de NiO.

Fonte: Produção do autor.

O objetivo deste trabalho foi obter o composto NiO/OGR/FC, contudo dadas as propriedades das FC, apresentadas no Capítulo 4, optou-se por realizar a síntese de compostos binários NiO/FC para investigar quais seriam os efeitos sinérgicos apresentados por estes materiais como compostos binários. Vale destacar que foram utilizadas as mesmas condições experimentais da síntese dos compostos NiO/OGR/FC. Investigações microscópicas indicaram que a morfologia dos filmes de NiO crescidos

diretamente sobre as FC foram consideravelmente alteradas com a variação de temperatura (140-200 °C) durante a síntese hidrotérmal. Os compósitos NiO/FC apresentados na Figura 46(a-l) foram tratados termicamente a 300 °C por 5h, utilizando uma taxa de aquecimento/resfriamento de 5°C/min. As escalas das imagens na Figura 6.1 são de 5 µm (a-c), 2 µm (d-f), 500 nm (g-i) e 20 µm (j-l). A idéia inicial era crescer as nanopartículas de NiO sobre a FC para comparar o comportamento eletroquímico do compósito binário NiO/FC com o compósito ternário NiO/OGR/FC, porém após a realização da síntese do compósito binário NiO/FC sob a temperatura de 140 °C seguido da calcinação a 300 °C percebeu-se que a aderência dos filmes de NiO sobre as FC foi ineficaz, fazendo com que os filmes se desprendessem das fibras, conforme visto na Figura 6.1(j). O mesmo comportamento foi observado quando a temperatura da reação foi alterada para 170 °C, Figura 6.1(k), e para 200 °C, Figura 6.1(l). Devido à esse comportamento chegou-se à conclusão de que os compósitos binários NiO/FC obtidos nessas condições não poderiam ser aplicados como eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia.

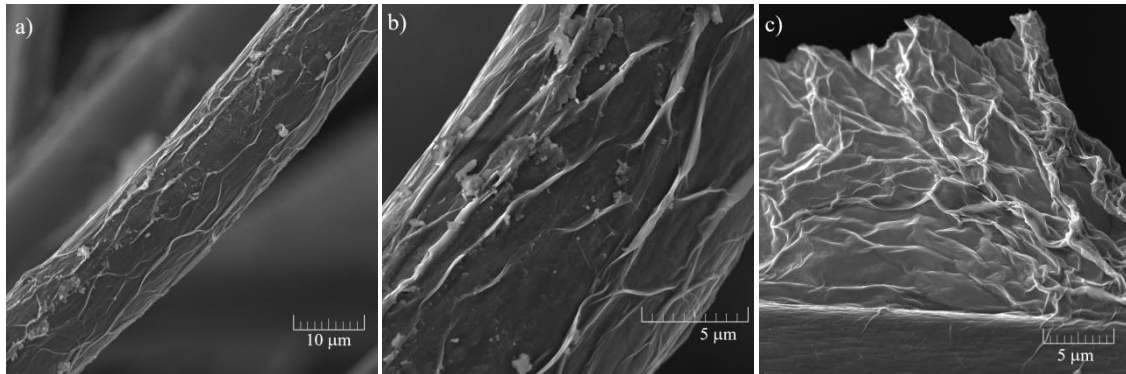
### **6.1 Caracterização morfológica dos compósitos Ni(OH)<sub>2</sub>/OGR/FC**

Após observar a baixa aderência dos filmes de NiO sobre as FC prosseguiu-se com a deposição dos filmes nanoparticulados de Ni(OH)<sub>2</sub> sobre os compósitos OGR/FC. O OGR foi incorporado sobre a FC, formando compósitos binários OGR/FC, conforme descrito no Capítulo anterior. Esses compósitos, por sua vez, foram acondicionados em um reator hidrotérmal contendo uma solução aquosa de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, a qual foi utilizada para realizar a síntese de nanopartículas de Ni(OH)<sub>2</sub> sobre o compósito OGR/FC mantendo-se as reações sob três diferentes temperaturas (140 °C, 170 °C e 200 °C). Os compósitos obtidos foram calcinados a 300°C durante 5h em um forno tubular sob atmosfera de Argônio, utilizando uma taxa de aquecimento/resfriamento de 5 °C/min, para conversão do Ni(OH)<sub>2</sub> em NiO.

As características morfológicas dos compósitos OGR/FC e são apresentadas na Figura 6.2(a-c) após tratamento térmico a 1.000 °C por 1h. As amostras apresentaram uma deposição uniforme e homogênea do OGR sobre toda a extensão das FC. Assim como especificado para o OG no Capítulo anterior, o aspecto enrugado também é característico

das folhas de OGR e confirma a efetividade do processo de deposição de OGR sobre as FC.

Figura 6.2: Imagens MEV dos compósitos binários OGR/FC.



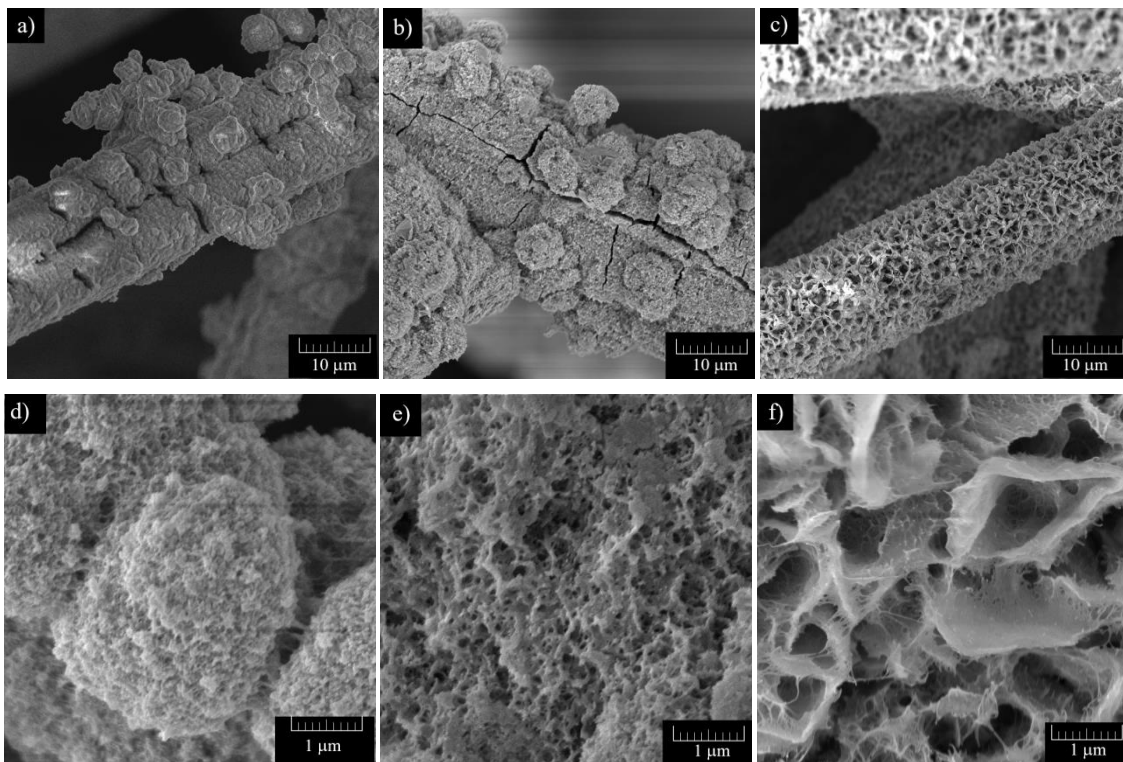
Micrografias dos compósitos binários OGR/FC obtidos após tratamento térmico de 1000 °C apresentados com escalas de 10 µm (a), 5 µm (b,c).

Fonte: Produção do autor.

Para os compósitos ternários  $\text{Ni(OH)}_2/\text{OGR}/\text{FC}$  imagens MEV são apresentadas na Figura 6.3 estão nas escalas de 10 µm (a-c), 1 µm (d-f). Observou-se que os obtidos sob as temperaturas de 140 °C e 170 °C são compostos por filmes de NiO aparentemente mais densos e apresentaram trincas após a calcinação, conforme pode ser confirmado nas Figuras 6.3(a,b) respectivamente. O compósito obtido sob a temperatura de 200 °C apresentou morfologia composta por lamelas semelhantes às pétalas de flores, conforme pode ser visto nas Figuras 6.3(c,f), visivelmente diferente dos compósitos obtidos em temperaturas inferiores.



Figura 6.3: Imagens MEV dos compósitos ternários NiO/OGR/FC obtidos sob diferentes temperaturas.



Micrografias dos compósitos ternários obtidos sob as temperaturas de 140 °C (a,d), 170 °C (b,e) e 200 °C (c,f) apresentados nas escalas de 10 μm e 1 μm para ilustrar tanto a questão de delaminação dos filmes quanto a variação morfológica com a temperatura.

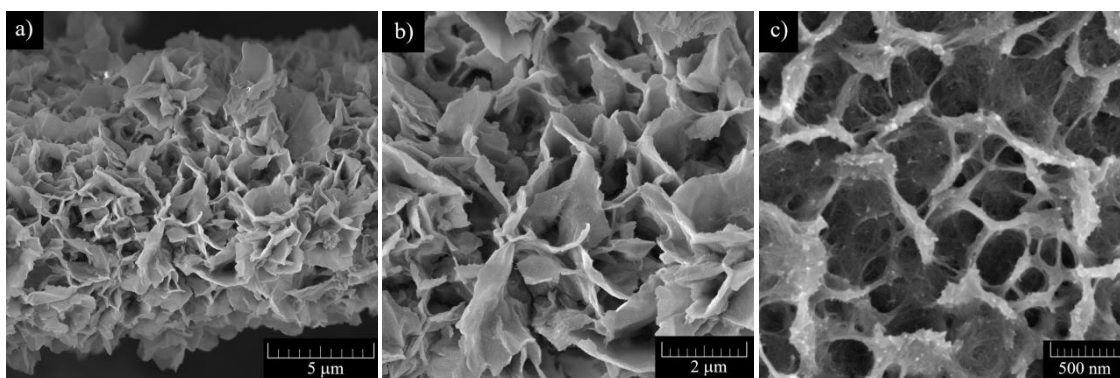
Fonte: Produção do autor.

Considerando que as amostras que apresentaram rachaduras poderiam apresentar inconsistências nas respostas eletroquímicas, devido a penetração da solução eletrolítica nas rachaduras, decidiu-se prosseguir o trabalho de pesquisa utilizando apenas os compósitos ternários obtidos sob a temperatura de 200 °C. Conforme descrito anteriormente, a síntese hidrotérmica produz um filme de Ni(OH)<sub>2</sub>, que após a devida calcinação se converte em NiO. Partindo desse pressuposto, decidiu-se que a última etapa do trabalho seria definir qual a melhor temperatura a ser aplicada na etapa de calcinação e assim foram definidas as temperaturas de calcinação de 300 °C, 400 °C e 500 °C gerando os compósitos NGF-200/300, NGF-200/400 e NGF-200/500. É importante ressaltar que diversos trabalhos na literatura [47,174–176] utilizam temperaturas entre 250 e 350 °C, porém nestas temperaturas o Ni(OH)<sub>2</sub> ainda não foi totalmente convertido em NiO. E como o Ni(OH)<sub>2</sub> é um material com mecanismo de armazenamento de energia

do tipo bateria, não seria correto calcular a capacitância para estes materiais. Por isso optou-se por utilizar temperaturas maiores que fossem capazes de alcançar a conversão de  $\text{Ni(OH)}_2$  em  $\text{NiO}$ .

Embora o objetivo desse trabalho fosse a produção de compósitos ternários  $\text{NiO/OGR/FC}$  para aplicações em SC, era imprescindível uma análise comparativa entre o material precursor,  $\text{Ni(OH)}_2$ , e o material pretendido,  $\text{NiO}$ , para avaliar as possíveis alterações morfológicas relacionadas ao processo de calcinação. As micrografias dos compósitos ternários  $\text{Ni(OH)}_2/\text{OGR/FC}$  são apresentadas na Figura 6.4 nas escalas de  $5\ \mu\text{m}$ (a),  $2\ \mu\text{m}$ (b) e  $500\ \text{nm}$ (c) em que é possível visualizar a morfologia composta por lamelas de  $\text{Ni(OH)}_2$  depositadas uniformemente sobre as fibras.

Figura 6.4: Imagens MEV dos compósitos ternários  $\text{Ni(OH)}_2/\text{OGR/FC}$  obtidos sob a temperatura de  $200\ ^\circ\text{C}$ .



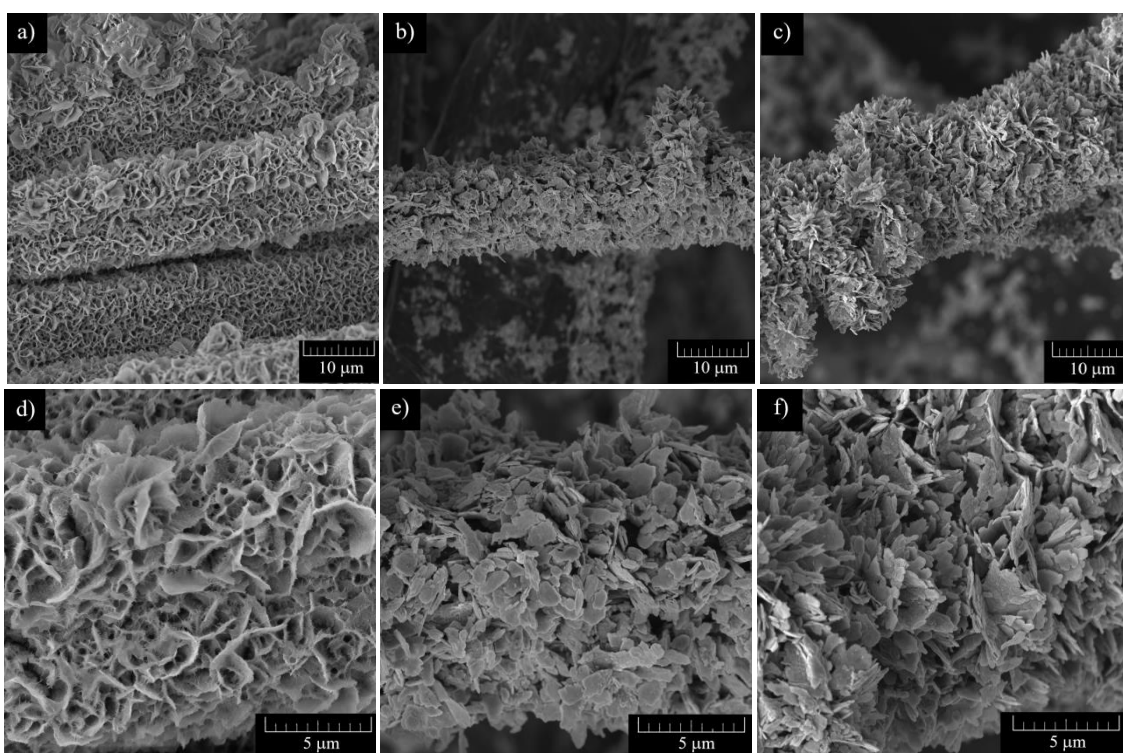
Micrografias dos compósitos ternários  $\text{Ni(OH)}_2/\text{OGR/FC}$  sintetizados sob a temperatura de  $200\ ^\circ\text{C}$ , com escalas de  $5\ \mu\text{m}$ (a),  $2\ \mu\text{m}$  (b) e  $500\ \text{nm}$ (c).

Fonte: Produção do autor.

Após a síntese hidrotermal observou-se, a olho nú, que os compósitos  $\text{Ni(OH)}_2/\text{OGR/FC}$  obtidos apresentavam uma coloração verde, característica do  $\text{Ni(OH)}_2$ . Depois da etapa de calcinação, esperava-se que as amostras sofressem alteração de cor obtendo uma coloração preta, característica do  $\text{NiO}$ , porém os compósitos tratados sob a temperatura de  $300\ ^\circ\text{C}$  apresentaram uma coloração verde oliva, dando o primeiro indício de que o tratamento foi ineficaz na conversão total do  $\text{Ni(OH)}_2$  em  $\text{NiO}$ . Morfologicamente estas amostras, Figura 6.5(a,d), também apresentaram pouca alteração quando comparadas

com as morfologias apresentadas pelo  $\text{Ni(OH)}_2$ , Figura 49(a-c). Os compósitos tratados a 400 °C e 500 °C, Figura 6.5(b,e) e (c,f) respectivamente, apresentaram, a olho nú, a coloração preta característica do NiO, sugerindo a completa conversão do precursor em NiO. Investigações morfológicas também demonstraram que houve uma ligeira alteração, cujas folhas ficaram aparentemente mais espessas após a calcinação sob essas temperaturas.

Figura 6.5: Imagens MEV dos compósitos ternários NiO/OGR/FC sintetizados sob a temperatura de 200 °C e calcinados em diferentes temperaturas.

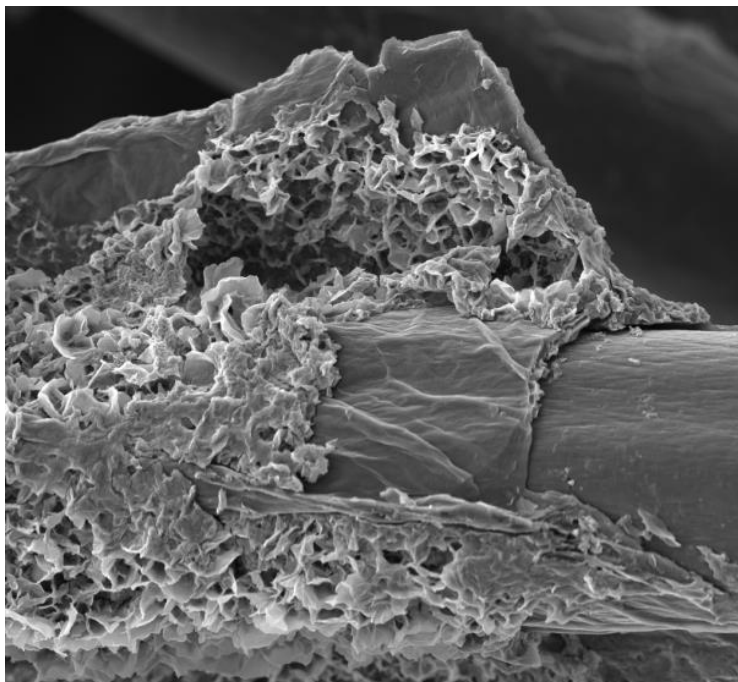


Micrografias dos compósitos ternários NiO/OGR/FC sintetizados sob a temperatura de 200 °C e calcinados em 300 °, 400 ° e 500 °C, com as respectivas escalas de 10 µm (a,b,c) e 5 µm (d,e,f).

Fonte: Produção do autor.

Assim, com o objetivo de mostrar que o compósito era formado por camadas de NiO, OGR e FC, tratou-se termicamente uma amostra (NGF-200) a 300 °C durante 5h, utilizando uma taxa de aquecimento/resfriamento de 30 °C/min. Como resultado foram obtidos compósitos cujas delaminações permitiram visualizar as três camadas de materiais, conforme pode ser visto na Figura 6.6.

Figura 6.6: Imagem MEV do compósito ternário NGF-200/300 com elementos constituintes expostos.



Micrografia de uma amostra do compósito ternário NiO/OGR/FC sintetizado sob a temperatura de 200 °C e calcinado em 300 °C. A taxa de aquecimento e resfriamento de 30 °C/min foi utilizada para induzir a delaminação dos filmes e, assim, deixar exposto seus elementos constituintes.

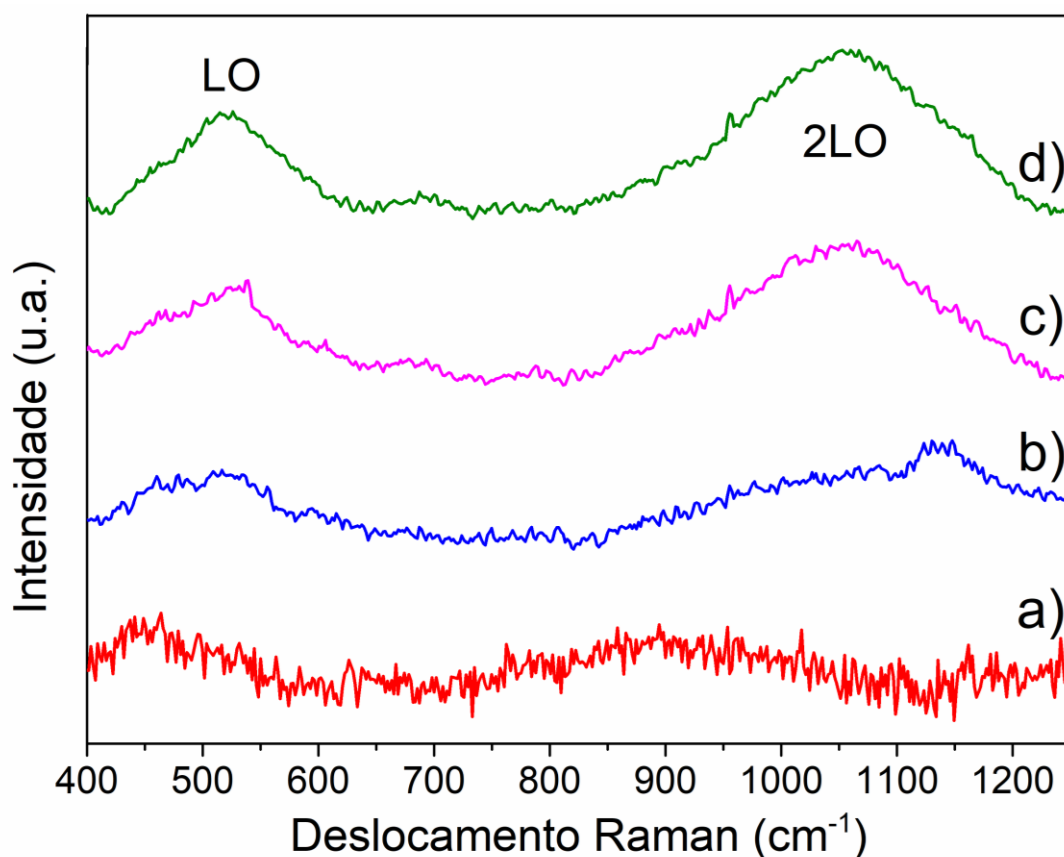
Fonte: Produção do autor.

## 6.2 Caracterização estrutural dos compósitos Ni(OH)<sub>2</sub>/OGR/FC

A primeira técnica utilizada para caracterizar estruturalmente os compósitos ternários foi a espectroscopia de espalhamento Raman. Os espectros Raman oriundos das vibrações das estruturas das amostras foram obtidos na faixa entre 400 cm<sup>-1</sup> e 1.250 cm<sup>-1</sup> são apresentados na Figura 6.7 e evidenciam a região do espectro relativa às vibrações dos compostos de Níquel antes e depois da calcinação. Nos espectros vibracionais do compósito ternário Ni(OH)<sub>2</sub>/OGR/FC, Figura 6.7(a) é possível encontrar duas bandas largas centradas em ~459 cm<sup>-1</sup> e 932 cm<sup>-1</sup> e o alargamento observado reflete qualitativamente uma maior desordem estrutural dessa estrutura em relação às outras. No espectro vibracional dos compósitos NGF-200/300, Figura 6.7(b), podem ser encontrados picos centrados em ~510 cm<sup>-1</sup> e 1.023 cm<sup>-1</sup> enquanto nos espectros vibracionais dos compósitos NGF-200/400 e NGF-200/500, Figura 52(c,d) respectivamente, esses picos

tornam-se cada vez mais proeminentes com o aumento da temperatura de calcinação, refletindo a diminuição dos defeitos na estrutura cristalina dos compósitos. O pico centrado em  $\sim 521 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao espalhamento inelástico do primeiro fônon óptico (1P) nos modos longitudinal óptico (modos LO) do NiO, enquanto que o pico mais largo localizado na faixa entre  $800 \text{ cm}^{-1}$  e  $1.200 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao espalhamento inelástico do segundo fônon óptico (modo 2LO) do NiO [174,177].

Figura 6.7: Espectros de espalhamento Raman de primeira ordem dos compósitos ternários obtidos sob a temperatura de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  e calcinados em diferentes temperaturas.



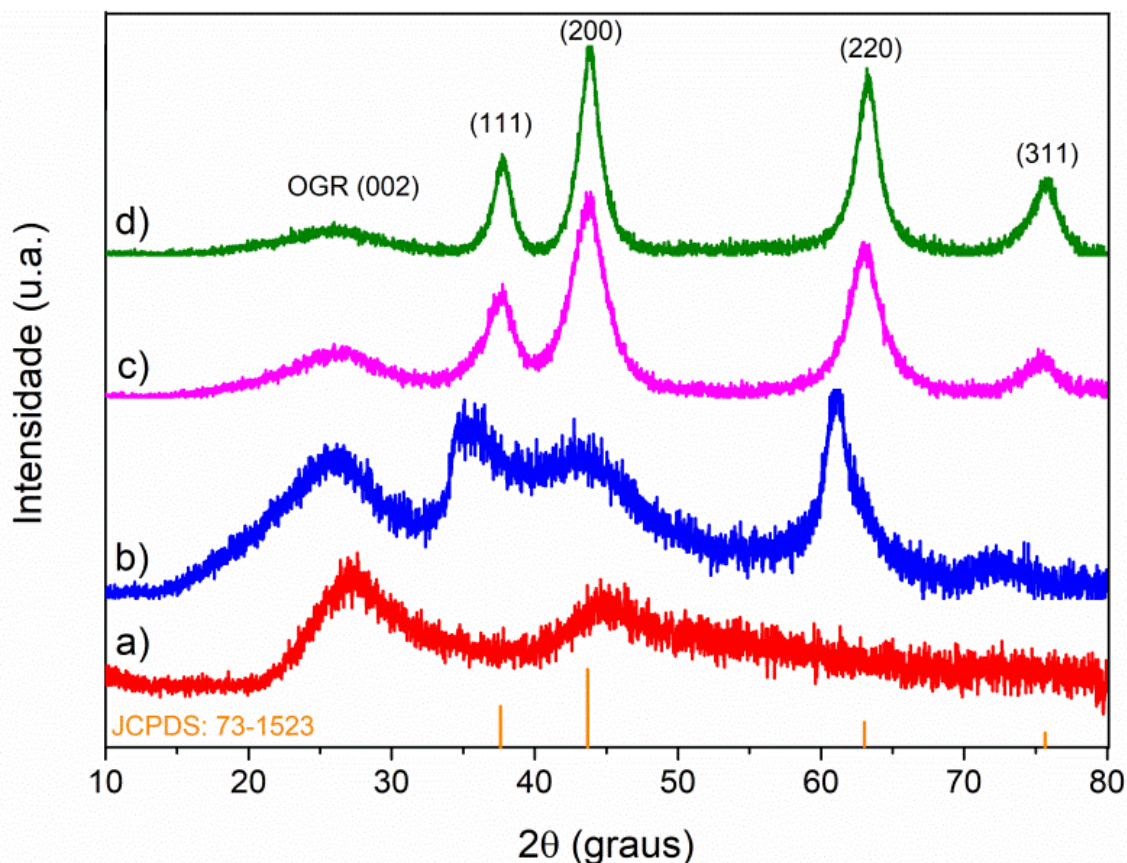
Espectros de espalhamento Raman dos compósitos ternários  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{OGR}/\text{FC}$ (a),  $\text{NGF}-200/300$ (b),  $\text{NGF}-200/400$  (c) e  $\text{NGF}-200/500$ (d).

Fonte: Produção do autor.

A difratometria de raios-X foi empregada para investigar a fase e a estrutura dos compósitos  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{OGR}/\text{FC}$ ,  $\text{NGF}-200/300$ ,  $\text{NGF}-200/400$  e  $\text{NGF}-200/500$  e os padrões de difração desses compósitos são apresentados na Figura 6.8. As amostras foram examinadas na faixa entre  $10^\circ - 80^\circ$  com passo de  $0,02^\circ$ . Em todas as amostras é possível

observar o pico de difração correspondente ao plano (002) do OGR em torno de  $27,3^\circ$ , Figura 6.8(a), e em torno de  $26^\circ$ , Figura 6.8(b-d), os quais comprovam a presença do OGR nos compósitos.

Figura 6.8: Difratoograma dos compósitos ternários obtidos sob a temperatura de  $200^\circ\text{C}$  e calcinados em diferentes temperaturas.



Difratoogramas dos compósitos ternários  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{OGR}/\text{FC}$ (a), NGF-200/300(b), NGF-200/400 (c) e NGF-200/500(d).

Fonte: Produção do autor.

Analisando os picos relacionados aos planos característicos dos compostos de Níquel, é possível verificar que na Figura 53(a) há um largo pico de difração localizado em  $44,74^\circ$ , o qual corresponde ao plano (200) do  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Enquanto que na Figura 6.8(b) foram detectadas pequenas quantidades dos planos cristalinos (111), (200) e uma quantidade expressiva do plano (220) do NiO, em  $35,14^\circ$ ,  $43,3^\circ$  e  $61,06^\circ$ , nos compósitos NGF-200/300, indicando uma decomposição térmica incompleta do  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nessas condições.

Em contrapartida, as temperaturas de calcinação dos compósitos NGF-200/400 e NGF-200/500 foram consideradas suficientes para promover a completa transformação do  $\text{Ni(OH)}_2$  em  $\text{NiO}$ . Tal afirmação pode ser sustentada pelos picos de difração em  $37,8^\circ$ ,  $43,9^\circ$ ,  $63,2^\circ$  e  $75,6^\circ$  que podem ser indexados aos planos cristalinos (111), (200), (220), (311) respectivamente, os quais combinam bem com a ficha JCPDS 72-1523 e são consistentes com a literatura [174,178,179]. Do ponto de vista qualitativo, pode-se dizer que a intensidade desses picos aumentou com o aumento da temperatura de calcinação possivelmente devido ao processo de coalescência entre as partículas. Além disso, ainda é possível verificar que a definição dos picos também melhorou com o aumento de temperatura, sugerindo que estruturas cristalinas mais ordenadas foram obtidas em maiores temperaturas. O tamanho médio encontrado das nanopartículas de  $\text{Ni(OH)}_2$  nos compósitos  $\text{Ni(OH)}_2/\text{OGR}/\text{FC}$  e das nanopartículas de  $\text{NiO}$  nos compósitos ternários NGF-200/300, NGF-200/400 e NGF-200/500 foi de 1,68 nm, 5,92 nm, 15,90 nm e 24,33 nm, respectivamente, de acordo com cálculos baseados na Equação de Scherrer. O aumento no tamanho das nanopartículas associado ao aumento da temperatura corrobora com resultados obtidos na literatura [174,180].

### **6.3 Caracterização eletroquímica dos compósitos $\text{Ni(OH)}_2/\text{OGR}/\text{FC}$**

As técnicas de EIE, VC e CDG foram empregadas para investigar o desempenho capacitivo dos compósitos ternários em meio aquoso. Nos eletrodos OGR/FC a massa do material ativo, OGR, era de aproximadamente 5 mg. Nos eletrodos  $\text{Ni(OH)}_2/\text{OGR}/\text{FC}$  a massa do material ativo  $\text{Ni(OH)}_2$  foi de aproximadamente 4 mg e nos eletrodos  $\text{NiO}/\text{OGR}/\text{FC}$  a massa ativa do  $\text{NiO}$  foi de 2 mg. Os testes eletroquímicos foram realizados a fim de demonstrar as vantagens do compósito ternário perante seus materiais constituintes, além de explorar as potenciais aplicações dos materiais ativos em SC.

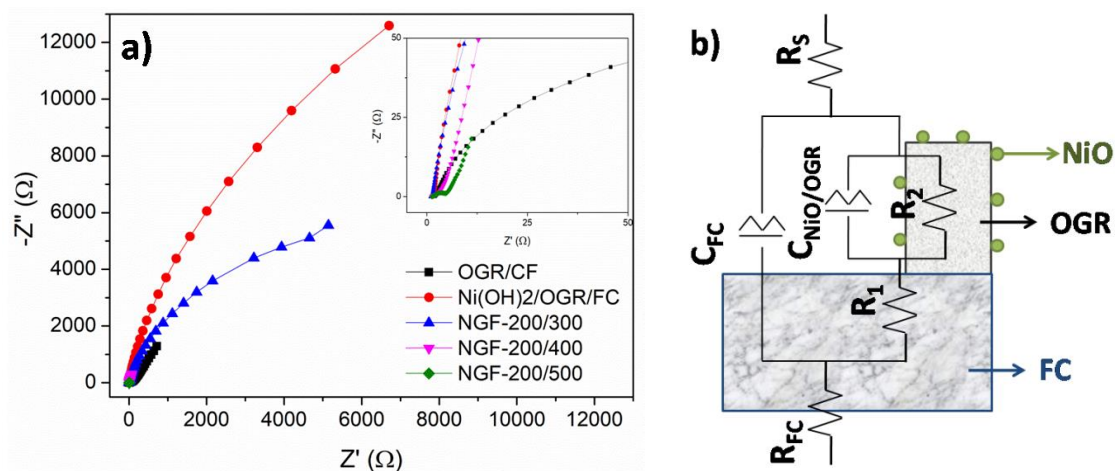
Tabela 6.1: Resistências apresentadas pelos eletrodos binários e ternários.

<b>Eletrodo</b>	<b>R<sub>s</sub> (Ω)</b>	<b>R<sub>TC</sub> (Ω)</b>
<b>OGR/FC</b>	1,89	98,56
<b>Ni(OH)<sub>2</sub>/OGR/FC</b>	1,23	0,29
<b>NGF-200/300</b>	0,98	0,36
<b>NGF-200/400</b>	1,19	0,20
<b>NGF-200/500</b>	1,25	0,25

A técnica de EIE foi aplicada com a proposta de elucidar a influência da temperatura utilizada durante a etapa de calcinação sobre o comportamento eletroquímico dos compósitos. As curvas de Nyquist obtidas para os eletrodos OGR/FC, Ni(OH)<sub>2</sub>/OGR/FC, NGF-200/300, NGF-200/400 e NGF-200/500 são apresentadas na Figura 6.9(a). Os valores da resistência à solução, R<sub>s</sub>, e da resistência à transferência de carga, R<sub>TC</sub>, de cada eletrodo são apresentados na Tabela 6.1. Ambas as resistências R<sub>s</sub> e R<sub>TC</sub> dos compósitos ternários diminuiu consideravelmente em comparação com as apresentadas pelos compósitos binários, sugerindo que houve interações sinérgicas entre as nanopartículas de níquel e os compósitos binários OGR/FC.



Figura 6.9: Imagem comparativa das curvas de Nyquist dos eletrodos formados pelos compostos binários OGR/FC e pelos compostos ternários.



Gráficos de Nyquist (a) dos compostos binários OGR/FC e dos compostos ternários  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{OGR}/\text{FC}$ , NGF-200/300, NGF-200/400 e NGF-200/500; circuito equivalente do eletrodo NGF-200/500 (b) em que  $R_{\text{FC}}$  é a soma das resistências das FC e do contato entre a FC e coletor de corrente;  $R_s$  é a resistência da solução eletrolítica;  $R_1$  é a resistência faradaica;  $R_2$  é a resistência à transferência de cargas;  $C_{\text{FC}}$  pseudocapacitância da interface FC/solução;  $C_{\text{NiO}/\text{FC}}$  pseudocapacitância da interface NiO/OGR/solução eletrolítica;

Fonte: Produção do autor.

Ainda analisando a Figura 6.9(a), nota-se uma considerável mudança na inclinação e no comprimento das linhas lineares na região de baixas frequências. Esse comportamento sugere diferentes resistências à difusão nos eletrodos. A linha mais vertical observada nos eletrodos NGF-200/400 e NGF-200/500 indicam uma menor resistência à difusão do eletrólito e melhor condutividade [174,175], a qual deve estar associada a um aumento no tamanho dos poros devido à maior temperatura de calcinação, o que facilita o acesso e o movimento dos íons do eletrólito na superfície do material ativo. Outra observação que merece destaque é o fato de o eletrodo NGF-200/500 ter apresentado dois semicírculos bem definidos na região de alta e média frequências, enquanto os outros eletrodos apresentaram apenas um semicírculo. Isso indica que no eletrodo NGF-200/500 há dois circuitos de Randles, os quais podem estar associados à resistência e à capacitância do NiO e do OGR. Devido aos menores valores de impedância real e imaginária obtidos para os eletrodos NGF-200/400 e NGF-200/500 foi necessário ampliar o gráfico de Nyquist para melhor visualização dos processos nesses eletrodos. A Figura 6.9(b) apresenta o modelo mais coerente de um circuito equivalente para os processos

que ocorrem no eletrodo NGF-200/500, obtido a partir dos dados de Nyquist com ajuste matemático de  $10^{-2}$ . É importante ressaltar que a associação de um circuito equivalente a um espectro de impedância eletroquímica não é uma tarefa trivial devido ao fato de que circuitos equivalentes diferentes podem gerar ambigüidade na interpretação das respostas obtidas com a EIE.

Os voltamogramas cíclicos, Figura 6.10(a-e), foram obtidos com velocidade de varredura entre 1 - 100mV/s, dentro da faixa de potencial de -1,25 V a 0,5 V (vs. eletrodo de calomelano saturado – ECS) para os eletrodos OGR/FC, Ni(OH)<sub>2</sub>/OGR/FC e NGF-200/300, entre -1,3 V a 0,6 V (vs. ECS) para o eletrodo NGF-200/400 e entre -1,75 V a 1,0 V (vs. ECS) para o eletrodo NGF-200/500. Inicialmente, deve-se considerar a variação da estabilidade do eletrólito perante os diferentes eletrodos, o que indica modificações na superfície dos eletrodos ou na condutividade dos mesmos.

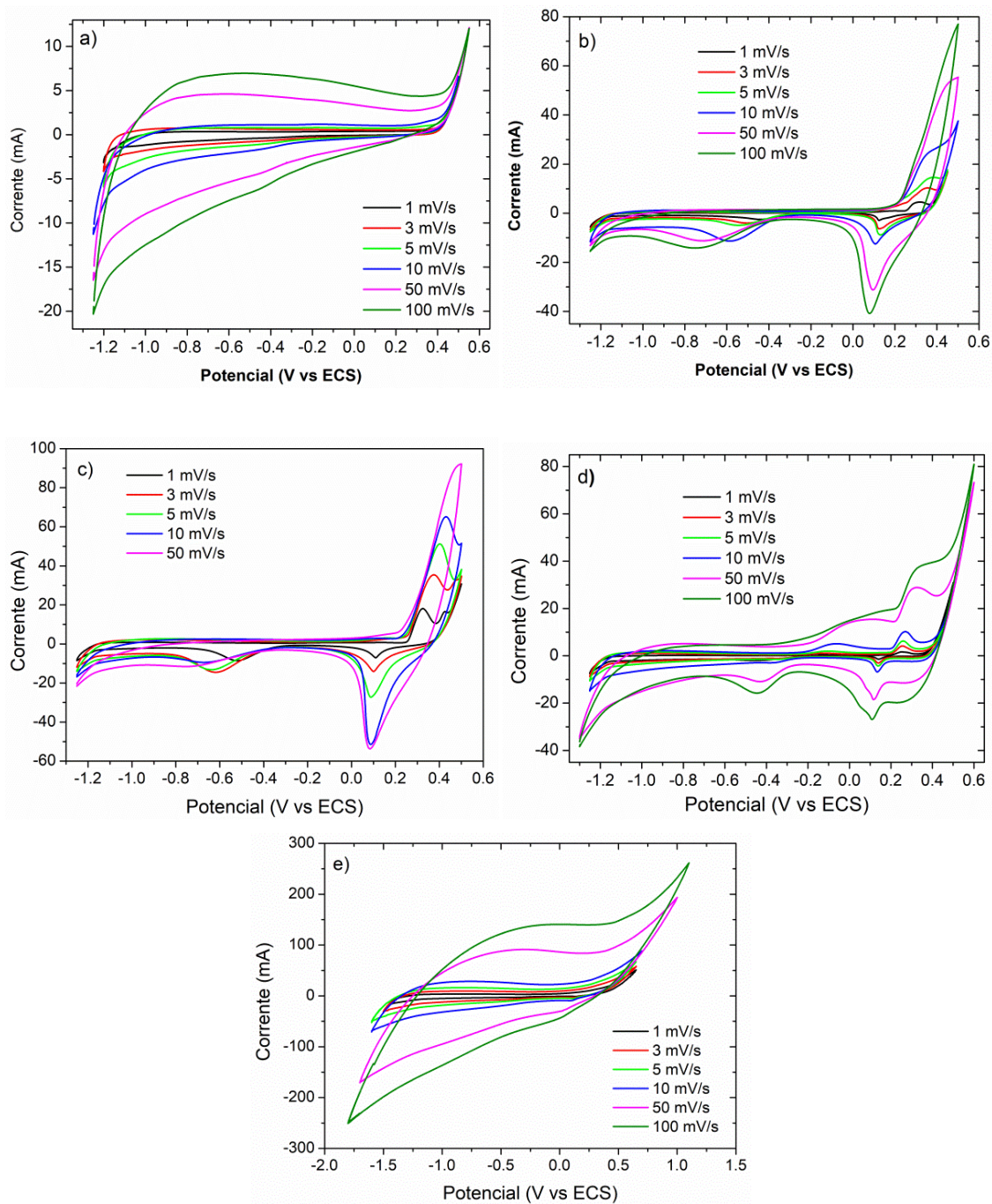
Nos voltamogramas cíclicos dos eletrodos formados pelos compósitos binários OGR/FC, Figura 6.10(a), a capacitância é predominantemente constituída pelo armazenamento de carga eletrostático comumente encontrado em CEDC. Nesses voltamogramas são encontrados picos bem discreto sem torno de -0,5 V, que podem estar relacionados com a diminuição de compostos oxigenados e/ou nitrogenados que não foram reduzidos durante redução térmica do óxido de grafeno. Nos voltamogramas cíclicos dos eletrodos formados pelos compósitos ternários Ni(OH)<sub>2</sub>/OGR/FC e NiO/OGR/FC, Figura 6.10(b-e), é possível observar diferentes respostas voltamétricas, principalmente nos mecanismos de armazenamento de energia. A primeira característica importante a ser considerada nestes voltamogramas é a ampla faixa de potencial de trabalho, as quais estão entre 1,4 V e 2,0 V em baixas velocidades de varredura. Considerando que estas análises foram realizadas em meio aquoso, pode-se afirmar que estes valores são mais altos do que os observados em literatura [177].

Nos voltamogramas cíclicos dos eletrodos Ni(OH)<sub>2</sub>/OGR/FC, NGF-200/300 e NGF-200/400, Figura 6.10(b-d), além do pico de redução dos compostos oxigenados e/ou nitrogenados, em torno de -0,5V, aparecem os picos anódico e catódico referentes aos processos descritos na reação da Equação (5.2), na faixa entre 0,0 V e 0,5 V. Devido à limitação cinética do processo é possível verificar ainda que em velocidades de varredura maiores que 10 mV/s os picos relativos aos processos redox de Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>3+</sup> se tornam assimétricos devido à concorrência entre os processos de oxidação das íons de Níquel e

o processo de evolução do oxigênio, Figura 6.10(b,c), enquanto que no voltamograma dos eletrodos NGF-200/400, Figura 6.10(d), esses processos estão bem definidos, permitindo que fossem utilizadas velocidades de varredura maiores que 10 mV/s.

Baseando-se no critério de reversibilidade para distinguir o tipo de mecanismo de armazenamento de energia dos eletrodos, espera-se que o eletrodo do tipo bateria possua uma separação entre os picos anódico e catódico ( $\Delta V$ ) enquanto que nos eletrodos PC essa separação deve ser próxima de zero, mesmo em velocidades altas [42,64,65]. Ambos os eletrodos, Ni(OH)<sub>2</sub>/OGR/FC, NGF-200/300 e NGF-200/400, experimentam um aumento do  $\Delta V$  à medida em que se aumenta a velocidade de varredura, que pode ser o resultado da irreversibilidade, da difusão e da transformação de fase dos materiais presentes nos eletrodos [42,65]. Para se ter uma ideia, sob a velocidade de 1 mV/s os eletrodos Ni(OH)<sub>2</sub>/OGR/FC, NGF-200/300 e NGF-200/400 apresentaram uma separação entre os picos de 191 mV, 215 mV e 109 mV, respectivamente. No que diz respeito à razão entre as correntes de pico ( $I_{ANODICO}/I_{CATODICO}$ ), a razão entre as intensidades de corrente desses picos foi calculada, utilizando-se os dados obtidos sob a velocidade de varredura de 1 mV/s, e obteve-se as razões de 1,56; 2,56 e 1,14 respectivamente, indicando em ambos os casos a irreversibilidade da reação. Essas diferenças podem resultar na diminuição da eficiência da capacidade de carga/descarga ao longo dos ciclos. Além disso, outra relevante característica é que nos eletrodos Ni(OH)<sub>2</sub>/OGR/FC, NGF-200/300 os processos são predominantemente faradaicos, visto que a contribuição da corrente capacitiva (representada pela corrente de fundo) é pequena quando comparada com a intensidade das correntes de pico catódica e anódica. Já no eletrodo NGF-200/400 há uma considerável evolução no comportamento capacitivo do sistema, sendo perceptível o aumento da largura da corrente de fundo em comparação com a intensidade das correntes de pico catódica e anódica.

Figura 6.10: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos OGR/FC (a), Ni(OH)<sub>2</sub>/ OGR/FC (b), NGF-200/300 (c), NGF-200/400 (d) e NGF-200/500 (e).



Voltamogramas cíclicos dos compostos binários (a) OGR/FC e ternários (b) Ni(OH)<sub>2</sub>/OGR/FC, (c) NGF-200/300, (d) NGF-200/400 e (e) NGF-200/500 realizados em eletrólito suporte de 6,0 M de KOH com velocidades de varredura entre 1 – 100 mV/s.

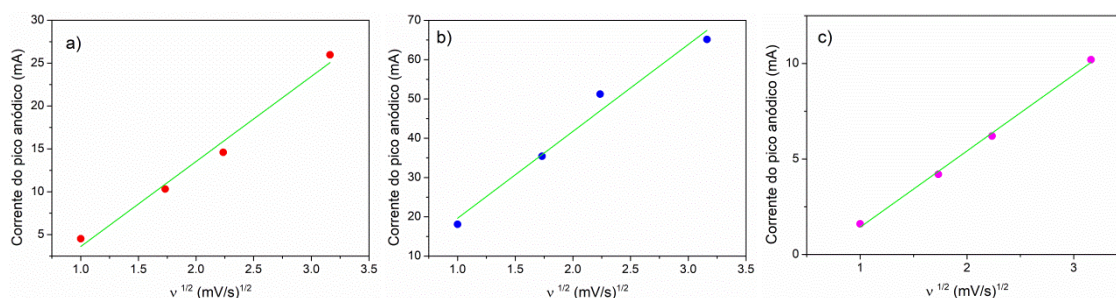
Fonte: Produção do autor.

Os voltamogramas dos eletrodos NGF-200/500 exibiram uma notável mudança no formato. Comparando esses voltamogramas da Figura 6.10(e) com os das Figuras 6.10(b-d) é nítida a ausência dos picos relativos aos processos redox e o expressivo aumento da corrente capacitiva em termos de intensidade de corrente. Esse comportamento é característico de materiais com propriedades pseudocapacitivas, nos quais é difícil distinguir as contribuições das correntes capacitivas e das faradaicas [16,42,52,65].

Para finalizar a análise dos dados obtidos pela VC, se a capacitância de todos os eletrodos apresentados aqui fosse calculada em diferentes faixas de potencial, apenas os eletrodos OGR/FC e NGF-200/500 se comportariam como SC, pois a capacitância destes é linear em uma ampla faixa de potencial, enquanto que nos outros eletrodos o resultado dos cálculos da capacitância nas regiões onde não há picos seria baixo e na região onde há picos a capacitância seria altíssima [181].

Outro fator importante observado nos voltamogramas cíclicos é a relação entre a corrente de pico e a velocidade de varredura, a qual pode revelar a cinética dos eletrodos. Em PC, essa relação é linear com a velocidade de varredura, enquanto que nos materiais do tipo bateria, essa corrente de pico deve ser linear com a raiz quadrada da velocidade de varredura [42,65]. A Figura 6.11(a-c) apresenta a relação linear entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura para ambos os eletrodos  $\text{Ni(OH)}_2/\text{OGR/FC}$ , NGF-200/300 e NGF-200/400, satisfazendo uma das condições para classificá-los como eletrodos do tipo bateria.

Figura 6.11: Corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.



As correntes de pico anódica obtidas nas velocidades de varredura de 1 mV/s, 3 mV/s, 5mV/s e 10 mV/s foram utilizadas para construir o gráfico da corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. As figuras acima ilustram o comportamento linear apresentado pelos eletrodos  $\text{Ni(OH)}_2/\text{OGR/FC}$ , NGF-200/300 e NGF-200/400, o qual serve como parâmetro para classificá-los como eletrodos do tipo bateria.

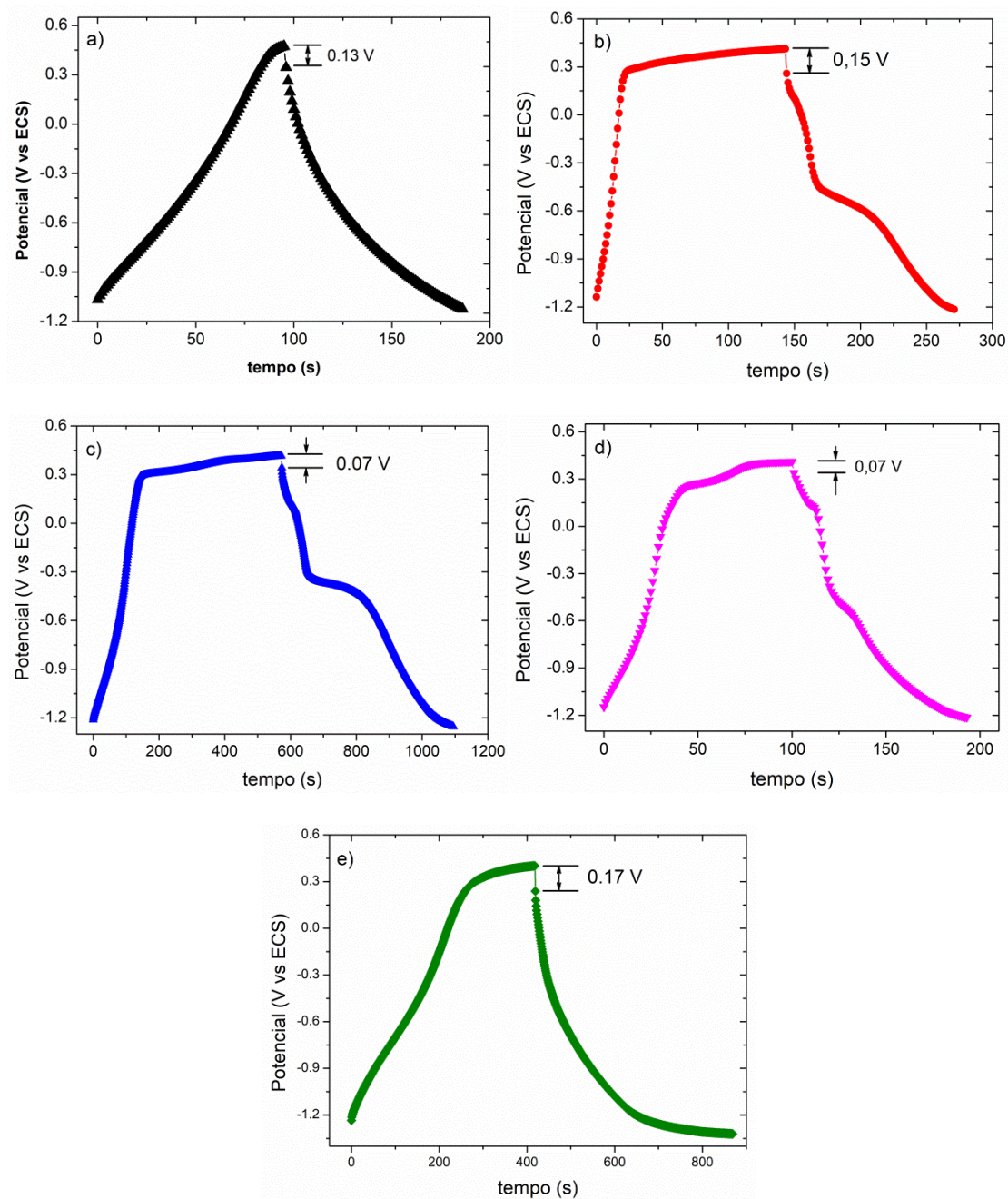
Fonte: Produção do autor.

Considerando que a análise dos resultados obtidos na VC permitiu classificar os eletrodos  $\text{Ni(OH)}_2/\text{OGR/FC}$ , NGF-200/300 e NGF-200/400 em eletrodos do tipo bateria, não seria correto calcular a capacitância desses eletrodos e por esse motivo calculou-se apenas a capacitância dos eletrodos OGR/FC e NGF-200/500. Contudo, decidiu-se apresentar os resultados obtidos pela CDG para que o comportamento dos eletrodos fosse discutido mais profundamente.

As curvas de carga/descarga dos eletrodos são apresentadas na Figura 6.12(a-e), em que a diferença entre os mecanismos de armazenamento de energia é nítida. Ambos os eletrodos  $\text{Ni(OH)}_2/\text{OGR/FC}$ , NGF-200/300 e NGF-200/400, Figura 6.12(b-d) apresentam *plateaus* típicos de eletrodos que armazenam energia por processos faradaicos não-capacitivos, enquanto que o perfil da curva de carga/descarga do eletrodo NGF-200/500 se assemelha muito com o eletrodo OGR/FC. Alguns trabalhos na literatura sugerem que esta transição de comportamento ocorre quando a nanoestruturação torna o filme tão fino que o comprimento de difusão das espécies envolvidas é muito menor que a camada de difusão e, assim, o processo de difusão passa a ser governado pela eletroquímica de filmes finos [16,169]. Em processos assim, as reações faradaicas ocorrem dentro de um espaço de difusão finita dentro do qual os gradientes de concentração que ocorrem no eletrodo em massa são desprezíveis e a cinética redox começa a se assemelhar a processos capacitivos [16,169].



Figura 6.12: Curvas de CDG dos eletrodos OGR/FC(a), Ni(OH)<sub>2</sub>/OGR/FC(b), NGF-200/300(c), NGF-200/400 (d) e NGF-200/500(e).



Curvas de carga/descarga galvanostática dos compostos binários OGR/FC (a) e ternários Ni(OH)<sub>2</sub>/OGR/FC (b), NGF-200/300 (c), NGF-200/400 (d) e NGF-200/500 (e) realizados em eletrólito suporte de 6,0 M de KOH aplicando-se 0,5 A/g de corrente.

Fonte: Produção do autor.

Embora os resultados de DRX tenham demonstrado que o tamanho das nanopartículas aumentou de 1,68 nm na amostra precursora para 24,33 nm na amostra NGF-200/500, do

ponto de vista global, a coalescência entre os grãos pode ter feito com que a espessura do filme ficasse mais fina diminuindo as distâncias de difusão iônica e eletrônica. Outra possível explicação é a de que após a calcinação a 500 °C, o filme nanoestruturado tenha adquirido a habilidade de suprimir as transições de fase cristalográficas do NiO, levando a uma cinética rápida.

Essa transição de comportamento normalmente é observada em partículas menores que 10 nm e filmes nanoestruturados [6,16,169]. Apesar de já ter sido descrito na literatura em vários materiais formados por óxidos metálicos, é a primeira vez que este comportamento é observado para eletrodos baseados em Níquel obtidos sob variação na temperatura de calcinação [174,180,182], ressaltando a importância dos resultados obtidos. Por fim, a capacitância específica dos eletrodos foi calculada com base nas curvas de carga/descarga, Figura 6.12 (a,e), usando a Equação (2.3). A massa do material ativo nos eletrodos OGR/FC (OGR) e NGF-200/500 (NiO/OGR) é de 5 mg e 7 mg, respectivamente. Um longo tempo de descarregamento é requerido pelo eletrodo NGF-200/500, Figura 6.12(e), em comparação com o eletrodo OGR/FC, Figura 6.12(a), o que se traduz em capacitâncias de 94,28 F/g e 769,23 F/g.

#### **6.4 Testes de ciclabilidade dos dispositivos**

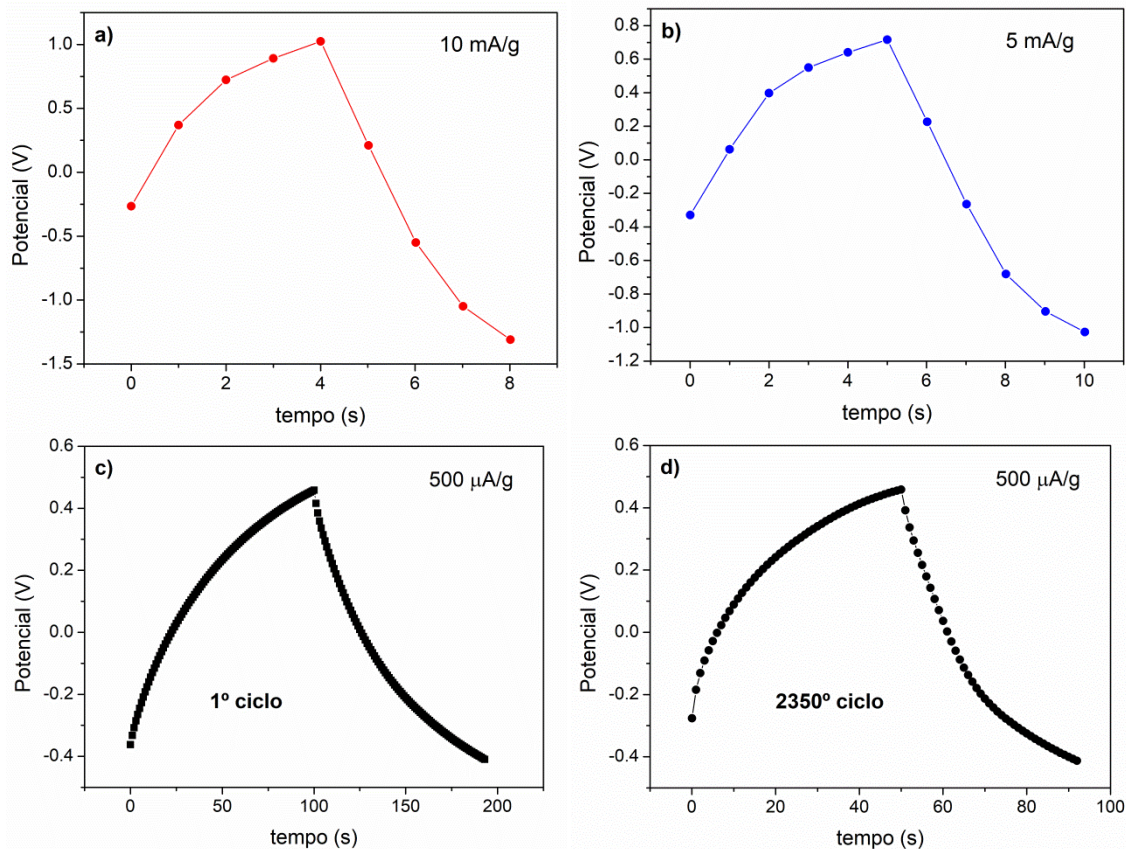
Após as devidas caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas realizadas no composto ternário NiO/OGR/FC era necessário montar um protótipo de um dispositivo SC simétrico, utilizando dois eletrodos NGF-200/500 separados por uma membrana de lã de vidro e fazer o levantamento da ciclabilidade desses protótipos. A ciclabilidade é um teste realizado para medir a estabilidade dos eletrodos quando estes são submetidos a sucessivos ciclos de carga/descarga. Vale ressaltar que este teste deve ser realizado em eletrodos dispostos em uma célula de dois eletrodos.

Inicialmente foi realizada uma série de voltametrias cíclicas para obter os potenciais limitantes a serem aplicadas durante as análises de CDG. Os valores encontrados ficaram entre -0,4V e 0,45V e foram aplicados como *cut-off* durante as cargas e descargas, com limitação de três pontos após esses valores serem atingidos. As curvas de carga/descarga dos protótipos de SC são apresentadas na Figura 6.13(a-d), em que é possível observar o comportamento do dispositivo variou de acordo com a corrente aplicada ao sistema. As curvas de carga/descarga galvanostática realizadas sob a corrente de 10 mA/g (Figura



6.13(a) – 5º ciclo) e sob a corrente de de 5 mA/g (Figura 6.13(b) – 5º ciclo) apresentaram perfis assimétricos, com pontos que extrapolam os limites de potencial determinados pela VC. Além disso, esses testes apresentaram valores altos de queda ôhmica. Quando aplicada a corrente de 10 mA/g a queda ôhmica foi de aproximadamente 0,75V enquanto que no teste em que a corrente aplicada foi de 5 mA/g a queda ôhmica foi de aproximadamente 0,5 V. Estes resultados sugerem que a polarização sofrida nestas correntes fez com que menos eletrólito se difundisse para os sítios ativos internos dos eletrodos, inviabilizando a aplicação dessas correntes no protótipo. Após alguns experimentos, constatou-se que a corrente mais adequada a ser aplicada naquele protótipo seria de 500  $\mu$ A/g. E para demonstrar a estabilidade química dos eletrodos no protótipo foram registrados 2350 ciclos de carga/descarga. Durante a curva inicial, os efeitos da pseudocapacitância estavam mais evidentes, mas após vários ciclos o grau de pseudocapacitância parece ter diminuído ao longo do processo, fazendo com que menos energia fosse armazenada no protótipo. Ao analisar do primeiro ciclo (Figura 6.13(c)) ao 2350º ciclo (Figura 6.13(d)), pouca mudança no potencial de trabalho e na queda ôhmica foi observada, porém observou-se a capacitância apresentada ficou muito aquém daquela observada durante a caracterização dos eletrodos em uma célula de três eletrodos. A capacitância observada para cada eletrodo no primeiro ciclo de carga/descarga foi de apenas 7,01 F/g enquanto que no 2350º foi de apenas 3,19 F/g, ou seja, após apenas 2350 ciclos o dispositivo já havia perdido 54,49% de sua eficiência inicial.

Figura 6.13: Curvas de CDG do protótipo de SC simétrico contendo eletrodos NGF-200/500.



Curvas de carga/descarga galvanostática dos protótipos de SC, selados sob pressão, constituídos de dois eletrodos NGF-200/500, uma membrana de lã de vidro embebida em solução aquosa de 6,0 M de KOH aplicando-se 10mA/g (a), 5 mA/g (b), 1<sup>o</sup> ciclo de 500  $\mu$ A/g (c) e 2350<sup>o</sup> ciclo de 500  $\mu$ A/g (d).

Fonte: Produção do autor.

A discrepância entre os resultados encontrados durante a caracterização eletroquímica dos eletrodos e os encontrados após a montagem dos protótipos podem ter diversos fatores. O fato de o eletrodo tem sido sintetizado sobre um feltro talvez tenha sido o mais determinante para essa discrepância. Primeiramente devemos considerar que durante a caracterização eletroquímica os eletrodos estavam imersos em solução eletrolítica fornecendo íons para todo o eletrodo enquanto que no dispositivo a quantidade de eletrólito era muito menor. Apenas a membrana de lã de vidro é que continha o eletrólito e, desta forma, somente a parte do feltro que estava diretamente em contato com a membrana é que conseguia realizar o armazenamento de cargas. Outras possíveis causas são porque o campo elétrico gerado por um eletrodo composto como o NGF-200/500

não é tão eficiente quanto um gerado por um eletrodo metálico (mais precisamente de platina) com uma área geométrica maior. Outra possível causa seja a pressão exercida sobre o dispositivo durante a CDG. Essa pressão pode fazer com que parte das FC fiquem encostadas umas nas outras, diminuindo assim a área exposta ao eletrólito.

De forma resumida pode-se considerar que os resultados apresentados neste Capítulo foram promissores. Inicialmente constatou-se a importância que a camada de OGR sobre as FC tem sobre a aderência dos filmes de nanopartículas de NiO. Em seguida os resultados morfológicos revelaram que o aumento na temperatura utilizada durante a síntese hidrotermal gerou uma variação considerável na morfologia das nanopartículas de Ni(OH)<sub>2</sub>, depositadas sobre os compósitos OGR/FC. Essa variação morfológica também demonstrou ter uma forte influência sobre a aderência dos compósitos após o processo de calcinação. Definida a melhor condição de síntese dos compósitos, foi a vez de verificar a importância de um estudo sistemático do processo de calcinação. Os resultados revelaram que o mecanismo de armazenamento de energia nos eletrodos compósitos formados por NiO/OGR/FC pode ser alterado e a temperatura ideal de calcinação para a utilização destes eletrodos em SC é acima de 500 °C.

## 7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Cientes de que o desempenho dos dispositivos de armazenamento de energia dependem intimamente das propriedades dos seus materiais ativos, foi desenvolvida nesta tese a produção e a caracterização de compósitos binários e ternários constituídos por FC, OG, OGR e NiO para aplicações em SC e para atingir o objetivo, foi necessária a otimização de diversos processos. Inicialmente, as FC foram oxidadas em  $\text{HNO}_3$  e nas condições otimizadas, a FC30 apresentou uma expressiva melhora na hidrofiliçidade com consequente aumento da capacitância, notadamente 1.625% em relação às FC não-tratadas, enquanto que a queda ôhmica diminuiu de 0,576V nas FC não-tratadas para 0,028V na FC30. Para os compósitos OG/FC o comportamento capacitivo apresentado por essas FC se manteve, de modo que os compósitos OG/FC30 apresentaram capacitâncias 8.250% maiores do que as apresentadas pelo compósito OG/FC. Adicionalmente, estudou-se de forma sistemática a síntese de OG com diferentes graus de oxidação e observou-se que algumas propriedades (tais como o número de folhas de grafeno em um cristalito, a razão C/O e a razão  $sp_2/sp_3$ ) tendem a diminuir com o aumento da concentração do agente oxidante. Devido à dissolução do OG, observada durante a síntese hidrotermal das nanopartículas de  $\text{Ni(OH)}_2$ , foi necessário estudar três métodos de redução: eletroquímico, térmico e por plasma. Em suma todos os métodos demonstraram ser eficazes na redução do OG, porém os reduzidos termicamente foram mais atraentes tanto estrutural quanto eletroquimicamente. Na etapa posterior a síntese hidrotermal de  $\text{Ni(OH)}_2$  sobre as folhas de OGR foi realizada nas temperaturas de 140, 170 e 200 °C. Observou-se que as morfologias dos filmes de  $\text{Ni(OH)}_2$  variaram de acordo com a temperatura utilizada na síntese. Os compósitos obtidos em 140 e 170 °C, sofreram delaminação após serem calcinados e por isso foram considerados inaptos para aplicações eletroquímicas. Assim, os compósitos  $\text{Ni(OH)}_2/\text{OGR}/\text{FC}$  obtidos em 200 °C foram calcinados em 300, 400 e 500 °C. Nos difratogramas ficou nítido que o processo de conversão de  $\text{Ni(OH)}_2$  para NiO começou a ocorrer em 300 °C e se completou em temperaturas de 500 °C. Após a análise eletroquímica constatou-se que os eletrodos NGF-200/300 e NGF-200/400 apresentaram comportamento característico de materiais utilizados em baterias apresentando processos faradaicos enquanto os NGF-200/500 apresentaram propriedades supercapacitivas, similares às apresentadas pelos eletrodos carbonosos. Nos voltamogramas, apenas o eletrodo NGF-200/500 não apresentou os

picos de reações redox, característicos do Ni(OH)<sub>2</sub>. Enquanto que nas curvas de carga/descarga os eletrodos apresentaram diferentes mecanismos de armazenamento de energia, e a ausência de *plateaus* nas curvas do eletrodo NGF-200/500 confirmam que o processo de conversão foi efetivo.

Entretanto, novos estudos eletroquímicos e estruturais deverão ser realizados futuramente procurando melhorar o comportamento destes eletrodos em alta corrente. Como sugestões para trabalhos futuros, estudos poderiam ser realizados para melhorar a questão envolvendo o uso de feltro de FC, substituindo-os por um tecido de FC, a fim de melhorar a relação peso/volume do substrato e também de otimizar a montagem de um dispositivo SC. A utilização de um substrato metálico, tais como uma folha de níquel ou de alumínio, também é interessante pois além de eliminar o problema ocorrido com o feltro, ainda poderiam melhorar o contato elétrico com o coletor de corrente, possibilitando a aplicação de correntes mais altas. Para o caso de utilização de folhas metálicas como substrato, uma segunda sugestão seria a adição de nanotubos de carbono para equilibrar a perda de área sofrida com a utilização de um material *flat*. Também, a utilização de eletrólitos orgânicos ou líquidos iônicos também seria muito interessante como uma perspectiva futura, visto que a utilização destes eletrólitos tendem a aumentar consideravelmente a janela de potencial de trabalho, o que conseqüentemente, tende a aumentar a capacitância do dispositivo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] EMBRAER. **Embraer e EDP se unem na pesquisa do avião elétrico**. 2020. Disponível em: <https://embraer.com/br/pt/noticias?slug=1206810-embraer-e-edp-se-unem-na-pesquisa-do-aviao-eletrico>.
- [2] LIN, Z. et al. Materials for supercapacitors: when Li-ion battery power is not enough. **Materials Today**, v.21, p. 419–436, 2018.
- [3] SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nature Materials**, v. 7, n. 11, p. 845–854, 2008.
- [4] LIBICH, J. et al. Supercapacitors: properties and applications. **Journal of Energy Storage**, v. 17, p. 224–227. 2018.
- [5] SALANNE, M. et al. Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors. **Nature Energy**, v. 1, p. 1-10, 2016.
- [6] FLEISCHMANN, S. et al. Pseudocapacitance: from fundamental understanding to high power energy storage materials. **Chemical Reviews**, v. 120, n.14, p. 6738–6782, 2020.
- [7] SIMON, P.; GOGOTSI, Y.; DUNN, B. Where do batteries end and supercapacitors begin? **Science**, v. 343, n. 6176, p. 1210–1211, 2014.
- [8] LANNELONGUE, P. et al. “Water-in-salt” for supercapacitors: a compromise between voltage, power density, energy density and stability. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 165, n. 3, p. A657–A663, 2018.
- [9] BU, X. et al. A low-cost “water-in-salt” electrolyte for a 2.3 V high-rate carbon-based supercapacitor. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n.13, p. 7541–7547, 2019.
- [10] MILLER, J.R.; SIMON, P. Electrochemical capacitors for energy management. **Science**, v. 321, n. 5889, p. 651–652, 2008.
- [11] LI, Z. et al. Exceptional supercapacitor performance from optimized oxidation of graphene oxide. **Energy Storage Materials**, v. 17, p. 12–21, 2019.
- [12] MÉNDEZ-MORALES, T. et al. Performance of microporous carbon electrodes for supercapacitors: comparing graphene with disordered materials. **Energy Storage Materials**, v. 17, p. 88-92, 2018.
- [13] HU, X. et al. Facile and environmentally friendly synthesis of ultrathin nickel hydroxide nanosheets with excellent supercapacitor performances. **Nanoscale**, v. 8, n. 23, p. 11797–11802, 2016.
- [14] WU, X. et al. Nano nickel oxide coated graphene/polyaniline composite film with high electrochemical performance for flexible supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 211, p. 1066–1075, 2016.
- [15] GONZALEZ, A. et al. Review on supercapacitors: technologies and materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1189–1206, 2016.
- [16] AUGUSTYN, V.; SIMON, P.; DUNN, B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n.5, p. 1597–1614, 2014.
- [17] XIE, S. et al. Recent advances toward achieving high-performance carbon-fiber materials for supercapacitors. **ChemElectroChem**, v. 5, n.4, p. 571–582, 2018.

- [18] DIXON, D. et al. Effect of oxygen plasma treatment on the electrochemical performance of the rayon and polyacrylonitrile based carbon felt for the vanadium redox flow battery application. **Journal of Power Sources**, v. 332, p. 240–248, 2016.
- [19] HAMEED, N. et al. Structural transformation of polyacrylonitrile fibers during stabilization and low temperature carbonization. **Polymer Degradation and Stability**, v. 128, p. 39–45, 2016.
- [20] ZHENG, Y. et al. Thermally-treated and acid-etched carbon fiber cloth based on pre-oxidized polyacrylonitrile as self-standing and high area-capacitance electrodes for flexible supercapacitors. **Chemical Engineering Journal**, v. 364, p. 70–78, 2019.
- [21] VUJKOVIC, M. et al. Mechanically activated carbonized rayon fibers as an electrochemical supercapacitor in aqueous solutions. **Electrochimica Acta**, v. 245, p. 796–806, 2017.
- [22] LEE, H. et al. Electrochemical behavior of pitch-based activated carbon fibers for electrochemical capacitors. **Energy Conversion and Management**, v. 125, p. 347–352, 2016.
- [23] FANG, K. et al. Cotton stalk-derived carbon fiber @ Ni-Al layered double hydroxide nanosheets with improved performances for supercapacitors. **Applied Surface Science**, v. 475, p. 372–379, 2019.
- [24] TIWARI, S.; BIJWE, J. Surface treatment of carbon fibers: a review. **Procedia Technology**, v. 14, p. 505–512, 2014.
- [25] HUONG LE, T.X.; BECHELANY, M.; CRETIN, M. Carbon felt based-electrodes for energy and environmental applications: a review. **Carbon**, v. 122, p. 564–591, 2017.
- [26] TIKHOMIROV, A.S.; SOROKINA, N.E.; AVDEEV, V.V. Surface modification of carbon fibers with nitric acid solutions. **Inorganic Materials**, v. 47, n. 6, p. 609–613, 2011.
- [27] LANGSTON, T.A.; GRANATA, R.D. Influence of nitric acid treatment time on the mechanical and surface properties of high-strength carbon fibers. **Journal of Composite Materials**, v. 48, n. 3, p. 259–276, 2014.
- [28] WOODHEAD, A.L.; SOUZA, M.L.; CHURCH, J.S.; An investigation into the surface heterogeneity of nitric acid oxidized carbon fiber. **Applied Surface Science**, v. 401, p. 79–88, 2017.
- [29] WANG, W. et al. Facilely prepared oxidized carbon Fiber@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@RGO as negative electrode for a novel asymmetric supercapacitor with high areal energy and power density. **Applied Surface Science**, v. 450, p. 66–76, 2018.
- [30] YU, D. et al. Transforming pristine carbon fiber tows into high performance solid-state fiber supercapacitors. **Advanced Materials**, v. 27, n. 33, p. 4895–4901, 2015.
- [31] SHEN, C. et al. Wearable woven supercapacitor fabrics with high energy density and load-bearing capability. **Scientific Reports**, v. 7, n.1, e 14324, 2017.
- [32] WU, T. et al. Asymmetric capacitive deionization utilizing nitric acid treated activated carbon fiber as the cathode. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 426–433, 2015.
- [33] LV, W. et al. Graphene-based materials for electrochemical energy storage devices: opportunities and challenges. **Energy Storage Materials**, v. 2, p. 107–138, 2016.

- [34] BAI, Y. et al. Supercapacitors with high capacitance based on reduced graphene oxide/carbon nanotubes/NiO composite electrodes. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 11, p. 3834–3840, 2014.
- [35] POH, H.L. et al. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. **Nanoscale**, v. 4, n.11, p. 3515–3522, 2012.
- [36] PENDOLINO, F.; ARMATA, N.; **Graphene oxide in environmental remediation process**. Madrid, Spain: Springer, 2017. 52 p. ISBN 978-3-319-60429-9.
- [37] GUERRERO-CONTRERAS, J.; CABALLERO-BRIONES, F. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 153, p. 209–220, 2015.
- [38] MARCANO, D.C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, n.8, p. 4806–4814, 2010.
- [39] ALAM, S.N.; SHARMA, N.; KUMAR, L. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by modified Hummers method and its thermal reduction to obtain reduced Graphene Oxide (rGO). **Graphene**, v. 6, n.1, p. 1–18, 2017.
- [40] WANG, J. et al. Pseudocapacitive materials for electrochemical capacitors: from rational synthesis to capacitance optimization. **National Science Review**, v. 4, n.1, p. 71–90, 2017.
- [41] BROUSSE, T.; BÉLANGER, D.; LONG, J.W. To be or not to be pseudocapacitive ? **Journal of the Electrochemical Society**, v. 162, n.5, p. A5185–A5189, 2015.
- [42] NOORI, A. et al. Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond. **Chemical Society Review**, v. 48, n.5, p. 1272–1341, 2019.
- [43] ZHAO, J. et al. The NiO electrode materials in electrochemical capacitor: a review. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 96, p. 78–90, 2019.
- [44] ZHANG, L. et al. Nickel-based materials for supercapacitors. **Materials Today**, v. 25, p. 35–65, 2019.
- [45] SIGMA-ALDRICH. **Ruthenium (III) chloride hydrate**. 2020. Disponível em: [https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/206229?lang=pt&region=BR&cm\\_sp=Insite-\\_-caContent\\_prodMerch\\_cooccuranceModel-\\_-prodMerch10-1](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/206229?lang=pt&region=BR&cm_sp=Insite-_-caContent_prodMerch_cooccuranceModel-_-prodMerch10-1).
- [46] QIU, K. et al. Ultrathin mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets on Ni foam for high-performance supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 157, p. 62–68, 2015.
- [47] WU, H.-Y.; WANG, H.-W. Electrochemical synthesis of nickel oxide nanoparticulate films on nickel foils for high-performance electrode materials of supercapacitors. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n.5, p. 4405–4417, 2012.
- [48] SHI, F. et al. Metal oxide/hydroxide-based materials for supercapacitors. **RSC Advances**, v. 4, n. 79, p. 41910–41921, 2014.
- [49] YU, A.; CHABOT, V.; ZHANG, J. **Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: fundamentals and applications**. Boca Raton, US: CRC Press, 2013. 383 p. ISBN 978 143 986 9895.
- [50] SCIBIOH, M.A.; VISWANATHAN, B. **Materials for supercapacitor applications**. Amsterdam: Elsevier, 2020. 391 p. ISBN 978 012 819 8582.



- [51] SIMON, P.; BROUSSE, T.; FAVIER, F. **Supercapacitors based on carbon or pseudocapacitive materials**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017. 122 p. ISBN 978 184 821 7225.
- [52] CONWAY, B.E. **Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications**. New York: Springer, 1999. 698p. ISBN 978 030 645 7364.
- [53] JIANG, Y.; LIU, J. Definitions of pseudocapacitive materials: a brief review. **Energy & Environmental Materials**, v. 2, n. 1, p. 30–37, 2019.
- [54] BÉGUIN, F.; FRACKOWIAK, E. **Supercapacitors: materials, systems and applications**. Weinheim: Wiley, 2013. 560 p. ISBN 978 352 732 8833.
- [55] VON HELMHOLTZ, H. Ueber einige gesetze der vertheilung elektrischer ströme in körperlichen leitern mit anwendung auf die thierisch-elektrischen versuche, **Annual Physics**, v. 89, p. 211–233, 1853.
- [56] BÉGUIN, F. ; FRACKOWIAK, E. **Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems**. Boca Raton: CRC Press, 2010. 532 p. ISBN 978 142 005 3074.
- [57] HUGGINS, R.A. **Energy storage: fundamentals, materials and applications**. 2.ed. Standford, USA: Springer, 2016. 540 p. ISBN 978 331 921 2388.
- [58] BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2.ed. New York, USA: John Wiley & Sons, 2001. 856 p. ISBN 978 047 104 3720.
- [59] BRETT, C.M.A.; BRETT, A.M.O. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**. New York, USA: Oxford University Press, 1993. 864 p. ISBN 978 019 855 3892.
- [60] BAGOTSKY, V.S.; SKUNDIN, A.M.; VOLFKOVICH, Y.M. **Electrochemical power sources: batteries, fuel cells, and supercapacitors**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2015. 342 p. ISBN 978 111 846 0238.
- [61] BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 856 p. ISBN 978 047 104 3720.
- [62] CONWAY, B.E.; PELL, W.G. Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 7, n.9, p. 637–644, 2003.
- [63] BÉGUIN, F. ; FRACKOWIAK, E. **Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems**. Boca Raton: CRC Press, 2010. 532 p. ISBN 978 142 005 3074.
- [64] TRASATTI, S.; BUZZANCA, G. Ruthenium dioxide: a new interesting electrode material - solid state structure and electrochemical behaviour. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 29, p. A1–A5, 1971.
- [65] XIE, J. et al. Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: theory and solutions. **Journal of Power Sources**, v. 401, p. 213–223, 2018.
- [66] GUAN, L.; YU, L.; CHEN, G.Z. Capacitive and non-capacitive faradaic charge storage. **Electrochimica Acta**, v. 206, p. 464–478, 2016. doi:10.1016/j.electacta.2016.01.213.
- [67] ADÁN-MÁS, A. et al. Nickel-cobalt oxide modified with reduced graphene oxide: performance and degradation for energy storage applications. **Journal of Power Sources**, v. 419, p. 12–26, 2019.

- [68] NGUYEN, T.; MONTEMOR, M.F. Metal oxide and hydroxide-based aqueous supercapacitors: from charge storage mechanisms and functional electrode engineering to need-tailored devices. **Advanced Science**, v. 6, n.9, e 1801797, 2019.
- [69] SUMBOJA, A. et al. Electrochemical energy storage devices for wearable technology: a rationale for materials selection and cell design. **Chemical Society Review**, v. 47, n.15, p. 5919–5945. 2018.
- [70] SARDINHA, A.F. et al. Electrochemical response enhancement of CF and GO/CF composites using a promising CF etching. **Diamond and Related Materials**, v. 108, e 107997, 2020.
- [71] ALMEIDA, D.A.L.; COUTO, A.B.; FERREIRA, N.G. Flexible polyaniline/reduced graphene oxide/carbon fiber composites applied as electrodes for supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 788, p. 453–460, 2019.
- [72] SARDINHA, A.F.; ALMEIDA, D.A.L.; FERREIRA, N.G. Electrochemical impedance spectroscopy correlation among graphene oxide/carbon fibers (GO/CF) composites and GO structural parameters produced at different oxidation degrees. **Journal of Materials and Research Technology**, v. 9, n.5, p. 10841-10853, 2020.
- [73] ALMEIDA, D.A.L. et al. Chemical and electrochemical treatment effects on the morphology, structure, and electrochemical performance of carbon fiber with different graphitization indexes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 22, p. 3493–3505, 2018.
- [74] CAO, S. et al. Preparation of oxygen-rich hierarchical porous carbon for supercapacitors through the co-carbonization of pitch and biomass. **Diamond and Related Materials**, v. 96, p. 118–125, 2019.
- [75] CHEN, J. **Activated carbon fiber and textiles**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2017. 362p. ISBN 978 008 100 6603.
- [76] DONNET, J.B.; WANG, T.K.; PENG, J.C.M.; REBOUILLAT, S. **Carbon fibers**. 3.ed. New York: Marcel Dekker, 1998. 584 p. ISBN 978 082 470 1727.
- [77] MORGAN, P. **Carbon fibers and their composites**. Boca Raton: CRC Press, 2005. 1200 p. ISBN 978 082 470 9839.
- [78] PARK, S.-J.; **Carbon fibers**. New York: Springer, 2015. 330 p. ISBN 978 940 179 4770.
- [79] NEWCOMB, B.A. Processing, structure, and properties of carbon fibers. **Composites Part A: Applied Science Manufacturing**, v. 91, p. 262–282, 2016.
- [80] LIU, J.; WANG, P.H.; LI, R.Y. Continuous carbonization of polyacrylonitrile-based oxidized fibers: aspects on mechanical properties and morphological structure. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 52, p. 945–950, 1994.
- [81] CHUNG, D.D.L. **Carbon fiber composites**. Washington: Butterworth-Heinemann, 1994. 215 p. ISBN 978 075 069 1697.
- [82] ZULIANI, J.E. et al. Contribution of surface oxygen groups to the measured capacitance of porous carbon supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 395, p. 271–279, 2018.
- [83] SU, C. et al. Hierarchical CoNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanosheet/nanotube array structure on carbon fiber cloth for high-performance hybrid supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 305, p. 81–89, 2019.

- [84] FITZER, E.; HEINE, M. Fibre reinforcements for composite materials. In: BUNSELL, A. R. (Ed.). **Composite materials series**. New York: Elsevier, 1988. p. 73-148.
- [85] JANG, J.; YANG, H. The effect of surface treatment on the performance improvement of CFs/polybenzoxazine composites. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 2297–2303, 2000.
- [86] TIWAR, S.; BIJWE, J.; PANIER, S. Tribological studies on Polyetherimide composites based on carbon fabric with optimized oxidation treatment. **Wear**, v. 271, p. 2252–2260, 2011.
- [87] MILCZAREK, G.; CISZEWSKI, A.; STEPNIAK, I. Oxygen-doped activated carbon fiber cloth as electrode material for electrochemical capacitor. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 7882–7885, 2011.
- [88] HALL, P.J. et al. Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance. **Energy Environmental Science**, v. 3, n.9, e 1238, 2010.
- [89] BOTTANI, E.J.; TASCÓN, J.M.D. **Adsorption by carbons: novel carbon adsorbents**. Cambridge: Elsevier, 2011. 776 p. ISBN 978 008 055 9421.
- [90] JIN, H. et al. Carbon materials from high ash biochar for supercapacitor and improvement of capacitance with HNO<sub>3</sub> surface oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 236, p. 285–292, 2013.
- [91] LIU, C.-F. et al. Carbon materials for high-voltage supercapacitors. **Carbon**, v. 145, p. 529–548, 2019.
- [92] ZHANG, X. et al. Synthesis of graphene oxide through different oxidation degrees for solar cells. **Materials Research Express**, v.5, n.3, e 035515, 2018.
- [93] HE, Y. et al. Capacitive mechanism of oxygen functional groups on carbon surface in supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 282, p. 618–625, 2018.
- [94] DENG, C. et al. Influence of surface properties of graphene oxide/carbon fiber hybrid fiber by oxidative treatments combined with electrophoretic deposition. **Surface and Interface Analysis**, v. 48, n.4, p. 212–217, 2016.
- [95] LUO, Z. et al. Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide. **Applied Physics Letters**, v. 94, p. 2007–2010, 2009.
- [96] BRODIE, B. On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society Letters**, v.149, p. 249-259, 1859.
- [97] STAUDENMAIER, L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 31, p. 1481–1487, 1898.
- [98] HUMMERS, W.; OFFEMAN, R. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p. 1339–1339, 1958.
- [99] PENG, X.-Y. et al. Synthesis of electrochemically-reduced graphene oxide film with controllable size and thickness and its use in supercapacitor. **Carbon**, v. 49, p. 3488–3496, 2011.
- [100] YANG, B. et al. 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**, v. 456, p. 146–152, 2014.
- [101] STANKOVICH, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, p. 1558–1565, 2007.

- [102] MUHAMMAD HAFIZ, S. et al. A practical carbon dioxide gas sensor using room-temperature hydrogen plasma reduced graphene oxide. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 193, p. 692–700, 2014.
- [103] KIM, M.J. et al. Fast and low-temperature reduction of graphene oxide films using ammonia plasma. **AIP Advances**, v. 3, n. 1, p. 012117, 2013.
- [104] FITZER, E.; FROHS, W.; HEINE, M. Optimization of stabilization and carbonization treatment of Pan fibers and structural of the resulting carbon fibers. **Carbon**, v.24, p. 387–395, 1986.
- [105] JUSTIN, P.; MEHER, S.K.; RAO, G.R. Tuning of capacitance behavior of NiO using anionic, cationic, and nonionic surfactants by hydrothermal synthesis. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 5203–5210, 2010.
- [106] LAFFONT, L. et al. An EELS study of the structural and chemical transformation of PAN polymer to solid carbon. **Carbon**, v. 42, p. 2485–2494, 2004.
- [107] JENKINS, G.M.; KAWAMURA, K. **Polymeric carbons: carbon fibre, glass and char**. Cambridge: Cambridge University Press, 1976. 178p. ISBN 978 052 120 6938.
- [108] ENDO, M. et al. Recent development of carbon materials for Li ion batteries. **Carbon**, v. 38, p. 183–197, 2000.
- [109] MELANITIS, N.; TETLOW, P.L.; GALIOTIS, C. Characterization of PAN-based carbon fibres with laser Raman spectroscopy. **Journal of Materials Science**, v. 31, p. 851–860, 1996.
- [110] LI, X.; JI, X.; HE, C. Evolution of the morphological and structural properties of plasticized spinning polyacrylonitrile fibers during the stabilization process, **RSC Advances**, v. 5, p. 81399–81406, 2015.
- [111] TUINSTRAN, F.J.; KOENIG, L. Raman spectrum of graphite. **Journal of Chemical Physics**, v. 53, p. 1126–1130, 1970.
- [112] FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, p. 14095–14107, 2000.
- [113] LIAO, X. et al. Polyacrylonitrile-derived polyconjugated ladder structures for high performance all-organic dielectric materials. **Chemical Communications**, v. 51, n.50 p. 10127–10130, 2015.
- [114] KIM, D.K. et al. Effects of electrochemical oxidation of carbon fibers on interfacial shear strength using a micro-bond method. **Carbon Letters**, v. 19, p. 32–39, 2016.
- [115] ZHENG, Y. et al. Thermally-treated and acid-etched carbon fiber cloth based on pre-oxidized polyacrylonitrile as self-standing and high area-capacitance electrodes for flexible supercapacitors. **Chemical Engineering Journal**, v. 364, p. 70–78, 2019.
- [116] BRETT, C.M.A.; BRETT, A.M.O. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**. New York: Oxford University Press, 1993. 864 p. ISBN 978 019 855 3892.
- [117] TANG, L. et al. Preparation, structure, and electrochemical properties of reduced graphene sheet films. **Advanced Functional Materials**, v.19, n. 17, p. 2782–2789, 2009.
- [118] KRISHNAMOORTHY, K. et al. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, v.53, p. 38–49,

- 2013.
- [119] SONG, J.; WANG, X.; CHANG, C.-T. Preparation and characterization of graphene oxide. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, p. 1–6, 2014.
  - [120] YUAN, R. et al. Efficient synthesis of graphene oxide and the mechanisms of oxidation and exfoliation. **Applied Surface Science**, v. 416, p. 868–877, 2017.
  - [121] FERRARI, A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, n.1-2, p. 47–57, 2007.
  - [122] FERRARI, A.C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical Review Letters**, v. 97, p. 1–4, 2006.
  - [123] SATO, K. et al. D-band Raman intensity of graphitic materials as a function of laser energy and crystallite size. **Chemical Physics Letters**, v. 427, n. 1/3, p. 117–121, 2006.
  - [124] VIDANO, R.P. et al. Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites. **Solid State Communications**, v. 39, p. 341–344, 1981.
  - [125] MALARD, L.M. et al. Raman spectroscopy in graphene. **Physical Reports**, v. 473, p. 51–87, 2009.
  - [126] HONG, Y. ; WANG, Z.; JIN, X. Sulfuric acid intercalated graphite oxide for graphene preparation. **Scientific Reports**, v. 3, p. 5–10, 2013.
  - [127] SHEN, J. et al. Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 15, p. 3514–3520, 2009.
  - [128] PARK, S.J. et al. Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents. **Nano Letters**, v. 9, n. 4, p. 1593–1597, 2009.
  - [129] HE, H. et al. A new structural model for graphite oxide. **Chemical Physics Letters**, v. 287, p. 53–56, 1998.
  - [130] STANKOVICH, S. et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 155–158, 2006.
  - [131] HUH, S.H. X-ray diffraction of multi-layer graphenes: instant measurement and determination of the number of layers. **Carbon**, v. 78, p. 617–621, 2014.
  - [132] SCHERRER, P. Bestimmung der Grösse und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels röntgensahlen. **Mathematic-Physics**, v. 1918, p. 98–100, 1918.
  - [133] CASIRAGHI, C. et al. Raman fingerprint of charged impurities in graphene. **Applied Physics Letters**, v. 91 p. 1–4, 2007.
  - [134] BANSAL, P.; PANWAR, A.S.; BAHADUR, D. Molecular-level insights into the stability of aqueous graphene oxide dispersions. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, p. 9847–9859, 2017.
  - [135] LI, C. et al. Controlled synthesis of graphite oxide: formation process, oxidation kinetics, and optimized conditions. **Chemical Engineering Science**, v.176, p. 319–328, 2018.
  - [136] WANG, Z. et al. Chemical instability of graphene oxide following exposure to highly reactive radicals in advanced oxidation processes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 507, p. 51–58, 2017.

- [137] GEORGAKILAS, V. **Functionalization of graphene**. Weinheim: Wiley, 2014. 426 p. ISBN 978 352 733 5510.
- [138] RAO, C.N.R.; SOOD, A.K. **Graphene: synthesis, properties, and phenomena**. Weinheim: John Wiley & Sons, 2013. 438 p. ISBN 978 352 765 1146.
- [139] MISHRA, A.K.; RAMAPRABHU, S. Hybrid carbon nanostructure assemblage for high performance pseudo-capacitors. **AIP Advances**, v. 2, n. 2, p. 022121, 2012.
- [140] NEMANICH, R.J.; SOLIN, S.A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. **Physical Review B**, v. 20, n. 2, p. 392–401, 1979.
- [141] MARTINS FERREIRA, E.H. et al. Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder. **Physical Review B**, v. 82, n. 12, P. 125429, 2010.
- [142] CLARAMUNT, S. et al. The importance of interbands on the interpretation of the raman spectrum of graphene oxide. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 10123–10129, 2015.
- [143] King, A.A.K. et al. A new raman metric for the characterisation of graphene oxide and its derivatives. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1–6, 2016.
- [144] Cançado, L.G. et al. General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 88, p. 163106, 2006.
- [145] SINGH, R.K.; KUMAR, R.; SINGH, D.P. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications. **RSC Advances**, v. 6, p. 64993–65011, 2016.
- [146] MORAIS, A. et al. Enhanced photovoltaic performance of inverted hybrid bulk-heterojunction solar cells using  $\text{TiO}_2$ /reduced graphene oxide films as electron transport layers. **Journal of Photonics Energy**, v. 5, e 057408, 2015.
- [147] PEI, S.; CHENG, H.M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012.
- [148] CHEN, D.; FENG, H.; LI, J. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 6027–6053, 2012.
- [149] HONTORIA-LUCAS, C. et al. Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: physical and chemical characterization. **Carbon**, v. 33, p. 1585–1592, 1995.
- [150] SCHNIEPP, H.C. et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 8535–8539, 2006.
- [151] YOO, M.J.; PARK, H.B. Effect of hydrogen peroxide on properties of graphene oxide in Hummers method. **Carbon**, v. 141, p. 515–522, 2019.
- [152] GONG, J.R. **Graphene: synthesis, characterization, properties and applications**. Rijeka: Intech Open, 2011. 196 p. ISBN 978 953 307 2920.
- [153] DIMIEV, A.M.; ALEMANY, L.B.; TOUR, J.M. Graphene oxide: origin of acidity, its instability in water and a new dynamic structural model. **ACS Nano**, v. 7, n. 1, p. 576–588, 2013.
- [154] TOH, S.Y. et al. Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: synthesis and characterisation. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 422–434, 2014.

- [155] YUSOFF, A.R.M. **Graphene-based energy devices**. Weinheim: Wiley, 2015. 464 p. ISBN 978 352 733 8061.
- [156] WANG, G. et al. Tailoring oxidation degrees of graphene oxide by simple chemical reactions. **Applied Physics Letters**, v. 99, e 053114, 2011.
- [157] LAI, Q. et al. Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides. **AIP Advances**, v. 2, e 032146, 2012.
- [158] Thema, F.T. et al. Synthesis and characterization of graphene thin films by chemical reduction of exfoliated and intercalated graphite oxide. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1–6, 2013.
- [159] URAN, S.; ALHANI, A.; SILVA, C. Study of ultraviolet-visible light absorbance of exfoliated graphite forms. **AIP Advances**, v. 7, e 035323, 2017.
- [160] YAN, H. et al. Effects of the oxidation degree of graphene oxide on the adsorption of methylene blue. **Journal of Hazardous Materials**, v. 268, p. 191–198, 2014.
- [161] WANG, H. et al. Nanocrystal growth on graphene with various degrees of oxidation. **Journal of American Chemistry Society**, v. 132, p. 3270–3271, 2010.
- [162] THANGAVEL, S.; VENUGOPAL, G. Understanding the adsorption property of graphene-oxide with different degrees of oxidation levels. **Powder Technology**, v. 257, p. 141–148, 2014.
- [163] SHIH, C.-K. et al. Effects of different oxidation degrees of graphene oxide on P-type and N-type Si heterojunction photodetectors. **Nanomaterials**, v. 8, p. 491, 2018.
- [164] HU, J. et al. Porous carbons prepared by using metal–organic framework as the precursor for supercapacitors. **Carbon**, v. 48, p. 3599–3606, 2010.
- [165] FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. **Carbon**, v. 39, p. 937–950, 2001.
- [166] ODA, H. et al. Modification of the oxygen-containing functional group on activated carbon fiber in electrodes of an electric double-layer capacitor. **Journal of Power Sources**, v.158, p. 1510–1516, 2006.
- [167] OKAJIMA, K.; OHTA, K.; SUDOH, M. Capacitance behavior of activated carbon fibers with oxygen-plasma treatment. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 2227–2231, 2005.
- [168] NIAN, Y.R.; TENG, H. Influence of surface oxides on the impedance behavior of carbon-based electrochemical capacitors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 540, p. 119–127, 2003.
- [169] Choi, C. et al. Achieving high energy density and high power density with pseudocapacitive materials. **Nature Reviews Materials**, v. 5, n.1, p. 5–19, 2020.
- [170] KETTAF, S. et al. Electrochemical measurements of synthesized nanostructured  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> using hydrothermal process and activated carbon based nanoelectroactive materials. **SN Applied Sciences**, v. 1, n.1, p. 34, 2019.
- [171] YANG, L. et al. Facile design and synthesis of nickle-molybdenum oxide\_sulfide composites with robust microsphere structure for high-performance supercapacitors. **Chemical Engineering Journal**, v. 364, p. 462–474, 2019.
- [172] WANG, N. et al. High performance asymmetric supercapacitor based on NixSy/MoS<sub>2</sub> nanoparticles. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n.8, p. 4910–4920, 2019.

- [173] LEI, X. et al. High capacity and energy density of Zn–Ni–Co–P nanowire arrays as an advanced electrode for aqueous asymmetric supercapacitor. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 8, p. 9158–9168, 2020.
- [174] CHEN, G. et al. Effect of calcination temperatures on the electrochemical performances of nickel oxide/reduction graphene oxide (NiO/RGO) composites synthesized by hydrothermal method. **Journal of Physical Chemistry Solids**, v. 98, p. 209–219, 2016.
- [175] CAI, G. et al. An efficient route to a porous NiO/reduced graphene oxide hybrid film with highly improved electrochromic properties. **Nanoscale**, v. 4, p. 5724, 2012.
- [176] ZHU, X.-J. et al. Reduced graphene oxide and nanosheet-based nickel oxide microsphere composite as an anode material for lithium ion battery. **Electrochimica Acta**, v. 64, p. 23–28, 2012.
- [177] NUNES, W.G. et al. Nickel oxide nanoparticles supported onto oriented multi-walled carbon nanotube as electrodes for electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 298, p. 468–483, 2019.
- [178] YANG, Y.Y. et al. Reduced graphene oxide-nickel oxide composites with high electrochemical capacitive performance. **Materials Chemistry and Physics**, v. 133, n. 1, p. 363–368, 2012.
- [179] DONG, C. et al. Porous NiO nanosheets self-grown on alumina tube using a novel flash synthesis and their gas sensing properties. **RSC Advances**, v. 5, p. 4880–4885, 2015.
- [180] SUN, X. et al. Porous nickel oxide nano-sheets for high performance pseudocapacitance materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 16581, 2011.
- [181] XU, L. et al. 3D flowerlike alpha-nickel hydroxide with enhanced electrochemical activity synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. **Chemistry Materials**, v. 20, p. 308–316, 2008.
- [182] HAN, B. et al. Porous nickel oxide nanotube arrays supported on carbon fiber paper: synergistic effect on pseudocapacitive behavior. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 3, p. 1996–2003, 2015.



## APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS

### Artigos publicados

I. SARDINHA, A.F.; ALMEIDA, D.A.L.; VERNASQUI, L.G.; FERREIRA, N.G.; Electrochemical response enhancement of CF and GO/CF composites using a promising CF etching. *Diamond and related materials*, v. 108, p. 107997, 2020.

II. SARDINHA, A.F.; ALMEIDA, D.A.L.; FERREIRA, N.G.; Electrochemical impedance spectroscopy correlation among graphene oxide/carbon fibers (GO/CF) composites and GO structural parameters produced at different oxidation degrees. *Journal of Materials Research and Technology-JMR&T*, v. 9, p. 10841-10853, 2020.

III. VERNASQUI, L.G.; SARDINHA, A.F.; OISHI, S.S.; FERREIRA, N.G.; Nanoscale control of high-quality boron-doped ultrananodiamond on dioxide titanium nanotubes as a porous composite. *Journal of Materials Research and Technology-JMR&T*, v. 12, p. 597-612, 2021.

IV. VERNASQUI, L.G.; KAWATA, B.A.; SARDINHA, A.F.; RODRIGO, M.A.; OISHI, S.S.; FERREIRA, N.G.; Achievement and electrochemical responsiveness of advanced boron-doped ultrananocrystalline diamond on highly ordered titanium dioxide nanotubes. *Diamond and related materials*, v. 121, p. 108793, 2022.

### Participações em congressos

I. SARDINHA, A.F.; LIMA, D.A.; CORAT, E.C.; FERREIRA, N.G.; Electrochemical study of binary RGO/CF composite reduced by different processes. *11<sup>th</sup> International symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Lege-Cap-Ferret - France (2019).

II. SARDINHA, A.F.; LIMA, D. A. ; FERREIRA, N.G.; FC oxidation time effects on structural and electrochemical analyses of GO/FC binary composites. *E-MRS Spring Meeting*, Nice-France (2019).

III. VERNASQUI, L.G. ; SARDINHA, A.F. ; OISHI, S S ; FERREIRA, N. G. . Boron doped diamond morphologies from micro to ultranano including argon addition effects focusing on methomyl electrodegradation. *31st International Conference on Diamond and Carbon Materials* (2021).

IV. OISHI, S. S.; COUTO, A.B. ; SARDINHA, A.F. ; SILVA, R. S. R. ; BOTELHO, E C ; FERREIRA, N. G. . Three-dimensional carbon based composites as electrodes applied to nitrate removal. *30th Internacional Conference on Diamond and Carbon Materials*, Seville-Spain (2019).