



DESENVOLVIMENTO DE FILMES DE NANOCELULOSE COM GRAFENO PARA APLICAÇÕES EM ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Mateus Beltrami^{1*}, Ademir J. Zattera², Ruth M. C. Santana¹

1- PPGE3M – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal de Rio Grande do Sul-UFRGS.

2 - PGEPROTEC - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul.
mateus_beltrami@yahoo.com.br

RESUMO

A demanda mundial por dispositivos eletrônicos, bem como por veículos elétricos, vem aumentando consideravelmente nos últimos anos. Por este motivo, os sistemas de armazenamento de energia (SAE) - como capacitores e baterias - são o centro das atenções, onde a busca por uma maior densidade de energia juntamente com a densidade de potência, e uma carga rápida, vem sendo almejada. Para buscar esta performance, estão sendo utilizados eletrodos de materiais compósitos a base de carbono (grafeno), por apresentar uma combinação de propriedades como elevada área superficial, baixo peso, boa condutividade elétrica, entre outras. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é desenvolver compósitos com estruturas carbonosas (nanoplaquetas de grafeno - NPG) combinadas a estruturas poliméricas naturais (nanocelulose) para aplicação em SAE. Os filmes poliméricos a base de nanocelulose secos foram imersos (dip coating) formando camadas a cada imersão em soluções contendo 0,5% NPG sobre volume de solução preparadas a partir de polpa de nanocelulose (0,1% e 0,5% m/m). Foram produzidos filmes com a aplicação de 5 e 10 camadas, sendo que entre cada aplicação promoveu-se a secagem completa em estufa à 60 °C por 1 hora. As propriedades elétricas foram avaliadas através de medidas de condutividade volumétrica e condutividade de 4 pontas. Resultado da condutividade mostraram que todas as amostras apresentaram um aumento de condutividade volumétrica, quando comparadas a amostra de nanocelulose sem revestimento. Destaca-se que a amostra de filme de nanocelulose sem revestimento apresentou condutividade volumétrica em torno de 10^{-9} S.m^{-1} e enquanto que as amostras com revestimento apresentaram condutividade volumétricas de 10^{-7} S.m^{-1} para filmes revestidos com solução 0,1% 5 camadas e 10^{-5} S.m^{-1} para os demais filmes (0,1% 10 camadas, 0,1% e 0,5% 5 e 10 camadas). Nas medidas de condutividade superficial observou-se um acréscimo significativo nos filmes revestidos com NPG, aumentando de 10^{-3} S.m^{-1} para 10^1 S.m^{-1} em solução 0,1% com 5 e 10 camadas e 10^2 S.m^{-1} em solução de 0,5% com 5 camadas. Este resultado é bastante promissor para a continuidade para este trabalho que visa o desenvolvimento de SAE como capacitores e baterias mais eficientes.

Palavras-chave: celulose, grafeno, armazenamento de energia, capacitores, baterias.

INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da economia e uma crescente utilização de equipamentos eletroeletrônicos portáteis, o desenvolvimento e aprimoramento de novos dispositivos e

estratégias para armazenamento de energia vem recebendo atenção especial dos pesquisadores e de desenvolvedores industriais^(1,2).

Para o desenvolvimento de sistemas de armazenamento mais eficientes, estão sendo requisitados materiais com maior área superficial, baixo peso, boa condutividade elétrica entre outras propriedades, sendo para isso estudados materiais compósitos a base de carbono para produção de eletrodos em baterias e supercapacitores^(3,4). Este novo desenvolvimento de materiais está no foco da busca por materiais ambientalmente sustentáveis. Conseqüentemente com a utilização destes materiais podem implicar diretamente na diminuição da utilização de combustíveis fósseis em nossos sistemas de mobilidade⁽⁵⁾.

Atualmente existe uma busca no desenvolvimento de novos materiais para preencher a lacuna entre baterias e capacitores em relação a densidade de potência e a densidade de energia, juntamente com estudos para aumentar o ciclo de vida destes dispositivos^(6,7).

Dentre uma vasta gama de materiais que podem ser utilizados para a formação de compósitos poliméricos destaca-se a celulose que conforme Chen⁽⁸⁾ é considerado o polímero mais abundante na natureza por se tratar do constituinte principal da madeira. Sendo um polímero que apresenta como propriedades típicas alta flexibilidade e resistência considerável⁽⁹⁾. Em escala nanométrica pode apresentar propriedades diferentes daquelas apresentadas pelo material em escala macroscópica⁽¹⁰⁾. Estas propriedades diferenciadas faz com que suas aplicações sejam ilimitadas, podendo ser citados filmes antimicrobianos e com ação de barreira, membranas de separação, implantes biomédicos, displays flexíveis, materiais ópticos e eletrônicos, baterias e célula solares de terceira geração⁽¹¹⁻¹³⁾.

Dentre as estruturas carbonosas, o grafeno vem se tornando um forte promissor para atender o desenvolvimento de dispositivos de energia. Sendo o grafeno um átomo de carbono 2D (duas dimensões) com ligação sp², apresentando alta condutividade, condutividade térmica, resistência mecânica, área superficial e custo de fabricação potencialmente baixo⁽¹⁴⁾.

Logo o desenvolvimento de filmes com polímero natural, combinados com estruturas carbonosas, pode apresentar um promissor caminho no desenvolvimento de materiais e dispositivos elétricos para ser utilizado em sistemas de armazenamento de energia.

Ao final, pretende-se utilizar uma determinada concentração de nanoplaquetas de grafeno (NPG) para produção de filmes de nanocelulose, produzindo um nanocompósito, e avaliar as características elétricas como a condutividade volumétrica e superficial bem como suas características capacitivas. Sendo que estes filmes produzidos poderão ser aplicados futuramente em equipamentos e dispositivos eletroeletrônicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram a celulose branqueada de eucalipto da empresa Celulose Rio Grandense e a carboximetilcelulose sal dissódico (CMC) da marca Dinâmica. As nanoplaquetas de grafeno (NPG) adquiridas da Strem Chemicals, grade 06-210, com espessura de 6 – 8 nm, diâmetro de 5 µm, densidade bulk de 0,03 – 0,1 g.cm⁻³ e área superficial entre 120 e 150 m².g⁻¹. A composição fornecida pelo fabricante é de C (>99,5%), O (<1%) e conteúdo ácido residual (< 0,5%).

Métodos

O procedimento experimental foi dividido em três etapas. A primeira etapa consistiu na obtenção da suspensão de nanocelulose, através do processo de moagem da celulose de eucalipto branqueada. Inicialmente, ela foi picotada manualmente e imersa em água destilada

a 1% (m/v) de celulose, formando uma mistura. Esta mistura foi processada em processo top-down utilizando moinho de pedras desfibrilador (*supermass colloid*) da marca Masuko, modelo MKCA6-2J, do fabricante Masuko Sangyo. A distância entre as pedras do moinho foi de 0,5 µm e um tempo de moagem de 5 horas e rotação de 2500 RPM, sendo a mistura recirculada constantemente através de bomba centrífuga. Definiu-se o percentual de nanocelulose da suspensão em base seca, que ficou em 1,4% (m/m).

Na segunda etapa foram produzidos filmes de nanocelulose. Para isso, adicionou-se 1% (m/m) de CMC a suspensão de nanocelulose. Foi realizada a sonificação da mistura em aparelho VibraCell (500W) por 15 minutos a uma amplitude de 50%. Após a sonificação, a solução foi vertida 5 mL da solução em placa de petri recobertas com filme de teflon (6 cm de diâmetro). A placa foi levada à estufa para a secagem por 3 horas à temperatura de 60 °C, formando assim o filme de nanocelulose.

A terceira etapa consistiu no preparo de solução para revestimento dos filmes produzidos na segunda etapa. Foram preparadas soluções contendo nanocelulose nas concentrações de 0,1% e 0,5% (m/v) em água destilada, sendo acrescentado 0,5% de NPG (m/V). As soluções foram sonificadas por 15 minutos a uma amplitude de 50%. Após o preparo das soluções, os filmes de nanocelulose foram imersos na solução, repetindo-se o processo de imersão para a formação de cinco e dez camadas. Entre cada imersão, o filme foi seco em estufa por 1 hora a 60 °C para a formação de cada camada.

Os filmes produzidos foram caracterizados através de medidas de condutividade volumétrica que foram realizadas com sistema montado conforme norma ASTM D257-07. Neste método, a amostra de cerca de 50 mm de diâmetro é submetida a uma corrente elétrica conhecida (Fonte Keithley 6220). A corrente conduzida pela amostra é lida por meio de um multímetro de bancada FLUKE 8846A (amperímetro). Também foram realizadas medidas de condutividade superficial, utilizando-se um dispositivo de 4 pontas (equidistantes 2,5 mm), sendo que as duas pontas externas são as fornecedoras de corrente e as duas pontas internas são as que realizam a medida de potencial elétrico. A fonte de corrente utilizada foi a Keithley 6220 e a leitura de potencial elétrico e a corrente fornecida foi medida com dois multímetros de bancada Fluke 8846A. Para a análise morfológica dos filmes foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo, modelo FEG Mira 3, da marca Tescan. Foi utilizado deposição de íons metálicos de ouro na amostra (tempo de 1 minuto e tensão de 15 kV).

A Tabela 1 apresenta a nomenclatura utilizada na identificação das amostras.

Tabela 1: Nomenclatura utilizada para identificação das amostras

Nomenclatura	Descrição da amostra
F_FNC	Filme de nanocelulose sem revestimento
S(0,1)_5C	Filme de nanocelulose revestido com solução de nanocelulose 0,1% com 5 camadas
S(0,1)_10C	Filme de nanocelulose revestido com solução de nanocelulose 0,1% com 10 camadas
S(0,5)_5C	Filme de nanocelulose revestido com solução de nanocelulose 0,5% com 5 camadas
S(0,5)_10C	Filme de nanocelulose revestido com solução de nanocelulose 0,5% com 10 camadas

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de condutividade volumétrica e superficial das amostras estudadas são apresentados na Figura 1. Verificou-se que o aumento do número de camadas e da concentração de nanocelulose promoveu um aumento na espessura dos filmes. Este resultado era esperado, uma vez que um número maior de imersões e uma solução mais concentrada gera um maior depósito de material sobre o filme, aumentando a espessura do revestimento. Além disso, a presença das NPG pode ter favorecido o processo de conformação dos filmes, promovendo a ampliação da estrutura porosa. Resultado semelhante foi observado por Ji *et al.*⁽¹⁵⁾ em sua pesquisa, onde relataram que os filmes compósitos que continham NPG apresentaram mais

espessos e porosos que os filmes álcool polivinílico (PVA)/carboximetilcelulose de sódio (CMC) sem as NPG.

Avaliando-se os resultados de condutividade volumétrica (Figura 1 (a)), fica evidente que o revestimento contendo nanocelulose e NPG, bem como o aumento de concentração, promoveu o aumento na condutividade volumétrica. Conforme relatado por Han *et al.*⁽¹⁶⁾ a celulose é inerentemente isolante eletricamente e espera-se que a incorporação de NPG forneça condutividade elétrica. Também verificado por Zhan *et al.*⁽¹⁷⁾ em estudo que comprovou que a combinação de grafeno e celulose pode ser utilizado para obter um material compósito com boas propriedades condutivas.

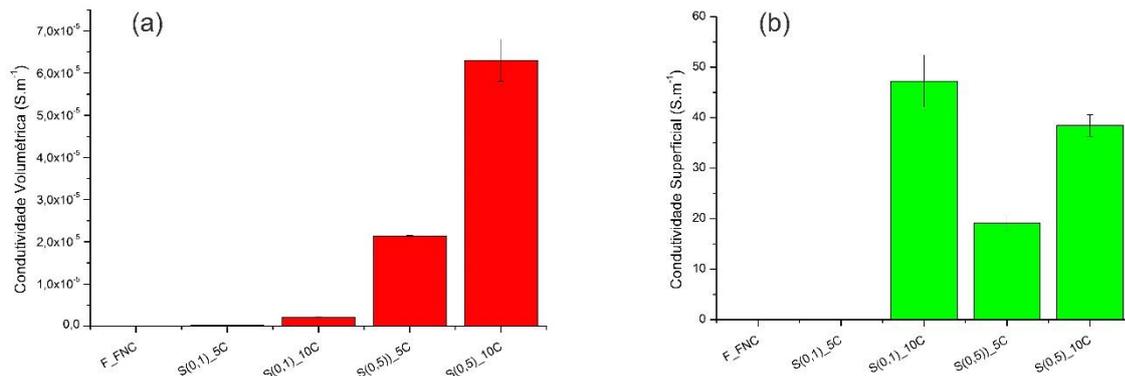


Figura 1: Resultado de (a) condutividade volumétrica e (b) condutividade superficial das amostras estudadas.

Os resultados de condutividade superficial (Figura 1 (b)), demonstraram que o revestimento contendo NPG promoveu o aumento de condutividade, sendo que o aumento do número de camadas promove a formação de uma superfície mais condutora.

Na análise morfológica realizada por MEV-FEG (Figura 2), observa-se que em todas as amostras o revestimento promoveu a incorporação de nanocelulose com NPG, ficando mais evidente na amostra S(0,1)_10C (Figura 2 (b)), onde aparecem mais estruturas criando uma rede e por consequência foi a que obteve um melhor resultado na medida de condutividade superficial.

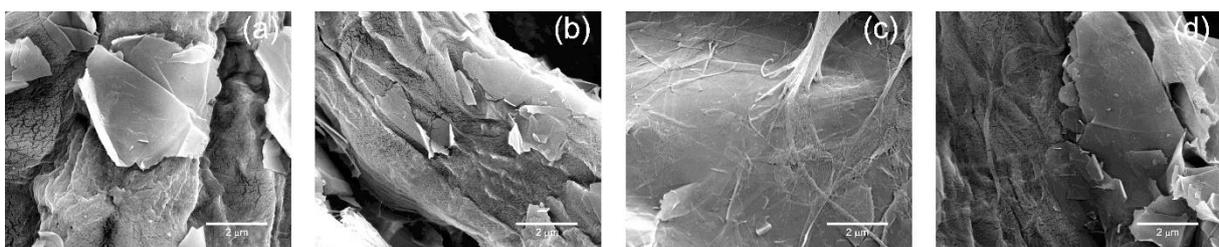


Figura 2: Micrografias de MEV-FEG, das amostras (a) S(0,1)_5C; (b) S(0,1)_10C; (c) S(0,5)_5C; e (d) S(0,5)_10C;

CONCLUSÕES

Neste trabalho comparou-se as propriedades condutivas de filmes revestidos com nanocelulose e NPG. Em todos os filmes testados o revestimento promoveu o aumento de condutividade volumétrica e superficial. O filme revestido com S(0,5)_10C se destacou por apresentar condutividade volumétrica $6,30 \cdot 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$ e condutividade superficial de $38,4 \text{ S.m}^{-1}$. Com isso, acredita-se que este material desenvolvido apresenta características para possível utilização em dispositivos de armazenamento de energia.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico).

REFERÊNCIAS

1. IQBAL, S.; KAHATOON, H.; PANDIT, A. H.; AHMAD, S. Recent development of carbon based materials for energy storage devices. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 2, p. 417-428, 2019.
2. DUBEY, R. GURUVUAH, V. Review of carbon-based electrode materials for supercapacitor energy storage. **International Journal of Ionics The Science and Technology of Ionic Motion**, v. 25, p. 1419-1445, 2019
3. YOO, J. J.; BALAKRISHNAN, K.; HUANG, J.; MEUNIER, V.; SUMPTER, B. G.; SRIVASTAVA, A.; CONWAY, M.; REDDY, A. L. M.; YU, J.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P. M. Ultrathin Planar Graphene Supercapacitors. **Nano Letters**, v. 11, n. 4, p. 1423-1427, 2011.
4. AFIF, A.; RAHMAN S. M.; AZAD, A. T.; ZAINI, J.; ISLAN D. A.; AZAD, K. A. Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage – A review. **Journal of Energy Storage**. v. 25, 2019.
5. LIBICH, J.; MÁCA, J.; VONDRÁK, J.; ČECH, O. *et al.* Supercapacitors: Properties and applications. **Journal of Energy Storage**, 17, p. 224-227, 2018.
6. BRIAN, K. K.; SY, S.; YU, A.; ZHANG, J. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. **Handbook of Clean Energy Systems**, p. 1–25, 2015.
7. BHAT, T. S.; PATIL, P. S.; RAKHI, R. B. Recent trends in electrolytes for supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, 50, p. 104222, 2022.
8. CHEN, Hongzhang. Chemical composition and structure of natural lignocellulose. **Biotechnology of lignocellulose**. Springer, Dordrecht, p. 25-71, 2014.
9. SCHLUTER, A. D. Features that make macromolecules 2D polymers. Reactive and **Functional Polymers**, v. 161, 2021
10. LENGOWSKI, E.C.; MUNIZ, G.I.B.; NISGOSKI, S.; MAGALHÃES, W.L.E. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Florestalis**, Piracicaba, v. 41, n. 98, p.185-194, jun. 2013.
11. MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J. *et al.* Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.
12. ZHOU, Y.; HERNANDEZ, C. F.; KHAN, T. M.; LIU, J. C.; HSU, J.; SHIM, J. W.; DINDAR, A.; YOUNGBLOOD, J. P.; MOON, R. J.; KIPPELEN, B. Recyclable organic solar cells on cellulose nanocrystal substrates. **Scientific Reports**. v. 3, p. 1 – 5, 2013.
13. HU, Liangbing *et al.* Transparent and conductive paper from nanocellulose fibers. **energy & Environmental Science**, v. 6, n. 2, p.513-518, jan. 2013.
14. ZHANG, R.; PANG, H. Application of graphene-metal/conductive polymer based composites in supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, 33, p. 102037, 2021.
15. JI, T.; ZHANG, R.; DONG, X.; SAMEEN, D. E. *et al.* Effects of Ultrasonication Time on the Properties of Polyvinyl Alcohol/Sodium Carboxymethyl Cellulose/Nano-ZnO/Multilayer Graphene Nanoplatelet Composite Films. **Nanomaterials**, 10, n. 9, p. 1797, 2020.
16. HAN, S.; WANG, P.; ZHOU, Y.; MENG, Q. *et al.* Flexible, mechanically robust, multifunctional and sustainable cellulose/graphene nanocomposite films for wearable human-motion monitoring. **Composites Science and Technology**, p. 109451, 2022.
17. ZHAN, Y.; XIONG, C.; YANG, J.; SHI, Z. *et al.* Flexible cellulose nanofibril/pristine graphene nanocomposite films with high electrical conductivity. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 119, p. 119-126, 2019.

DEVELOPMENT OF NANOCELLULOSE FILMS WITH GRAPHENE FOR ENERGY STORAGE APPLICATIONS

ABSTRACT

The worldwide demand for electronic devices, as well as for electric vehicles, has increased considerably in recent years. For this reason, energy storage systems (SAE)- such as capacitors and batteries - are the center of attention, where the search for a higher energy density along with power density, and a fast charge, has been desired. In order to achieve this performance, electrodes of carbon-based composite materials (graphene) are being used, as they present a combination of properties such as high surface area, low weight, good electrical conductivity, among others. In this context, the objective of this work is to develop composites with carbonaceous structures (graphene nanoplatelets - NPG) combined with natural polymeric structures (nanocellulose) for application in SAE. The nanocellulose-based polymeric films were dipped (dip coated) forming layers at each immersion in solutions containing 0.5% NPG over the volume of solution prepared from nanocellulose pulp (0.1% and 0.5% m/m). Films were produced with the application of 5 and 10 layers, and between each application, complete drying was carried out in an oven at 60 °C for 1 hour. The electrical properties were evaluated through measurements of volumetric conductivity and 4-point conductivity. Conductivity results showed that all samples showed an increase in volumetric conductivity when compared to the uncoated nanocellulose sample. It is noteworthy that the uncoated nanocellulose film sample showed volumetric conductivity around 10^{-9} S.m^{-1} and while the coated samples showed volumetric conductivity of 10^{-7} S.m^{-1} for films coated with 0.1% solution. 5 layers and 10^{-5} S.m^{-1} for the other films (0.1% 10 layers, 0.1% and 0.5% 5 and 10 layers). In the surface conductivity measurements, a significant increase was observed in the films coated with NPG, increasing from 10^{-3} S.m^{-1} to 10^1 S.m^{-1} in a 0.1% solution with 5 and 10 layers and 10^2 S.m^{-1} in a 0.1% solution. .5% with 5 layers. This result is very promising for the continuity of this work, which aims to develop SAE as more efficient capacitors and batteries.

Keywords: cellulose, graphene, energy storage, capacitors, batteries.