



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2018/03.06.17.05-TDI

COMPÓSITO NANOESTRUTURADO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO/ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO/FIBRA DE CARBONO APLICADO COMO ELETRODO EM SUPERCAPACITOR

William Diniz de Toledo

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Andrea Boldarini Couto, e Neidenêi Gomes Ferreira, aprovada em 08 de março de 2018.

URL do documento original:

<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3QLR9LP>

INPE
São José dos Campos
2018

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GBDIR)

Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

E-mail: pubtc@inpe.br

**COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO
DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):****Presidente:**

Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação (CPG)

Membros:

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (COCST)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação-Geral de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CGCEA)

Dra. Carina de Barros Melo - Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial (CGETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação-Geral de Observação da Terra (CGOBT)

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CGCPT)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Duca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2018/03.06.17.05-TDI

COMPÓSITO NANOESTRUTURADO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO/ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO/FIBRA DE CARBONO APLICADO COMO ELETRODO EM SUPERCAPACITOR

William Diniz de Toledo

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Andrea Boldarini Couto, e Neidenêi Gomes Ferreira, aprovada em 08 de março de 2018.

URL do documento original:

<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3QLR9LP>

INPE
São José dos Campos
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Toledo, William Diniz de.

T575c Compósito nanoestruturado de dióxido de titânio/óxido de grafeno reduzido/fibra de carbono aplicado como eletrodo em supercapacitor / William Diniz de Toledo. – São José dos Campos : INPE, 2018.

xxviii + 89 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2018/03.06.17.05-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2018.

Orientadores : Drs. Andrea Boldarini Couto, e Neidenêi Gomes Ferreira.

1. Óxido de grafeno. 2. Óxido de grafeno reduzido. 3. Fibra de carbono. 4. Redução eletroquímica. 5. Supercapacitor. I.Título.

CDU 661.97



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/).

Aluno (a): **William Diniz de Toledo**

Título: "COMPÓSITO NANOESTRUTURADO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO/ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO/FIBRA DE CARBONO APLICADO COMO ELETRODO EM SUPERCAPACITOR"

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de **Mestre** em **ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores**

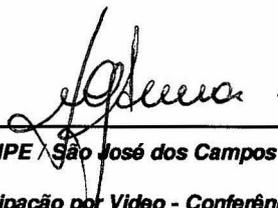
Dra. Andrea Boldarini Couto



Presidente / Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Participação por Vídeo - Conferência

Dra. Neidenêi Gomes Ferreira



Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Participação por Vídeo - Conferência

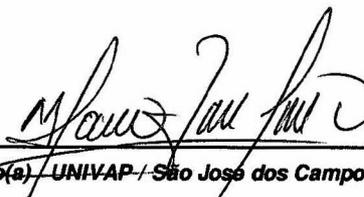
Dra. Dalva Alves de Lima Almeida



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Participação por Vídeo - Conferência

Dr. Marco Antonio Ramirez Ramos



Convidado(a) - UNIVAP / São José dos Campos - SP

Participação por Vídeo - Conferência

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

São José dos Campos, 08 de março de 2018

Quando você perde a mente limitada, você liberta sua vida.

System of a Down, trecho de 'Aerials'

A meus pais que sempre me apoiaram e a todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus por ter propiciado todas as excelentes oportunidades da minha vida que me levaram a esta jornada.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), por ter disponibilizado toda a infraestrutura necessária para a execução deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo auxílio financeiro da bolsa de mestrado.

À Dr.^a Neidenêi Gomes Ferreira pela oportunidade, pela orientação pessoal e profissional, pelos ensinamentos, pela paciência durante a execução de todo o projeto, pela amizade e constante apoio na realização desta dissertação.

À Dr.^a Andrea Boldarini Couto pela orientação, pelos ensinamentos no laboratório, pela amizade, pelo auxílio no desenvolvimento desta dissertação e ajuda em variações medições.

À Dr.^a Dalva Alves de Lima Almeida pela orientação, pelos ensinamentos no laboratório, por sua paciência, pela amizade, pelo auxílio no desenvolvimento desta dissertação e ajuda em várias medições.

Aos amigos de laboratório: Me. André Ferreira Sardinha, Me. Lânia Auxiliadora Pereira, Me. Lilian Mieke da Silva, Me. Marta dos Santos e Dr.^a Sílvia Sizuka Oishi pela troca de experiências e por todos os bons momentos que passamos juntos.

Aos membros da banca e seus suplentes, por terem aceitado o convite para participar desta defesa.

Aos amigos e funcionários do LAS, que de forma direta ou indireta, colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

E a toda minha família pela compreensão e carinho em todos os momentos que precisei, e aos demais que não foram citados, mas que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Os materiais carbonosos têm sido amplamente estudados para aplicação como eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia. Particularmente, a fibra de carbono (FC) e o óxido de grafeno reduzido (OGR) têm possibilitado novas oportunidades para melhorar o desempenho dos supercapacitores devido às suas respectivas propriedades tais como elevada área superficial específica, condutividade e estabilidade química. Por outro lado, os supercapacitores baseados em óxidos metálicos possuem elevada capacitância específica, alta potência e densidade de energia. Portanto, a combinação de ambos materiais podem resultar em um material compósito com propriedades superiores em relação à seus materiais constituintes. Neste contexto, este trabalho apresenta a produção e caracterização de compostos ternários ($\text{TiO}_2/\text{OGR}/\text{FC}$) visando a aplicação destes como eletrodos em supercapacitores. A caracterização morfológica e estrutural dos compostos foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-EC), Espectroscopia de Espalhamento Raman e Difração de Raios-X, respectivamente. O desempenho eletroquímico dos eletrodos foi avaliado por Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), voltametria cíclica (VC) e testes de carga/descarga. As imagens MEV-EC mostraram que a FC foi totalmente recoberta por folhas de OGR. Nas imagens do $\text{TiO}_2/\text{OGR}/\text{FC}$ foram observadas a presença de uma distribuição homogênea de nanopartículas de TiO_2 sobre a superfície das folhas de grafeno. Como esperado, a densidade de nanopartículas de TiO_2 aumentou gradualmente a medida que aumentou-se o tempo de deposição. Os resultados eletroquímicos mostraram que o compósito binário (OGR/FC) apresentou um aumento significativo do efeito capacitivo se comparado com a FC, o qual pode ser atribuído ao aumento da área superficial do material compósito devido à rugosidade das folhas de OGR depositadas. Dentre os compostos ternários estudados, o compósito $\text{TiO}_2/\text{OGR}/\text{FC}$ com tempo de deposição de 5 min foi o que apresentou melhor desempenho eletroquímico, indicando que a incorporação controlada de nanopartículas menores de TiO_2 bem como a densidade das mesmas potencializa os processos de transferência de carga, o que o torna promissor para uma possível aplicação como eletrodo em supercapacitores.

Palavras-chave: Óxido de grafeno. Óxido de grafeno reduzido. Fibra de carbono. Redução eletroquímica. Supercapacitor.

NANOSTRUCTURED COMPOSITE TITANIUM DIOXIDE/REDUCED GRAPHENE OXIDE/CARBON FIBER APPLIED AS ELECTRODE FOR SUPERCAPACITOR

ABSTRACT

Carbon-based materials has been widely studied as electrodes in energy storage devices. Particularly, carbon fiber (CF) and reduced graphene oxide (rGO) have brought new opportunities for electrodes improvement in supercapacitor performance due to their high specific surface area, conductivity and chemical stability. On the other hand, metal oxide based supercapacitors have high specific capacitance, high power and energy density. Thus, the coupling of both materials may result in a composite material with superior properties. In this context, this work presents the production and characterization of the $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{CF}$ ternary composite applied as electrodes in supercapacitors. The morphological and structural composite characterizations were performed by Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (SEM-FEG), Raman scattering spectroscopy and X-ray diffraction (XRD), respectively. The electrochemical characterizations were performed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV) and charge/discharge tests. SEM-FEG images showed that CF was totally covered by rGO sheets while $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{CF}$ images depicted homogeneous TiO_2 nanoparticles distribution on the of graphene sheet surfaces. As expected, TiO_2 nanoparticles density increased as a function of the deposition time. The electrochemical results showed that the binary composite (rGO/CF) presented a significant increase of the capacitive effect when compared to that of CF, which can be attributed to the high surface area of binary composite due to the roughness of the rGO sheets onto CF surface. Among the ternary composites studied, the $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{CF}$ composite with deposition time of 5 min showed the best electrochemical performance, indicating that the controlled incorporation of the smallest TiO_2 nanoparticle as well as its density enhanced the charge transfer process. These results showed that $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{CF}$ ternary composite has a great potential as new promising electrode for applications in supercapacitors.

Keywords: Graphene oxide. Reduced graphene oxide. Carbon Fiber. Electrochemical reduction. Supercapacitor.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág</u>
Figura 2. 1 - Etapas da produção da FC.	12
Figura 2. 2 - Reações químicas durante o processo de estabilização oxidativa e carbonização da PAN para a produção da FC.....	15
Figura 2. 3 - Unidade estrutural básica usada para descrever o tamanho dos cristalitos na FC.	17
Figura 2. 4 - Modelo de Lerf-Klinowski do OG com omissão de grupos funcionais menores (carboxila, carbonila, éster, etc) no contorno dos planos de carbono das folhas de OG.....	19
Figura 2. 5 - Célula unitária do rutilo e anátase.....	24
Figura 2. 6 - Os planos (110) e (111) da rede cristalina cúbica simples.....	28
Figura 2. 7 - Visualização da equação de Bragg.....	29
Figura 2. 8 - Representação das dimensões de La e Lc em um cristalito.	30
Figura 2. 9 - Curvas da Voltametria cíclica.....	33
Figura 2. 10 - Diagrama de Nyquist e a representação do circuito de Randles.	35
Figura 2. 11 - Esquematização do circuito elétrico.....	36
Figura 3. 1 - Fluxograma experimental da obtenção dos compósitos.	39
Figura 3. 2 - Fluxograma experimental do OG.	41
Figura 3. 3 - Mistura de grafite em pó e NaNO ₃	42
Figura 3. 4 - Solução após término da etapa em banho de gelo.....	42
Figura 3. 5 - Solução após término da etapa de aquecimento e finalização. ...	43
Figura 3. 6 - Processo de centrifugação da solução.	44
Figura 3. 7 - Produto obtido após processo de filtragem.....	44
Figura 3. 8 - Produto obtido após processo de secagem.	45
Figura 4. 1 - Micrografia do OG.....	50
Figura 4. 2 - Micrografias da FC.....	50
Figura 4. 3 - Micrografias do OGR/FC.....	51
Figura 4. 4 - DRX das amostras de carbono.	53
Figura 4. 5 - Espectros de espalhamento Raman das amostras de carbono. ...	56

Figura 4. 6 - Micrografia do compósito TiO ₂ /OGR/FC com 5 min de depósito.	58
Figura 4. 7 - Micrografia do compósito TiO ₂ /OGR/FC com 15 min de depósito.	58
Figura 4. 8 - Micrografia do compósito TiO ₂ /OGR/FC com 30 min de depósito.	59
Figura 4. 9 - Micrografia do compósito TiO ₂ /OGR/FC com 60 min de depósito.	59
Figura 4. 10 - Micrografia do compósito TiO ₂ /OGR/FC com 90 min de depósito.	60
Figura 4. 11 - Micrografia do compósito TiO ₂ /OGR/FC com 120 min de depósito.	60
Figura 4. 12 - Espectro XPS no modo survey do compósito ternário.	61
Figura 4. 13 - Espectro XPS no modo de alta resolução na região Ti2p.	62
Figura 4. 14 - Diagrama de Nyquist da FC, OGR/FC e TiO ₂ /OGR/FC com tempo de deposição de 5 min.	64
Figura 4. 15 - Diagrama de Nyquist da FC, OGR/FC e os compósitos ternários.	64
Figura 4. 16 - Curva logarítmica da impedância total em função da frequência.	66
Figura 4. 17 – Voltamograma cíclico da FC obtido em diferentes velocidades de varredura.	68
Figura 4. 18 – Voltamograma cíclico do compósito OGR/FC obtido em diferentes velocidades de varredura.	68
Figura 4. 19 – Voltamogramas cíclicos dos compósitos TiO ₂ /OGR/FC obtidos em diferentes velocidades de varredura.	70
Figura 4. 20 – Voltamograma cíclico comparativo da FC, OGR/FC e TiO ₂ /OGR/FC com tempo de deposição de 5 min, obtido com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	71
Figura 4. 21 – Voltamograma cíclico comparativo da FC, OGR/FC e os compósitos ternários, obtido com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	71

Figura 4. 22 - Curva de C/D da FC obtida em diferentes densidades de corrente.....	73
Figura 4. 23 - Curva de C/D do compósito OGR/FC obtida em diferentes densidades de corrente.....	73
Figura 4. 24 - Curvas de C/D dos compósitos TiO ₂ /OGR/FC obtidas em diferentes densidades de corrente.....	74
Figura 4. 25 – Curva de C/D comparativa da FC, OGR/FC e TiO ₂ /OGR/FC com 5 min, obtida com densidade de corrente de 500 μA cm ⁻²	75

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág</u>
Tabela 2. 1 - Propriedades de um supercapacitor e um capacitor dielétrico convencional.	6
Tabela 4. 1 - Dados estruturais obtidos pelas leis de Bragg e Scherrer.....	54
Tabela 4. 2 - Características espectrais da banda D e G extraídas dos materiais carbonosos.....	56
Tabela 4. 3 - R_{tc} para a FC, OGR/FC e os compósitos ternários.	65
Tabela 4. 4 - C_{esp} da FC, OGR/FC e os compósitos ternários.	76

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ASE	Área superficial específica
CEDC	Capacitor Eletroquímico de Dupla Camada
CEs	Capacitores eletroquímicos
DRX	Difração de raios-X
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LABEMAC	Laboratório de Eletroquímica e Materiais Carbonosos
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MEV-EC	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
OG	Óxido de grafeno
OGR/FC	Óxido de grafeno reduzido/ fibra de carbono
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
PAN	Poliacrilonitrila
PANI	Polianilina
PANox	PAN oxidada
PEH	Plano externo de Helmholtz
pH	Potencial hidrogeniônico
PIH	Plano interno de Helmholtz
Redox	Reações de redução-oxidação ou oxirredução
rpm	Rotações por minuto
VC	Voltametria Cíclica
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angstrom
θ	Ângulo de difração
μA	micrompère
μF	microfarad
μm	Micrometro
λ	Comprimento de onda
π	Ligação química π
Ω	Ohms
$\text{Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$	Eletrodo de referência de Prata/Cloreto de Prata em meio de Cloreto de Potássio saturado
BaCl_2	Cloreto de Bário
C1s	Pico fotoeletrônico do carbono
CO_2	Dióxido de Carbono
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Etanol
Co_3O_4	Óxido de Cobalto (II,III)
$^\circ\text{C}$	Graus Celsius
C_{bf}	Capacitância a baixas frequências
C_{dc}	Capacitância da dupla camada
C_{esp}	Capacitância específica
cm	Centímetro
d_{hkl}	Distância interplanar
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
eV	Elétron-volt
f	frequência
f_c	Frequência de relaxação característica
G	Giga

h	Horas
hkl	Índices de Miller
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
Hz	Hertz
I _{pa}	Corrente de pico anódico
I _{pc}	Corrente de pico catódica
K	Graus Kelvin
kg	Kilograma
L	Litro
L _a	Tamanho do cristalito
L _c	Altura de empilhamento
Li	Lítio
M	Mega
m	metro
mA	Miliampère
min	Minutos
mg	Miligrama
mL	Mililitro
MnO ₂	Dióxido de Manganês
NaNO ₃	Nitrato de Sódio
nm	Nanometro
NiO	Óxido de Níquel
O1s	Pico fotoeletrônico do oxigênio
Pa	Pascal
R _e	Resistência do eletrólito
R _l	Resistência limite
R _{tc}	Resistência de transferência de carga
RuO ₂	Óxido de Rutênio

S	Siemens
sp^2	Hibridização sp^2
sp^3	Hibridização sp^3
Ti2p	Pico fotoeletrônico do titânio
V	Volt
v/v	Volume/volume
W	Watts
Z	Impedância

SUMÁRIO

	<u>Pág</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Supercapacitores.....	5
2.1.1 Os Capacitores eletroquímicos.....	5
2.1.2 O papel dos materiais carbonosos nos supercapacitores	9
2.2 Fibra de carbono	11
2.2.1 Produção da FC.....	12
2.2.1.1 Polimerização.....	13
2.2.1.2 Fiação.....	13
2.2.1.3 Estabilização e Carbonização	14
2.2.2 Desenvolvimento estrutural	14
2.2.2.1 Reação de estabilização	14
2.2.2.2 Reação de carbonização.....	16
2.3 O óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido.....	18
2.4 Dióxido de titânio	23
2.5 Conceitos Teóricos das Técnicas utilizadas neste trabalho	25
2.5.1 Espectroscopia de espalhamento Raman	25
2.5.2 Difratomia de raios-X.....	27
2.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	30
2.5.4 Voltametria	31
2.5.4.1 Voltametria cíclica	32
2.5.5 Carga/Descarga (C/D)	33
2.5.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica	34

3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
3.1	Obtenção do óxido de grafeno	39
3.2	Obtenção do compósito binário OGR/FC	45
3.3	Obtenção do compósito ternário TiO ₂ /OGR/FC.....	46
3.4	Técnicas de caracterização	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.2	Caracterização morfológica e estrutural	49
4.1.2	Compósito binário.....	49
4.1.2.1	Análise de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo	49
4.1.2.2	Análise de difração de raios-X.....	51
4.1.2.3	Análise de espectroscopia de espalhamento Raman.....	54
4.1.3	Compósito ternário	57
4.1.3.1	Análise de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo	57
4.1.3.2	Análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X	60
4.2	Caracterização eletroquímica.....	62
4.2.1	Análise de espectroscopia de impedância eletroquímica	62
4.2.2	Análise de voltametria cíclica	66
4.2.3	Análise de carga e descarga	72
5	CONCLUSÃO	77
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1 INTRODUÇÃO

A escassez das reservas de combustíveis fósseis devido aos níveis elevados do consumismo e o seu respectivo impacto ambiental trouxeram à tona a necessidade do desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e renováveis no setor de energia. Como resultado, foi observado uma contínua expansão no número de usinas eólicas e solares, além do desenvolvimento de veículos elétricos ou híbridos com baixas taxas de emissão de CO₂. Entretanto, como o sol não brilha durante a noite e o vento não sopra como bem queremos, a necessidade de se armazenar essa energia em dispositivos cresceu na mesma proporção que os esforços para produção de energia a partir de fontes renováveis. Desta maneira, os dispositivos de armazenamento de energia elétrica como baterias e capacitores eletroquímicos ganharam seu espaço no dia-a-dia (CONWAY, 1999; GOGOTSI e SIMON, 2011). Assim, foram notórias as necessidades do desenvolvimento de estudos sistemáticos e a obtenção de novos materiais que atendam as propriedades dos dispositivos de armazenamento de energia desde os portáteis (*celulares, notebooks, tablets*, entre outros) até as baterias de carros híbridos ou equipamentos industriais de grande porte.

Dentre os dispositivos de armazenamento de energia devem ser destacados os supercapacitores, também conhecidos como ultracapacitores ou capacitores eletroquímicos, cujas principais propriedades são o elevado ciclo de vida, maior potência específica e o carregamento/descarregamento em questão de segundos (SUNG et al, 2004). Deste modo, os materiais carbonosos como o grafeno e a fibra de carbono (FC) são utilizados para melhorar o desempenho dos supercapacitores devido as suas propriedades, tais como: elevada área superficial específica, baixa resistividade elétrica e estabilidade química (KE e WANG, 2016). Além disso, o desenvolvimento de materiais compósitos através da associação dos materiais carbonosos com nanopartículas de óxidos metálicos permitiu o desenvolvimento de novos materiais com propriedades singulares graças à sinergia das propriedades individuais de cada material componente (ZHANG et al, 2012).

Neste sentido, este trabalho apresenta a produção e caracterização de compósitos binários (OGR/FC) constituídos de óxido de grafeno reduzido (OGR) sobre a FC e dos compósitos ternários ($\text{TiO}_2/\text{OGR}/\text{FC}$) formados pela deposição do dióxido de titânio (TiO_2) sobre o OGR/FC. Para esta finalidade, um dos principais focos foi a utilização da redução eletroquímica como um processo inovador e ambientalmente limpo uma vez que não há consumo e nem geração de materiais tóxicos. O propósito da preparação destes compósitos foi obter materiais que apresentem elevada área superficial, associada à uma elevada capacitância específica para futura aplicação como eletrodos em supercapacitores.

No capítulo 1 desta dissertação está apresentada uma breve introdução do trabalho realizado e os tópicos abordados nos demais capítulos.

No capítulo 2 está apresentada a revisão bibliográfica, que contém uma breve descrição dos supercapacitores e dos materiais utilizados na obtenção dos compósitos.

No capítulo 3 está apresentada a metodologia detalhada da obtenção do óxido de grafeno (OG) através do método de Hummers modificado, a obtenção dos compósitos através da redução eletroquímica e as diversas formas de caracterização dos materiais.

No capítulo 4 são mostrados os estudos das propriedades morfológicas e estruturais dos materiais como grafite em pó, FC, OG e OGR/FC. Essas análises foram realizadas por meio da microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-EC), espectroscopia de espalhamento Raman e difração de raios-X (DRX). Adicionalmente foram apresentados com detalhes os resultados da obtenção dos compósitos ternários $\text{TiO}_2/\text{OGR}/\text{FC}$ obtidos em diferentes tempos de deposição (5, 15, 30, 60, 90 e 120 min). O estudo do $\text{TiO}_2/\text{OGR}/\text{FC}$ também foi acompanhado por MEV-EC e adicionalmente, foi acrescentado a análise química pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X ou XPS (do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*) para a comprovação do depósito de TiO_2 por meio do pico fotoeletrônico

correspondente. Por fim, este capítulo também apresenta a caracterização eletroquímica dos compósitos OGR/FC e $\text{TiO}_2/\text{OGR/FC}$ realizadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), voltametria cíclica (VC) e curvas de carga/descarga (C/D).

No capítulo 5 estão apresentadas as conclusões deste trabalho considerando os compósitos estudados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Supercapacitores

2.1.1 Os Capacitores eletroquímicos

Dentre a diversidade de dispositivos de armazenamento de energia, os capacitores eletroquímicos (CEs), também conhecidos como supercapacitores ou ultracapacitores, têm atraído enorme atenção devido as suas propriedades, tais como, ciclo de vida mais longo e elevada dinâmica de propagação de carga. CEs são utilizados numa ampla faixa de aplicações, tais como, dispositivos eletrônicos portáteis, sistemas de memória para computadores e particularmente em veículos automotivos híbridos. Neste último caso os CEs são normalmente acoplados com baterias primárias de alta energia ou células de combustível que servem como um sistema de armazenamento temporário de energia (SIMON e GOGOTSI, 2008).

CEs como as diversas classes de dispositivos de armazenamento de energia, podem ser constituídos por diversos materiais eletroativos (materiais carbonosos que apresentam elevada área superficial específica (ASE), polímeros condutores, óxidos metálicos, etc), eletrólitos (aquosos, não aquosos, poliméricos e líquidos iônicos) e configuração do dispositivo (simétrico e não simétrico) (TOLLEFSON, 2008). Uma das principais características dos CEs comparada com os capacitores dielétricos convencionais é o fornecimento de uma maior energia específica, como mostrado na Tabela 2.1. Particularmente isto ocorre devido ao aumento da quantidade de carga armazenada associada a elevada ASE e um sistema híbrido responsável pelo acúmulo de carga. Além disso, os CEs diferem-se dos capacitores convencionais por outras características, tais como: (i) respostas de carga/descarga na ordem de segundos; (ii) perfis de carga/descarga simétricos e (iii) excepcional ciclo de vida.

Tabela 2. 1 - Propriedades de um supercapacitor e um capacitor dielétrico convencional.

Propriedades	Supercapacitores	Capacitor dielétrico convencional
Densidade de Energia (Wh kg⁻¹)	1-10	10-100
Energia específica (W kg⁻¹)	500-10000	<1000
Tempo de descarga	s-min	0,3-3 h
Tempo de carregamento	s-min	1-5 h
Eficiência carga/descarga (%)	85-98	70-85
Ciclabilidade (ciclos)	>500000	~1000

Fonte: Tollefson (2008).

Os CEs podem ser classificados em duas classes conforme o mecanismo de armazenamento de energia. Um destes mecanismos é o Capacitor Eletroquímico de Dupla Camada (CEDC) descrito pelo modelo de Gouy-Chapman-Stern-Grahame, onde a energia origina-se da carga acumulada na interface eletrodo/eletrólito, altamente dependente da condutividade elétrica do material e a ASE em contato com o eletrólito. A outra classe são os pseudo capacitores, ou supercapacitores redox geralmente formados por óxidos metálicos (RuO₂, MnO₂, Co₃O₄, NiO, etc), nitretos, sulfetos e polímeros (polianilina (PANI), polipirrol, entre outros) nos quais ocorrem reações faradaíca reversíveis na superfície ou próxima a superfície do eletrodo para o armazenamento de energia. Entretanto, os dois mecanismos funcionam simultaneamente dependendo do material utilizado como eletrodo (CONWAY, 2013).

No caso dos CEDCs o armazenamento de carga eletrostática ocorre através da adsorção reversível de íons presentes no eletrólito sobre a superfície de um eletrodo eletroquimicamente estável com elevada ASE. O principal fator responsável pelos elevados valores de capacitância é a combinação da alta

ASE (geralmente $> 1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), com uma espessura da dupla camada elétrica extremamente pequena (ordem de angstroms) (SHUKLA et al, 2000). Neste tipo de CE, a capacitância ocorre devido a separação de cargas durante o processo de polarização na interface eletrodo/eletrólito produzindo o que Helmholtz descreveu em 1853 como capacitância da dupla camada (C_{dc}), Equação 2.1:

$$C_{dc} = \frac{\varepsilon A}{d} \quad (2.1)$$

Onde:

- a) ε = constante dielétrica da região da dupla camada elétrica;
- b) d = espessura da dupla camada elétrica (distância de separação de carga);
- c) A = área da superfície do eletrodo.

Neste tipo de CE nenhuma reação faradaica (redox) está envolvida no processo de armazenamento de carga, isto é, idealmente não ocorre nenhuma transferência de elétron para a superfície do eletrodo, e o armazenamento de carga e energia é prioritariamente de natureza eletrostática. Esse modelo de capacitância foi futuramente refinado por Gouy e Chapman, e Stern e Geary, que sugeriram a existência de uma camada difusa no eletrólito originada pela acumulação de íons próximos à superfície do eletrodo. A C_{dc} geralmente varia entre 5 a 20 $\mu\text{F cm}^{-2}$ dependendo do eletrólito utilizado (PANDOLFO e HOLLENKAMP, 2006). De modo geral, a capacitância específica (C_{esp}) em soluções alcalinas ou ácidas é geralmente maior que em eletrólitos orgânicos, entretanto os eletrólitos orgânicos, como acetonitrila e carbonato de propileno são amplamente mais utilizados por poderem operar em altos potenciais (acima de 2,7 V para alguns sistemas). Isto ocorre porque a energia armazenada (E) é proporcional ao quadrado da voltagem (V) multiplicado pela capacitância (C) (PANDOLFO e HOLLENKAMP, 2006), de acordo com a Equação 2.2:

$$E = \frac{CV^2}{2} \quad (2.2)$$

Como mencionado anteriormente, nos CEDCs não ocorrem reações faradaica (redox) na superfície dos eletrodos, portanto, a ausência deste tipo de reação elimina o inchamento do material eletroativo, como ocorre durante os ciclos de carga/descarga em baterias convencionais. Estes dispositivos também apresentam uma vida útil superior quando comparado com os capacitores convencionais. Adicionalmente, o solvente nos CEDCs não se envolve no mecanismo de armazenamento de carga, diferente das baterias de íon-Li, onde ocorre a interferência do solvente na interface eletrodo/eletrólito. Desta forma, nos CEDCs não existe uma limitação quanto à escolha do solvente ou eletrólito, podendo ajustar estas variáveis para otimizar o desempenho energético em baixas temperaturas (abaixo de -40 °C). Entretanto, devido ao mecanismo de carregamento eletrostático na superfície, estes dispositivos sofrem uma limitação quanto à densidade de energia. Isso explica porque atualmente as pesquisas possuem como foco o aumento do desempenho energético dos CEDCs (KÖTZ e CARLEN, 2000).

No caso dos pseudocapacitores o efeito de capacitância surge devido a formação de uma dupla camada elétrica resultante de reações faradaicas reversíveis que ocorrem a uma velocidade muito alta no eletrodo. O mecanismo de armazenamento de carga pseudocapacitivo ocorre através das reações de oxidação ou redução entre os materiais do eletrodo e os íons do eletrólito (LIU et al, 2010) Neste caso, os pseudocapacitores podem ser distinguidos das baterias convencionais devido a sua maior densidade de potência que está associada as rápidas reações redox. Em relação aos CEDCs, essa classe de capacitores apresenta elevados valores de C_{esp} , mas, por outro lado, tem sua vida útil comprometida devido à baixa ciclabilidade. No caso dos óxidos metálicos, a formação da dupla camada ocorre da adsorção de prótons à superfície do óxido (YU et al, 2013). Uma das principais vantagens na utilização de óxidos em pseudocapacitores deve-se as

características morfológicas, isto é, as formas e os tamanhos das partículas que compõem os filmes de óxidos elevam a ASE.

Baseado na discussão acima e considerando a importância da utilização de eletrodos com elevada ASE no desenvolvimento de supercapacitores, segue uma breve exposição acerca dos materiais carbonos.

2.1.2 O papel dos materiais carbonosos nos supercapacitores

O carbono é considerado um elemento extraordinário devido a variedade de arranjo estrutural que originam inúmeros alótropos (ex: diamante, grafite, fulereno, entre outros), que apresentam propriedades físico-químicas singulares, tais como: alta condutividade, estabilidade térmica, resistência à corrosão, distribuição controlada de porosidade, alta ASE (~ 1 a $>2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), compatibilidade com diversos materiais para formação de compósitos e custo relativamente baixo (MCENANEY, 1999; PIERSON, 1993). Devido as propriedades listadas acima, os materiais carbonosos têm sido objeto de intensa pesquisa para o desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores. Dentre as propriedades citadas, as mais relevantes são: (i) condutividade e (ii) área superficial, as quais são responsáveis para otimização do armazenamento de energia em um dispositivo.

Tanto a condutividade quanto a ASE estão diretamente associadas à distribuição do tamanho de poros. A maioria dos materiais precursores do carbono são geralmente bons isolantes (resistência $> 10^{12} \Omega \text{ cm}$) devido à alta proporção de ligações σ e as estruturas de carbono do tipo sp^3 . Porém, esta condutividade é fortemente influenciada pelo tratamento térmico. Com o aumento da quantidade de carbono sp^2 durante o processo de carbonização ocorre um aumento progressivo da condutividade do material devido ao fenômeno de transporte de carga dos elétrons deslocalizados das ligações π (HARRIS, 1997). A faixa de temperatura na qual se observa o aumento da condutividade do material carbonoso (600-700 °C) corresponde à faixa na qual ocorre a volatilização dos grupos funcionais ácidos, formando subprodutos como H_2O e CO_2 . Assim, o tratamento térmico pode aumentar a condutividade

do material através da alteração do grau de desordem da estrutura cristalina, que pode variar desde o carbono amorfo até próximo à formação de um perfeito cristal de grafite (formado em temperaturas >2500 °C) (KINOSHITA, 1988). Além disso, a presença de oxigênio na superfície afeta a resistividade dos materiais carbonosos. Grupos funcionais contendo oxigênio, os quais se formam principalmente nas bordas dos microcristalitos de grafite, aumentam a barreira para a transferência de elétrons de um microcristalito para o outro (POLOVINA et al, 1997). Entretanto, a remoção do oxigênio superficial, através de um tratamento térmico (~ 1000 °C) em atmosfera inerte, diminui a resistividade elétrica.

Em relação à ASE, deve ser analisada a presença de micro/meso e macroporos no material carbonoso e a influência destes poros no contato com o eletrólito. Microporos têm uma alta área superficial e quando presentes em maiores proporções são o principal contribuidor para a medição da ASE. O tamanho de um microporo pode variar até as dimensões próximas do tamanho das moléculas do eletrólito e possui uma grande influência nos processos de adsorção. No caso de poros mais estreitos, a adsorção ocorre através do preenchimento do poro ao invés de apenas recobrir superficialmente o mesmo. Os mesoporos também contribuem para aumento da área superficial e as suas dimensões relativamente largas melhoram o processo de adsorção, devido ao transporte por difusão. Por outro lado, os macroporos geralmente tem uma contribuição desprezível no aumento da área superficial e sua função principal é atuar como um meio de transporte dos íons para o interior do material. Em última análise, o tamanho dos poros pode ser próximo das dimensões da dupla camada, e como resultado o movimento de íons do eletrólito será restrito e, eventualmente, haverá uma limitação na formação da dupla camada. Neste caso, os poros nestas dimensões (fortemente dependente do tamanho dos íons do eletrólito), não serão efetivamente utilizados e não contribuirão efetivamente no efeito da C_{dc} (BÉGUIN et al, 2010).

Baseado na discussão acima, pode-se perceber que surge uma inevitável resistência do eletrólito na profundidade do poro. Esta resistência (R) está

associada com a C_{dc} da superfície do material. Portanto, surge então um circuito RC que limita a carga e descarga. Em um material com micro poros em baixas taxas de carga, ou frequências, os íons do eletrólito possuem tempo suficiente para penetrar no interior dos poros. Por outro lado, quando a taxa de carga ou a frequência aumenta, a penetração dos íons vai diminuindo. De maneira análoga poros largos (meso poros) diminuem o efeito da resistência do eletrólito e melhoram a penetração dos íons, e conseqüentemente otimizam o efeito da C_{dc} (BÉGUIN et al, 2010).

Portanto o tratamento térmico, presença ou ausência de grupos funcionais na superfície, área superficial e a porosidade são os fatores que mais influenciam nas propriedades dos materiais carbonosos. Dentre a diversidade dos materiais carbonosos disponíveis, tais como: carbono vítreo, o grafite pirolítico, nanotubos de carbono, entre outros, a FC tem sido um dos materiais mais promissores para serem aplicados como eletrodos em supercapacitores devido a possibilidade de atuar tanto como um eletrodo flexível autosustentável de forma a não necessitar de agentes ligantes ou *binder* quanto como um substrato poroso permitindo a deposição de vários materiais, que podem originar diversos compósitos, potencializando tal aplicação.

2.2 Fibra de carbono

Atualmente a fabricação de compósitos de FC para aplicação na área de supercapacitores é um dos focos do setor de pesquisa e desenvolvimento (P&D). Isso se deve particularmente ao fato das FC serem materiais que apresentem elevada área superficial, boa condutividade elétrica e facilidade de formação de eletrodos devido a distribuição de microporos (<2 nm) em sua superfície, servindo como sítios ativos (ROUSSEAU e TCHOUBAR, 1977).

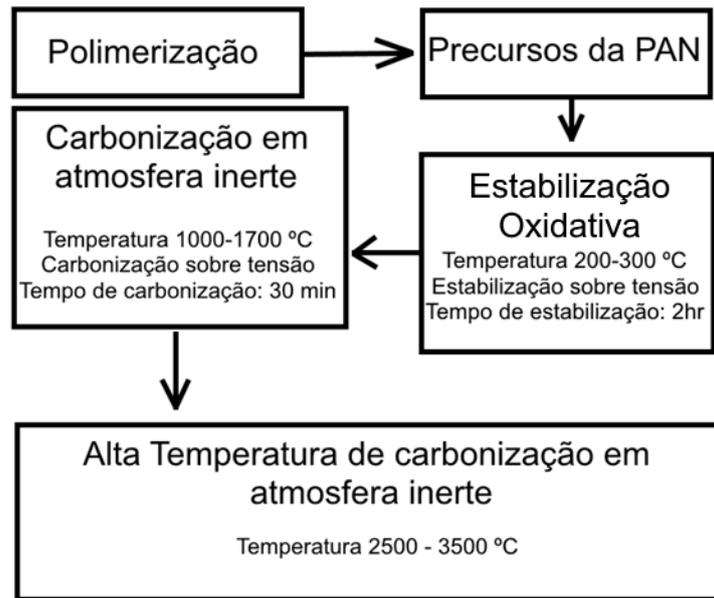
A poliacrilonitrila (PAN) serve como o principal precursor para a produção de 97% das FC no mercado segundo estudos financiados pelo BNDES (Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social). Além da PAN outros precursores como o piche ou Rayon também são utilizados. A PAN é um polímero linear, atático contendo grupos nitrila altamente polares. A FC é um

material singular que exibe uma extensa faixa de propriedades termo-físicas que podem ser ajustadas para determinada aplicação. Com o aumento da temperatura final do tratamento térmico das FC produzidas a partir da PAN, pode ser possível aumentar o módulo de elasticidade, condutividade elétrica e condutividade térmica (EDIE, 1998; QIU et al, 2013). Isto ocorre devido ao aumento da ordem estrutural da fibra com aumento da temperatura de carbonização e aplicação de uma determinada tensão, resultando em uma FC com um módulo de elasticidade que varia entre 230-588 GPa, condutividade elétrica de 55-143 kS/m e condutividade térmica de 5-156 W/m/K. Entretanto, o aumento do módulo de elasticidade, e da condutividade elétrica e térmica é realizado considerando-se a resistência à tração e a compressão da FC, devido a grande formação de grãos cristalinos numa estrutura turbostrática que se ordena com o tratamento térmico (OYA e JOHNSON, 2001).

2.2.1 Produção da FC

A produção de FC a partir da PAN necessita primeiramente da polimerização da PAN ou um copolímero, seguido das etapas de fiação, estabilização oxidativa (~200-300 °C) e carbonização em atmosfera inerte (1000-1700 °C). Além disso, pode ser realizada uma etapa adicional de carbonização em alta temperatura (2500-3500 °C), Figura 2.1.

Figura 2. 1 - Etapas da produção da FC.



Fonte: Produção do autor.

2.2.1.1 Polimerização

A polimerização por solução ou suspensão são alguns dos processos mais comuns para a produção da PAN. Outra técnica derivada da polimerização por suspensão, chamada de polimerização por dispersão aquosa também é comum devido à sua rápida etapa de propagação. Entretanto, a polimerização por suspensão necessita de várias etapas de pós-processamento que são utilizadas para preparar o polímero para o processo de fiação. Estas etapas incluem: lavagem, secagem e moedura seguidas da dissolução do polímero em um solvente adequado. As etapas de pós-processamento envolvidas na polimerização por dispersão aquosa e suspensão não são necessárias na polimerização por solução, entretanto, existe a dificuldade de se obter um polímero de alto peso molecular (PARK et al, 2015).

2.2.1.2 Fiação

As FCs produzidas a partir da PAN podem ser processadas usando diversas técnicas de fiação (via seca, úmida ou por fusão). Cada técnica possui os seus aspectos positivos e negativos. A fiação por fusão da PAN é vantajosa devido a possibilidade da produção de fibras sem o uso de solventes. Nesta técnica o

precursor polimérico é fundido e extrudado numa fiandeira contendo inúmeros pequenos capilares. Entretanto, a fiação por fusão é uma técnica altamente complexa devido à natureza do polímero, o qual pode degradar antes de atingir a temperatura de fusão adequada. Normalmente a temperatura de fusão da PAN fica entre 319-342 °C e se utiliza uma taxa de aquecimento de 40-160 °C/min. Imediatamente a fiação da fibra, o precursor deve ser seco, geralmente numa série de etapas, para aumentar o alinhamento da cadeia polimérica na direção axial da fibra. A temperatura e taxa de secagem podem ser otimizadas para maximizar as propriedades mecânicas (ou taxa de produção) da FC. A secagem da fibra se inicia durante a etapa de fiação submetendo a fibra a uma tensão que promove o alinhamento da cadeia polimérica e a redução do diâmetro da fibra. As FCs sintetizadas a partir da PAN possuem uma tensão de tração de 0,5-1,0 GPa e módulo de elasticidade de 12-17 GPa.

2.2.1.3 Estabilização e Carbonização

A conversão da fibra de PAN numa estrutura carbonizada necessita de dois processos de tratamento térmico, chamados de estabilização e carbonização. Tradicionalmente o processo de estabilização é realizado com o tratamento térmico da fibra em atmosfera oxidante num range de temperatura de 200-300 °C enquanto os filamentos estão sujeitos a uma determinada tensão. Depois, as fibras são sujeitas ao processo de carbonização que ocorre no range de temperatura de ~1000-3000 °C. Alguns estudos sobre a temperatura de carbonização mostraram que com o aumento da temperatura ocorre um aumento do módulo de elasticidade, enquanto que a tensão a tração atinge um máximo em ~1500 °C (MATSUMOTO, 1985).

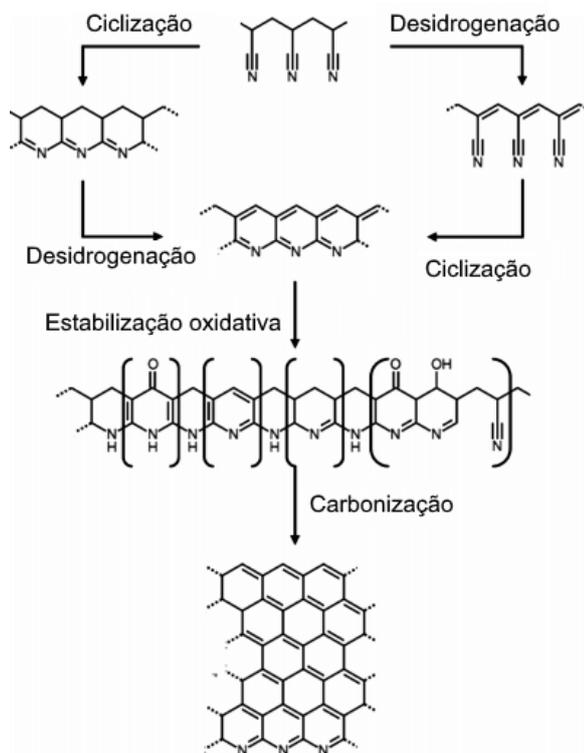
2.2.2 Desenvolvimento estrutural

2.2.2.1 Reação de estabilização

Durante a reação em atmosfera oxidativa na faixa de temperatura de 200-300 °C, as moléculas de PAN passam por uma transformação estrutural de um polímero linear para um polímero de cadeia rígida e termicamente estável,

como mostrado na Figura 2.2, com a incorporação de oxigênio em sua estrutura, resultando em um material denominado PANox (GUPTA et al, 1991).

Figura 2. 2 - Reações químicas durante o processo de estabilização oxidativa e carbonização da PAN para a produção da FC.



Fonte: Gupta et al (1991).

De modo geral, os copolímeros de PAN resultam em FCs de melhor qualidade se comparado aos homopolímeros, devido aos diferentes mecanismos de ciclização (PARK et al, 2015). O processo de ciclização é, em particular, altamente exotérmico, embora a exotermia diminua quando se utiliza um copolímero. Inúmeros estudos mostraram que a taxa de estabilização oxidativa é diretamente afetada pelo: copolímero utilizado como precursor, temperatura e tensão aplicada. Homopolímeros se transformam por um mecanismo de ciclização radicalar, enquanto os copolímeros de PAN se transformam por um mecanismo de ciclização iônica. Como resultado do mecanismo de ciclização radicalar, a temperatura localizada durante a estabilização resulta numa evolução abrupta de gás devido à natureza exotérmica da reação de estabilização. O aquecimento localizado no mecanismo de ciclização radicalar

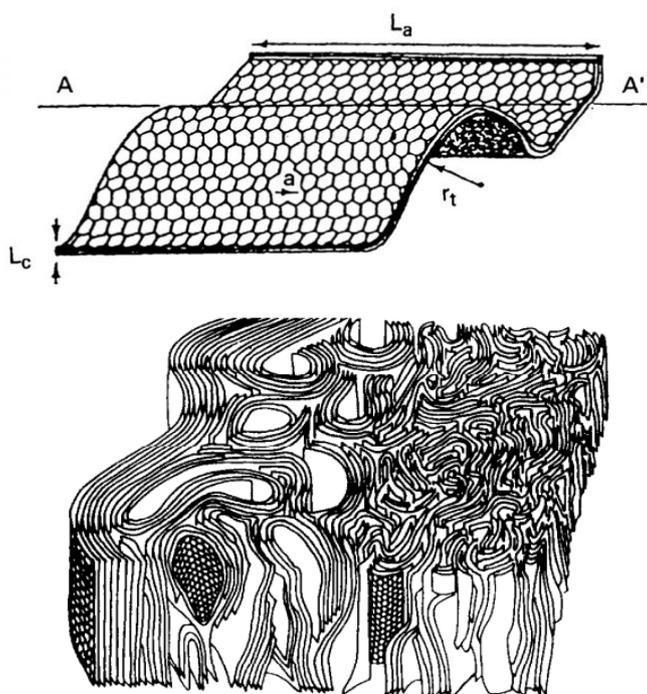
pode levar a formação de uma estrutura não homogênea que persiste por todo o processo de estabilização e carbonização. Aquecimentos locais indesejados podem resultar na cisão da cadeia polimérica ocasionando a presença de vazios ou defeitos estruturais na FC. (BAHL e MANOCHA, 1975; FITZER e MÜLLER, 1975).

2.2.2 2 Reação de carbonização

O processo de carbonização ocorre com a aplicação de uma tensão axial nas FCs em uma atmosfera inerte a elevadas temperaturas, tipicamente na faixa de 1000-1700 °C, entretanto, temperaturas mais elevadas como 3000 °C também podem ser utilizadas. Durante este processo de tratamento térmico, alguns elementos como: metano, hidrogênio, cianeto de hidrogênio, água, monóxido de carbono, dióxido de carbono, amônia e diversos outros gases são removidos como voláteis (FITZER et al, 1986).

Diversos estudos (GUIGON e OBERLIN, 1986; KUMAR, S. et al, 1993; RULAND, 1967) demonstraram que as FC obtidas a partir da PAN possuem inúmeras camadas de carbono dobradas e entrelaçadas com uma distância interplanar consideravelmente maior do que no grafite, Figura 2.3. Também pode ser observado que as camadas turbostráticas no inteiro da FC parecem seguir a estrutura fibrilar da PAN, ou seja, do precursor. Embora as camadas turbostráticas no interior dessas fibras tendem a se orientar paralelamente ao eixo da fibra, elas não são altamente alinhadas. Além disso, é possível ser obtido uma estrutura mais ordenada aplicando uma tensão capaz de garantir um alto alinhamento dos cristalitos no plano basal (002). A estrutura turbostrática interna é compreendida por cristalitos, cujo tamanho e orientação podem ser determinados por difração de raios-X. No caso dos cristalitos da FC, a espessura do cristalito (L_c) e comprimento do plano (L_a) define a geometria do cristalito como mostrado na Figura 2.3, onde A-A' é a direção do eixo da FC. A L_c é determinada usando a equação de Scherrer para o plano (002), enquanto a determinação do comprimento do plano é determinada a partir do plano (10).

Figura 2. 3 - Unidade estrutural básica usada para descrever o tamanho dos cristalitos na FC.



Fonte: Guigon e Oberlin (1986).

As FC podem ser agrupadas de acordo com a temperatura de carbonização (>2000 °C, 1500 °C, ou 1000 °C) como tipo I, tipo II, ou tipo III, respectivamente. Neste caso, o módulo de elasticidade melhora com o aumento da temperatura, ou seja, isso significa que o aumento da temperatura resulta no aumento da ordem estrutural dos cristalitos da FC. Como a tensão de tração da FC é uma propriedade limitada por defeitos, a alta ordem estrutural, o aumento do tamanho do cristalito, e o alto módulo de elasticidade não são suficientes para superar a presença dos vazios internos na estrutura à medida que aumenta a temperatura de tratamento, resultando numa baixa tensão a tração.

Sabe-se que a temperatura de tratamento térmico afeta diretamente a estrutura de poros e o índice de grafitação e conseqüentemente irá afetar diretamente o desempenho dos capacitores. Trabalhos recentes realizados pelo grupo LABEMAC mostraram que as fibras tratadas a 1000 °C foram mais eficientes

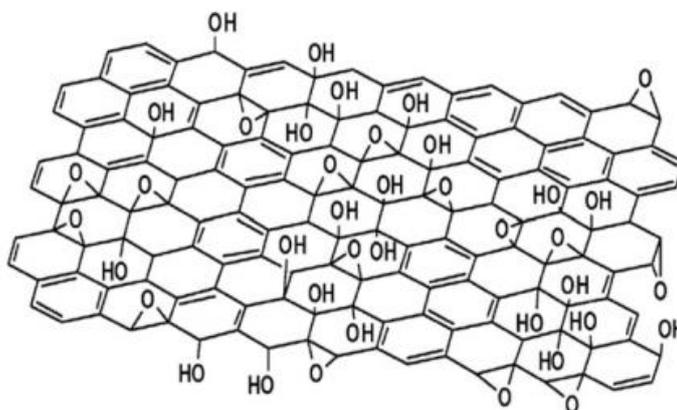
quando aplicadas como eletrodos nestes dispositivos. Acredita-se que este comportamento seja devido a presença de heteroátomos na FC e uma estrutura porosa mais adequada a formação da dupla camada, uma vez que apresenta uma maior área superficial específica acessível ao eletrólito (ALMEIDA et al, 2015). Adicionalmente, a FC 1000 favorece a modificação bem como a incorporação de outros materiais na sua superfície. Portanto, a deposição de óxido de grafeno reduzido (OGR) pode ser uma proposta interessante para a produção de materiais compósitos com propriedades singulares visando a aplicação em supercapacitores.

2.3 O óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido.

O OG foi mencionado primeiramente em 1840 por Schafhaeuti e em 1859 por Brodie (BRODIE, 1859). Atualmente, uma das formas principais de preparação do OG é baseada no método proposto por Hummers e Offeman em 1958 (PANDEY et al, 2008), onde basicamente a oxidação do grafite para o óxido de grafite é realizada pela mistura do grafite com água, ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio. Embora anos depois algumas modificações foram propostas, o princípio deste método ficou inalterado. Como resultado, usualmente estes novos métodos são chamados de método de Hummers modificado.

O OG possui uma estrutura em forma de camadas similar a grafite, mas os planos de átomos de carbono no OG são fortemente ligados a grupos contendo oxigênio, Figura 2.4, que não somente aumentam a distância entre as camadas como também tornam o material altamente hidrofílico. Assim, as camadas oxidadas podem ser esfoliadas em água sobre moderada sonificação (PEI e CHENG, 2012).

Figura 2. 4 - Modelo de Lerf-Klinowski do OG com omissão de grupos funcionais menores (carboxila, carbonila, éster, etc) no contorno dos planos de carbono das folhas de OG.



Fonte: Lerf et al. (1998).

O OG pode ser facilmente reduzido para uma forma condutora do grafeno, produzindo o óxido de grafeno reduzido (OGR) pela remoção parcial dos grupos oxigenados da sua estrutura. Neste caso, a redução do OG é realizada com a intenção principal de eliminar os grupos epóxi e hidroxila sobre o plano de uma monocamada de OG, além de outros grupos como carboxila, carbonila e ésteres que estão presentes nas bordas do plano ou em áreas com defeitos estruturais de rede que possuem influência sobre a condutividade de uma folha de OGR (PEI e CHENG, 2012)

Um dos desafios da comunidade científica é estabelecer metodologias adequadas de redução do OG voltado para diversas aplicações. Diferentes processos resultam em diferentes propriedades do OGR. Dentre eles, destacam-se os seguintes métodos: (i) redução térmica; (ii) redução química e (iii) redução multi etapas (PEI e CHENG, 2012).

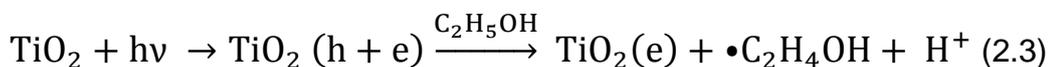
O OG pode ser exclusivamente reduzido pelo processo de redução térmica, neste caso, o mecanismo de esfoliação é a súbita expansão entre as folhas de grafeno devido a produção de gases como CO ou CO₂ durante o rápido aquecimento (> 2000 °C/min). A rápida taxa de aquecimento faz com que os grupos funcionais contendo oxigênio presentes no plano dos átomos de

carbono se decomponham em gases e crie uma pressão entre as camadas empilhadas do OG. Segundo estudos, uma pressão de 2,5 MPa é o suficiente para separar duas camadas de OG. Contudo, este método é mais usual para produzir folhas de grafeno menores e mais enrugadas (KUDIN et al, 2008). Aproximadamente 30% da massa do OG é perdida durante o processo de esfoliação, deixando defeitos estruturais de rede nas folhas. Esses defeitos, afetam as propriedades eletrônicas, ou seja, a condutividade elétrica das folhas de grafeno possuem um valor típico entre 10-23 S/cm que é muito menor se comparado a uma estrutura perfeita do grafeno. Neste processo, é importante ter um controle rigoroso de parâmetros experimentais como atmosfera, pressão e temperatura pois influenciam diretamente na condutividade elétrica do material. Outros métodos mais sofisticados da redução térmica incluem o uso de irradiação por micro-ondas (HASSAN et al, 2009; ZHU et al, 2010).

A redução química do OG pode ser feita por diferentes vias: (i) reagentes químicos; (ii) fotocatalítica; (iii) eletroquímica e (iv) solvotermal. A redução por reagentes químicos se baseia nas reações químicas com o OG. Estas reações podem ser realizadas em temperatura ambiente ou sobre moderadas temperaturas de aquecimento. Como resultado, este processo dispensa o uso de equipamentos críticos necessários na redução térmica, tornando a redução química um método mais simples e barato para a produção do OG em larga escala. Por exemplo, o uso da hidrazina como um reagente químico para a redução do OG é amplamente utilizado na literatura (GILJE et al, 2008; GÓMEZ-NAVARRO et al, 2007; MATTEVI et al, 2009). A redução pela hidrazina ou seus derivados (hidrato de hidrazina, dimetil-hidrazina, entre outros), é realizada adicionando o reagente líquido a uma dispersão aquosa de OG resultando na formação de aglomerados de folhas de grafeno com dimensões nanométricas devido ao aumento do caráter hidrofóbico do meio. A maior condutividade elétrica obtida em filmes de óxido de grafeno reduzido (OGR) utilizando a hidrazina foi de 99,6 S/cm. Outros reagentes redutores que podem ser usados como substitutos são: hidreto de sódio, borohidreto de sódio

e hidreto de alumínio e lítio. Entretanto, neste caso, os reagentes possuem uma grande reatividade com a água que é o principal solvente utilizado para a esfoliação e dispersão do OG. Outro reagente promissor relatado na literatura foi o uso do ácido iodídrico que resultou numa condutividade elétrica de 300 S/cm, muito maior que a obtida por qualquer outro método químico de redução (MOON et al, 2010; PEI et al, 2010). No entanto, estes agentes redutores apresentam alto grau de toxicidade, causando impactos ambientais.

O OG também pode ser reduzido por reações fotoquímicas com o auxílio de um fotocatalisador como TiO_2 . Estudos recentes demonstraram a redução do OG no estado coloidal com auxílio de partículas de TiO_2 sobre irradiação ultravioleta (UV). Neste caso na presença de etanol ocorrem reações que produzem radicais etoxi deixando elétrons acumulados em torno das partículas de TiO_2 . Estes elétrons acumulados interagem com as folhas de OG para reduzir os grupos funcionais, Equações 2.3 e 2.4. A mesma redução pode ser obtida com outras estruturas de carbono como o fulereno e nanotubos de carbono (KAMAT, Prashant V., 1993; KAMAT, P V et al., 1994; KONGKANAND e KAMAT, 2007).



O método eletroquímico é um método promissor para a redução do OG por meio da remoção eletroquímica dos grupos funcionais que contem oxigênio. A redução eletroquímica das folhas de OG pode ser realizada numa célula eletroquímica convencional de três eletrodos em temperatura ambiente. Neste caso, o processo de redução não necessariamente necessita de um reagente químico específico (reductor), ela é realizada majoritariamente pela troca de elétrons entre o OG e os eletrodos da célula eletroquímica. Uma fonte de energia externa é utilizada para conduzir o processo de redução, assim os grupos funcionais com oxigênio são removidos com a concomitante deposição de um filme sólido condutor (OGR) sobre a superfície do eletrodo de trabalho.

As propriedades do filme de OGR podem ser controladas pelos parâmetros da eletrólise e do eletrólito (ALANYALIOĞLU et al, 2012). Uma das vantagens desse método é a eliminação do uso de reagentes redutores perigosos (ex. hidrazina) e a eliminação de subprodutos. Portanto, a redução eletroquímica é um método relativamente simples, econômica, rápida e benéfica ao meio ambiente, além de poder ser reproduzida em larga escala se comparada aos outros métodos de redução do OG.

O método eletroquímico pode ser realizado por duas rotas diferentes: (i) rota de uma etapa que envolve a redução eletroquímica do OG em suspensão para um determinado substrato utilizado como eletrodo de trabalho; e (ii) rota de duas etapas que requer a pré-deposição sobre o substrato antes do processo de redução eletroquímica. A redução eletroquímica pode ser realizada através da VC, voltametria de varredura linear ou aplicando um potencial constante (GUO et al, 2009). No caso da deposição eletroquímica utilizando um potencial constante e o eletrodo de calomelano como referência, foi demonstrado que os grupos funcionais como C=O poderiam ser removidos em -1.3 V estendendo o tempo de deposição, enquanto os grupos funcionais como O-H e C-O-C somente poderiam ser reduzidos em potenciais mais negativos que -1.5 V (GUO et al, 2009). Embora o teor de oxigênio nos filmes de OGR diminua de acordo com a aplicação de potenciais mais negativos, vários estudos relataram que aplicando um potencial mais negativo que -1.5 V poderia levar a evolução de hidrogênio devido a redução da água, criando uma barreira física que impede que as folhas de OG aproximem-se do eletrodo de trabalho para completar o processo de redução eletroquímica (GUO et al, 2009; HILDER et al, 2011).

Um outro método de redução química empregado é a redução solvotermal (HERNANDEZ et al, 2008; QI et al, 2011). O processo solvotermal é realizado em um recipiente fechado para que a temperatura do solvente possa ser elevada acima de sua temperatura de ebulição através da pressão resultante no recipiente durante o aquecimento. De acordo com a literatura (CHEN et al, 2011) a utilização da água como solvente no processo hidrotérmico da solução

de OG em sua temperatura de superaquecimento não somente remove os grupos funcionais do OG, mas também recupera as estruturas aromáticas da rede de carbono. Cabe ressaltar que neste caso a água pode ser utilizada como um solvente limpo em relação aos solventes orgânicos. Foi reportado uma forte dependência do processo hidrotermal com o pH da solução. Solução básica (pH= 11) obtêm-se uma solução estável de OGR, enquanto que em uma solução ácida (pH=3) resulta em agregado de folhas de OGR que são dificilmente dispersas mesmo em solução concentrada de amônia (CHEN et al, 2011).

O OGR tem sido amplamente estudado como um substrato de escala nanométrica para o desenvolvimento de compósitos com óxidos metálicos para a obtenção de materiais compósitos híbridos que associem as propriedades particulares do OGR com as propriedades das partículas nanométricas dos óxidos metálicos, tais como, RuO₂, MnO₂, Co₃O₄, NiO, TiO₂ entre outros.

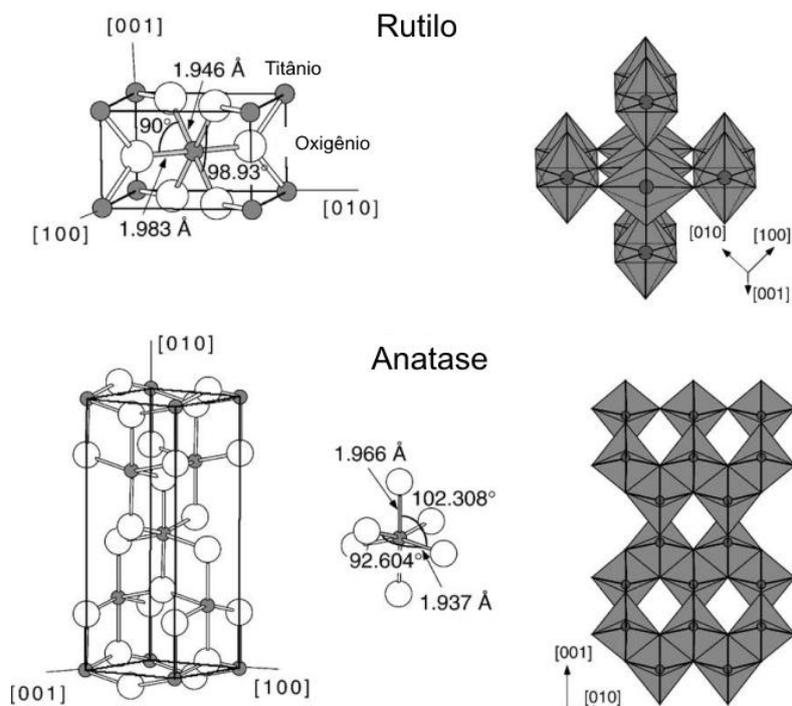
2.4 Dióxido de titânio

O TiO₂ , um semicondutor do tipo-n, tornou-se um dos nanomateriais mais promissores para o desenvolvimento de eletrodos devido a sua abundância, baixo custo, estabilidade termodinâmica, foto-estabilidade e elevado comportamento pseudocapacitivo (KIM et al, 2015). Este óxido pode ser utilizado em diversas aplicações, tais como: desenvolvimento de catalisadores/fotocatalisadores, células solares, sensores, pigmentos (i.e em roupas e produtos cosméticos), revestimentos de proteção contra corrosão, revestimento ópticos e dispositivos eletrônicos. Devido as suas propriedades e as diversas aplicações, os estudos a respeito deste óxido cresceram no decorrer dos últimos anos.

O TiO₂ pode existir em três formas cristalográficas distintas: anátase, rutilo e bruquita. A fase anátase é utilizada na fotocatalise devido a sua alta fotoatividade (BAIJU et al, 2007). A fase bruquita por outro lado é de difícil obtenção e por essa razão sua utilização é mais restrita. Já o rutilo é a fase mais condutora, termicamente estável e possui elevada densidade específica

devido ao empacotamento da sua estrutura cristalina (KUMAR et al, 2012). Em ambas estruturas do dióxido de titânio, a unidade estrutural básica consiste de átomos de titânio rodeados por seis átomos de oxigênio, Figura 2.5.

Figura 2. 5 - Célula unitária do rutilo e anátase.



Fonte: Diebold (2003).

As técnicas de síntese do TiO_2 podem ser divididas em duas classes (CARP et al, 2004): (i) métodos líquidos (precipitação, método solvotérmico, sol-gel, combustão e síntese eletroquímica); (ii) métodos gasosos (deposição química a vapor, *spray pyrolysis*, *sputtering* e crescimento epitaxial).

Dentre os métodos citados a síntese eletroquímica, também conhecida como eletrossíntese, apresenta diversas vantagens em relação às demais. A eletrossíntese é um método de baixo custo, muito eficiente e simples, que permite o controle do depósito do material e também das suas propriedades estruturais e químicas (DZIEWONSKI e GRZESZCZUK, 2009). A principal vantagem deste método consiste na deposição de TiO_2 independente da morfologia do substrato (eletrodo de trabalho). A eletrossíntese normalmente é realizada através de um processo galvanostático (corrente constante) ou

potenciostático (potencial constante). Dentre os processos conhecidos de eletrossíntese do TiO_2 pode ser citada a eletrossíntese catódica envolvendo o peróxido de dióxido de titânio $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})_{n-2}]^{(4-n)+}$. Neste caso, a formação do complexo auxilia na estabilidade do Ti em solução aquosa (ZHITOMIRSKY, 1997).

Devido a sua baixa condutividade, a aplicação do TiO_2 em alguns dispositivos eletrônicos se tornou um grande desafio para a pesquisa (CORRADINI et al, 2015). Portanto, diversos estudos sobre a síntese de materiais carbonosos junto com o TiO_2 foram desenvolvidos e pode ser observado uma melhoria quanto a capacitância e ciclo de vida se comparado ao TiO_2 isoladamente (XIA et al, 2015; ZHOU et al, 2011).

O grafeno com as suas excepcionais propriedades mecânicas, elétricas e alta área superficial passou a servir como um excelente substrato para o crescimento e ancoramento de nanopartículas de TiO_2 , para o desenvolvimento de dispositivos com alto desempenho eletroquímico e eletrocatalítico, (SI e SAMULSKI, 2008; WANG et al, 2010). Deste modo, os nano cristais crescidos sobre o OGR melhoram a taxa de transporte de elétrons, a área superficial em contato com o eletrólito e a estabilidade estrutural. Portanto, diversos estudos demonstraram que a morfologia e a estrutura das nano partículas de TiO_2 afetam significativamente a performance do compósito TiO_2 /grafeno (SHA et al, 2014).

2.5 Conceitos Teóricos das Técnicas utilizadas neste trabalho

2.5.1 Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman pode ser usada tanto para análises qualitativas quanto quantitativas. A análise qualitativa pode ser mensurada segundo a frequência da radiação espalhada, enquanto a análise quantitativa pode ser mensurada segundo a intensidade da radiação espalhada (SKOOG et al, 1998). É baseada no efeito Raman, isto é, a frequência de uma pequena fração da radiação espalhada é diferente da frequência da radiação monocromática incidente. Isto se deve ao espalhamento inelástico da radiação

incidente com a vibração molecular da amostra. Historicamente o fenômeno de espalhamento inelástico da luz foi postulado por Smekal em 1923 (SMEKAL, 1928) e observado experimentalmente em 1928 por Raman e Krishnan (RAMAN e KRISHNAN, 1928).

Quando a frequência da radiação incidente é maior que a frequência da radiação espalhada, as linhas de Stokes aparecem no espectro Raman. Mas quando a frequência da radiação incidente é menor que a frequência da radiação espalhada, as linhas anti-Stokes aparecem no espectro Raman. Além disso, as bandas de Stokes são mais intensas que as bandas anti-Stokes e conseqüentemente são as mais usuais na técnica de espectroscopia Raman (SMITH e DENT, 2005). O espalhamento Raman é fortemente dependente do comprimento de onda da radiação incidente. A mudança da polarização durante a vibração molecular é um aspecto essencial para a obtenção do espectro Raman da amostra. Se a energia do fóton incidente for igual a diferença de energia entre o estado fundamental da molécula e o estado excitado, o fóton pode ser absorvido e a molécula pode ser promovida para um estado de energia mais elevado. Entretanto, também é possível que o fóton se espalhe ao interagir com a molécula gerando o espectro Raman. O espectro Raman é apresentado como um gráfico da intensidade versus comprimento de onda. Dependendo do espectrofotômetro e os componentes ópticos, os espectros Raman podem variar em um range de 5 a 4000 cm^{-1} .

A espectroscopia de espalhamento Raman é a principal técnica utilizada para a compreensão da qualidade dos materiais carbonosos em relação a sua estrutura, e presença de elementos dopantes. Deste modo, a qualidade dos materiais gráficos (grafite em pó, FC, OG e OGR) é tradicionalmente mensurada pela relação de intensidade entre as bandas D (1360 cm^{-1}) e G (1580 cm^{-1}) e expressa como I_D/I_G (SAHOO et al, 2013). Em alguns casos também pode ser observado a existência de outras bandas no espectro denominadas D', D+G, D+D', G+D', 2D' (MALARD et al, 2009). A banda G está associada à vibração dos átomos de carbono sp^2 no plano, e corresponde ao modo de vibração duplamente degenerado (E_{2g}) dos fônons no centro da zona

de Brillouin (PIMENTA et al, 2007). Por outro lado, a banda D é característica da presença de carbono hibridizado sp^3 e defeitos na estrutura do material (KUDIN et al, 2008). A partir da relação de intensidade entre as bandas D e G (I_D/I_G), é possível calcular por meio da relação de Cançado (CANÇADO et al, 2006) o tamanho de cristalito (L_a), Equação 2.5.

$$L_a = \frac{560}{E^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (2.5)$$

Onde:

- a) L_a : tamanho de cristalito;
- b) E: energia de excitação do laser;
- c) I_D : Intensidade da banda D;
- d) I_G : Intensidade da banda G.

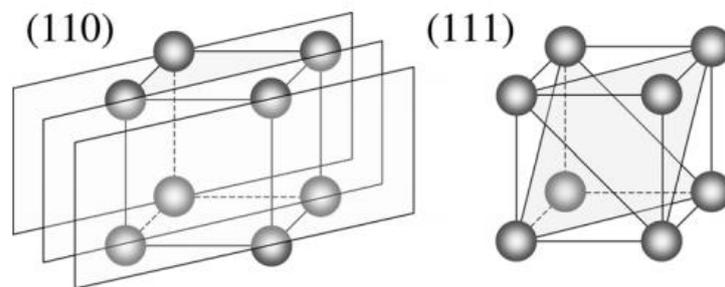
2.5.2 Difratometria de raios-X

O efeito de difração de raios-X é observado quando a radiação eletromagnética colide com uma estrutura cristalina periódica que possui dimensões geométricas na mesma escala do comprimento de onda da radiação. A distância interatômica num cristal varia entre 0.15-0.4 nm, a qual (segundo o espectro eletromagnético) corresponde ao comprimento de onda dos raios-X e cujo fóton possui uma energia na faixa de 3-8 keV. Existem três tipos distintos de interação dos raios-x com a matéria. Na primeira delas, o elétron sai da eletrosfera do átomo gerando um processo conhecido como fotoionização. Uma vez que energia e momento são transferidos da radiação incidente para o elétron excitado, a fotoionização pode ser classificada com um processo de espalhamento inelástico. O segundo processo de interação, conhecido como espalhamento Compton, também pode ser classificado com um processo de espalhamento inelástico. Neste processo a energia é transferida para o elétron, entretanto sem retirar o elétron do átomo. Finalmente, os raios-x podem sofrer o fenômeno de espalhamento elástico, o qual é chamado de espalhamento Thomson. Neste último processo o elétron oscila como o dipolo de Hertz numa

frequência do feixe de radiação incidente e se torna a origem da radiação do dipolo. O comprimento de onda λ dos raios-X é conservado pelo espalhamento Thomson em contraste com os dois processos de espalhamentos inelásticos mencionados acima. Isto é, a componente de Thomson no espalhamento dos raios-X é usada para realizar as investigações estruturais na difratometria de raios-X.

O alto grau de ordem e periodicidade num cristal pode ser estudado através da seleção de determinados planos da rede cristalográfica que estão ocupados pelos átomos do cristal. Estes planos são paralelos um ao outro e intersectam os eixos da célula unitária cristalina. Os planos da rede cristalina, Figura 2.6, podem ser representados por um grupo de números inteiros indexados por hkl, chamados índices de Miller, onde as relações a/h , a/k , a/l numa rede cúbica especificam os pontos de interseção do plano cristalográfico com os eixos da célula unitária.

Figura 2. 6 - Os planos (110) e (111) da rede cristalina cúbica simples.



Fonte: Callister (2007).

A distância entre dois planos adjacentes é dada pela distância interplanar d_{hkl} através dos índices de Miller de acordo com o plano cristalográfico. No caso da rede cristalina cúbica, essa distância é encontrada através de uma simples consideração geométrica que associa o parâmetro da célula unitária “a” com os índices de Miller de acordo com a Equação 2.5.

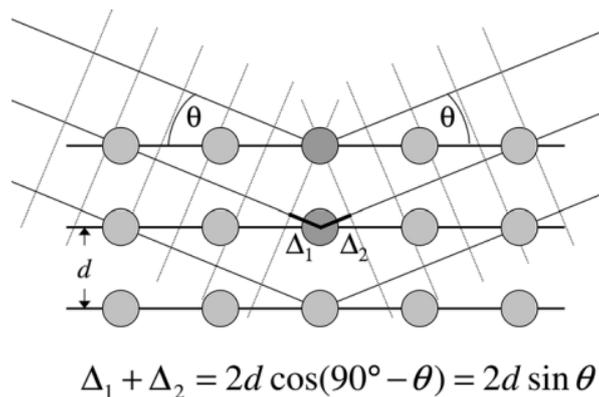
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.5)$$

Mantendo os índices de Miller, podemos observar a intensidade máxima no padrão de difração de uma estrutura cúbica cristalina através da equação 2.6.

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta_B = \lambda \quad (2.6)$$

A equação 6 foi chamada de equação de Bragg e foi aplicada por W.H. Bragg e W.L. Bragg. Bragg em 1913 descreveu a posição dos picos de espalhamento dos raios-x no espaço angular. Em honra da descoberta dessa equação, a posição do pico máximo θ_B foi chamado de ângulo de Bragg, e a interferência do pico mensurado na reflexão foi chamado de reflexão de Bragg. A Figura 2.7 representa geometricamente a equação de Bragg.

Figura 2. 7 - Visualização da equação de Bragg.



A intensidade máxima do feixe espalhado somente é observada quando as mudanças de fase são um múltiplo do comprimento de onda incidente (λ)

Fonte: Callister (2007).

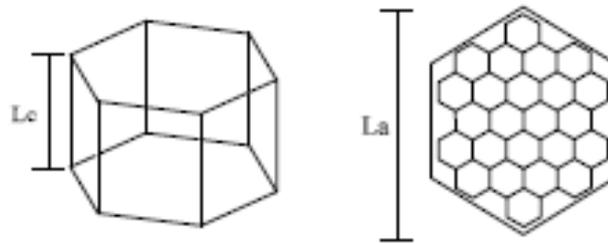
As informações que podem ser extraídas da reflexão de Bragg são: posição, formato e intensidade dos picos, os quais servem para se obter informações a respeito da microestrutura do material (BIRKHOLZ, 2006). Além destas informações, no caso dos materiais carbonosos pode ser extraídas informações sobre a altura de empilhamento (L_c) e o tamanho do cristalito (L_a), Figura 2.8. A L_c é determinada usando a equação de Scherrer para o plano (002), Equação 2.7, enquanto o L_a pode ser determinado usando a mesma equação para o plano (10).

$$L = \frac{K\lambda}{B \cos\theta} \quad (2.7)$$

Onde:

- a) K: 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));
- b) λ : comprimento de onda do raio incidente ($1,54 \text{ \AA}$);
- c) θ : ângulo de Bragg;
- d) B: largura a meia altura do plano inclinado.

Figura 2. 8 - Representação das dimensões de La e Lc em um cristalito.



Fonte: Li et al. (2007).

2.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A MEV é um dos instrumentos mais versáteis disponíveis para a análise morfológica dos materiais. Desde a descoberta que os elétrons poderiam ser defletidos por campos magnéticos (1890) foram desenvolvidos inúmeros experimentos envolvendo a microscopia eletrônica e a substituição da fonte de luz por feixes de elétrons de alta energia (MCMULLAN, 1995).

Em 1930 foi construído o primeiro Microscópio de Transmissão Eletrônica substituindo a fonte de iluminação e as lentes condensadoras em um microscópio por um feixe de elétrons e bobinas eletromagnéticas. Neste caso, o feixe de elétrons foi focalizado com o auxílio de uma lente condensadora eletromagnética no plano da amostra (WISCHNITZER, 1967)

A formação da imagem no MEV depende da aquisição dos sinais produzidos pela interação do feixe de elétrons com a amostra. Estas interações podem ser

divididas em duas categorias: elásticas e inelásticas. Espalhamentos elásticos resultam da deflexão do elétron incidente com o núcleo atômico da amostra ou o choque com outros elétrons com energia similar. Este tipo de interação é caracterizado por uma perda desprezível de energia durante a colisão e pela considerável mudança no ângulo de direção do elétron espalhado. Os elétrons retroespalhados são elétrons que incidem sobre a superfície da amostra e se espalham elasticamente num ângulo maior que 90° e com uma energia superior a 50 eV. Estes elétrons contribuem para a aquisição de informações quanto a imagem da amostra e a sua composição, isto é, elementos com um alto número atômico aumentam a quantidade de elétrons retroespalhados devido a maior quantidade de carga positiva em seus núcleos. Desta maneira, é possível ser observado um contraste nas imagens de MEV associado ao número atômico dos elementos presentes na amostra. Por outro lado, os espalhamentos inelásticos ocorrem devido a uma variedade de interações entre os elétrons incidentes e os átomos da amostra, e como resultado os elétrons primários transferem uma energia substancial para o átomo. A quantidade de energia perdida pelos elétrons do feixe principal depende dos elétrons da amostra que são excitados individualmente ou coletivamente e das suas faixas de energia. Como resultado, a excitação dos elétrons da amostra durante a ionização dos átomos leva a geração dos elétrons secundários, caracterizados por possuírem energias menores que 50 eV e por serem utilizados no processo de formação da imagem ou análise da amostra. Devido à baixa energia, estes elétrons possuem uma capacidade de penetração de apenas alguns nanômetros da superfície do material. Por isso é possível se obter a partir dos elétrons secundários uma informação topográfica com boa resolução a respeito da textura superficial do material e a sua rugosidade.

2.5.4 Voltametria

Basicamente a voltametria é uma técnica de medição na qual a corrente é mensurada através da aplicação de um potencial (ANDRIENKO, 1983). Nesta técnica utiliza-se uma célula eletroquímica com três eletrodos (trabalho, contra eletrodo e referência).

2.5.4.1 Voltametria cíclica

A VC foi descoberta em 1938 e descrita teoricamente por Randles (E B RANGLES, 1938). É o método mais utilizado dentre as voltametrias para a aquisição de informações qualitativas ou quantitativas sobre as reações eletroquímicas. Neste caso, podem ser adquiridas informações de forma rápida e eficaz a respeito dos processos de oxidação/redução, cinética de reação ou processos de adsorção. Nesta técnica é aplicado um potencial linear de varredura como mostrado na Figura 2.9, que aumenta ou diminui linearmente em função do tempo. Além disso, a magnitude da corrente obtida é proporcional à concentração do analito em solução, o que permite que a VC possa ser utilizada para determinação analíticas da concentração de uma solução.

Na VC quando se aplica uma rampa de potencial positivo ocorre a oxidação da espécie eletroativa originando uma corrente de pico anódico (I_{pa}) associado ao potencial fornecido (E_{pa}). Por outro lado, a corrente de pico catódica (I_{pc}) pode ser observado quando se aplica um potencial (E_{pc}) na direção negativa gerando a redução da espécie eletroativa. Assim, na VC a espécie eletroquímica é reduzida durante a polarização catódica do eletrodo de trabalho e em seguida ela é oxidada através de uma varredura inversa (anódica).

Se o sistema for controlado pela difusão, então a lei de Fick pode ser aplicada. Sobre estas condições, a magnitude da corrente de pico pode ser calculada pela equação de Randles/Sevick, Equação 2.8.

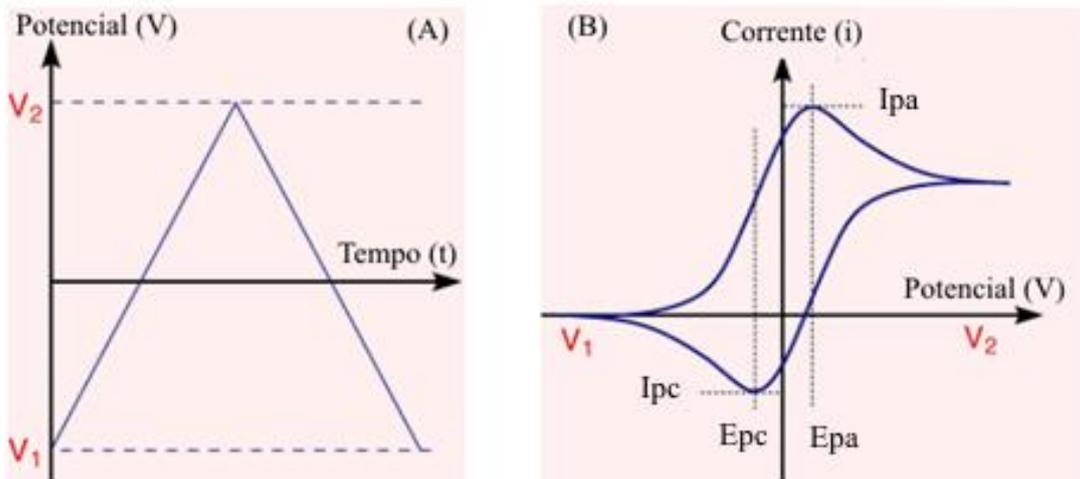
$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (2.8)$$

Onde:

- a) n: número de elétrons transferidos;
- b) A: área do eletrodo em cm^2 ;
- c) D: coeficiente de difusão das espécies oxidadas em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$;
- d) C_0 : concentração das espécies oxidadas em mol/cm^3 ;

e) v : velocidade de varredura em Vs^{-1} .

Figura 2. 9 - Curvas da Voltametria cíclica.



Voltametria cíclica: (a) potencial vs tempo e (b) corrente vs tempo.

Fonte: University of Cambridge, Department of Chemical Engineering and Biotechnology.

2.5.5 Carga/Descarga (C/D)

O teste de C/D, também conhecido como cronopotenciometria cíclica é um processo eletroquímico que consiste na aplicação de uma corrente constante alternando o seu sinal em determinados tempos de transição. A informação obtida por esta técnica é similar a voltametria cíclica, mas o seu tratamento matemático é mais simples. Esta técnica foi desenvolvida por Herman e Bard em 1963 utilizando eletrodos planos e possibilitou o desenvolvimento de um estudo qualitativo e quantitativo dos processos que ocorrem sobre a superfície do eletrodo (HERMAN e BARD, 1963). O tempo para inversão da corrente é baseado no limite dos potenciais determinados para que ocorram os processos cíclicos de oxidação e redução. Como resultado obtém-se curvas de carga/descarga, a partir das quais pode ser calculada a capacitância específica, de acordo com a equação 2.9.

$$C_{esp} = \frac{i \Delta t}{\Delta V_m} \quad (2.9)$$

Onde:

- a) C_{esp} : capacitância específica em F g^{-1} ;
- b) i : corrente aplicada em A;
- c) Δt : variação do tempo em s;
- d) ΔV : variação do potencial em V;
- e) m : massa dos materiais em g.

2.5.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A EIE é uma excelente técnica para a caracterização de uma grande variedade de sistemas eletroquímicos devido ao seu caráter estacionário, o qual permite determinar com uma elevada precisão os dados de impedância associados à interface eletrodo/eletrólito. A medida de impedância pode ser obtida por meio da aplicação de uma pequena perturbação senoidal em função do potencial em uma ampla faixa de frequências. De acordo com esta técnica a superfície do eletrodo pode ser representada como uma combinação de componentes de um circuito elétrico, isto é, resistor, capacitor e indutor (RIBEIRO et al, 2015). A perturbação aplicada e a resposta do eletrodo são obtidas pelos dados do deslocamento de fase da corrente e potencial e pelas suas respectivas amplitudes. Portanto, a EIE representada por Z mensura a relação entre ΔE e ΔI . A principal vantagem da EIE é o fato de ser uma técnica não destrutiva uma vez que os sinais de perturbação aplicados são de pequena amplitude.

A EIE pode ser representada pelo gráfico de $Z = Z' + jZ''$, parte real e imaginária respectivamente, medido em diferentes frequências e também conhecido como “diagrama de Nyquist”, diagrama de impedância ou espectro de impedância. Este diagrama, Figura 2.10, consiste de uma série de pontos, cada qual representando a magnitude e a direção do vetor de impedância numa frequência particular. Este diagrama é um plano complexo de coordenadas cartesianas, onde a abscissa é a parte real (representa as resistências) e a ordenada é a parte imaginária (representa as capacitâncias ou indutâncias). Os gráficos de impedância obtidos em diversas frequências geram diferentes respostas de acordo com os mecanismos eletroquímicos dominantes. Neste diagrama pode ser observada uma região de alta frequência ($f \geq 10^4$ Hz) na qual ocorrem os processos controlados pelas reações redox, e uma região de

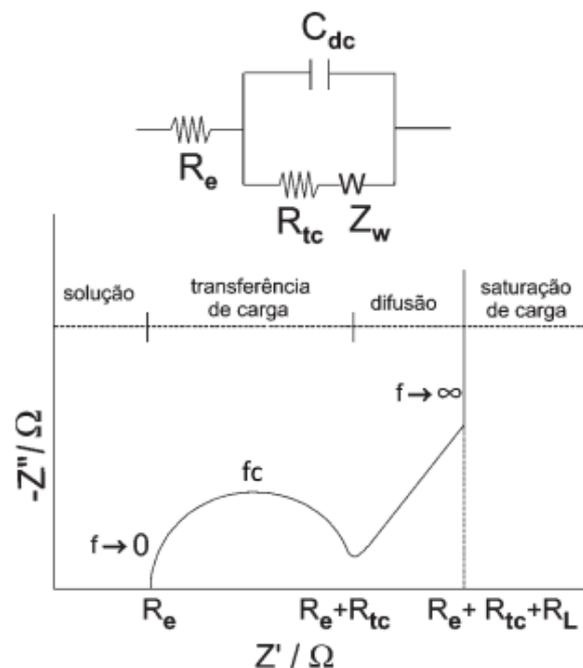
baixa frequência ($f < 10^{-1}$ Hz) na qual ocorrem os processos controlados pelo transporte de massa (GIROTTO e DE PAOLI, 1999). Na região de altas frequências, o efeito da relaxação é mostrado através de um semicírculo, onde pode-se obter as seguintes respostas (MACDONALD, 1990):

- a) R_e : resistência do eletrólito + eletrodo, obtido pela primeira intersecção do semicírculo com o eixo real;
- b) $R_e + R_{tc}$: resistência de transferência de carga associada a interface do eletrodo/ eletrólito, obtida pela segunda intersecção do semicírculo como eixo real;
- c) C_{dc} : capacitância da dupla camada elétrica, obtida pela segunda intersecção do semicírculo com o eixo real;
- d) f_c : frequência de relaxação característica, obtida no valor máximo do semicírculo, equação 2.10:

$$f_c = \frac{1}{R_{tc}C_{dc}} \quad (2.10)$$

- e) R_L : resistência limite determinada pela intersecção com o eixo real.

Figura 2. 10 - Diagrama de Nyquist e a representação do circuito de Randles.



Fonte: Lv et al (2012).

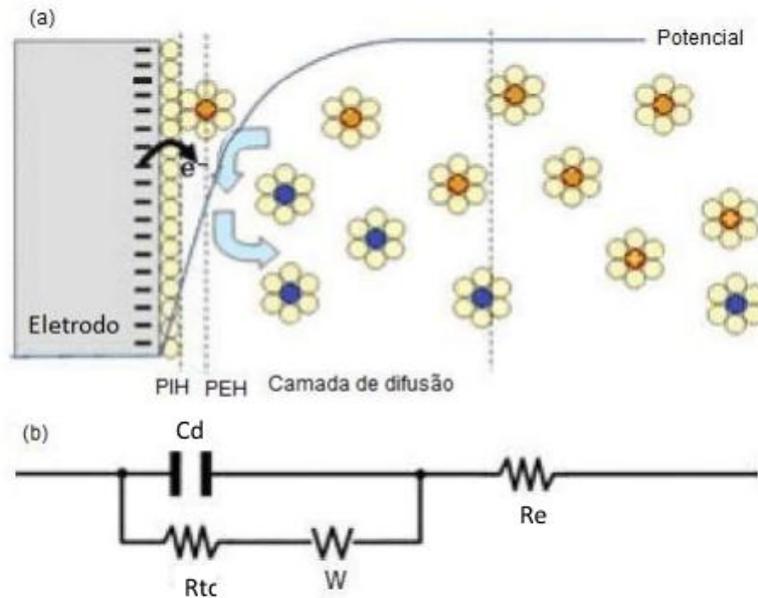
Resumidamente em altas frequências a impedância é determinada pela R_e . Em baixas frequências, a impedância é determinada pela soma das resistências R_e e R_{tc} . Em frequências intermediárias, a impedância é influenciada pelo valor da C_d . Além disso, na Figura 2.11, pode ser observada a existência de uma componente eletroquímica denominada de impedância de Warburg, obtida através da solução da segunda lei de Fick, na qual a transferência de carga é influenciada pela difusão. Em altas frequências a impedância de Warburg é pequena, por outro lado, em baixas frequências a difusão das partículas é mais profunda e ocorre o aumento da impedância de Warburg identificada por uma linha com ângulo de 45° característica em relação ao eixo Z' . Nessa mesma região, a componente vertical da impedância pode ser usada para determinar a dependência da capacitância a baixas frequências (C_{bf}) como função da componente imaginária da impedância, conforme a Equação 2.11 (WILSON et al, 2010). Todos os parâmetros mencionados acima podem ser obtidos por meio de simulação matemática utilizando-se o circuito elétrico equivalente também conhecido como circuito de Randles, de acordo com *inset* Figura 2.11.

$$Z'' = \frac{C_{bf}}{2\pi f} \quad (2.11)$$

Onde:

- a) C_{bf} : Capacitância a baixas frequências em Fg^{-1} ,
- b) Z'' : componente imaginária da impedância em Ω ,
- c) f : frequência da impedância em Hz,
- d) π : Constante matemática;

Figura 2. 11 - Esquematização do circuito elétrico.



Representação da Interface eletrodo/eletrólito (a) com seu circuito elétrico equivalente (b).

Fonte: S.M. Park e Yoo (2003).

Na Figura 2.11, os planos PIH e PEH são os planos internos e externos de Helmholtz respectivamente, associados à dupla camada elétrica. As partículas com carga positiva (laranjas) difundem até o eletrodo onde ocorre uma transferência de elétrons tornando-se negativas (azuis) e difundem para o meio da solução. O circuito representado contém uma C_d , uma R_{tc} , um elemento de Warburg associado à camada de difusão e uma R_e .

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A parte experimental deste trabalho foi desenvolvida no Laboratório de Eletroquímica e Materiais Carbonosos (LABEMAC), no prédio do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) localizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). O grupo LABEMAC/LAS/INPE possui uma vasta experiência e conhecimento na área de materiais carbonos. O processo experimental foi desenvolvido de acordo com o fluxograma experimental da figura 3.1.

Figura 3. 1 - Fluxograma experimental da obtenção dos compósitos.



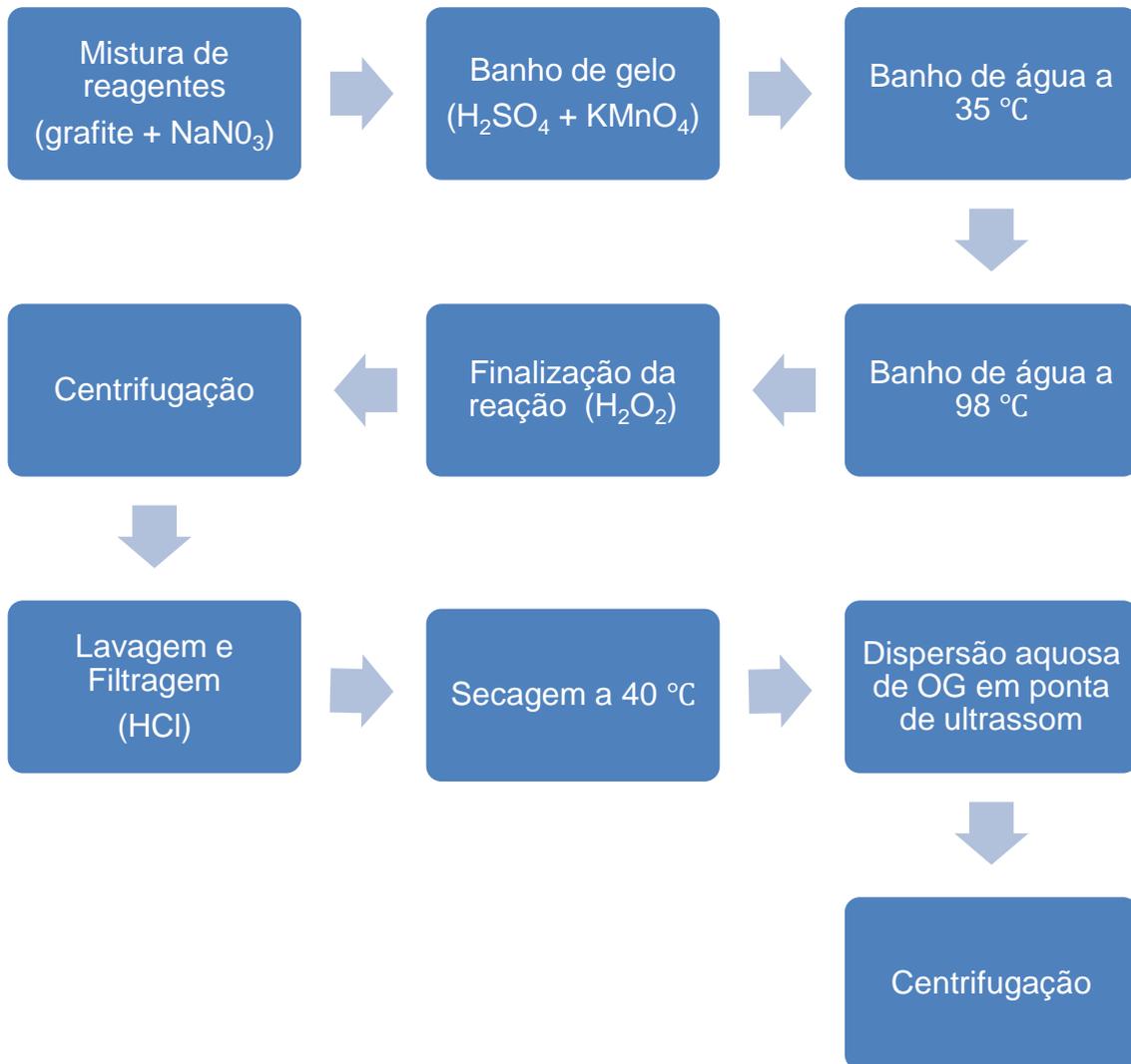
Fonte: Produção do autor.

3.1 Obtenção do óxido de grafeno

O OG foi sintetizado utilizando o método de Hummers modificado (NETHRATHI e RAJAMATHI, 2008; YANG et al, 2014). O processo

experimental foi desenvolvido de acordo com o fluxograma experimental da figura 3.2. Inicialmente foi misturado 1,0 g de grafite em pó da Synth (98% pureza) e 0,5 g de NaNO_3 da Vetec (99% pureza), Figura 3.3. Essa mistura foi levada ao banho de gelo e sob agitação magnética adicionou-se 24 mL de H_2SO_4 da Dinâmica (95% pureza) concentrado e gelado ($\sim 0\text{ }^\circ\text{C}$). Depois disso, sob agitação vigorosa adicionado-se lentamente 3 g de KMnO_4 da Synth (99% pureza), no decorrer de 30 min, mantendo a temperatura da solução abaixo de $20\text{ }^\circ\text{C}$, Figura 3.4. Em seguida, essa solução foi transferida em um banho de água a $35\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação constante por 60 min. Após esse período de tempo, foi adicionado à solução 46 ml de água deionizada do deionizador da Gehaka modelo MS2000, com condutividade de $0,05\text{ }\mu\text{S/cm}$, mantendo a agitação por 15 min e a temperatura do sistema em $98\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente a solução foi retirada do sistema e adicionou-se 140 mL de água deionizada. Na sequência, foi adicionado gota a gota 10 mL de H_2O_2 (30% v/v) da Synth finalizando a reação, Figura 3.5.

Figura 3. 2 - Fluxograma experimental do OG.



Fonte: Produção do autor.

Figura 3. 3 - Mistura de grafite em pó e NaNO_3 .



Fonte: Produção do autor.

Figura 3. 4 - Solução após término da etapa em banho de gelo.



Fonte: Produção do autor.

Figura 3. 5 - Solução após término da etapa de aquecimento e finalização.



Fonte: Produção do autor.

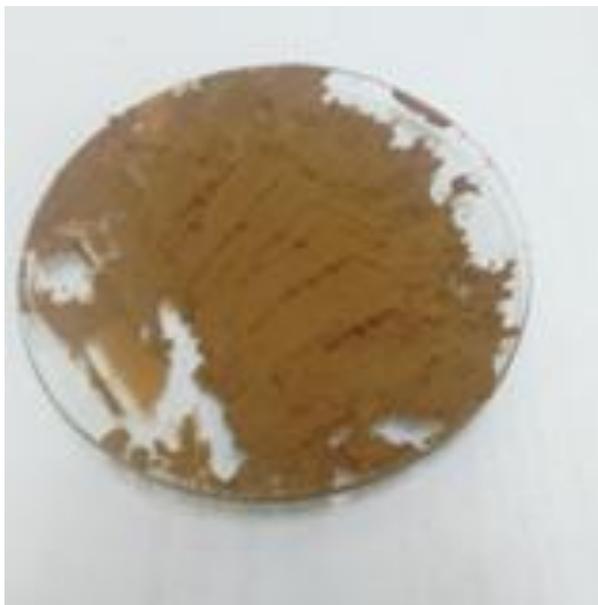
A solução final obtida foi levada para a centrífuga da KASVI modelo K14-4000 a 4000 rpm durante 15 min, Figura 3.6. O sobrenadante foi retirado e o precipitado foi filtrado e lavado com HCl Proquímica (5% v/v) até não ser mais detectado BaSO_4 , Figura 3.7. Essa detecção foi realizada com BaCl_2 da Dinâmica (99% pureza) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, o precipitado foi seco numa estufa a vácuo a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h obtendo um filme fino de OG sobre uma placa de vidro, Figura 3.8.

Figura 3. 6 - Processo de centrifugação da solução.



Fonte: Produção do autor

Figura 3. 7 - Produto obtido após processo de filtragem.



Fonte: Produção do autor.

Figura 3. 8 - Produto obtido após processo de secagem.



Fonte: Produção do Autor.

A dispersão aquosa de OG utilizada para a deposição eletroquímica sobre as fibras de carbono (FC) foi preparada a partir da dispersão de 180 mg do filme obtido em 30 mL de água destilada em ponta de ultrassom da Sonic Vibra cell modelo VC750 por 30 min, sob banho de gelo. Em seguida, a dispersão aquosa foi levada para a centrifuga durante 15 min, e somente o sobrenadante foi utilizado como produto final obtido.

3.2 Obtenção do compósito binário OGR/FC

A fibra de carbono (FC) utilizada neste trabalho foi obtida na forma de feltro utilizando como precursor a PAN (poliacrilonitrila) e tratada numa temperatura de 1000 °C em atmosfera de nitrogênio. Antes do depósito eletroquímico do OG sobre a FC para obtenção do OGR, as amostras de FC foram deixadas imersas em água deionizada por pelo menos 12h para melhorar a molhabilidade da mesma devido ao seu caráter hidrofóbico.

O depósito do OGR sobre a FC foi realizado utilizando-se uma célula eletroquímica convencional com 3 eletrodos: (i) eletrodo de trabalho (FC) no qual ocorreu o processo de redução do OG; (ii) contra-eletrodo de platina; e (iii)

eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl_(sat) da Metrohm. O depósito foi realizado com o auxílio de um potenciostato/galvanostato da Metrohm, modelo Autolab – PGSTAT 302. A deposição foi realizada em potencial fixo de -1,25 V x Ag/AgCl/KCl_(sat) durante 15 min utilizando 20 mL de solução de OG (3 mg mL⁻¹) dissolvido em 0,1 mol L⁻¹ de LiClO₄ da Dinâmica (95% de pureza).

3.3 Obtenção do compósito ternário TiO₂/OGR/FC

O depósito do TiO₂ também foi realizado em uma célula eletroquímica de três eletrodos para o processo de deposição catódica. A solução precursora para a eletrodeposição catódica do Ti foi preparada com 50 mmol L⁻¹ de TiCl₃ da Merk (15% em solução de HCl), 0,1 mol L⁻¹ de LiClO₄ e 0,26 mmol L⁻¹ de H₂O₂ da Synth (30% v/v). A deposição foi realizada em potencial fixo de -1,25 V x Ag/AgCl/KCl_(sat) variando-se o tempo de deposição de 5, 15, 30, 60, 90 e 120 min.

3.4 Técnicas de caracterização

Todas as amostras obtidas neste trabalho foram caracterizadas quanto as suas propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas. Todas as análises foram realizadas nas dependências do LAS/INPE. A análise estrutural foi realizada através da espectroscopia de espalhamento Raman utilizando um sistema de microscópio da Horiba Scientific LabRAM HR Evolution com laser de 514 nm (luz verde) e aquisição do espectro no range de 50-3500 cm⁻¹, e por meio da DRX utilizando o difratômetro da Philips X'Pert MRD e a aquisição dos difratograma no ângulo de incidência de 3° a 90°. Adicionalmente, foi realizada a análise por XPS das amostras de TiO₂ em um espectrofotômetro Kratos Axis Ultra DLD. Nesta análise foi utilizada a fonte monocromática de Al Mono (1486,6 eV) a uma potência de 150 W. Os espectros de XPS foram realizados no espectro geral (*survey*) com *pass energy* de 160 eV e os espectros em alta resolução nas regiões O1s, C1s e Ti2p com *pass energy* de 20 eV. A análise morfológica foi realizada através da MEV-EC utilizando um sistema de microscópio TESCAN MIRA 3. Todas as análises eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT -302,

utilizando-se uma célula convencional de 3 eletrodos, na qual a platina atuou como contra eletrodo, o eletrodo de Ag/AgCl/KCl_(sat) como eletrodo de referência e como eletrodo de trabalho as amostras de FC, OGR/FC ou TiO₂/OGR/FC utilizando-se como eletrólito uma solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹. Nas análises eletroquímicas foram realizados os estudos de: (i) EIE aplicando uma perturbação senoidal com amplitude de ± 10 mV no intervalo de frequências de 10⁵ a 10⁻³ Hz em potencial de circuito aberto; (ii) VC na faixa de potencial de 0.1 a 0.8 V x Ag/AgCl/KCl_(sat) nas velocidades de varredura de 5, 10, 25, 50, 75 e 100 mV s⁻¹; e (iii) C/D utilizando diferentes densidades de corrente (500 μ A, 750 μ A e 1 mA).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico as discussões em relação às análises morfológicas e estruturais foram divididas de acordo com o número de fases dos compósitos obtidos (binário e ternário).

4.2 Caracterização morfológica e estrutural

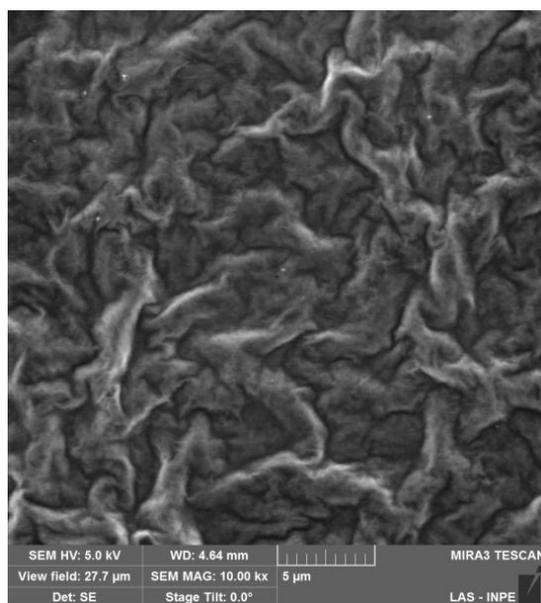
4.1.2 Compósito binário

Neste tópico o compósito binário OGR/FC foi caracterizado por MEV-EC, DRX e espectroscopia de espalhamento Raman.

4.1.2.1 Análise de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

A morfologia do OG, do substrato de deposição (FC) e do compósito OGR/FC obtido via redução eletroquímica foi caracterizado por MEV-EC, Figuras 4.1 a 4.3. De acordo com a Figura 4.1, pode ser observado uma morfologia enrugada do OG obtido pelo método de Hummers modificado, característico deste material. Segundo a Figura 4.2, observa-se que a FC apresenta uma morfologia tubular com uma rugosidade superficial intrínseca do seu processo de produção (ALMEIDA et al, 2015). Essa textura observada se caracteriza por uma região estriada com sulcos longitudinais. A Figura 4.3 mostra que o compósito binário onde a superfície da FC foi totalmente recoberta por folhas de OGR. Em maior ampliação, Figura 4.3.b, observa-se que o OGR consiste em folhas enrugadas e agregadas como um “véu de seda” no substrato FC. Estas folhas amassadas e sobrepostas são características de OGR, indicando o sucesso do processo de redução eletroquímica do OG no substrato FC.

Figura 4. 1 - Micrografia do OG.

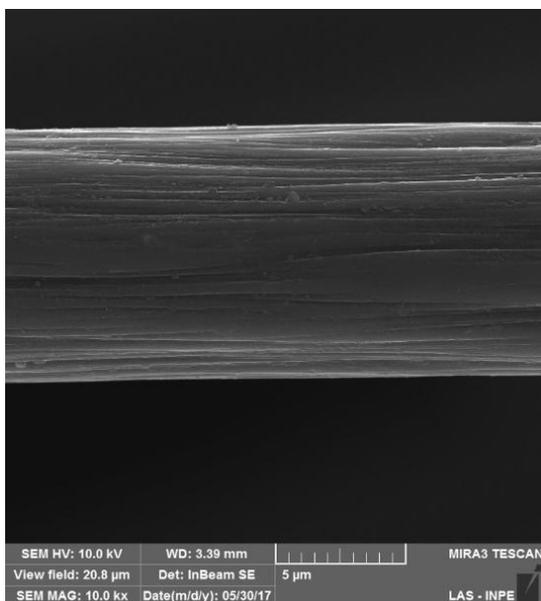


(a)

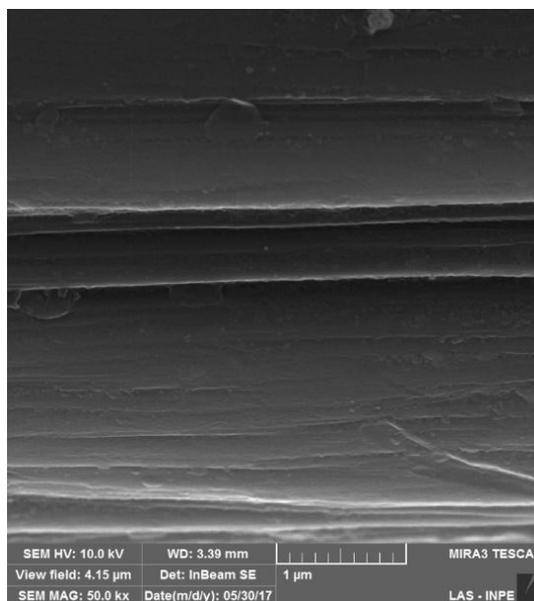
Micrografias do OG nas ampliações de: (a) 10kx.

Fonte: Produção do autor.

Figura 4. 2 - Micrografias da FC.



(a)

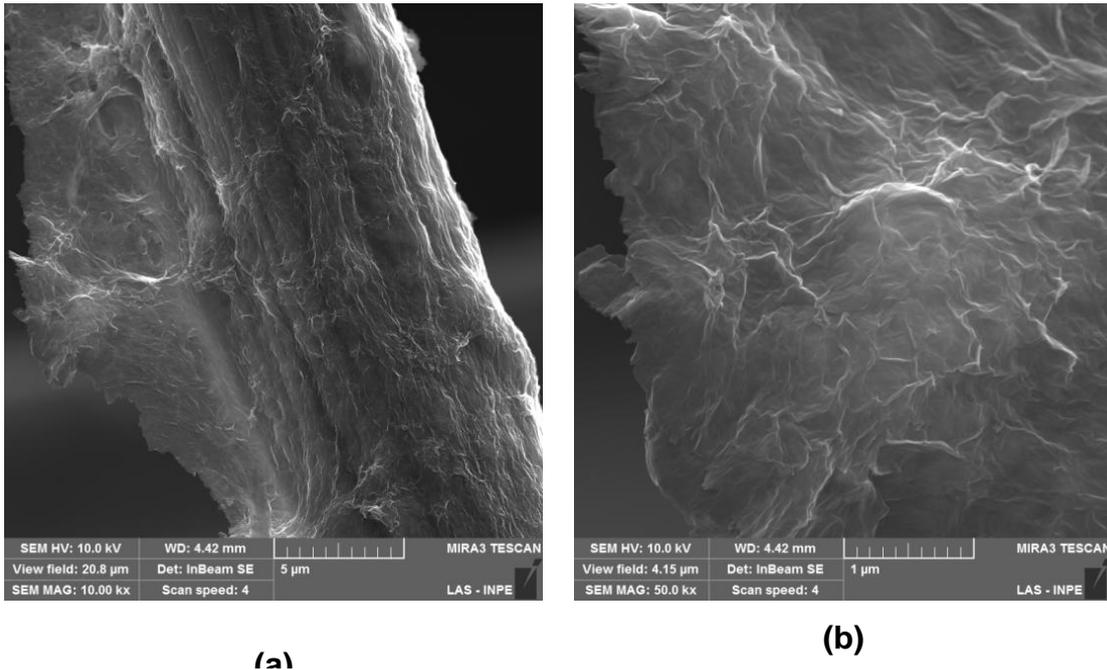


(b)

Micrografias da FC nas ampliações de: (a) 10kx e (b) 50kx.

Fonte: Produção do autor.

Figura 4. 3 - Micrografias do OGR/FC.



Micrografias do OGR/FC nas ampliações de: (a) 10kx e (b) 50kx.

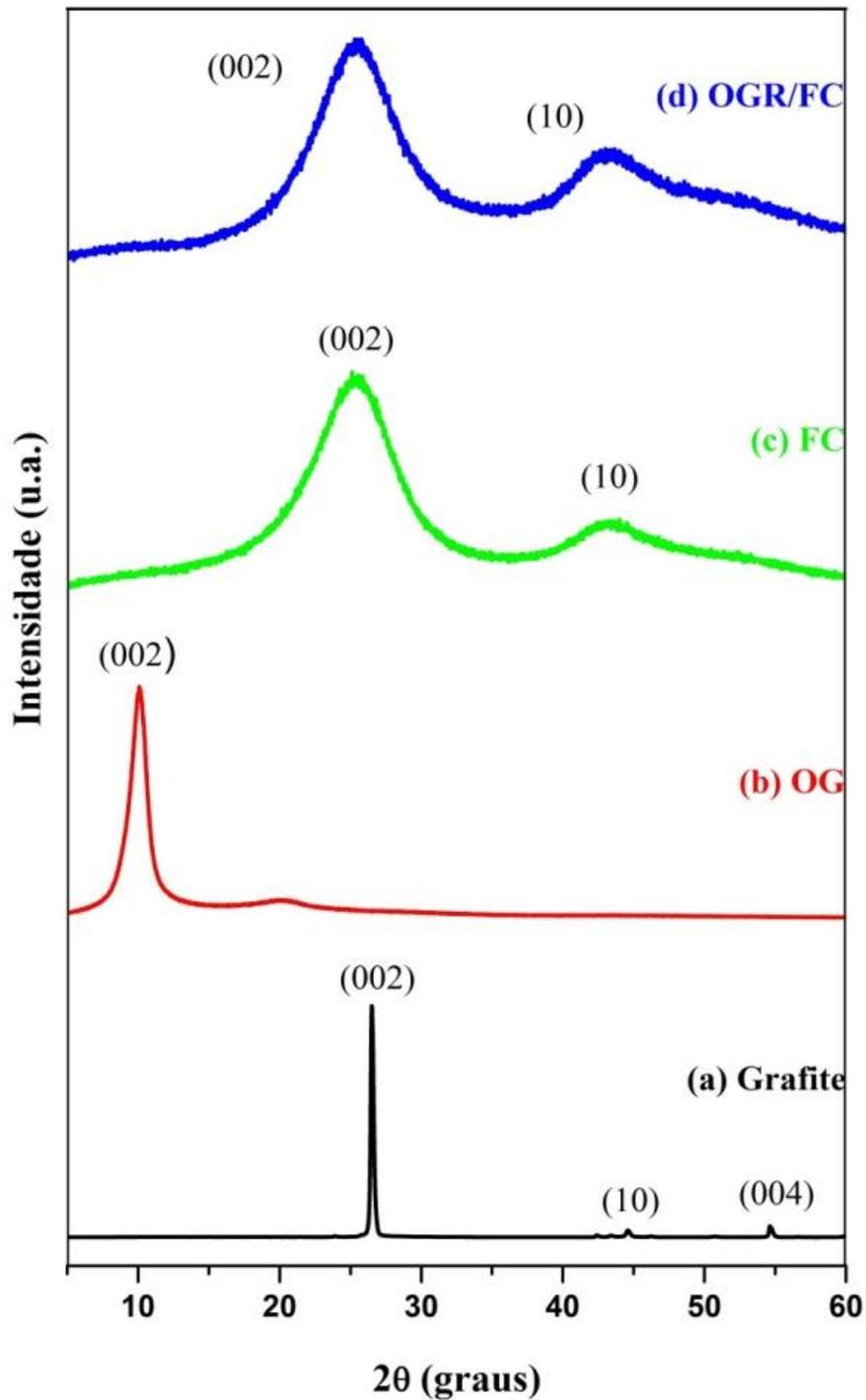
Fonte: Produção do autor.

4.1.2.2 Análise de difração de raios-X

A Figura 4.4 mostra os difratogramas das amostras de grafite em pó, FC, OG e OGR/FC. A partir do pico de difração do plano (002) foi possível calcular a altura de empilhamento (L_c) e o espaçamento interlamelar (d_{002}). Por outro lado, a partir do pico (100)/(101) = (10) pode ser calculado o tamanho do cristalito das camadas de grafeno (L_a). Os valores calculados para o espaçamento interlamelar foram obtidos pela lei de Bragg enquanto que os valores de L_a e L_c foram calculados de acordo com a equação de Scherrer, como mostrado na Tabela 4.1. A partir da Figura 4.4 pode ser observado que a grafite possui um pico característico em $2\theta = 26,5^\circ$ (002), que após o processo de oxidação se desloca para a posição $2\theta = 10,1^\circ$ (002). Isto está diretamente associado a um aumento no espaçamento interlamelar (d_{002}), mostrando deste modo que ocorreu uma mudança na estrutura cristalina do pó de grafite de partida, ou seja, um aumento na distância entre as camadas devido a presença de grupos oxigenados (carbonilas, carboxilas, epóxidos, hidroxilas) entre as folhas de grafite. De acordo com a literatura, após a redução eletroquímica de

filmes de OG o seu pico característico na região de $2\theta = 10,1^\circ$ desaparece. Isto pode ser atribuído a uma diminuição da distância interlamelar no OGR devido a remoção de grupos funcionais oxigenados, comprovando a eficiência do processo eletroquímico (LIU et al, 2011). Comparando os difratogramas do OGR/FC com a FC não foi possível observar diferenças nas posições dos picos (10) e (002), como pode ser observado nas imagens obtidas no MEV-EC, pois devido a grande profundidade de penetração do feixe de raios-X, esta é uma medida de "bulk", onde a resposta está predominantemente associada a matriz FC e não a fina camada de OGR depositada.

Figura 4. 4 - DRX das amostras de carbono.



DRX das amostras: (a) Grafite em pó; (b) FC; (c) OG e (d) OGR/FC.

Fonte: Produção do autor.

Tabela 4. 1 - Dados estruturais obtidos pelas leis de Bragg e Scherrer.

Amostra	Lc (Å)	La (Å)	d ₀₀₂ (Å)
Grafite	324,48	499,64	3,35
OG	63,85	-'	8,38
FC	12,13	27,68	3,53
OGR/FC	11,79	30,48	3,51

Fonte: Produção do autor.

4.1.2.3 Análise de espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica tradicional e amplamente utilizada para detectar pequenas mudanças nas propriedades estruturais dos materiais carbonosos. A Figura 4.5 mostra os espectros Raman das amostras de grafite, OG, FC e OGR/FC. A partir destes espectros pode ser observada a existência de duas bandas características dos materiais carbonosos. Estas bandas são denominadas de banda D (desordem) e G (grafítica) e estão localizadas aproximadamente em 1350 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} , respectivamente.

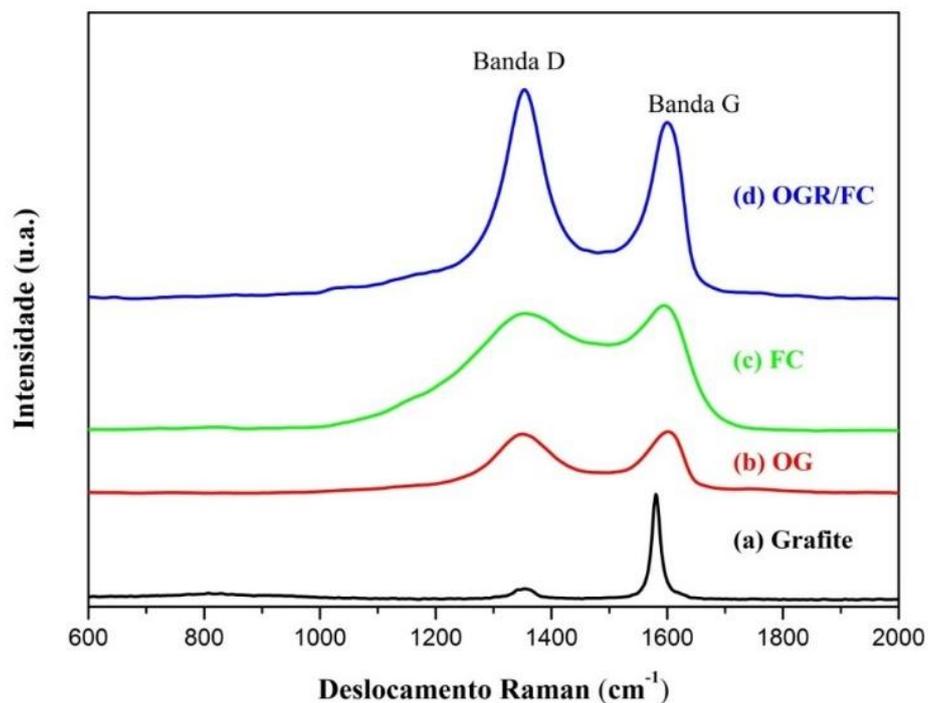
Conforme observado no espectro do grafite, Figura 4.5.a, a presença da banda D indicou que este material de partida já apresentava defeitos estruturais antes mesmo do processo de oxidação. Após o processo de oxidação do grafite, observou-se que a banda D ficou mais pronunciada quando comparado com o material de partida, Figura 4.5.b, conseqüentemente aumentando a razão I_D/I_G . Isto é um indicativo da presença de uma maior quantidade de átomos de carbono com hibridização sp^3 que estão associados a presença de defeitos estruturais se comparado ao pó de grafite (RAO e SOOD, 2012). Também pode ser observado que ocorreu um deslocamento da banda G, Tabela 4.2, para valores acima de 1580 cm^{-1} tanto no caso do OG quanto o OGR/FC que pode ser atribuído a presença de grupos funcionais no grafeno. Este

deslocamento está associado não propriamente a banda G pura que não está sujeita à dispersão mesmo com mudança do comprimento de onda de excitação do laser na medida Raman. No entanto, existe uma banda de dispersão, convoluída com a banda G, chamada de banda D' que pode ser associada a estados de oxidação de materiais carbonosos. (RAO e SOOD, 2012).

De modo geral, nos estudos comparativos entre diversos materiais carbonosos por espectroscopia Raman utiliza-se uma relação entre as intensidades das bandas D e G conhecido como I_D/I_G e tem sido relacionado com o inverso do tamanho do cristalito (L_a) de acordo com o modelo proposto por Cançado (CANÇADO et al, 2006). A partir desta relação é possível estudar o grau de grafitação de estruturas carbonosas e a sua densidade de defeitos (KWON e LEE, 2015). Essas relações foram calculadas para os diferentes materiais carbonosos estudados, e o resultado pode ser consultado na Tabela 4.2.

Ao analisar a Tabela 4.2, observa-se que a relação I_D/I_G aumentou de $0,945 \pm 0,013$ do OG para $1,162 \pm 0,035$ após sua redução eletroquímica e obtenção do compósito binário OGR/FC, evidenciando a formação de novos defeitos estruturais no material reduzido, como consequência, uma diminuição na largura de empilhamento do cristalito do OGR. Segundo Moon et al. (MOON et al, 2010), este comportamento está diretamente relacionado com a remoção dos grupos funcionais oxigenados na superfície do material, responsável por um aumento em sua desordem estrutural.

Figura 4. 5 - Espectros de espalhamento Raman das amostras de carbono.



Espectros de espalhamento Raman das amostras: (a) Grafite em pó; (b) FC; (c) OG e (OGR/FC).

Fonte: Produção do autor.

Tabela 4. 2 – Características espectrais da banda D e G extraídas dos materiais carbonosos.

Amostra	Posição banda	Posição banda	I_D/I_G	L_a
	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})		
Grafite	$1352,7 \pm 2,60$	$1581,05 \pm 0,96$	$0,123 \pm 0,020$	1349,63
OG	$1350,54 \pm 0,98$	$1601,01 \pm 0,95$	$0,945 \pm 0,013$	175,67
FC	$1353,17 \pm 4,29$	$1594,73 \pm 0,95$	$0,934 \pm 0,006$	177,74
OGR/FC	$1353,89 \pm 0,99$	$1600,43 \pm 0,00$	$1,162 \pm 0,035$	142,86

Fonte: Produção do autor.

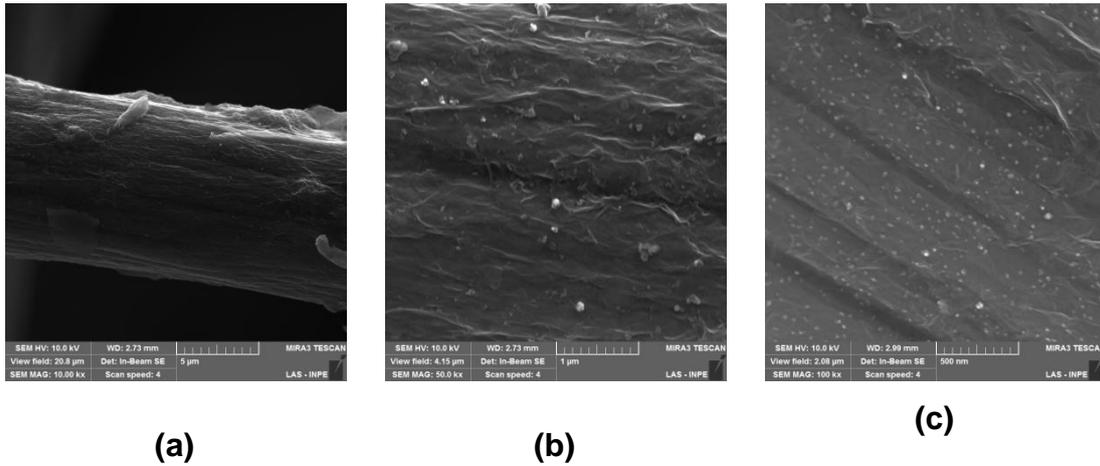
4.1.3 Compósito ternário

Neste tópico a caracterização do compósito ternário $\text{TiO}_2/\text{OGR}/\text{FC}$ foi realizada por MEV-EC e XPS, uma vez que foram obtidas nanopartículas de TiO_2 dispersas sobre as folhas de OGR, dificultando as análises por outras técnicas de caracterização.

4.1.3.1 Análise de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

As Figuras 4.6 a 4.11, apresentam as micrografias dos compósitos ternários $\text{TiO}_2/\text{OGR}/\text{FC}$ em diferentes tempos de deposição do dióxido de titânio (5, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 min). Como pode ser observado nas imagens, o depósito do óxido metálico foi obtido com sucesso via redução eletroquímica sem aparente modificação na morfologia do filme de OGR. Verificou-se a presença de nanopartículas de TiO_2 , que apresentam uma morfologia que consiste em grãos arredondados bem dispersos sobre o filme depositado de OGR. A partir de 15 min de tempo de deposição surgem aglomerados de nanopartículas de TiO_2 que podem estar associados ao processo de coalescência do grão. Como esperado, a taxa de deposição do TiO_2 aumentou em função do tempo de deposição, observando-se um aumento na densidade e no tamanho do grão sem aparente modificação na morfologia do OGR. Cabe ressaltar, que o depósito do TiO_2 propiciou um aumento na rugosidade do compósito e possível aumento da área superficial específica do compósito, o que pode ser de grande valia para a futura aplicação na área eletroquímica.

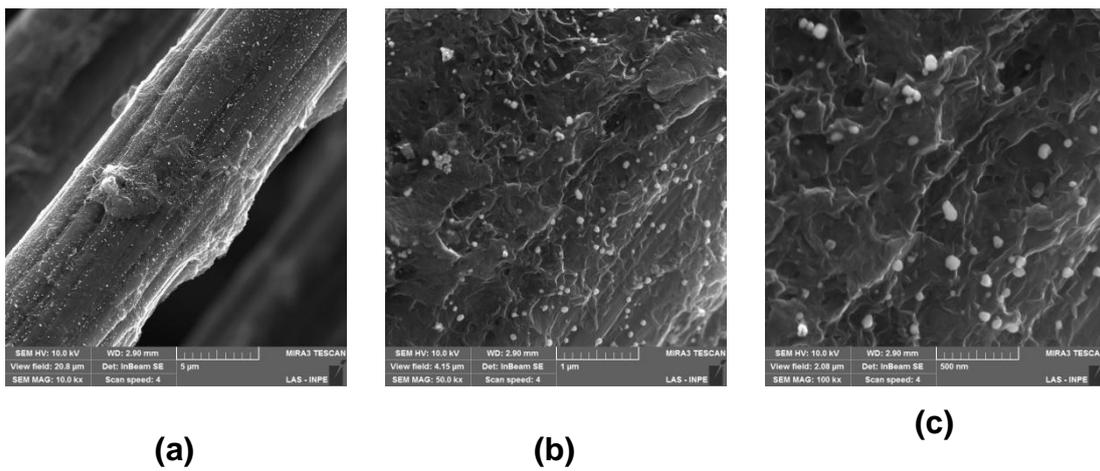
Figura 4. 6 - Micrografia do compósito TiO₂/OGR/FC com 5 min de depósito.



Ampliações de : (a) 10kx, (b) 50kx e (c) 100kx.

Fonte: Produção do autor.

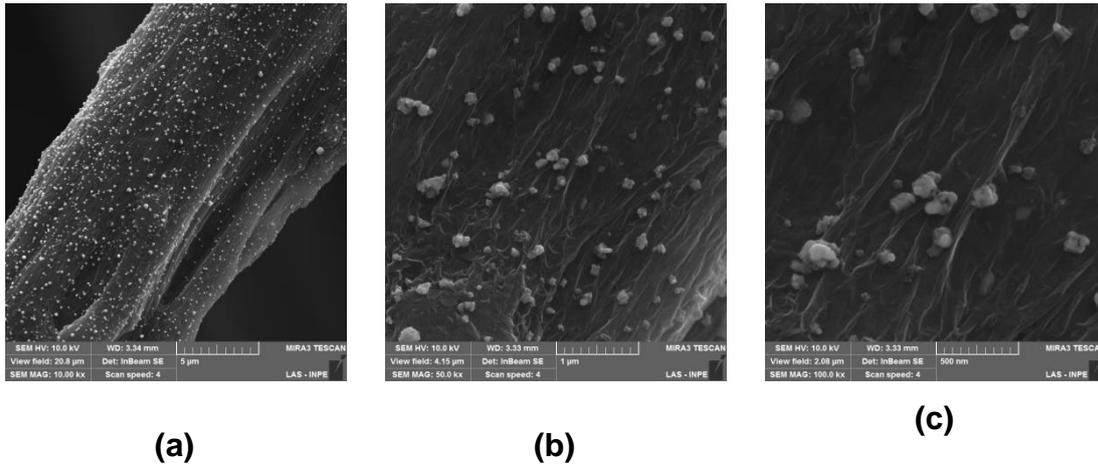
Figura 4. 7 - Micrografia do compósito TiO₂/OGR/FC com 15 min de depósito.



Ampliações de : (a) 10kx, (b) 50kx e (c) 100kx.

Fonte: Produção do autor.

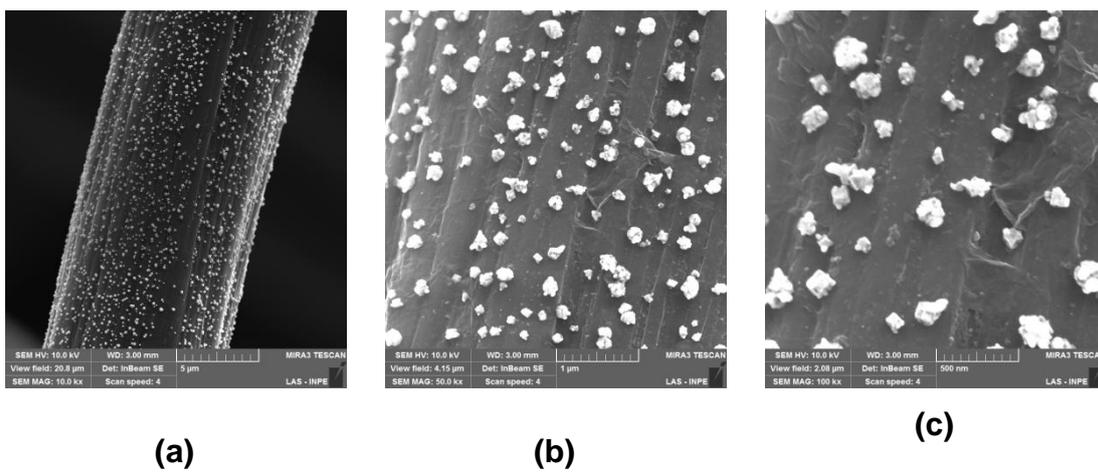
Figura 4. 8 - Micrografia do compósito TiO₂/OGR/FC com 30 min de depósito.



Ampliações de : (a) 10kx, (b) 50kx e (c) 100kx.

Fonte: Produção do autor.

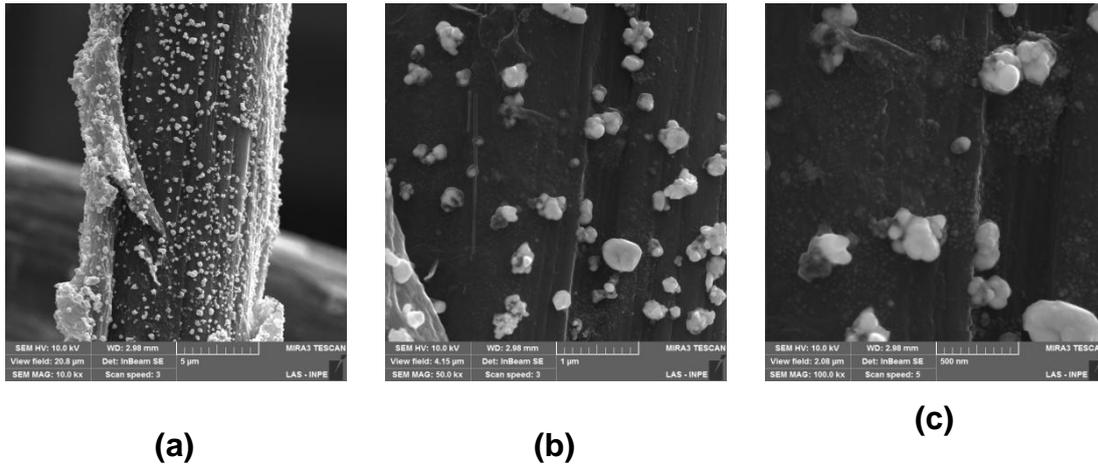
Figura 4. 9 - Micrografia do compósito TiO₂/OGR/FC com 60 min de depósito.



Ampliações de : (a) 10kx, (b) 50kx e (c) 100kx.

Fonte: Produção do autor.

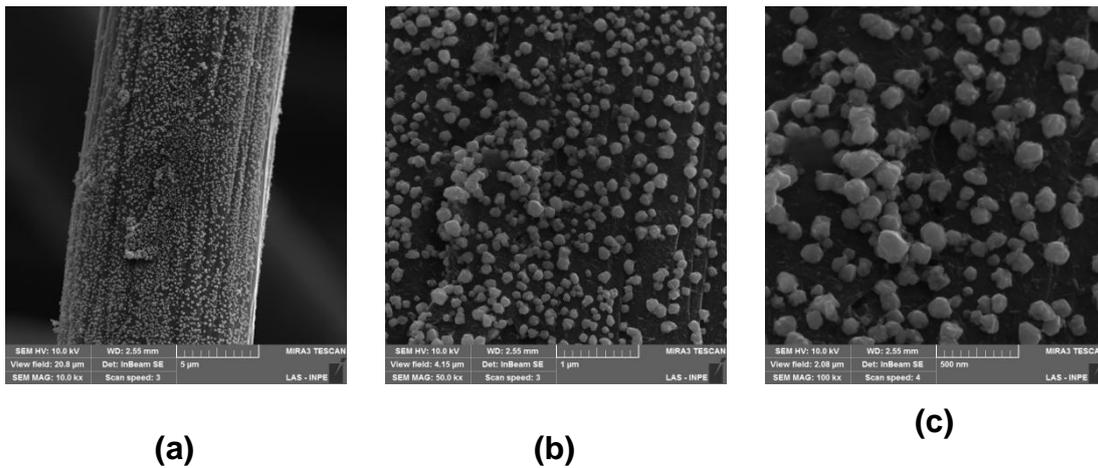
Figura 4. 10 - Micrografia do composto $\text{TiO}_2/\text{OGR}/\text{FC}$ com 90 min de depósito.



Ampliações de : (a) 10kx, (b) 50kx e (c) 100kx.

Fonte: Produção do autor.

Figura 4. 11 - Micrografia do composto $\text{TiO}_2/\text{OGR}/\text{FC}$ com 120 min de depósito.



Ampliações de : (a) 10kx, (b) 50kx e (c) 100kx.

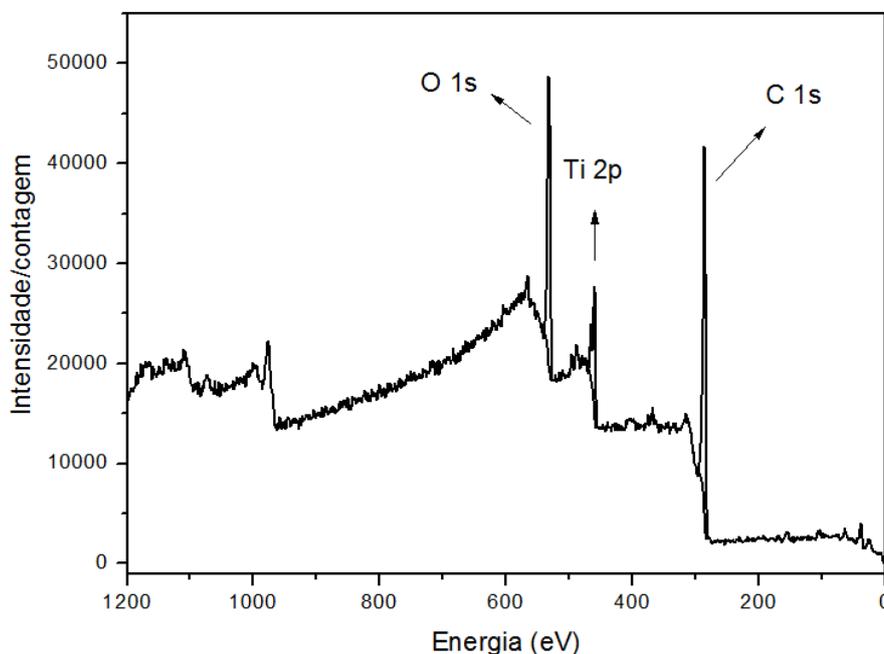
Fonte: Produção do autor.

4.1.3.2 Análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

A análise por XPS forneceu informações a respeito das interações químicas sobre a superfície do composto ternário $\text{TiO}_2/\text{OGR}/\text{FC}$. Nesta análise foi observada presença dos picos fotoeletrônicos correspondente ao $\text{Ti}2p$, $\text{O}1s$ e $\text{C}1s$ sem a detecção de outras impurezas, Figura 4.12. Isso indicou a presença

de Ti sobre a superfície do compósito corroborando com as observações realizadas nas imagens por MEV-EC.

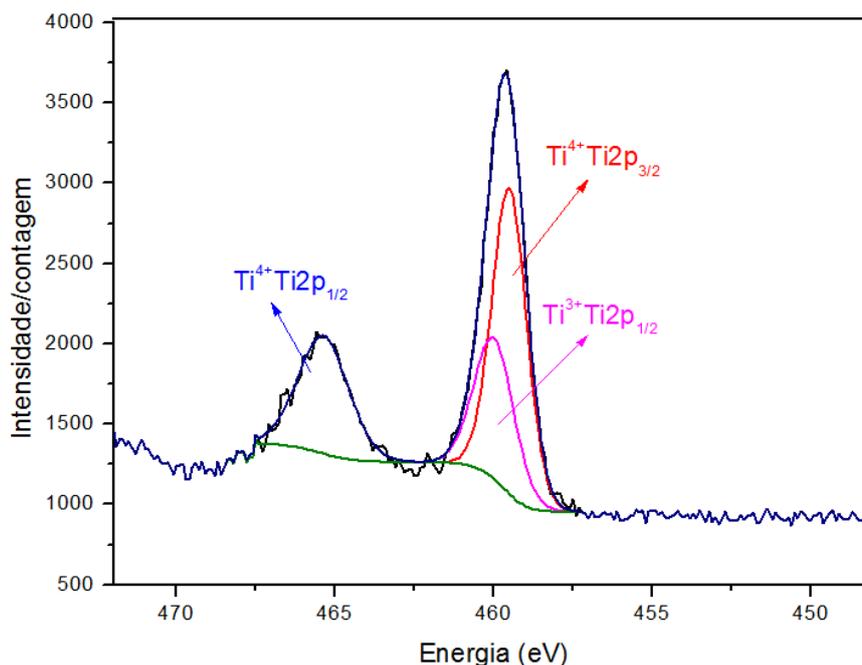
Figura 4. 12 - Espectro XPS no modo *survey* do compósito ternário.



Fonte: Produção do autor.

Depois de confirmada a presença do Ti por XPS no modo *survey*, foi realizada uma análise por XPS no modo de alta resolução na região do Ti2p conforme a Figura 4.13. Como pode ser observado, os picos em 465,4 e 459,5 eV representam o Ti2p_{1/2} e Ti2p_{3/2} do Ti⁴⁺, respectivamente, enquanto o pico em 460,1 eV representa o Ti2p_{1/2} do Ti³⁺. Neste caso, o pico do Ti³⁺ observado pode ser atribuído as interações químicas com os grupos carboxila do OGR com o titânio. Esse efeito reduziria a valência do titânio levando deste modo à presença do Ti³⁺ (MO e YE, 2009).

Figura 4. 13 - Espectro XPS no modo de alta resolução na região Ti2p.



Fonte: Produção do autor.

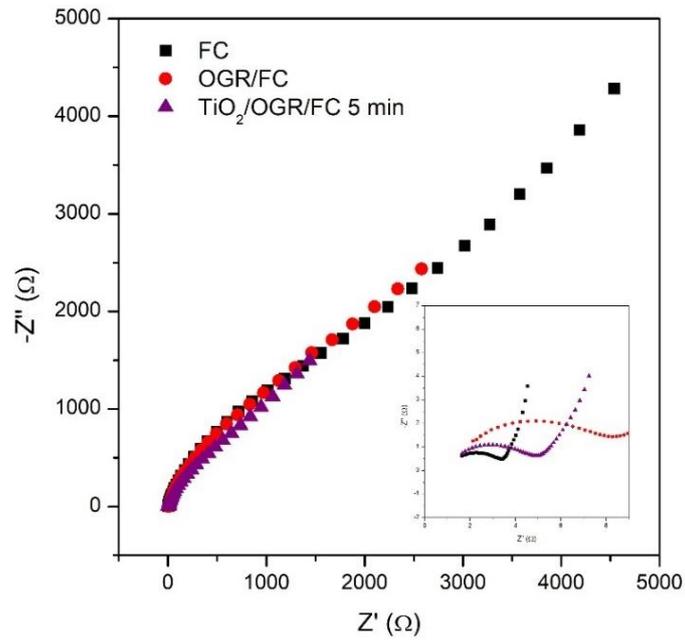
4.2 Caracterização eletroquímica

4.2.1 Análise de espectroscopia de impedância eletroquímica

As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam os gráficos de Nyquist para o substrato de deposição (FC), o composto binário (OGR/FC) e os compostos ternários (TiO₂/OGR/FC) e no *inset* pode ser observado a ampliação da região de altas e médias frequências. Observando-se o diagrama de Nyquist o eixo $-Z''$ está relacionado com os comportamentos indutivos e capacitivos enquanto que o eixo real, denominado Z' , é atribuída as resistências do material que está sendo analisado. Segundo a literatura, o resultado representado por uma linha vertical paralela ao eixo $-Z''$, neste diagrama, representa um circuito equivalente consistindo de uma resistência em paralelo com um capacitor ideal (CHEN, L. B. et al, 2009). Na região de médias frequências observa-se um aumento linear da impedância, característico de um processo controlado por difusão. que neste caso reflete a dependência da migração de íons do eletrólito para os poros internos do composto de acordo com a frequência aplicada (LIU et al, 2017). Observando o *inset* das Figuras 4.14 e 4.15, na região de altas

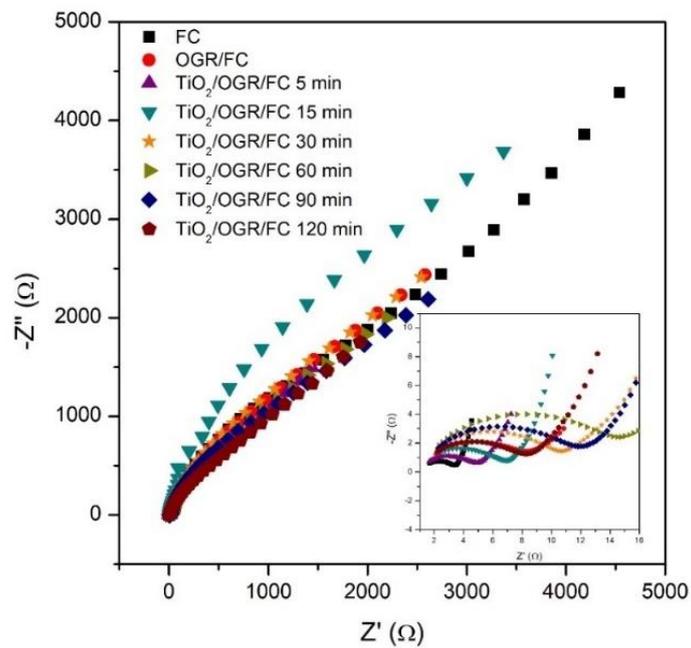
frequências controlada pela transferência de elétrons, representada por um semicírculo, observa-se no eixo real (Z') um deslocamento da origem do diagrama de impedância associado à resistência do eletrólito (R_e). Na mesma região, através da segunda intersecção do semicírculo com o eixo real foi obtido os valores da resistência de transferência de carga (R_{tc}), que está associada à interface eletrodo/eletrólito e equivale a resistência de polarização (R_p). Comparando o diâmetro dos semicírculos dos compósitos estudados e por meio da extrapolação da segunda intersecção com o eixo Z' obtém-se os valores de R_{tc} para cada eletrodo, que estão mostrados na Tabela 4.3. Analisando estes resultados foi possível constatar um aumento da R_{tc} no intervalo de tempo de deposição de 5-60 min, dentre os compósitos ternários ($TiO_2/OGR/FC$) obtidos. As diferenças observadas nos valores de R_{tc} para os diferentes compósitos estudados estão diretamente relacionadas com as diferenças morfológicas ocasionadas pelas taxas de depósito de titânio, que por sua vez podem ocasionar mudanças nos processos eletroquímicos associados à interface compósito/eletrólito. Este aumento da R_{tc} está associado a um possível obstáculo ao processo de transferência de carga, que provavelmente pode ser atribuído aos aglomerados de TiO_2 formados pelos processos de coalescência e crescimento de grão que por sua vez seriam mais isolantes que as nanopartículas dispersas no tempo de deposição de 5 min conforme observado na análise de MEV-EC. Por outro lado, para maiores tempos de deposição, observou-se uma diminuição da R_{tc} . Este comportamento pode estar associado a uma melhora na cristalinidade dos aglomerados de TiO_2 sobre OGR/FC, facilitando o processo de transferência eletrônica.

Figura 4. 14 - Diagrama de Nyquist da FC, OGR/FC e $\text{TiO}_2/\text{OGR}/\text{FC}$ com tempo de deposição de 5 min.



Fonte: Produção do autor.

Figura 4. 15 - Diagrama de Nyquist da FC, OGR/FC e os compostos ternários.



Fonte: Produção do autor.

Tabela 4. 3 - R_{tc} para a FC, OGR/FC e os compósitos ternários.

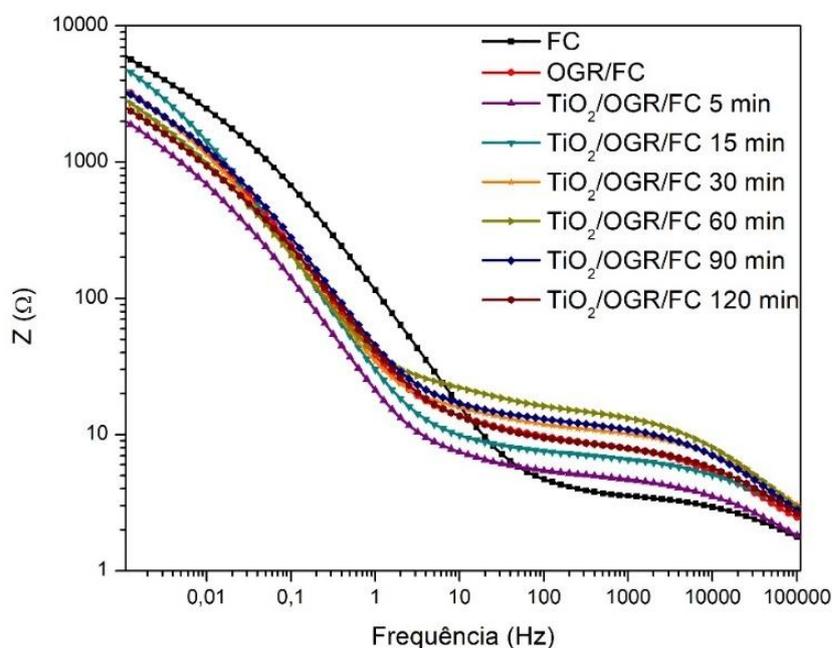
Amostra	R_{tc} (Ω)
FC	$2,919 \pm 0,011$
OGR/FC	$8,673 \pm 0,050$
TiO ₂ /OGR/FC 5 min	$4,758 \pm 0,032$
TiO ₂ /OGR/FC 15 min	$7,896 \pm 0,041$
TiO ₂ /OGR/FC 30 min	$11,454 \pm 0,034$
TiO ₂ /OGR/FC 60 min	$16,494 \pm 0,064$
TiO ₂ /OGR/FC 90 min	$13,018 \pm 0,043$
TiO ₂ /OGR/FC 120 min	$9,290 \pm 0,314$

Fonte: Produção do autor.

Adicionalmente foi apresentado na Figura 4.16 os dados de impedância na forma de diagrama de Bode com o propósito de avaliar a resistência total do eletrodo. Inicialmente na região de alta frequência a impedância é atribuída a R_e seguida pela soma da $R_{tc} + R_e$. Nas regiões de média frequência (i.e, de mHz a Hz) a impedância é atribuída a penetração dos íons no eletrodo de trabalho, chamada de impedância de Warburg. Através dessas curvas foi possível constatar os valores do módulo de Impedância (Z), tanto com relação à parte real quanto à parte imaginária, na seguinte ordem: $Z_{\text{ternário}, 5 \text{ min}} < Z_{\text{ternário}, 120 \text{ min}} < Z_{\text{ternário}, 60 \text{ min}} < Z_{\text{ternário}, 30 \text{ min}} < Z_{\text{ternário}, 90 \text{ min}} < Z_{\text{OGR/FC}} < Z_{\text{ternário}, 15 \text{ min}} < Z_{\text{FC}}$. Comparando o substrato de deposição (FC) com o compósito binário (OGR/FC), ocorreu uma diminuição no valor de impedância após a redução eletroquímica do OG sobre a FC. Em relação aos compósitos ternários (TiO₂/OGR/FC), o depósito obtido com tempo de deposição de 5 min apresentou o menor valor de impedância comparado com o substrato de deposição (FC) e o compósito binário (OGR/FC). Essa diminuição nos valores de impedância pode estar associada ao aumento da área superficial do compósito devido a presença de nanopartículas de TiO₂ não aglomeradas, que

proporcionaram o aumento da quantidade de regiões eletroquimicamente ativas diminuindo deste modo a contribuição controlada pelos processos de difusão. Os demais tempos de deposição tiveram módulos de impedância relativamente maiores, provavelmente devido a formação de aglomerados. Cabe ressaltar, que o valor do módulo de impedância do eletrodo obtido com o tempo de deposição de 5 min ficou próximo ao do 120 min. Este resultado corrobora com a discussão referente a diminuição do R_{tc} , que pode estar relacionada diretamente com a morfologia do compósito obtido, conforme discutido na análise de MEV-EC.

Figura 4. 16 - Curva logarítmica da impedância total em função da frequência.



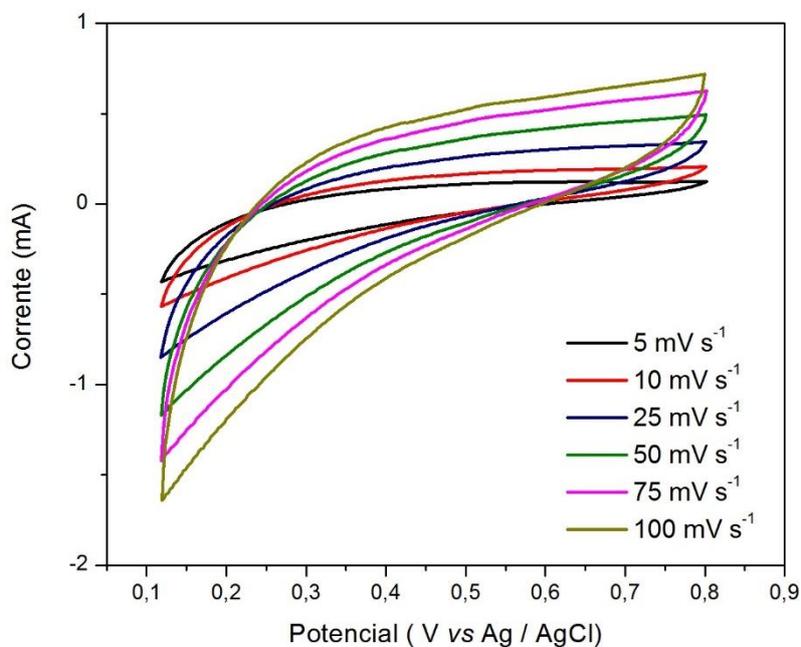
Fonte: Produção do autor.

4.2.2 Análise de voltametria cíclica

A VC é uma ferramenta fundamental para analisar a eletroatividade dos materiais e estudar os processos de redução e oxidação de espécies químicas. As Figuras de 4.17 a 4.19 mostram os voltamogramas em diferentes velocidades de varredura para a FC, o compósito binário (OGR/FC) e os compostos ternários (TiO₂/OGR/FC) em diferentes tempos de deposição de TiO₂ (5, 15, 30, 60, 90 e 120 min). Para a FC foi observado que em potenciais

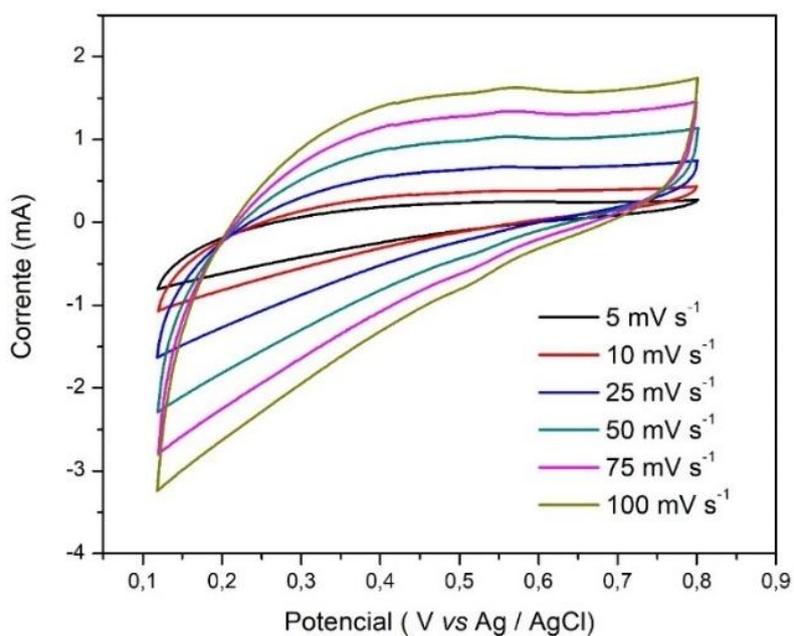
mais negativos de varredura ocorreu o processo de redução da água, e que as curvas apresentaram um formato quase retangular, característico de um capacitor, sem a presença de quaisquer picos referentes aos processos de oxidação ou redução de espécies químicas. Adicionalmente, as curvas mantiveram o formato quase retangular até a velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} . Para maiores velocidades de varredura ocorreram pequenas distorções, que pode ser atribuído a um comportamento mais resistivo do eletrodo (ALMEIDA et al, 2015). Com relação ao compósito binário OGR/FC apresentado na Figura 4.18, verificou-se um aumento da densidade de corrente e maior estabilidade eletroquímica quando comparado com o eletrodo FC, bem como a presença de par redox no potencial em torno de $0,55 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$, provavelmente devido à oxidação e redução do par quinona/hidroquinona comumente presentes em materiais carbonosos. O compósito binário (OGR/FC) apresentou um aumento do efeito capacitivo comparado com a FC, o qual pode ser atribuído ao aumento da área superficial do material compósito devido à rugosidade das folhas de OGR depositadas. Deste modo, o aumento da área superficial pode promover um aumento na quantidade de sítios ativos acessíveis ao eletrólito provocando o aumento do efeito capacitivo.

Figura 4. 17 – Voltamograma cíclico da FC obtido em diferentes velocidades de varredura.



Fonte: Produção do autor.

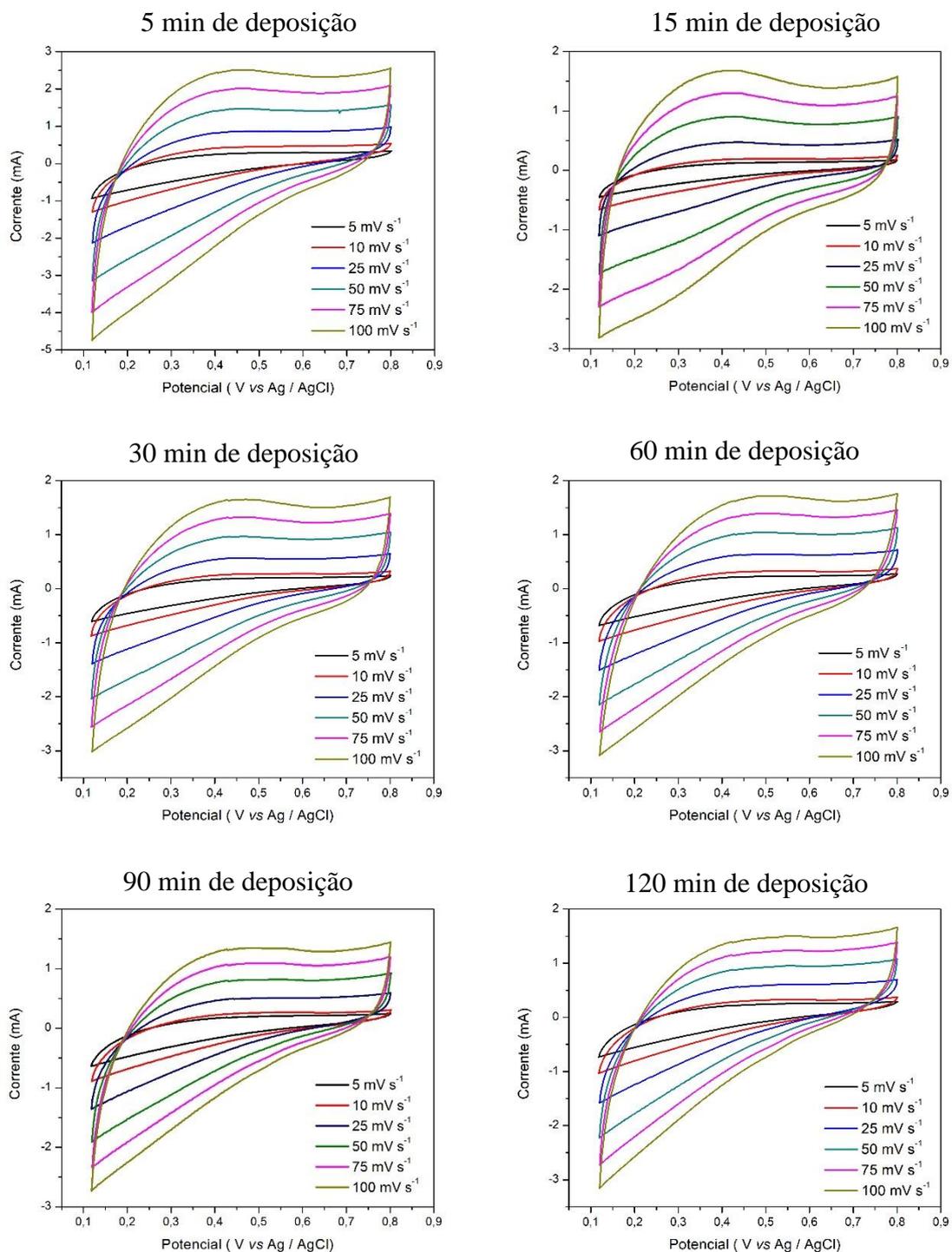
Figura 4. 18 – Voltamograma cíclico do composto OGR/FC obtido em diferentes velocidades de varredura.



Fonte: Produção do autor.

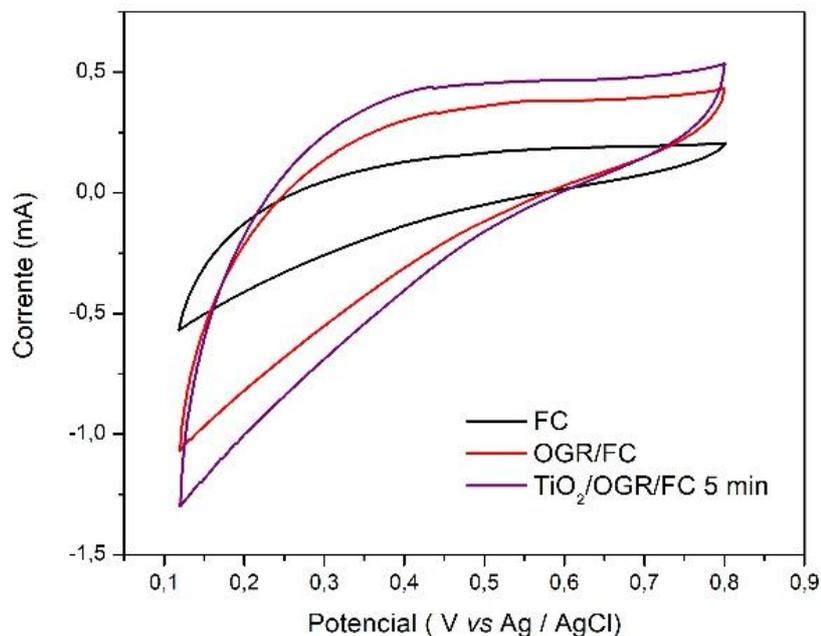
No caso dos compósitos ternários, a Figura 4.19, houve um comportamento similar, no qual a densidade de corrente e estabilidade eletroquímica foi superior para o compósito obtido com 5 min de deposição de TiO_2 . As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam os voltamogramas na velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} para o substrato de deposição (FC), o compósito binário (OGR/FC) e os compósitos ternários (TiO_2 /OGR/FC) com diferentes tempos de deposição, para melhor visualização do desempenho eletroquímico destes eletrodos. O efeito capacitivo mais pronunciado para o TiO_2 /OGR/FC obtido com 5 min de deposição pode estar relacionado com a combinação de tamanho de partícula TiO_2 e/ou densidade das mesmas com as folhas de OGR, que poderia maximizar a contribuição simultânea da pseudocapacitância característica do TiO_2 e o carregamento da dupla camada elétrica referente ao OGR/FC, bem como o aumento da área superficial resultante da morfologia dessas nanopartículas. Além disso, o fato deste eletrodo ter apresentado menores valores de R_{tc} e módulo de impedância, também foram determinantes para uma maior eficiência eletroquímica. Para maiores tempos de deposição ocorreu a formação de nanopartículas maiores de TiO_2 em relação ao depósito de 5 min, como observado nas Figuras MEV-EC. Possivelmente, esse aumento das nanopartículas pode ter diminuído a área superficial disponível ao eletrólito, diminuindo o efeito capacitivo quando comparado ao compósito binário OGR/FC.

Figura 4. 19 – Voltamogramas cíclicos dos compósitos $\text{TiO}_2/\text{OGR}/\text{FC}$ obtidos em diferentes velocidades de varredura.



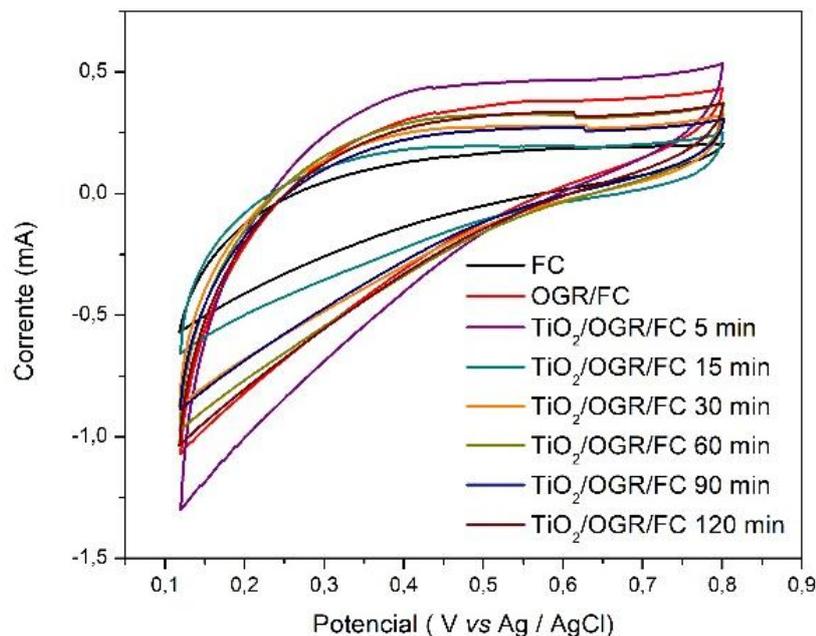
Fonte: Produção do autor.

Figura 4. 20 – Voltamograma cíclico comparativo da FC, OGR/FC e $\text{TiO}_2/\text{OGR}/\text{FC}$ com tempo de deposição de 5 min, obtido com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .



Fonte: Produção do autor.

Figura 4. 21 – Voltamograma cíclico comparativo da FC, OGR/FC e os compósitos ternários, obtido com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

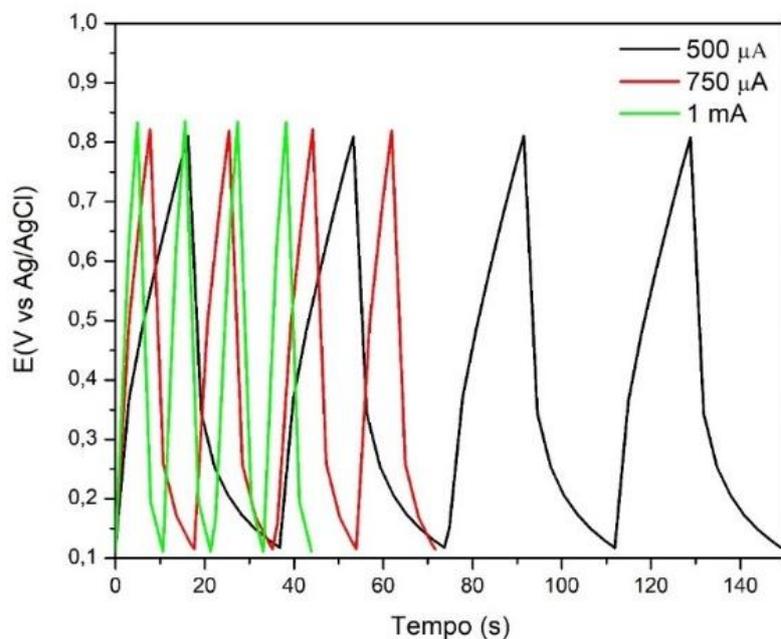


Fonte: Produção do autor.

4.2.3 Análise de carga e descarga

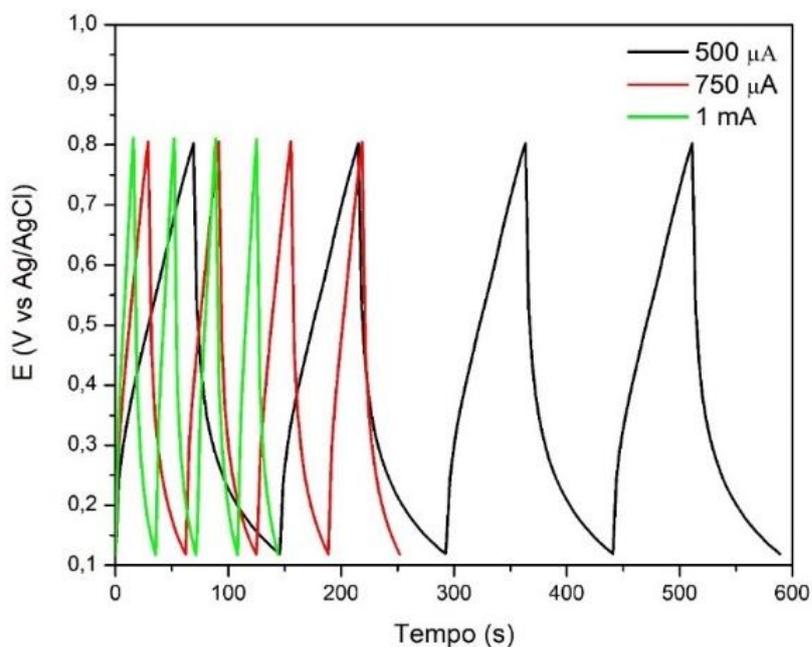
Para se estudar a eficiência dos eletrodos quanto a sua capacidade de armazenamento e liberação de carga foram realizados os testes de C/D. Esta técnica é a mais utilizada para a realização de estudos sobre dispositivos de armazenamentos de energia, como os supercapacitores. O desempenho dos materiais como FC, do compósito binário (OGR/FC) e dos compósitos ternários (TiO_2 /OGR/FC) em diferentes tempos de deposição de TiO_2 (5, 15, 30, 60, 90 e 120 min) foram avaliados em diferentes densidades de corrente, como apresentado nas Figuras 4.22 a 4.24. Sabe-se que no caso de capacitores ideais, as curvas C/D apresentam uma relação linear entre o potencial e o tempo, portanto, verificou-se que as curvas apresentaram um perfil praticamente linear, o que indicou uma boa reversibilidade eletroquímica.

Figura 4. 22 - Curva de C/D da FC obtida em diferentes densidades de corrente.



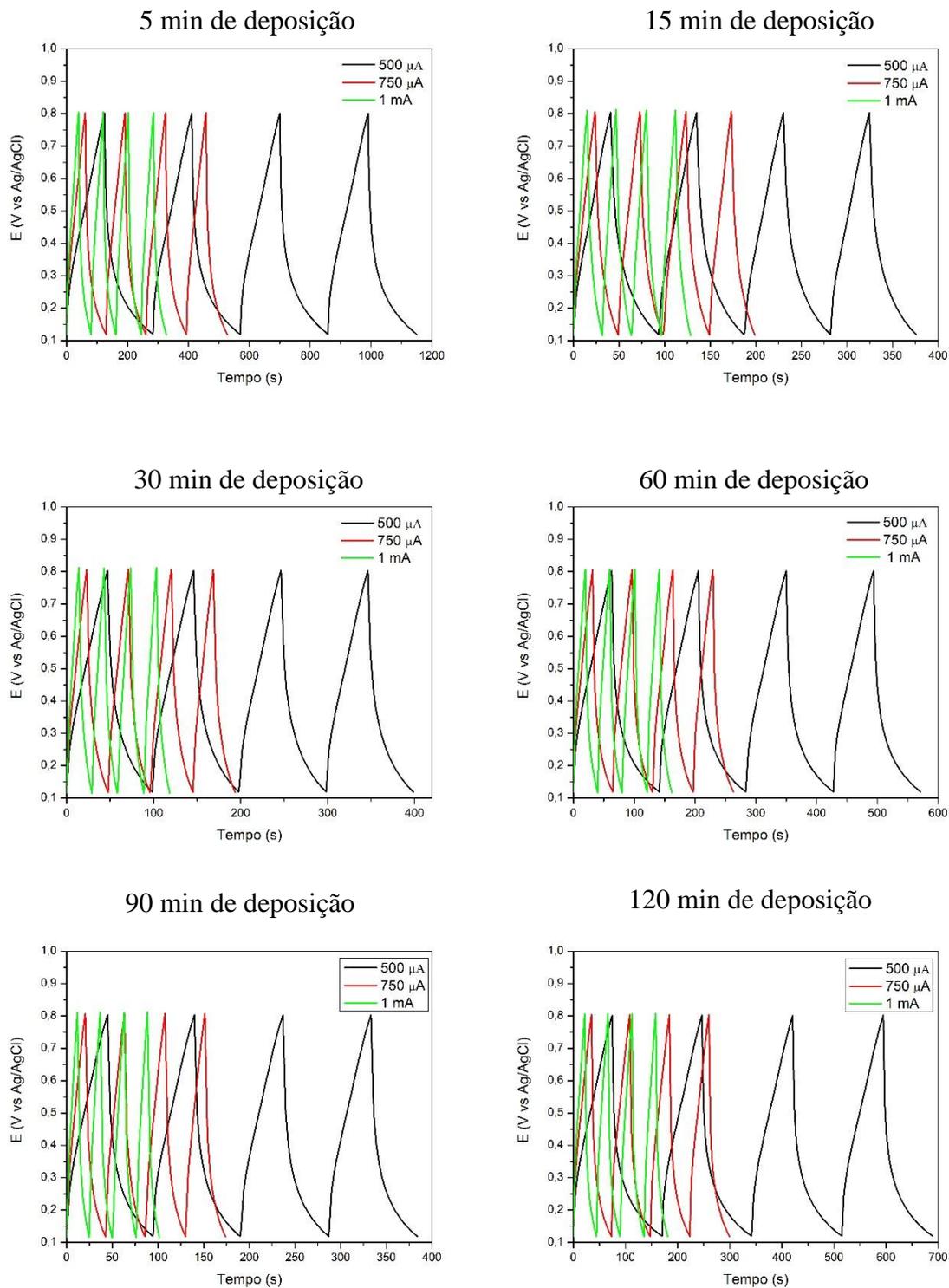
Fonte: Produção do autor.

Figura 4. 23 - Curva de C/D do composto OGR/FC obtida em diferentes densidades de corrente.



Fonte: Produção do autor.

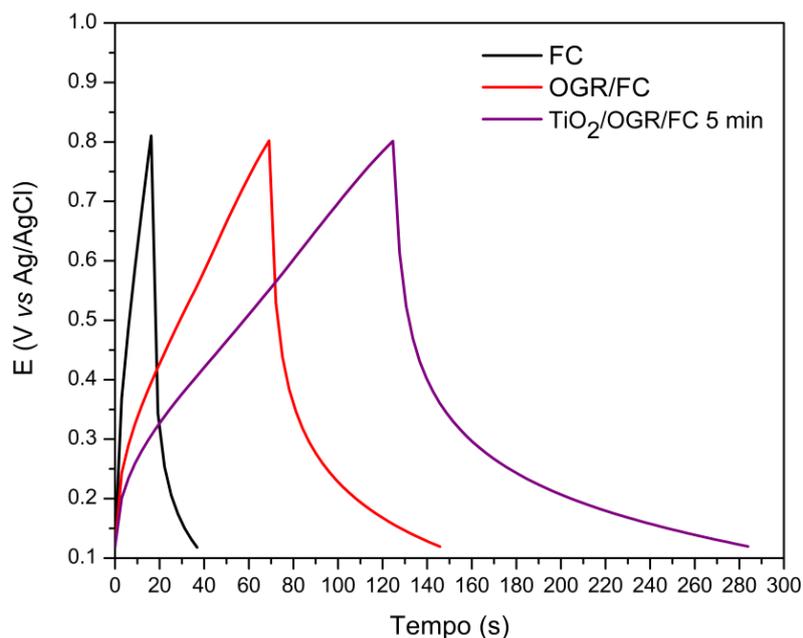
Figura 4. 24 - Curvas de C/D dos compósitos $\text{TiO}_2/\text{OGR}/\text{FC}$ obtidas em diferentes densidades de corrente.



Fonte: Produção do autor.

Para melhor interpretação das curvas de C/D apresentadas anteriormente, foi realizado o *plot* dos tempos de carga/descarga do substrato de deposição (FC), o composto binário (OGR/FC) e o composto ternário (TiO₂/OGR/FC) com 5 min de depósito na densidade de corrente de 500 $\mu\text{A cm}^{-2}$, Figura 4.25. Como pode ser observado na Figura 4.25, o composto ternário apresentou valor de carga e descarga aproximadamente 2 vezes maior se comparado com o composto binário e 7 vezes maior do que a FC. Este comportamento resultou em uma maior capacitância específica para este eletrodo.

Figura 4. 25 – Curva de C/D comparativa da FC, OGR/FC e TiO₂/OGR/FC com 5 min, obtida com densidade de corrente de 500 $\mu\text{A cm}^{-2}$.



Fonte: Produção do autor.

O valor da capacitância específica para os diferentes materiais analisados foi calculado de acordo com a equação 2.9 utilizando a densidade de corrente de 500 $\mu\text{A cm}^{-2}$, e são apresentados na Tabela 4.4. No cálculo dos valores de capacitância foi considerada a massa total do composto devido à contribuição de cada material constituinte. Foi verificado que o composto OGR/FC apresentou maior valor de capacitância quando comparado com o substrato FC. De acordo com a Tabela 4.4, o composto ternário TiO₂/OGR/FC obtido

com 5 min de deposição apresentou o maior valor de capacitância específica em relação a todos os demais compósitos. Acredita-se que isso possa ser atribuído ao aumento da área superficial do compósito devido a contribuição das folhas de OGR e das nanopartículas de TiO₂. Por outro lado, para os compósitos obtidos com maiores tempos de deposição, foi verificada uma queda na capacitância específica quando comparado com o compósito de 5 min. Este efeito pode estar associado ao início do processo de coalescência dos grãos e a formação de aglomerados que possivelmente podem diminuir o desempenho eletroquímico. Esses resultados corroboram com os dados obtidos por EIE e VC, os quais mostraram que o aumento do tempo de deposição promove a formação de partículas maiores de TiO₂ sobre a superfície do OGR/FC, gerando uma maior resistência a transferência de carga de modo que o acúmulo de carga se torna menos eficiente. Não passou despercebido que o valor da C_{esp} do eletrodo obtido com 120 min de deposição ficou próximo ao do eletrodo obtido com 5 min, o que confirma as especulações feitas anteriormente sobre esses dois compósitos.

Tabela 4. 4 - C_{esp} da FC, OGR/FC e os compósitos ternários.

Compósitos	C _{esp} (F g ⁻¹)
FC	1,28
OGR/FC	5,27
TiO ₂ /OGR/FC 5 min	6,94
TiO ₂ /OGR/FC 15 min	3,00
TiO ₂ /OGR/FC 30 min	3,38
TiO ₂ /OGR/FC 60 min	5,23
TiO ₂ /OGR/FC 90 min	3,71
TiO ₂ /OGR/FC 120 min	6,03

Fonte: Produção do autor.

5 CONCLUSÃO

Primeiramente neste trabalho o OG foi sintetizado pelo método de Hummers modificado e caracterizado quanto sua morfologia e estrutura. Foi comprovado pelos estudos de raios-X que este método utilizado para o processo de oxidação do grafite para obtenção do GO foi eficiente devido ao deslocamento do pico de difração de $26,5^\circ$ para $10,1^\circ$ referente ao plano (002), característico do GO.

Os compósitos binário (OGR/FC) e ternários (TiO_2 /OGR/FC) foram obtidos com êxito pelo método eletroquímico, demonstrando ser um método eficaz, de fácil operação, ambientalmente correto pois elimina o uso de reagentes redutores tóxicos, sem mencionar a possibilidade de aplicação em larga escala.

De acordo com as análises de MEV-EC, a superfície da FC foi totalmente recoberta por folhas de OGR com textura similar a um “véu de seda”, resultando em um compósito binário que proporcionou um aumento na área superficial do eletrodo, cuja propriedade é desejável para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia que exigem alto desempenho do eletrodo em relação ao contato da interface do eletrodo/eletrólito. As análises de Raman demonstraram um aumento na relação I_D/I_G do compósito OGR/FC quando comparado com o OG, devido à diminuição de grupos funcionais oxigenados evidenciando a formação de novos defeitos estruturais no material reduzido por causa da diminuição do tamanho do cristalito do OGR.

Com relação ao compósito ternário, o depósito do TiO_2 foi obtido com sucesso via redução eletroquímica sem aparente modificação na morfologia do filme de OGR sobre a FC. A presença de TiO_2 foi comprovada pela análise de XPS com a identificação dos picos fotoeletrônicos $\text{Ti}2p$. Como esperado, com o aumento do tempo de deposição do TiO_2 ocorreu um aumento da densidade de partículas bem como a formação de aglomerados.

As caracterizações eletroquímicas mostraram que o compósito OGR/FC apresentou significativa melhora nas propriedades eletroquímicas se comparado com a matriz de depósito FC. Dentre os compósitos ternários estudados, o compósito TiO_2 /OGR/FC com tempo de deposição de 5 min foi o que apresentou melhor desempenho em termos de capacitância específica bem como menor R_{tc} , indicando que a incorporação controlada de nanopartículas menores de TiO_2 favorece os processos de transferência de carga, o que o torna promissor para uma possível aplicação como eletrodo em supercapacitores.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas algumas propostas para a continuidade deste trabalho, tais como:

- Utilizando a mesma metodologia adotada nesta dissertação para a obtenção do compósito ternário submetê-lo a tratamento térmico, de forma a avaliar a influência das diferentes cristalinidades do TiO_2 no desempenho do comportamento capacitivo do eletrodo.
- Produção e caracterização do compósito ternário $\text{TiO}_2/\text{OGR}/\text{FC}$ utilizando o método de co-eletr deposição.
- Montagem e testes de vida dos dispositivos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALANYALIOĞLU, M. et al. The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes. **Carbon**, v. 50, p. 142–152, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.064>.
- ALMEIDA, D. A. L. et al. Activated carbon fiber treated at different temperatures as supercapacitor electrodes: electrochemical characterization. **ECS Transactions**, v.69, n.23, p.1–7, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/06923.0001ecst>.
- ANDRIENKO, D. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v.60, n.9, p.702–706, 1983. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ed060p702>.
- BAHL, O. P.; MANOCHA, L. M. Shrinkage behaviour of polyacrylonitrile during thermal treatment. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v.48, n.1, p.145–159, 1975. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/apmc.1975.050480109>.
- BAIJU, K. V. et al. Photocatalytic activity of sol-gel-derived nanocrystalline titania. **Journal of Physical Chemistry C**, v.111, n.21, p.7612–7622, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp070452z>.
- BÉGUIN, F. et al. **Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems**. [S.l.]: CRC, 2009. 529p. Disponível em: <http://www.crcpress.com/product/isbn/9781420053074>.
- BIRKHOLZ, M. **Thin film analysis by x-ray scattering**. Weinheim: Wiley, 2006. 376p. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/3527607595>.
- BRODIE, B. C. 1859 On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v.149, p.249–259, 1859. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9.ed. São Paulo: LTC, 2016. 912p.
- CANÇADO, L. G. et al. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, n.88, e163106, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.2196057>.
- CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v.32, n.1/2, p. 33–177, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>.
- CHEN, L. B. et al. Electrochemical performance of polycrystalline CuO

nanowires as anode material for Li ion batteries. **Electrochimica Acta**, v.54, n.17, p.4198–4201, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.02.065>.

CHEN, L. et al. Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application. **Electrochemistry Communications**, v.13, n.2, p.133–137, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.11.033>.

Conway, B. E. **Electrochemical capacitors: scientific fundamentals and technological applications**. New York: Springer, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6>.

CORRADINI, D.; DAMBOURNET, D.; SALANNE, M. Tuning the electronic structure of anatase through fluorination. **Scientific Reports**, n.5, e11553, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep11553>.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v.48, n.5, p.53–229, 2003.

DZIEWONSKI, P. M.; GRZESZCZUK, M. Deposition of thin TiO₂ layers on platinum by means of cyclic voltammetry of selected complex Ti(IV) media leading to anatase. **Electrochimica Acta**, v.54, p.16, p.4045–4055, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.02.036>.

EDIE, D. D. The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers. **Carbon**, v.36, n.4, p.345–362, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00185-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00185-1).

FITZER, E.; FROHS, W.; HEINE, M. Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibres and structural characterization of the resulting carbon fibres. **Carbon**, v.24, n.4, p.387–395, 1986. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(86\)90257-5](https://doi.org/10.1016/0008-6223(86)90257-5).

FITZER, E.; MÜLLER, D. J. The influence of oxygen on the chemical reactions during stabilization of pan as carbon fiber precursor. **Carbon**, v.13, n.1, p.63–69, 1975. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(75\)90259-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(75)90259-6).

GILJE, S. et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. **Nature Nanotechnology**, v.3, n.2, p.101–105, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nnano.2007>.

GIROTTO, E. M.; DE PAOLI, M. A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. **Química Nova**, v.22, n.3, p.358–368, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40421999000300014>.

GOGOTSI, Y.; SIMON, P. Materials science. true performance metrics in electrochemical energy storage. **Science**, v.334, n.6058, p.917–8, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.1213003>.

GÓMEZ-NAVARRO, C. et al. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. **Nano Letters**, v.7, n.11, p.3499–3503, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nl072090c>.

GUIGON, M.; OBERLIN, A. Heat-treatment of high tensile strength PAN-based carbon fibres: microtexture, structure and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v.27, n.1, p.1–23, 1986. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(86\)90060-6](https://doi.org/10.1016/0266-3538(86)90060-6).

GUO, H.-L. et al. A green approach to the synthesis of graphene nanosheets. **ACS Nano**, v.3, n.9, p.2653–2659, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nn900227d>.

GUPTA, A. K.; PALIWAL, D. K.; BAJAJ, P. Acrylic precursors for carbon fibers. **Journal of Macromolecular Science, Part C**, v.31, n.1, p.1–89, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15321799108021557>.

HARRIS, P. Chemistry and physics of carbon. **Materials Science and Technology**, v.13, n.12, p.1066, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/026708397790302007>.

HASSAN, H. M. A. et al. Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media. **Journal of Materials Chemistry**, v.19, n.23, p.3832–3837, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b906253j>.

HERMAN, H. B.; BARD, A. J. Cyclic chronopotentiometry: diffusion controlled electrode reaction of a single component system. **Analytical Chemistry**, v.35, n.9, p.1121–1125, 1963. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac60202a048>.

HERNANDEZ, Y. et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. **Nature Nanotechnology**, v.3, n.9, p.563–568, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.215>.

HILDER, M. et al. Direct electro-deposition of graphene from aqueous suspensions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.13, n.20, p.9187, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c1cp20173e>.

KAMAT, P. V. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces. **Chemical Reviews**, v.93, n.1, p.267–300, 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr00017a013>.

KAMAT, P. V.; BEDJA, I.; HOTCHANDANI, S. Photoinduced charge-transfer between carbon and semiconductor clusters - one-electron reduction of C-60 in colloidal tio2 semiconductor suspensions. **Journal of Physical Chemistry**, v.98, n.37, p.9137–9142, 1994. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/j100088a008>.

KE, Q.; WANG, J. Graphene-based materials for supercapacitor electrodes: a review. **Journal of Materiomics**, v.2, n.1, p.37–54, 2016. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.01.001>.

KIM, J. et al. Fabrication of flexible reduced graphene oxide-TiO₂ freestanding films for supercapacitor application. **RSC Advances**, v.5, n.13, p.9904–9911, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4ra12980f>.

KINOSHITA, K. **Carbon: electrochemical and physicochemical properties**. Chichester, UK: Wiley, 1988.

KONGKANAND, A.; KAMAT, P. V. Electron storage in single wall carbon nanotubes. fermi level equilibration in semiconductor: SWCNT suspensions. **ACS Nano**, v.1, n.1, p.13–21, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nn700036f>.

KÖTZ, R.; CARLEN, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v.45, n.15–16, p.2483–2498, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00354-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00354-6).

KUDIN, K. N. et al. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. **Nano Letters**, v.8, n.1, p.36–41, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nl071822y>.

KUMAR, S.; ANDERSON, D. P.; CRASTO, A. S. Carbon fibre compressive strength and its dependence on structure and morphology. **Journal of Materials Science**, v.28, n.2, p.423–439, 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00357820>.

KUMAR, S.; VERMA, N. K.; SINGLA, M. L. Size dependent reflective properties of TiO₂ nanoparticles and reflectors made thereof. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v.7, n.2, p.607–619, 2012.

KWON, J.; LEE, B. Bisphenol A adsorption using reduced graphene oxide prepared by physical and chemical reduction methods. **Chemical Engineering Research and Design**, v.104, p.519–529, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.09.007>.

LERF, A. et al. Structure of graphite oxide revisited. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.102, n.23, p.4477–4482, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp9731821>.

LI, Z. Q. et al. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. **Carbon**, v.45, n.8, p.1686–1695, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.03.038>.

LIU, C. et al. Advanced materials for energy storage. **Advanced Materials**, v.22, n.8, E28–E62, 2010. Disponível em: <https://doi.org/DOI.10.1002/adma.200903328>.

LIU, C. et al. Direct electrodeposition of graphene enabling the one-step synthesis of graphene-metal nanocomposite films. **Small**, v.7, n.9, p.1203–

1206, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/sml.201002340>.

LIU, Y. et al. One-pot synthesis of rice-like TiO₂/graphene hydrogels as advanced electrodes for supercapacitors and the resulting aerogels as high-efficiency dye adsorbents. **Electrochimica Acta**, v.229, p.239–252, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.142>.

LV, P. et al. Vertically aligned carbon nanotubes grown on carbon fabric with high rate capability for super-capacitors. **Synthetic Metals**, v.162, n.13/14, p.1090–1096, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.04.029>.

MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy: old problems and new developments. **Electrochimica Acta**, v.35, n.10, p.1483–1492, 1990. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)80002-6](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)80002-6).

MALARD, L. M. et al. Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, v.473, n.5/6, p. 51-87, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>.

MATSUMOTO, T. Mesophase pitch and its carbon fibers. **Pure and Applied Chemistry**, v.57, n.11, p.1553–1562, 1985. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/pac198557111553>.

MATTEVI, C. et al. Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. **Advanced Functional Materials**, v.19, n.16, p.2577–2583, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.200900166>.

McENANEY, B. Structure and bonding in carbon materials. In: BURCHELL, T.D. (Ed.). **Carbon materials for advanced technologies**. Amsterdam: Pergamon, 1999. p.1–33. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-008042683-9/50003-0>.

MCMULLAN, D. Scanning electron microscopy 1928–1965. **Scanning**, v.17, n.3, p.175–185, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/sca.4950170309>.

MO, D.; YE, D. Surface study of composite photocatalyst based on plasma modified activated carbon fibers with TiO₂. **Surface and Coatings Technology**, v.203, n.9, p.1154–1160, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.10.007>.

MOON, I. K. et al. Reduced graphene oxide by chemical graphitization. **Nature Communications**, v.1, n.6, p.1–6, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/ncomms1067>.

NETHRAVATHI, C.; RAJAMATHI, M. Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide. **Carbon**, v.46, n.14, p.1994–1998, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.08.013>.

- OYA, N.; JOHNSON, D. J. Longitudinal compressive behaviour and microstructure of PAN-based carbon fibres. **Carbon**, v.39, n.5, p.635–645, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00147-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00147-0).
- PANDEY, D.; REIFENBERGER, R.; PINER, R. Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets. **Surface Science**, v.602, n.9, p.1607–1613, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.02.025>.
- PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v.157, n.1, p.11-27, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>.
- PARK, S.-M.; YOO, J.-S. Electrochemical impedance spectroscopy for better electrochemical measurements. **Analytical Chemistry**, v.75, n.21, p.A455-A461, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac0313973>.
- PARK, S. J.; HEO, G. Y. Precursors and manufacturing of carbon fibers. **Springer Series in Materials Science**, v.210, p.31–66, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-94-017-9478-7_2.
- PARK, S. J.; KIM, B. J. Carbon fibers and their composites. **Springer Series in Materials Science**, v.210, p.275–317, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-94-017-9478-7_8.
- PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v.50, n.9, p.3210–3228, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>.
- PEI, S. et al. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. **Carbon**, v.48, n.15, p.4466–4474, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.006>.
- PIERSON, H. O. Graphite structure and properties. In: _____. **Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes**. Park Ridge: Noyes, 1993. p.43–69.
- PIMENTA, M. A. et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.9, n.11, p.1276–1290, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B613962K>.
- POLOVINA, M. et al. Surface characterization of oxidized activated carbon cloth. **Carbon**, v.35, n.8, p.1047–1052, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00057-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00057-2).
- QI, B. et al. Electrochemical preparation of free-standing few-layer graphene through oxidation-reduction cycling. **Chemical Engineering Journal**, v.171, n.1, p.340–344, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.078>.
- QIU, L. et al. The effect of grain size on the lattice thermal conductivity of an individual polyacrylonitrile-based carbon fiber. **Carbon**, v.51, p.265–273, 2013.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.08.052>.

RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. **Nature**, v.121, n.3048, p.501–502. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/121501c0>.

RANDLES, B. J. A cathode ray polarograph. **Transaction of the Faraday Society**, v.44, p.322-327, 1948.

RAO, C. N. R.; SOOD, A. K. **Graphene**: synthesis, properties, and phenomena. Chichester, UK: Wiley, 2013.

RIBEIRO, D. V. et al. Use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v.8, n.4, p.529–546, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1983-41952015000400007>.

ROUSSEAU, F.; TCHOUBAR, D. Structural evolution of a glassy carbon as a result of thermal treatment between 1000 and 2700°C-I: evolution of the layers. **Carbon**, v.15, n.2, p.55–61, 1977. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(77\)90018-5](https://doi.org/10.1016/0008-6223(77)90018-5).

RULAND, W. X-ray studies on preferred orientation in carbon fibers. **Journal of Applied Physics**, v.38, n.9, p.3585–3589, 1967. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1710176>.

SAHOO, M. et al. Raman studies of chemically and thermally reduced graphene oxide. **AIP Conference Proceedings**, v.1512, p. 1262–1263, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4791511>.

SHA, J. et al. In situ synthesis of ultrathin 2-D TiO₂ with high energy facets on graphene oxide for enhancing photocatalytic activity. **Carbon**, v.68, p.352–359, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.10.087>.

SHUKLA, A. K.; SAMPATH, S.; VIJAYAMOHANAN, K. Electrochemical supercapacitors: energy storage beyond batteries. **Current Science**, v.79, n.12, p.1656–1661, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.12.013>.

SI, Y.; SAMULSKI, E. T. Exfoliated graphene separated by platinum nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v.20, n.21, p.6792–6797, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm801356a>.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nature Materials**, v.7, n.11, p.845–854, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nmat2297>.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. CROUCH, S. R. **Principles of instrumental analysis**. 6.ed. Washington: Thompson Brooks/Cole, 2006. 1056p.

SMEKAL, A. Zur Quantentheorie der Streuung und Dispersion. **Die**

Naturwissenschaften, v.16, n. 31, p.612-613, 1928. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF01494086>.

SMITH, E.; DENT, G. **Modern raman spectroscopy: a practical approach**. Chichester: John Wiley and Sons, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/0470011831>.

SUNG, J. H.; KIM, S. J.; LEE, K. H. Fabrication of all-solid-state electrochemical microcapacitors. **Journal of Power Sources**, v.133, n.2, p.312–319, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.02.003>.

TOLLEFSON, J. Car industry: charging up the future. **Nature**, v.456, n.7221, p.436–440, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/456436a>.

WANG, H. et al. Nanocrystal growth on graphene with various degrees of oxidation. **Journal of the American Chemical Society**, v.132, n.10, p.3270–3271, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja100329d>.

WILSON, G. J.; LOONEY, M. G.; PANDOLFO, A. G. Enhanced capacitance textile fibres for supercapacitors via an interfacial molecular templating process. **Synthetic Metals**, v.160, n.7–8, p.655–663, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.12.022>.

WISCHNITZER, S. Current techniques in biomedical electron microscopy. **International Review of Cytology**, v.22(C), p.1–61, 1967. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0074-7696\(08\)61832-X](https://doi.org/10.1016/S0074-7696(08)61832-X).

XIA, H. Y. et al. Role of the crystallite phase of TiO₂ in graphene/TiO₂ photocatalysis. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v.26, n.5, p.3357–3363, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10854-015-2840-7>.

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, n.1, p.146–152, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.05.029>.

YU, G. et al. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors. **Nano Energy**, v.2, n.2, p.213-234, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.10.006>.

ZHANG, W. et al. Transition metal oxide and graphene nanocomposites for high-performance electrochemical capacitors. **Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP**, v.14, n.47, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c2cp43673f>.

ZHITOMIRSKY, I. Cathodic electrosynthesis of titania films and powders. **Nanostructured Materials**, v.8, n.4, p.521–528, 1997. Disponível em:

[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(97\)00120-1](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(97)00120-1).

ZHOU, W. et al. A general strategy toward graphene@metal oxide core–shell nanostructures for high-performance lithium storage. **Energy & Environmental Science**, v.4, n.12, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c1ee02168k>.

ZHU, Y. et al. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. **Carbon**, v.48, n.7, p.2118-2122, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.02.001>.