



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



**PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS BASEADOS EM FIBRA DE CARBONO,  
POLIPIRROL E ÓXIDO DE GRAFENO PARA APLICAÇÕES COMO  
DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA.**

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

Gustavo Machado Domingues Caetano (ETEP Faculdades, Bolsista  
PIBIC/CNPq)

E-mail: [gustavo.mdc@hotmail.com](mailto:gustavo.mdc@hotmail.com)

Mauricio Ribeiro Baldan (LAS/CTE/INPE, Orientador)

E-mail: [baldan@las.inpe.br](mailto:baldan@las.inpe.br)

**COLABORADORES**

Dr. Jorge Tadao Matsushima (LAC/CTE/INPE)

Julho de 2015

## RESUMO

Este projeto consiste na preparação de compósitos baseados em fibra de carbono (FC), polipirrol (Ppy) e grafeno (GR) para aplicações como dispositivos de armazenamento de energia. A etapa inicial deste projeto consistiu na caracterização física e eletroquímica das fibras de carbonos utilizadas como matriz na preparação dos compósitos propostos. As fibras de carbono foram produzidas a partir do precursor baseado em fibras de poliacrilonitrila (PAN) de aplicação têxtil, tendo em vista a obtenção de fibras de carbono de baixo custo e de processamento genuinamente brasileiro. O processo de ativação das FC foi fundamental para a produção de fibras com elevada área superficial e distribuição de tamanhos de poros determinantes para o aumento da área superficial de contato. Os resultados de análise superficial por isotermas de adsorção de  $N_2$  mostraram um aumento significativo de área superficial para a fibra de carbono ativada (FCA). As técnicas de caracterização física por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de espalhamento Raman e difração de raios-X (DRX) foram importantes para se avaliar as modificações morfológicas e estruturais ocorridas no processo de ativação das FC. As imagens MEV mostraram a presença de imperfeições superficiais nas FCA. Com o ajuste dos espectros Raman da FCA foi verificado um aumento de intensidade do pico D, o qual está associado à desorganização da estrutura gráfitica com o processo de ativação. Os ajustes do espectro de DRX confirmaram a presença de defeitos estruturais de superfície na FCA ocorridas com a diminuição do tamanho de cristalitos devido ao tensionamento da superfície provocado pelo processo de ativação. Esse tensionamento refletiu na intensidade do pico difratado onde a FCA apresentou uma menor intensidade devido ao tamanho dos cristalitos. As FC e FCA também foram submetidas a uma análise de capacitância específica feita por voltametria cíclica em  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $H_2SO_4$ . Os resultados mostraram um aumento significativo da corrente capacitiva para a FCA no intervalo de potencial analisado em razão do aumento da área superficial de contato comparada a FC.

Em uma segunda etapa foi estudada a síntese eletroquímica do polipirrol (Ppi) sobre a FCA tendo em vista analisar o efeito sinérgico da interface

Ppi/FCA nas propriedades capacitivas do material. Os resultados de voltametria cíclica confirmaram a eletropolimerização do pirrol sobre a FCA através da presença dos processos redox característicos do pirrol. Entretanto, os resultados de capacitância da dupla camada elétrica do Ppi depositado sobre FCA em diferentes condições experimentais não apresentaram uma resposta satisfatória.

Por fim, neste período de bolsa foi também investigada uma metodologia adequada para a obtenção do óxido de grafeno através da sonificação do óxido de grafite obtido pelo método de esfoliação química de Hummers <sup>[1]</sup>, que será utilizado na preparação dos compósitos GR/Ppi/FCA. Os resultados indicam que houve a esfoliação do óxido de grafite e que o mesmo adquiriu um aspecto estrutural semelhante ao do óxido de grafeno comercial.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>7</b>
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>8</b>
2.1 PRODUÇÃO DAS FIBRAS DE CARBONO .....	8
2.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E ELETROQUÍMICA DAS FC E FCA.....	9
2.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO P <sub>Pi</sub> SOBRE FCA.....	11
2.4 SONIFICAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFITE .....	12
<b>3. RESULTADOS E DISCUSÕES</b> .....	<b>13</b>
3.1 FIBRAS DE CARBONO.....	13
3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO P <sub>Pi</sub> SOBRE FCA.....	20
1.1 ÓXIDO DE GRAFITE SONIFICADO.....	26
<b>2. CONCLUSÃO</b> .....	<b>29</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>31</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESQUEMA ILUSTRATIVO DO SISTEMA ELETROQUÍMICO UTILIZADO NOS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	11
FIGURA 2 - DESENHO ESQUEMÁTICO UTILIZADO NO SISTEMA UTILIZADO NA DESTILAÇÃO DO PIRROL.....	11
FIGURA 3 - (A) ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE N <sub>2</sub> A 77 K E (B) FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PORO PARA A FCA. ....	13
FIGURA 4 - IMAGENS MEV PARA A FC COM AMPLIAÇÃO DE (A) 1000X E (B) 5000X.....	14
FIGURA 5 - IMAGENS MEV PARA A FCA COM AMPLIAÇÃO DE (A) 1000X E (B) 5000X.....	15
FIGURA 6 – ESPECTROS RAMAN DAS (A) FC E (B) FCA COM AS CURVAS DECONVOLUÍDAS USANDO AS FUNÇÕES LORENTZIANA E/OU GAUSSIANA.....	16
FIGURA 7 – ESPECTROS DE DRX DAS AMOSTRAS DE FC E FCA.....	18
FIGURA 8 – AJUSTE DO ESPECTRO DO DRX DAS AMOSTRAS DE (A) FC E (B) FCA.....	19
FIGURA 9 - VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DAS FC E FCA EM 0,5 MOL L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . VELOCIDADE DE VARREDURA DE 10 MV S <sup>-1</sup> .....	20
FIGURA 10 - VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DA FCA OBTIDOS NA SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO 0,1 MOL L <sup>-1</sup> DE LICLO <sub>4</sub> NA (A) AUSÊNCIA E (B) PRESENÇA DE 0,01 MOL L <sup>-1</sup> DE PIRROL. VELOCIDADE DE VARREDURA DE 10 MV S <sup>-1</sup> .....	22
FIGURA 12 - VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DAS FC E FCA + PPI EM 0,5 MOL L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . VELOCIDADE DE VARREDURA DE 10 MV S <sup>-1</sup> . VELOCIDADE DE POLIMERIZAÇÃO 10S.....	24
FIGURA 13 - IMAGENS MEV COM AMPLIAÇÃO DE 5000X (A) FCA+PPY, (B) FCA.....	25
FIGURA 14 - VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DA FCA E DOS SISTEMAS PPI/FCA PREPARADOS EM DIFERENTES TEMPOS DE POLIMERIZAÇÃO A UM POTENCIAL DE 0,6 V EM 0,5 MOL L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . VELOCIDADE DE VARREDURA DE 10 MV S <sup>-1</sup> .....	26
FIGURA 15 – ESPECTROS RAMAN DO ÓXIDO DE GRAFITE, ÓXIDO DE GRAFITE SONIFICADO E ÓXIDO DE GRAFENO COMERCIAL.....	27
FIGURA 16: ÓXIDO DE GRAFITE APÓS SONIFICAÇÃO .....	28
FIGURA 17: ÓXIDO DE GRAFENO COMERCIAL .....	28

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CARACTERÍSTICAS SUPERFICIAIS DA FC E FCA.....	14
TABELA 2 – PARÂMETROS OBTIDOS DO AJUSTE DAS BANDAS D E G PARA A FC.....	16
TABELA 3 – VALORES DE $I_D/I_G$ E $\omega_{D1}/\omega_G$ DAS FC E FCA.....	17
TABELA 4 – CALCULO DO TAMANHO DOS CRISTALITOS PARA A FC E FCA.....	19

## 1. INTRODUÇÃO

No atual cenário mundial, o desenvolvimento de novos materiais modernos que possibilitem soluções para o problema energético tem sido alvo de intensa pesquisa, não só relacionado com a escassez de energia, mas, também, com a obtenção de outras fontes de energia que causem menos impacto ambiental. Na necessidade por materiais mais eficientes e dispositivos que solucionem se não todos, mas grande parte dos problemas de energia, os supercapacitores têm desempenhado um papel de destaque nos grupos de pesquisa, sendo uma alternativa promissora para minimizar futuros problemas energéticos e ambientais.

Todavia, muitas aplicações tecnológicas dos supercapacitores podem ser comprometidas em função dos materiais que compõem seus eletrodos. Os materiais atuais a base de carbono e óxidos de metais de transição, como rutênio e irídio, são de alto custo e difíceis de serem sintetizados. Os polímeros condutores surgem como uma alternativa promissora para a substituição desses materiais em supercapacitores do tipo redox, devido, principalmente, às suas boas características, tais como: baixo peso, estabilidade ao ar e alta condutividade<sup>[2,3,4,5,6]</sup>. Nos últimos anos, materiais de grafeno têm sido investigados e utilizados como interface para vários dispositivos de energia, devido as suas propriedades químicas, térmicas, óticas, mecânicas e eletrônicas únicas caracterizadas por suas estruturas bidimensionais atômicas<sup>[7,8,9,10,11,12,13,14]</sup>.

Nos dias atuais, a nanotecnologia e a nanociência representam um novo patamar de conhecimento científico e tecnológico que tem proporcionado o desenvolvimento de novos materiais com inúmeras propriedades desejáveis visando suas aplicações desde o âmbito energético como também ambiental e entre outros. Os materiais nanoestruturados, particularmente, os nanocompósitos, constituem um dos ramos mais importantes da nanotecnologia atual e da ciência dos materiais. Isso porque, os nanocompósitos, que são materiais híbridos produzidos pela dispersão de substâncias com dimensões nanométricas (10 a 500 nm) em uma matriz, passam a exibir propriedades únicas que não são possíveis de serem obtidas a

partir de seus componentes individuais, devido ao efeito sinérgico<sup>[15,16,17]</sup>. Tais propriedades únicas são dependentes das propriedades das fases constituintes, das quantidades relativas e da geometria da fase dispersa (forma, tamanho, distribuição e orientação), o que justifica o interesse na produção de sistemas baseados em nanocompósitos, utilizando-se diferentes materiais nanoestruturados, como por exemplo, nanopartículas metálicas, polímeros condutores, e materiais carbonosos. Todavia, muitas aplicações tecnológicas dos supercapacitores podem ser comprometidas em função dos materiais que compõem seus eletrodos, nos últimos anos, materiais de grafeno têm sido investigados e utilizados como interface para vários dispositivos de energia, devido as suas propriedades químicas, térmicas, óticas, mecânicas e eletrônicas únicas caracterizadas por suas estruturas bidimensionais atômicas.

Diante ao que foi anteriormente mencionado, este trabalho tem como objetivo desenvolver os compósitos binários e ternários de Ppi/FC e Gr-OGGr/Ppi/FC para sua posterior aplicação nos dispositivos de armazenamento de energia. Portanto, neste relatório são apresentadas as etapas produção e caracterização física e eletroquímica das fibras de carbono, a síntese e caracterização eletroquímica do Ppi sobre a FCA, a análise da capacitância da dupla camada elétrica para o sistema Ppi/FCA preparados em diferentes condições experimentais e o processo de sonificação do óxido de grafite para a obtenção do óxido de grafeno.

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1 PRODUÇÃO DAS FIBRAS DE CARBONO**

Neste trabalho foram utilizadas fibras de carbono produzidas a partir do precursor de fibras de poliacrilonitrila (PAN) de aplicação têxtil. Inicialmente, as fibras PAN têxtil foram submetidas a um processo de estabilização termo-oxidativa. A primeira consistiu na pré-oxidação realizada em temperaturas em torno de 240°C com a finalidade de eliminar voláteis da fibra e proporcionar o início do processo de ligações cruzadas e a segunda na oxidação utilizando

temperaturas no patamar da ordem de 270°C com o objetivo de aumentar o processo de ligações cruzadas e proporcionar a ciclização das cadeias cruzadas.

As fibras PAN têxtil previamente oxidada foram carbonizadas visando a sua transformação em fibras de carbono. O processo de carbonização foi realizado em um forno axial formado por um corpo cilíndrico apresentando em seu interior um tubo de quartzo removível. O forno foi controlado por um sistema eletrônico que forneceu o controle de rampas e patamares de aquecimento e as fibras PAN têxtil oxidada foram tratadas termicamente a uma temperatura final de 900°C em atmosfera de argônio, aplicando-se uma taxa de aquecimento de 30°C min<sup>-1</sup>. Imediatamente ao processo de carbonização, as FC foram submetidas a um processo de ativação termo-oxidativa. Esse processo consistiu em submeter FC carbonizadas a altas temperaturas em atmosfera oxidante de CO<sub>2</sub>. Nesse processo ocorre a corrosão isotrópica da amostra que degrada toda a superfície exposta, resultando na formação de poros por processo seletivo. O processo de ativação foi feito elevando-se a temperatura do forno para 1000°C, sob a qual foi mantida por 50 min. A FC produzida após a ativação foi denominada de fibra de carbono ativada (FCA).

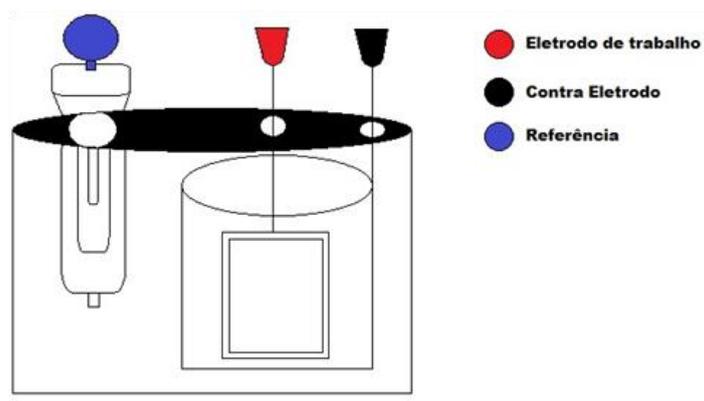
## 2.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E ELETROQUÍMICA DAS FC E FCA

A análise da área superficial e da porosidade da FCA resultante do processo de ativação foi feita por medidas das isotermas de N<sub>2</sub> a 350°C e utilizou o equipamento Beckman Coulter AS 3100. O tratamento dos resultados experimentais foi feito aplicando-se o formalismo de BET para determinar a área superficial total e o formalismo de NLDFT foi aplicado para a determinação do perfil de distribuição dos poros.

A análise morfológica e estrutural das FC e FCA foi feita através de diferentes técnicas de caracterização. Para avaliar a diferença morfológica da FC e FCA foi utilizada técnica de Microscopia eletrônica de varredura (MEV), na qual se utilizou um Microscópio eletrônico de varredura JEOL com capacidade de análise de energia Dispersiva por Raios X (EDX).

A caracterização estrutural foi analisada por Espectroscopia Raman e de Difração de raios X (DRX). A análise de Espectroscopia Raman foi utilizada para identificar tipos de ligações e fornecer informações sobre o grau de desordem da rede cristalina e as medidas foram realizadas utilizando um laser com comprimento de onda de 514,5 nm tendo em vista a obtenção do espectro Raman da FC e FCA com o uso de um equipamento MicroRaman Sistema 2000 da Renishaw. Para uma análise mais aprofundada da estrutura da FC e FCA foi utilizada a Espectroscopia de DRX onde se obteve informações relacionadas com a estrutura cristalina e as propriedades do material. Para a realização dessas medidas foi utilizado um difratômetro da marca PANalytical, da série X'PertPRO.

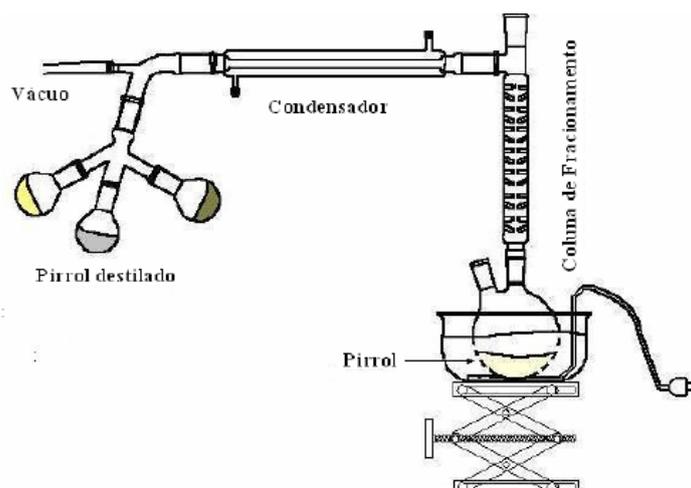
A análise eletroquímica das FC e FCA foi feita por voltametria cíclica em  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para medir a capacitância específica e utilizou uma célula eletroquímica eletroquímica composta por um copo de vidro Pirex com capacidade volumétrica de 50 mL e uma tampa de acrílico construída com orifícios para a utilização de 3 eletrodos e para a fixação do sistema de borbulhamento de gás. FC e FCA foram utilizadas como eletrodos de trabalho suportados entre duas placas de cobre com a exposição de uma área de aproximadamente  $0,67 \text{ cm}^2$  em contato com a solução eletrolítica. Um eletrodo de Ag/AgCl saturado com KCl foi utilizado como eletrodo de referência e uma rede de platina foi utilizada como contra-eletrodo. Na Figura 1 apresenta o esquema ilustrativo do sistema eletroquímico utilizado. Os ensaios eletroquímicos foram feitos utilizando um Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302.



**Figura 1 – Esquema ilustrativo do sistema eletroquímico utilizado nos ensaios eletroquímicos.**

### 2.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO Ppi SOBRE FCA

No processo de síntese do Ppi foi utilizado como monômero, o pirrol (Sigma Aldrich), o qual foi submetido a um processo de destilação sob pressão reduzida, realizado com a utilização um sistema semelhante ao que se encontra esquematizado na Figura 2. Após a destilação o pirrol foi armazenado em um frasco escuro e mantido a baixa temperatura para evitar processos de fotodegradação e volatilização do material.



**Figura 2 - Desenho esquemático utilizado no sistema utilizado na destilação do pirrol.**

Inicialmente, o processo de polimerização do pirrol sobre a FCA foi estudado por voltametria cíclica tendo em vista a caracterização dos processos redox. Este estudo foi realizado em uma solução contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  com e sem a presença de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  do monômero pirrol, utilizando-se o sistema eletroquímica esquematizado na Figura 1.

Seguido do estudo de polimerização do pirrol, os filmes de Ppi foram sintetizados sobre a FCA aplicando-se um potencial constante de  $0,6 \text{ V}$  e diferentes densidades de carga estabelecidas com os diferentes de tempos de polimerização aplicados (10s, 50s, 100s e 900s). Tendo em vista analisar o efeito do potencial de polimerização do pirrol sobre a FCA, um segundo procedimento foi também adotado, mantendo-se a densidade de corrente constante com a polimerização realizada aplicando-se 900s, definindo-se um densidade de carga de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ . A síntese do Ppi sobre a FCA foi realizada em uma solução aquosa contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  e  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  do monômero pirrol. Para cada eletropolimerização realizada, os depósitos obtidos foram analisados quanto a sua morfologia utilizando-se a técnica de MEV.

Para todas as deposições de Ppi sobre a FCA, avaliou-se a comportamento capacitivo do material aplicando-se uma varredura cíclica de potencial na faixa de  $0,8 \text{ V}$  a  $-0,2 \text{ V}$  a uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  em uma solução aquosa contendo  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

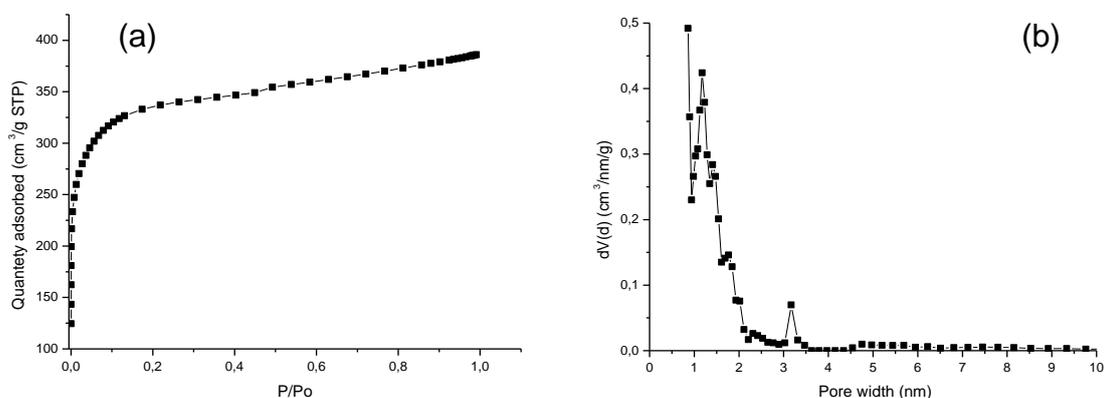
## 2.4 SONIFICAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFITE

Em um Becker adicionou-se  $200 \text{ mg}$  de óxido de grafite e  $200 \text{ ml}$  de água deionizada, a ponta de ultrassom (VC 750) foi então colocada no Becker. A amostra foi deixada sob sonificação por um período de  $30 \text{ min}$  utilizando a potencia máxima da ponta de ultrassom, após este procedimento a amostra foi levada a centrifuga (macro EV: 025-M Evlab) a  $3000 \text{ rpm}$  por  $25 \text{ min}$ , o agregado então foi descartado e o sobrenadante foi novamente levado a ponta de ultrassom onde ficou por mais  $5 \text{ min}$ .

### 3. RESULTADOS E DISCUSÕES

#### 3.1 FIBRAS DE CARBONO

As Figuras 3(a) e 3(b) apresentam, respectivamente, a isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K e a função de distribuição de tamanho de poros da FCA. Na Figura 3(a) mostra que a FCA apresentou uma isoterma do tipo I<sup>[24]</sup>, caracterizada pela saturação gasosa ocorrida em P/Po = 0,2, o que indicou a porosidade do material constituída de microporos. A função de distribuição de poros na FCA pode ser visualizada graficamente na Figura 3(b), de onde se determinou a largura máxima de poros de 3,2 nm com dimensão média de poros em torno de 1,2 nm. Ressalta-se que o formalismo de NLDFT utilizado não fornece informação de tamanhos de poro menor do que 1,0 nm, devido ao limite de penetração do N<sub>2</sub>, porém no gráfico de distribuição de tamanhos de poro pode ser claramente observado que na região para largura de poro menor do que 1 nm é ascendente na direção de origem.



**Figura 3 - (a) Isotherma de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K e (b) Função de distribuição de tamanhos de poro para a FCA.**

A Tabela 1 apresenta as características da FCA e da FC. De acordo com os valores de área superficial ( $S_{BET}$ ) e de volume de poros ( $V_{poro}$ ) calculados, conclui-se que o processo de ativação sobre a FC foi eficiente com a formação

de poros que resultou em um aumento de área superficial 4 vezes maior do que para a FC com fração de poros com  $0,53 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Tabela 1: Características superficiais da FC e FCA

Amostra	Área superficial, $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume dos poros, $V_{\text{poro}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
FC	375	0,14
FCA	1260	0,53

Além da análise de superfície, as FC e FCA foram analisadas quanto a sua morfologia. Nas Figuras 4(a) e 4(b) são apresentadas as imagens MEV da FC com ampliação de 1000x e 5000x, respectivamente, enquanto que nas Figuras 5(a) e 5(b) são apresentadas as imagens da FCA com as respectivas ampliações de 1000x e 5000x. Analisando-se comparativamente as imagens MEV das FC e FCA verifica-se a partir das Figuras 4(a) e 5(a) que o aspecto morfológico é muito similar. Em uma análise feita com imagens obtidas numa ampliação de 1000x, verifica-se que ambas as fibras apresentam uma superfície lisa e sem a presença de ranhuras. Porém, analisando-se as imagens com ampliação de 5000x (Figuras 4(b) e 5(b)), nota-se uma diferença morfológica relacionada com o possível aumento da rugosidade superficial. Observa-se na Figura 4(b) que as FCA possuem um aspecto morfológico mais rugoso, devido ao aumento de poros, aparentemente, distribuídos por toda a estrutura filamentosa da fibra, por consequência do processo de ativação realizado em atmosfera de  $\text{CO}_2$ .

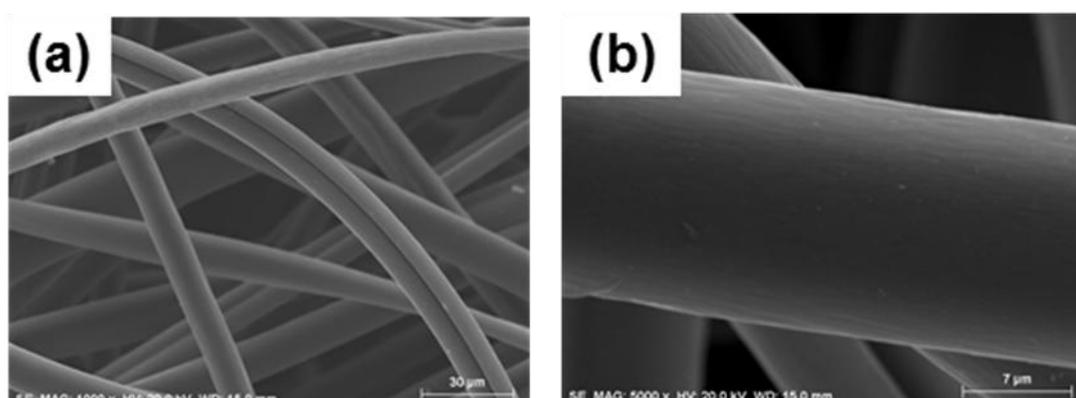


Figura 4 - Imagens MEV para a FC com ampliação de (a) 1000x e (b) 5000x.

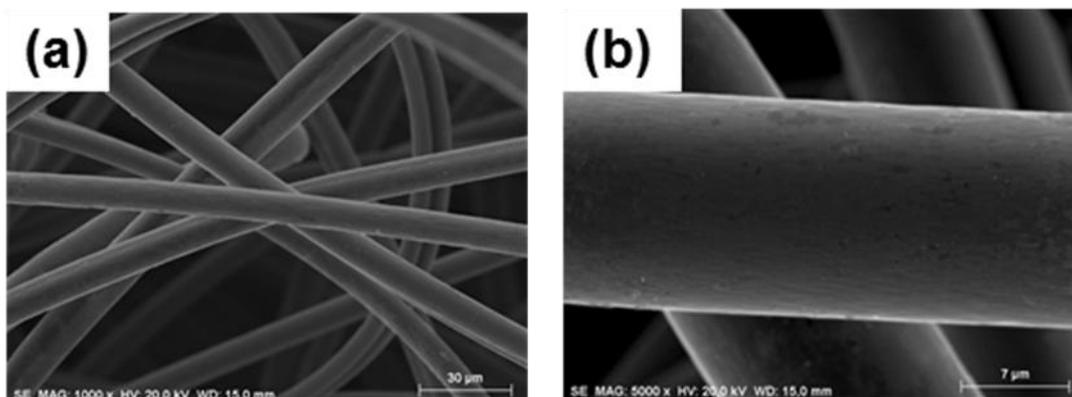
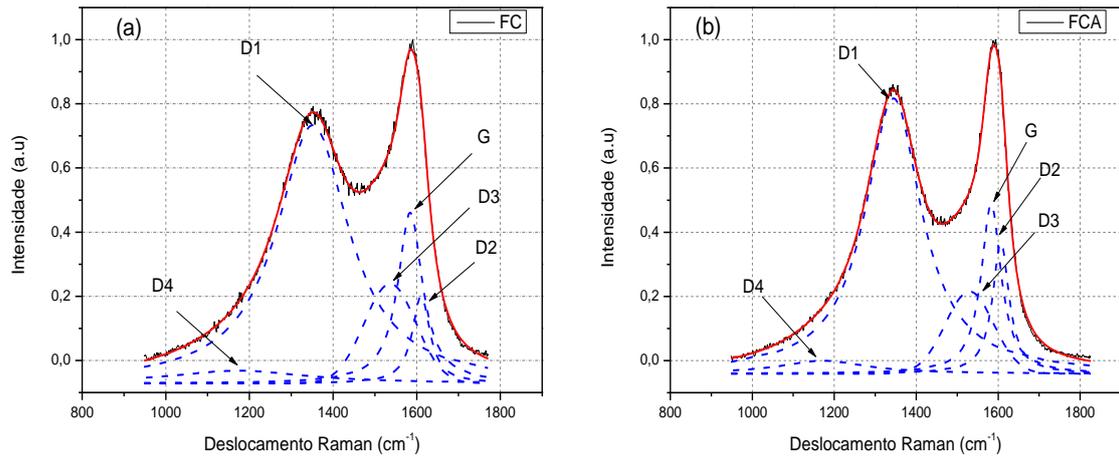


Figura 5 - Imagens MEV para a FCA com ampliação de (a) 1000x e (b) 5000x.

A espectroscopia Raman foi utilizada como ferramenta para avaliar o aspecto estrutural das FC e FCA, o que permitiu analisar a estrutura em termos das ligações entre átomos de carbono e as interações com outras espécies presentes nas fibras. A partir dos espectros Raman da FC e FCA foi realizado um *fitting*, de maneira que possibilitou analisar as contribuições da região D e G. Os espectros Raman de todos os materiais carbonosos exibem picos característicos na região entre  $1000$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$  para energia de excitação no visível. As bandas encontradas neste intervalo são conhecidas como bandas D ( $1200$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$ ) e G ( $1500$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$ ). Estudos recentes em materiais carbonosos revelam que a banda G pode ser relacionada com as vibrações C-C do grafite, as quais estão presentes nas fibras de carbono. Por outro lado, a banda D tem relação com a desordem da estrutura hexagonal do grafite. Como a banda D está associada à pobre grafitação da fibra, ela é conhecida como a banda da “desordem” ou banda amorfa, e ela tende a desaparecer com o aumento da temperatura de produção das fibras.

A Figura 6 ilustra os espectros Raman das FC e FCA com as respectivas curvas deconvoluídas usando as funções lorentziana e/ou gaussiana. Os espectros Raman mostram que existe uma pequena diferença na intensidade de pico e na largura da meia altura das bandas D e G. Essa diferença pode ser inferida a maior desorganização na estrutura gráfica para a FC devido ao processo de ativação que resultou na presença de defeitos estruturais. Estes defeitos superfícies alteram significativamente as vibrações do espectro Raman, aumentando assim a contribuição do pico D.



**Figura 6 – Espectros Raman das (a) FC e (b) FCA com as curvas deconvoluídas usando as funções lorentziana e/ou gaussiana.**

Para realizar o melhor ajuste possível, as bandas D e G foram deconvoluídas utilizando cinco funções, chamadas respectivamente de D1, D2, D3, D4 e G. A Tabela 2 apresenta os parâmetros de ajuste das bandas D e G para as FC e FCA. As funções D estão relacionadas com a contribuição da desordem, enquanto que a função G contribui para a organização gráfica. Para todas as curvas utilizou-se a função de Lorentz, com exceção da D3, que de acordo com a literatura a função Gaussiana apresenta um ajuste melhor.

*Tabela 2 – Parâmetros obtidos do ajuste das bandas D e G para a FC.*

Pico	Tipo do Pico	Área	Centro	FWHM
D4	Lorentz	25	1173,71111	401,34099
D1	Lorentz	266,70768	1351,36564	210,87244
D3	Gaussian	48,27744	1536,53256	146,32219
G	Lorentz	59,4437	1584,32622	71,09104
D2	Lorentz	22	1610,46116	51,38615

Pico	Tipo do Pico	Área	Centro	FWHM
D4	Lorentz	16,2919	1173,14863	257,66025
D1	Lorentz	225,04734	1344,24762	167,0158
D3	Gaussian	37,88505	1530,21045	139,14336
G	Lorentz	48,91726	1582,81824	59,01795
D2	Lorentz	31,43824	1606,48309	49,01502

Baseado nos parâmetros obtidos do ajuste das bandas D e G apresentados na Tabela 2 foi possível relacionar a contribuição do pico D1 (desordem) com o pico G (gráfico). Para isto, foi calculada a relação da intensidade ( $I_{D1}$  e  $I_G$ ) bem como da largura meia altura ( $\omega_{D1}$  e  $\omega_G$ ) do pico D1 e

do G. Para materiais carbonosos, esses parâmetros oferecem uma boa medida da desordem estrutural, onde o  $I_{D1}/I_G$  é utilizado para indicar o grau de desordem na estrutura gráfitica, enquanto que o  $\omega_{D1}/\omega_G$  é um parâmetro de referência relacionado à quantidade de defeitos estruturais. Os valores de  $I_D/I_G$  e de  $\omega_{D1}/\omega_G$  para as FC e FCA são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de  $I_D/I_G$  e  $\omega_{D1}/\omega_G$  das FC e FCA.

Amostra	$I_{D1}/I_G$	$\omega_{D1}/\omega_G$
FC	1,59	3,69
FCA	1,69	2,80

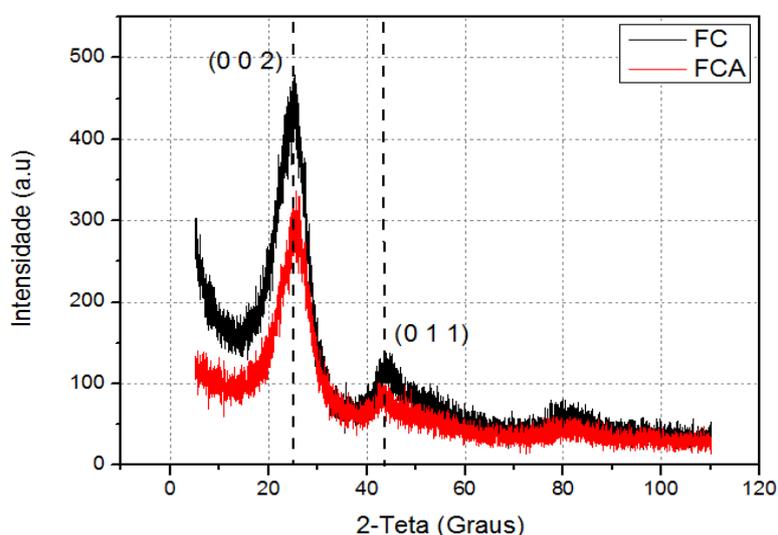
De acordo com a literatura, o valor de  $I_{D1}/I_G$  próximo de zero é um indicativo de um material gráfitico cristalino, porém quando esse valor aumenta, o material gráfitico perde sua cristalinidade e torna-se estruturalmente mais desorganizado. Baseado nessa consideração pode-se inferir que a FCA apresenta um grau de desordem estrutural maior do que a FC, uma vez que seu valor de  $I_{D1}/I_G$  é maior. Como o valor de  $\omega_{D1}/\omega_G$  da FCA é maior do que o da FC é possível também inferir que a FCA apresenta uma maior quantidade de defeitos estruturais, provavelmente, resultante do processo de ativação realizado.

A análise de espectroscopia de DRX também foi utilizada para a caracterização estrutural da FC e FCA. Ressalta-se que os estudos de espectroscopia de DRX são mais profundos do que de espectroscopia Raman, pois a radiação incidente do DRX apresenta um comprimento de onda menor, possibilitando a caracterização mais detalhada das estruturas das fibras. A caracterização por difração de raios X forneceu dados que permitiram o cálculo dos parâmetros de rede das amostras de FC e FCA utilizando-se a equação de Bragg, conforme apresentada a seguir:

$$2d \sin\theta = \lambda \quad \text{Equação 1}$$

onde  $d$  é a distância interplanar no cristal,  $\theta$  é o ângulo entre o vetor de onda incidente e os planos cristalinos da amostra e  $\lambda$  (1,54 Å) é o comprimento de onda da radiação incidente.

O trecho dos difratogramas de raios X aqui estudado abrangeu o ângulo  $2\theta$  entre  $10$  e  $110^\circ$ , onde aplicando a Lei de Bragg foi possível identificar os planos (002) em  $26,8^\circ$  e (011) em  $44,5^\circ$  do carbono, os quais podem ser observados nos espectros DRX apresentados na Figura 7. Nos perfis de difração, o pico (002) de intensidade mais elevada é derivado do espaçamento entre as camadas gráficas enquanto que o pico (011) é resultado do espaçamento entre os átomos de carbono dentro da camada gráfica. Para ambas as fibras os perfis de difração de raios X apresentaram o mesmo padrão, o que evidenciou o mesmo aspecto estrutural após as FC serem submetidas ao processo de ativação em atmosfera de  $\text{CO}_2$ .



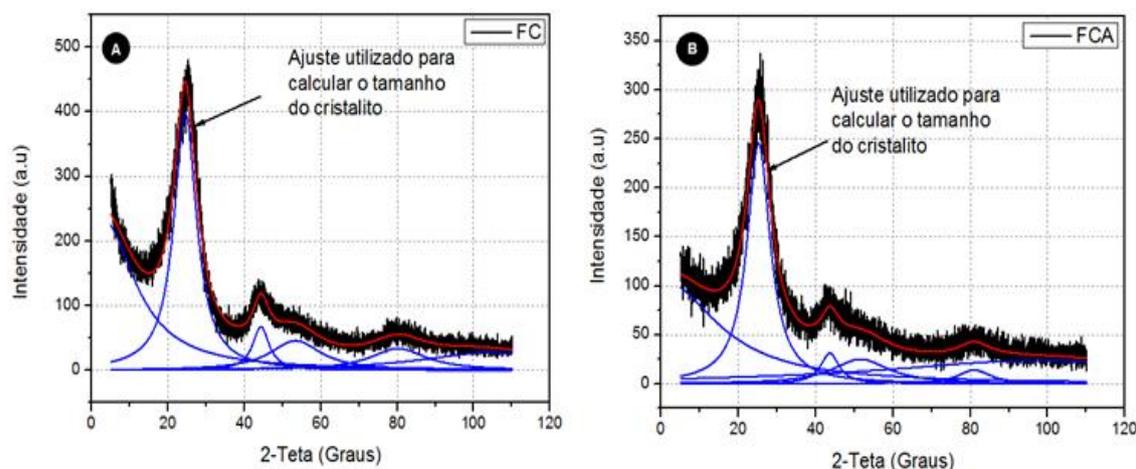
**Figura 7 – Espectros de DRX das amostras de FC e FCA.**

É importante observar que a intensidade da FC e FCA é diferente, o que pode estar relacionado com o tamanho dos cristalitos. O tamanho médio dos cristalitos foi calculado utilizando a fórmula de Scherrer, apresentada a seguir:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 2}$$

Onde,  $\beta$  é a largura a meia altura do pico obtido pelo ajuste do pico,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente ( $1,54 \text{ \AA}$ ) que depende do equipamento utilizado, e o valor de  $K$  depende do material a ser analisado, que para o carbono é de  $0,90$ .

Para este propósito foi necessário fazer um ajuste dos espectros de DRX da FC e FCA, a fim de se determinar a largura a meia altura e posição da deconvolução do pico de maior intensidade. A Tabela 4 traz os valores referentes ao tamanho dos cristalitos para as FC e FCA obtidos a partir do ajuste dos espectros de DRX com a deconvolução dos picos (002) e (011) apresentados na Figura 9.



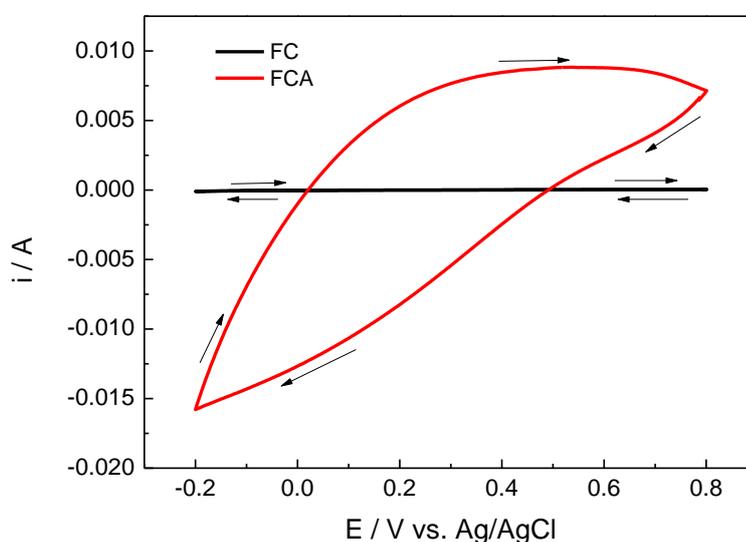
**Figura 8 – Ajuste do espectro do DRX das amostras de (A) FC e (B) FCA.**

Como pode ser observado na Tabela 4 é possível observar que o tamanho dos cristalitos da FC é maior que o da FCA. Como a FCA passou pelo processo de ativação, a formação de poros resultou em uma tensão maior, o que diminuiu o tamanho dos cristalitos. Apesar da diferença de tamanho ser relativamente pequena, ela contribui diretamente no espectro de raios X. Esta contribuição pode ser observada como perda da intensidade também verificada na Figura 8.

Tabela 4 – Calculo do tamanho dos cristalitos para a FC e FCA.

Amostra	FWHM	Centro / graus	Cristalito / nm
FC	7,1909	24,502	1,36
FCA	7,3216	25,217	1,08

Medidas de capacitância da dupla camada elétrica das FC e FCA foram realizadas por voltametria cíclica em  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Os voltamogramas cíclicos estão apresentados na Figura 9. No voltamograma cíclico da FCA pode ser observado um envolvimento maior de corrente de carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica com relação à corrente observada para a FC, o que confirma a capacitância específica mais elevada para a FCA devido ao aumento da área superficial proporcionada pelo processo de ativação realizada sobre a FC, conforme já discutido na análise superficial realizada.



**Figura 9 - Voltamogramas cíclicos das FC e FCA em  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .**

Este aumento significativo observado na capacitância da FCA evidencia seu enorme potencial para ser aplicado como substrato na preparação de materiais compósitos visando melhorar as propriedades capacitivas através do efeito sinérgico das interfaces envolvidas no material compósito.

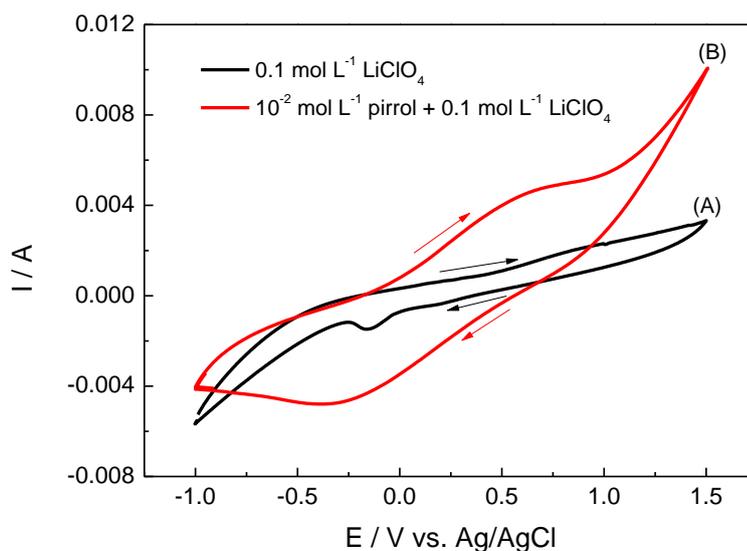
### 3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO Ppi SOBRE FCA

Com base no que foi exposto e discutido anteriormente, verificou-se que o processo de ativação realizado sobre a FC aumentou de forma significativa a

área superficial. Em termos de aplicação como dispositivos de armazenamento, o aumento de área superficial da FCA através do processo de ativação da FC, torna a FCA, um substrato bastante atrativo para a preparação de materiais compósitos, tendo em vista potencializar a capacidade de armazenamento de energia através da análise sinérgica dos materiais utilizados na preparação dos compósitos. Com este propósito, os estudos subsequentes envolverão somente a aplicação da FCA como substrato.

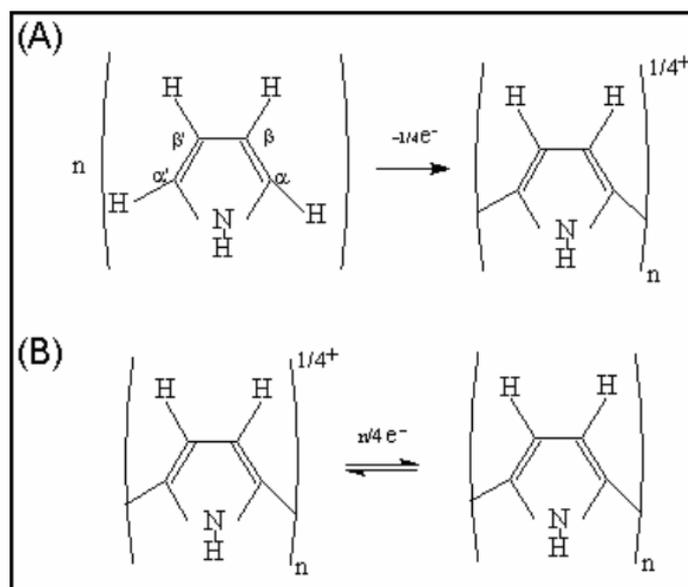
Inicialmente, fez-se o estudo eletroquímico do filme de Ppi sobre a FCA, uma vez que a síntese eletroquímica do Ppi ou qualquer outro polímero condutor deve ser iniciado pelo estudo da variação do potencial em que diferentes processos faradaicos ocorrem. Para este propósito é fundamental a caracterização da janela de potencial do eletrodo de trabalho no eletrólito de suporte comumente realizada por voltametria cíclica deste eletrodo na solução considerada “branco” (na ausência do monômero).

A Figura 10 mostra os voltamogramas cíclicos da FCA obtidos em uma solução contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  com e sem a presença de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de pirrol. No voltamograma cíclico sem a presença do monômero pode ser observada a janela de potencial da FCA. Esta janela define-se a faixa de potencial de trabalho sem que ocorra a decomposição do eletrólito de suporte. Nos limites catódicos e anódicos definidos pelo aumento da corrente catódica e anódica, respectivamente, verifica-se o processo de decomposição da água. Com este perfil voltamétrico, conclui-se que os processos de oxidação e redução envolvidos na polimerização do pirrol, observados no voltamograma cíclico obtido na presença do monômero pirrol, ocorrem sem a interferência da decomposição da água. Esses processos podem ser visualizados a partir dos ombros de corrente catódica e anódica formados durante a varredura cíclica de potencial, os quais estão localizados próximos a  $-0,4 \text{ V}$  e  $0,5 \text{ V}$ , respectivamente.



**Figura 10 - Voltamogramas cíclicos da FCA obtidos na solução aquosa contendo 0,1 mol L<sup>-1</sup> de LiClO<sub>4</sub> na (A) ausência e (B) presença de 0,01 mol L<sup>-1</sup> de pirrol. Velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup>.**

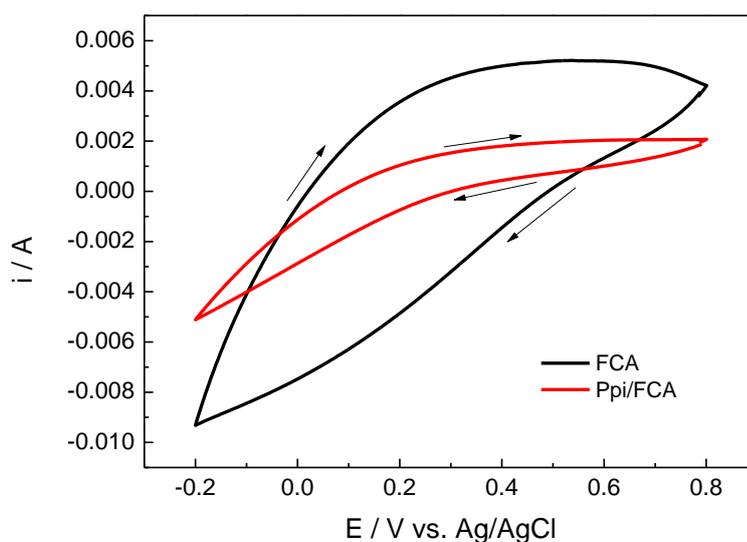
De acordo com Diaz et al.<sup>[18]</sup>, o mecanismo geral para a eletropolimerização do pirrol consiste na oxidação do monômero para formar um cátion radical, sendo que a segunda etapa do processo envolve a dimerização do monômero por acoplamento radical-radical. Nesta etapa os dois prótons são eliminados do dímero duplamente carregado e formam uma espécie neutra. Como o dímero é oxidado mais facilmente do que o monômero, devido ao aumento da estabilidade do cátion radical formado, este é reoxidado a um cátion e sofre posterior acoplamento com um cátion radical monomérico. Desta forma, a eletropolimerização procede através de sucessivas etapas eletroquímicas e químicas. O mecanismo geral da polimerização do pirrol esta representado na Figura 11.



**Figura 11 - esquema para a polimerização do Ppi no seu estado (A) oxidado e (B) reduzido.**

É importante enfatizar que a composição final e as propriedades dos filmes de polipirrol eletrogerados são dependentes dos parâmetros de síntese escolhidos, como por exemplo, potencial e corrente de polimerização, eletrólito de suporte, solvente e outros. Estas condições de síntese podem ser selecionadas a fim de otimizá-las. Nesta etapa de investigação estudou-se o efeito do potencial e da corrente de polimerização do pirrol sobre as propriedades capacitivas do sistema Ppi/FCA.

A primeira etapa de investigação consistiu em analisar o comportamento capacitivo de dupla camada elétrica do Ppi depositado sobre a FCA. A Figura 12 apresenta o comportamento eletroquímico capacitivo da FCA e do sistema Ppi/FCA em uma solução contendo  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Comparando-se os perfis voltamétricos verifica-se uma diminuição acentuada da corrente capacitiva para o sistema Ppi/FCA. Com a deposição do Ppi sobre e FCA, esperava-se um aumento da corrente capacitiva em decorrência do aumento da área de contato do sistema Ppi/FCA com o eletrólito. Essa diminuição da corrente capacitiva com a eletropolimerização do pirrol sobre a FCA pode estar relacionada com as características morfológicas e estruturais que podem ser melhoradas a partir dos estudos mais aprofundados das condições experimentais de síntese do Ppi.



**Figura 12 - Voltamogramas cíclicos das FC e FCA + PPI em  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Velocidade de Polimerização  $10 \text{ s}$**

A Figura 13 apresenta as imagens de MEV para a FCA e para o sistema Ppi/FCA. A Figura 13(a) mostra que a FCA foi totalmente revestida com o Ppi, onde se formou uma camada uniforme de Ppi apresentando pequenos aglomerados que se encontram distribuídos aleatoriamente sobre a FCA. Por outro lado, a Figura 13(b) mostra que a FCA sem o revestimento com o Ppi apresenta uma superfície lisa e sem a presença de ranhuras. Com base nesses resultados, fica evidente a eletropolimerização do pirrol sobre a FCA, porém, a sua contribuição para o aumento da capacitância de dupla camada elétrica não foi observada.

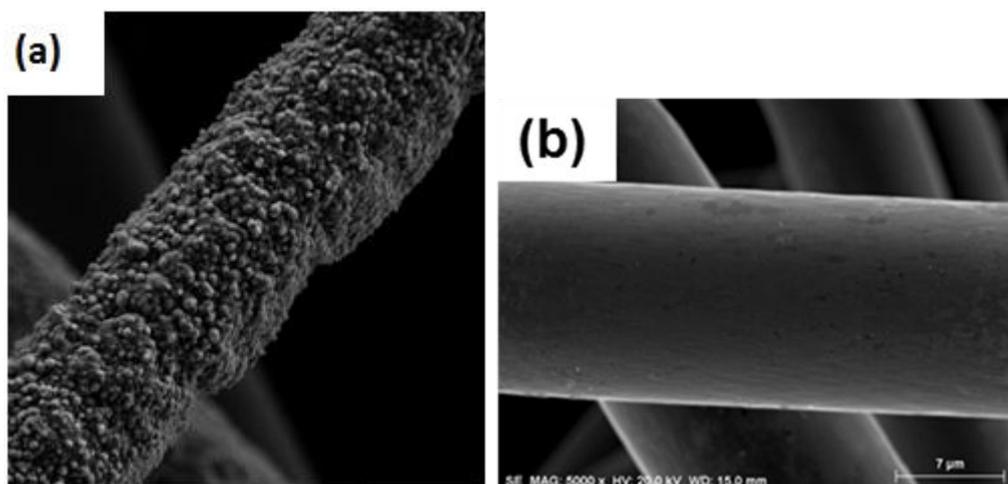
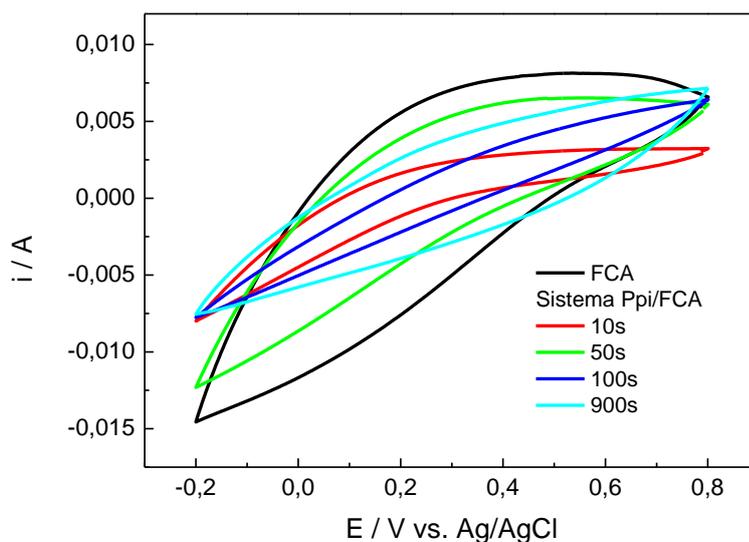


Figura 13 - Imagens MEV com ampliação de 5000x (a) FCA+ppy, (b) FCA

Apesar de não se confirmar o aumento da capacitância de dupla camada elétrica com o Ppi depositado sobre a FCA, os estudos prosseguiram avaliando-se a resposta de capacitância de dupla camada elétrica dos sistemas Ppi/FCA preparados por cronoamperometria aplicando-se diferentes densidades de carga estabelecidas com os diferentes de tempos de polimerização (10s, 50s, 100s e 900s). A Figura 14 apresenta o comportamento de capacitância de dupla camada elétrica em um intervalo de potencial de -0,2 V a 0.8 V dos sistemas Ppi/FCA em uma solução aquosa contendo  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Analisando-se os perfis voltamétricos, observa-se que não houve um aumento linear da corrente capacitiva com o aumento do tempo de polimerização. Esse resultado revela que capacidade de carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica independe do tempo de polimerização, que provavelmente pode estar relacionada ao aspecto morfológico e estrutural dos sistemas Ppi/FCA.



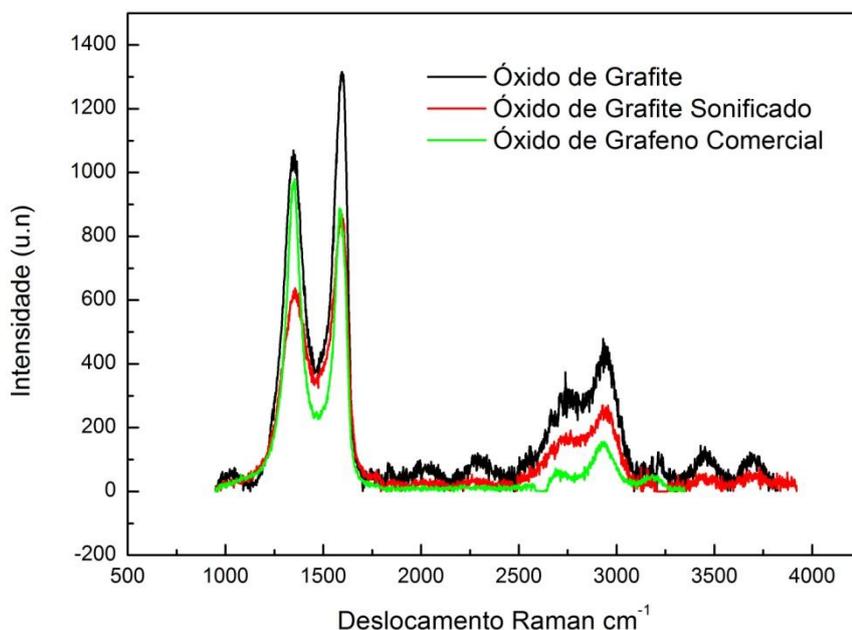
**Figura 14 - Voltamogramas cíclicos da FCA e dos sistemas Ppi/FCA preparados em diferentes tempos de polimerização a um potencial de 0,6 V em  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .**

### 1.1 ÓXIDO DE GRAFITE SONIFICADO

Nesta etapa investigou-se uma metodologia para a obtenção do óxido de grafeno a partir da sonificação do óxido de grafite obtido pelo método de esfoliação química de Hummers. Neste projeto, a preparação do óxido de grafeno foi uma etapa fundamental para a obtenção dos compósitos OG/Ppi/FCA. A caracterização estrutural do óxido de grafeno obtido foi feita utilizando-se a técnica de espectroscopia de espalhamento Raman.

A figura 15 apresenta os espectros Raman do óxido de grafite, óxido de grafite sonificado e o óxido de grafeno comercial. Todos os espectros exibem picos característicos na região entre  $1000$  e  $1800 \text{ cm}^{-1}$  para energia de excitação no visível. As bandas encontradas neste intervalo são conhecidas como bandas D ( $1200$  a  $1400 \text{ cm}^{-1}$ ) e G ( $1500$  a  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ). De acordo com a literatura, a banda G pode ser relacionada com as vibrações C-C do grafite, as quais estão presentes nos materiais carbonosos. Por outro lado, a banda D tem relação com a desordem da estrutura hexagonal do grafite. Como a banda D

está associada à pobre grafitação, ela é conhecida como a banda da “desordem” ou banda amorfa, e ela tende a desaparecer com o aumento da temperatura de produção dos materiais carbonosos. Baseado no que foi exposto e comparando-se os espectros Raman, confirma-se que a metodologia foi eficiente para a obtenção do óxido de grafeno a partir da sonificação do óxido de grafite. Uma diferença crucial pode ser visualizada na intensidade de pico e na largura da meia altura das bandas D e G. Essa diferença pode ser inferida a maior desorganização na estrutura gráfitica para o óxido de grafeno comercial comparada a óxido de grafite sonificado associada a presença de defeitos estruturais. Estes defeitos superfícies alteram significativamente as vibrações do espectro Raman, aumentando assim a contribuição do pico D. Sendo assim, é possível evidencia que o material obtido a partir da sonificação do óxido de grafite apresenta as características estruturais de um óxido de grafeno.



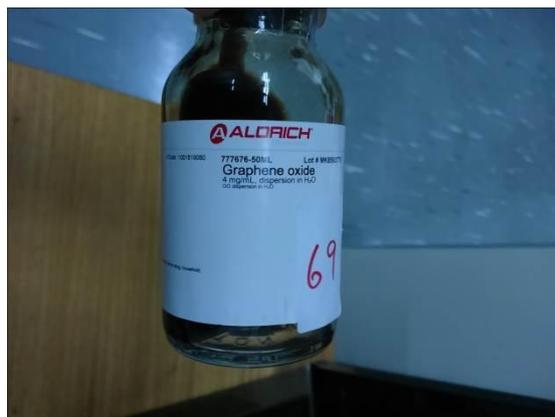
**Figura 15 – Espectros Raman do óxido de grafite, óxido de grafite sonificado e óxido de grafeno comercial**

As figuras 16 e 17 apresentam as imagens obtidas para o óxido de grafite sonificado e o óxido de grafeno comercial. Como pode ser visualizado

nas imagens, a aparência adquirida do óxido de grafite após o processo de sonificação e a do óxido de grafite comercial é bastante semelhante, o que confirma a obtenção do óxido de grafeno a partir da sonificação do óxido de grafite.



**Figura 16: Óxido de grafite após sonificação**



**Figura 17: Óxido de grafeno comercial**

## 2. CONCLUSÃO

Baseado nos resultados obtidos, conclui-se que fibras de carbono produzidas a partir de fibras PAN de aplicação têxtil, além do baixo custo e processamento genuinamente brasileiro, apresentaram excelentes características físicas para sua utilização como matriz de compósitos visando a aplicação como capacitores eletroquímicos. Esta etapa do trabalho apresentou importantes contribuições para o estudo e compreensão do processo de ativação das FC. O processo de ativação nas FC foi fundamental para a produção de fibras com elevada área superficial e distribuição de tamanhos de poros determinantes para o aumento da capacitância específica das FC.

Através das técnicas de caracterização empregadas neste trabalho, foi constatado que durante o processo de ativação das FC, são criados defeitos na superfície da FCA e também foi observada uma diminuição de oxigênio presente na amostra. As imagens de MEV foram importantes para a caracterização dos poros formados na estrutura filamentosa das FC. Com o ajuste dos espectros Raman da FCA foi verificado um aumento de intensidade do pico D, o qual está associado à desorganização da estrutura gráfica com o processo de ativação. Os ajustes do espectro de DRX confirmaram a presença de defeitos estruturais de superfície na FCA ocorridas com a diminuição do tamanho de cristalitos devido ao tensionamento da superfície provocado pelo processo de ativação. Esse tensionamento refletiu na intensidade do pico difratado onde a FCA apresentou uma menor intensidade devido ao tamanho dos cristalitos.

A análise de capacitância específica feita por voltametria cíclica em 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mostraram um aumento significativo da corrente capacitiva para a FCA no intervalo de potencial analisado em razão do aumento da área superficial de contato comparada a FC.

Os resultados de voltametria cíclica confirmaram a eletropolimerização do pirrol sobre a FCA através da presença dos processos redox característicos do pirrol. Entretanto, os resultados de capacitância da dupla camada elétrica do Ppi depositado sobre FCA em diferentes condições experimentais não apresentaram uma resposta satisfatória.

A metodologia de sonificação do óxido de grafite obtido pela esfoliação química do grafite foi eficiente na obtenção do óxido de grafeno. Isso foi confirmado comparando-se os espectros Raman e a aparência do óxido grafite sonificado e do óxido de grafeno comercial, os quais apresentam as características físicas muito semelhantes.

Os resultados até então obtidos foram importantes para a continuidade do projeto proposto que consistirá na preparação dos compósitos FCA/Ppy/OGR.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W. S. Hummers and R. E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 1339.
- [2] J. Joo, S.H. Lee, K.S. Ryu, *Synth. Met.*, **2003**, 135, 135.
- [3] Interavia, ed. Hiding from radar, *Interavia*, 11: 1.191, 1998.
- [4] L.C. Oberholtzer; in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, H.F. Mark; N.M. Bicales; C.G. Overberger; G. Menges; J.I. Kroschwitz; eds., John Wiley & Sons, 2a ed. New York, vol. 5, 609, 1987.
- [5] L.C. Oberholtzer; in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, H.F. Mark; N.M. Bicales; C.G. Overberger; G. Menges; J.I. Kroschwitz; eds. John Wiley & Sons, 2a. ed. New York, Supplement, 155, 1987.
- [6] R. Faez, M.C. Rezende, I.M. Martin, M.A. de Paoli, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2000**, 10, 130.
- [7] Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. GR/OGRill, P. Avouris, *Science*, **2010**, 327, 662.
- [8] L. Liao, Y.-C. Lin, M. Bao, R. Cheng, J. Bai, Y. Liu, Y. Qu, K. L. Wang, Y. Huang, X. Duan, *Nature*, **2010**, 467, 305.
- [9] F. Schwierz, *Nat. Nanotechnol.*, **2010**, 5, 487.
- [10] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A. Ferrari, *Nat. Photonics*, **2010**, 4, 611.
- [11] H. X. Chang, Z. Sun, Q. Yuan, F. Ding, X. Tao, F. Yan, Z. Zheng, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 4872.
- [12] H. X. Chang, Z. Sun, M. Saito, Q. Yuan, H. Zhang, J. Li, Z. Wang, T. Fujita, F. Ding, Z. Zheng, F. Yan, H. Wu, M. W. Chen, Y. Ikuhara, *ACS Nano*, **2013**, 7, 6310.
- [13] H. X. Chang, J. Cheng, X. Liu, J. Gao, M. Li, J. Li, X. Tao, F. Ding, Z. Zheng, *Chem.–Eur. J.*, **2011**, 17, 8896.
- [14] Y. Wang, H. X. Chang, H. K. Wu, H. Liu, *J. Mater. Chem. B*, **2013**, 1, 3521.
- [15] C. Koch, *J. Mater. Sci.*, **2007**, 42, 1403.
- [16] A.J.G. Zarbin, *Química Nova*, **2007**, 30, 1469.
- [17] N.M. Jose, L.A.S.A. Prado, *Química Nova*, **2005**, 28, 281.
- [18] E.M. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, 149, 101.