

HAMILTON APARECIDO TEIXEIRA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE  
NANOCOMPÓSITOS DE NANOTUBOS DE CARBONO COM NANOPARTÍCULAS  
DE ÓXIDO DE COBALTO PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2017

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da  
Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

T266p  
2017  
Teixeira, Hamilton Aparecido, 1987-  
Preparação e caracterização eletroquímica de  
nanocompósitos de nanotubos de carbono com  
nanopartículas de óxido de cobalto para aplicação em  
supercapacitores / Hamilton Aparecido Teixeira. -  
Viçosa, MG, 2017.

vi, 69f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador : Maximiliano Luís Munford.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Viçosa.

Referências bibliográficas: f.63-69.

1. Nanotubos. 2. Filmes finos. 3. Eletrodeposição de  
ligas(Metalurgia). I. Universidade Federal de Viçosa.  
Departamento de Física. Programa de Pós-graduação em  
Física Aplicada. II. Título.

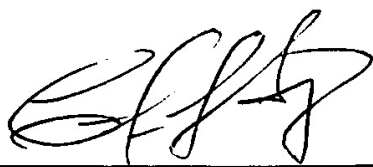
CDD 22 ed. 620.5

HAMILTON APARECIDO TEIXEIRA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE  
NANOCOMPÓSITOS DE NANOTUBOS DE CARBONO COM NANOPARTÍCULAS  
DE ÓXIDO DE COBALTO PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa, como  
parte das exigências do Programa de  
Pós-Graduação em Física Aplicada,  
para obtenção do título de *Magister  
Scientiae*.

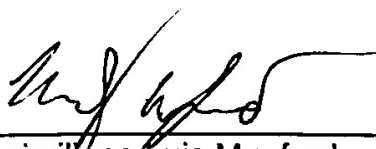
APROVADA: 06 de outubro de 2017.



Clodoaldo I. Levartoski de Araujo



Renê Chagas da Silva



Maximiliano Luis Munford  
(Orientador)

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.” (Arthur Schopenhauer)*

## AGRADECIMENTOS

*A Deus, por ter me dado forças para superar as inúmeras dificuldades e chegar até aqui.*

*A meus pais, Ciro e Conceição, pelo apoio incondicional e paciência em todos os momentos.*

*Aos meus irmãos, Cleomar, Silvimar e Rivaldo por sempre acreditarem e me incentivarem.*

*As minhas cunhadas, Daiane e Jusciene, e a minha sobrinha Mayah que completara um aninho.*

*Ao meu orientador, Professor Max, pela paciência com o português durante a leitura dos meus trabalhos. Agradeço também por incentivar e acreditar sempre me despertando o apreço pela ciência. Não sei nada, não sou nada, mas parte da minha formação tem sua contribuição.*

*Aos amigos da salinha 103 pela descontração nos horários livres.*

*Aos conterrâneos; Milton e Emerson, que sempre deixava a impressão de estar em casa.*

*A todos os alunos do LESP, Victória, Camila, Rosielen e Aline pela amizade e apoio que fizeram de nosso ambiente de trabalho um lugar produtivo e agradável. Agradeço em especial a Aline pela disposição de sempre ajudar nas discussões, dúvidas e sugestões do trabalho. Agradeço também a Juliana por todos os ensinamentos da preparação e produção de filmes finos.*

*Ao Professor Luciano pelas medidas Raman.*

*Aos colegas Joaquim e Renam pela ajuda no Raio-x.*

*Ao professor Renê, pela disposição de sempre ajudar a solucionar os problemas, fossem eles de quaisquer origens.*

*Ao Laboratório de Nanomateriais da UFMG, pelo fornecimento dos nanotubos de carbono.*

*A todo o corpo docente e funcionários do DPF da UFV.*

*A FAPEMIG pelo apoio financeiro.*

## SUMÁRIO

---

<b>RESUMO</b> .....	v
<b>ABSTRACT</b> .....	vi
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
5.2.1 SUPERCAPACITORES OU CAPACITORES ELETROQUÍMICOS.....	1
5.2.2 MATERIAIS APLICADOS EM ELETRODOS DE SUPERCAPACITORES.....	5
5.2.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE SUPERCAPACITORES.....	8
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	15
<b>3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b> .....	16
3.1 DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA.....	17
3.2 ELETRODEPOSIÇÃO .....	18
3.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	20
3.4 MEDIDAS DE CARGAS/DESCARGAS GALVANOSTÁTICA .....	25
<b>4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....	27
4.1 DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA.....	27
4.2 ELETRODEPOSIÇÃO .....	29
4.3 TRATAMENTO TÉRMICO .....	32
4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA .....	32
<b>5 RESULTADOS</b> .....	34
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA .....	34
5.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	34
5.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	36
5.1.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	37
5.1.4 DIFRAÇÃO DE RAIO-X .....	42
5.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA .....	46
5.2.1 CAPACIDADE DOS ELETRODOS.....	46
5.2.2 COMPARAÇÃO ENTRE OS FILMES DE COBALTO, NANOTUBOS E NANOCOMPÓSITOS	52
5.2.3 EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NOS ELETRODOS .....	54
5.2.4 MEDIDAS DE CARGA DESCARGA .....	56
<b>6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b> .....	61
<b>7 REFERÊNCIAS</b> .....	63

## RESUMO

Teixeira, Hamilton Aparecido, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2017. **Preparação e caracterização eletroquímica de nanocompósitos de nanotubos de carbono com nanopartículas de óxido de cobalto para aplicação em supercapacitores.** Orientador: Maximiliano Luís Munford.

O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar filmes finos de nanocompósitos de nanotubos de carbono (CNT) e óxido de cobalto para aplicação em eletrodos de supercapacitores. Estes nanocompósitos foram produzidos em três etapas: a primeira foi a deposição eletroforética dos filmes finos de CNT sobre substrato de aço inox. A segunda foi a eletrodeposição de cobalto nos nanotubos. Na última etapa o cobalto foi oxidado através de tratamento térmico (T T) das amostras. A morfologia dos nanocompósitos foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias mostraram que os filmes possuem uma estrutura porosa interligada com CNT de diferentes diâmetros e tamanhos. A Composição do nanocompósito foi investigada com as técnicas; espectroscopia Raman e difração de raios-X. Ambas confirmaram que o cobalto antes de passar pelo tratamento térmico (T T) já está oxidado e possui diferentes fases de óxido e após o T T transforma-se em uma fase óxida mais estável. O desempenho eletroquímico dos filmes foi testado nos eletrólitos de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{KOH}$ . Os resultados mais representativos foram obtidos no eletrólito de  $\text{KOH}$  e para os filmes de nanocompósitos que não passaram pelo tratamento térmico. As medidas de voltametria cíclica propiciaram obter as contribuições faradáicas e de dupla camada na capacidade para os diferentes filmes. No filme de CNT foi medida uma capacidade não faradáica em maior proporção. Já no filme de cobalto foi atestado um comportamento mais faradáico com picos de oxirredução. No filme de nanocompósito foi medida uma capacidade faradáica na mesma proporção da capacidade de dupla camada. As medidas de carga descarga galvanostática mostraram que o nanocompósito acumula mais energia no eletrólito de  $\text{KOH}$  e oferece mais potência em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Entretanto o eletrólito de  $\text{KOH}$  proporciona um melhor desempenho se levar em conta a relação energia/potência. A ciclagem dos eletrodos mostrou um desempenho satisfatório do eletrodo de nanocompósito nos dois eletrólitos. Após 1000 ciclos houve uma queda de apenas 15% na capacidade.

## ABSTRACT

Teixeira, Hamilton Aparecido, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October, 2017. **Preparation and electrochemical characterization of nanocomposites of carbon nanotubes with nanoparticles of cobalt oxide for application in supercapacitors.** Adviser: Maximiliano Luís Munford.

The objective of this work was to prepare and characterize thin films of nanocomposites of carbon nanotubes (CNT) and cobalt oxide for application in supercapacitor electrodes. These nanocomposites were produced in three stages: the first was the electrophoretic deposition of thin CNT films on stainless steel substrate, the second was the electrodeposition of cobalt in the nanotubes. In the last step the cobalt was oxidized by heat treatment (HT) of samples. The morphology of the nanocomposites was characterized by scanning electron microscopy. The micrographs showed that the film has a porous structure interconnected with CNT of different diameters and sizes. The composition of the nanocomposite was investigated with the techniques Raman spectroscopy and ray-X diffraction. Both confirmed that cobalt; before the HT is already oxidized and has different phases of oxide and after the HT becomes a more stable oxide phase. The electrochemical performance of the films was tested on the electrolytes  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and KOH. The most representative results were obtained in the KOH electrolyte and for films of nanocomposites that did not undergo the HT. The cyclic voltammetry measures allowed to obtain the farad ic and double layer contributions in the capacity for the different films. In the CNT film a non-faradic capacity was measured in greater proportion. In the cobalt film, a more faradic behavior with oxidation and reduction peaks was attested. In the nanocomposite film a farad ic capacity was measured in the same proportion of the capacity of double layer. The galvanostatic discharge load measurements showed that the nanocomposite accumulates more energy in the KOH electrolyte and accumulates more power in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . However, the KOH electrolyte provides better performance if the energy/power ratio is taken into account. Electrode cycling showed a satisfactory performance of the nanocomposite electrode in the two electrolytes. After 1000 cycles there was only a 15% drop in capacity.

# 1 INTRODUÇÃO

---

## 1.1 SUPERCAPACITORES OU CAPACITORES ELETROQUÍMICOS

As baterias armazenam energia em grande quantidade, mas oferecem pouca potência. A resistência interna e a baixa velocidade das reações químicas no interior da bateria são os principais limitadores na potência. A recarga de uma bateria também é demorada e nem sempre alcança a quantidade de energia das recargas anteriores. Outro problema das baterias são os materiais tóxicos utilizados na sua fabricação [1,2].

Os capacitores armazenam energia elétrica diretamente a partir de acúmulos de cargas em superfícies. As cargas podem ser armazenadas em placas metálicas, materiais porosos ou interfaces. Os capacitores não armazenam energia em grande quantidade, mas fornecem toda energia armazenada em um curto intervalo de tempo, gerando grande potência. Os capacitores necessitam de pouco tempo para serem recarregados e resistem a vários processos de carga e descarga. Também são mais leves e empregam menos materiais tóxicos se comparados as baterias [3].

As especificações dos tipos de capacitores dependem da forma de armazenagem da energia, da composição do eletrodo e do material separador de cargas utilizado. Em geral, um capacitor é constituído por dois eletrodos condutores separados por um isolante elétrico (ou dielétrico). Nos eletrodos são armazenadas cargas elétricas e o dielétrico tem a função de impedir que um plano de carga se descarregue no outro, descarregando o capacitor. O dielétrico também determina a carga elétrica que um capacitor poderá armazenar quando submetido a uma diferença de potencial (DDP). Dentre os tipos mais conhecidos de capacitores destacamos os capacitores planos, os capacitores eletrolíticos e os capacitores eletroquímicos [4].

Os capacitores eletrostáticos são constituídos de duas placas condutoras com polaridades opostas separadas por um material dielétrico. O material dielétrico (mica, vidro, cerâmica, poliéster, polietileno, etc.) inserido entre as placas do capacitor tem uma espessura da ordem de  $10^3$  nm. O armazenamento de energia

ocorre na forma eletrostática no campo elétrico entre as placas. A capacitância desses capacitores pode ser determinada de acordo com a equação (1).

$$C = \frac{\epsilon A}{4\pi d} \quad (1)$$

onde  $\epsilon$  é a permissividade elétrica do dielétrico,  $A$  área ativa de cada placa e  $d$  é distância entre as placas (ou distância de separação dos planos de carga). Uma representação de um capacitor plano é mostrada na Figura 1.1(a).

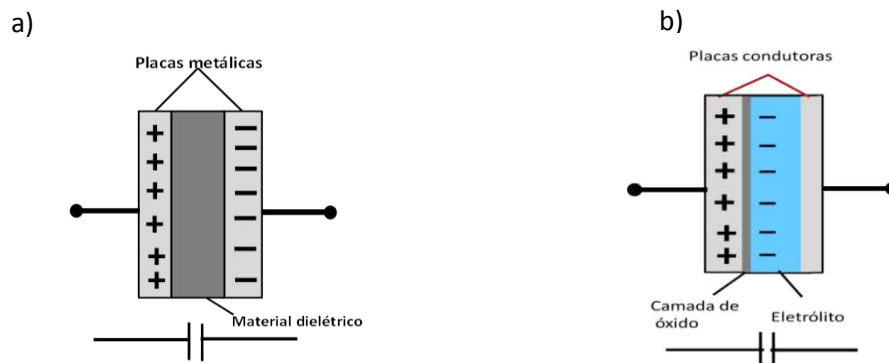


Figura 1.1:Esquema de: (a) um capacitor comum e de (b)um capacitor eletrolítico

Os capacitores eletrolíticos tem o funcionamento parecido com os capacitores comuns. Eles são concebidos com um eletrólito. Entre o eletrólito e o eletrodo há uma fina camada de óxido isolante, que tem a mesma função do dielétrico nos capacitores planos. As cargas se acumulam de um lado no eletrodo condutor e de outro na interface eletrólito/material isolante. Esses capacitores alcançam uma capacitância maior que os capacitores comuns, pois a espessura dessa camada de oxido ( $\sim 10^2$  nm) é menor que a espessura dos dielétricos [5]. A representação de um capacitor eletrolítico é mostrada na Figura 1.1(b).

Os supercapacitores ou capacitores eletroquímicos (EC) possuem potencial ocupação da lacuna deixada pelos outros sistemas de armazenamento de energia no diagrama de Ragone mostrado na Figura 1.2. São capazes de armazenar uma quantidade de energia maior que os capacitores convencionais e conseguem entregar esta energia com mais potência que as baterias. Portanto, estes dispositivos oferecem propriedades desejáveis que podem complementar ou

substituir as baterias. Capacitores eletroquímicos possuem carregamento rápido (alguns segundos), grande ciclagem (500.000 ciclos) e capacidade de entregar até 10 vezes mais potência do que as baterias. Devido a essas propriedades existem oportunidades únicas para emprego de supercapacitores em sistemas de recuperação de energia, onde a utilização de baterias não é apropriada, como por exemplo, o sistema Kers em veículos automotivos e em elevadores. [5,6].

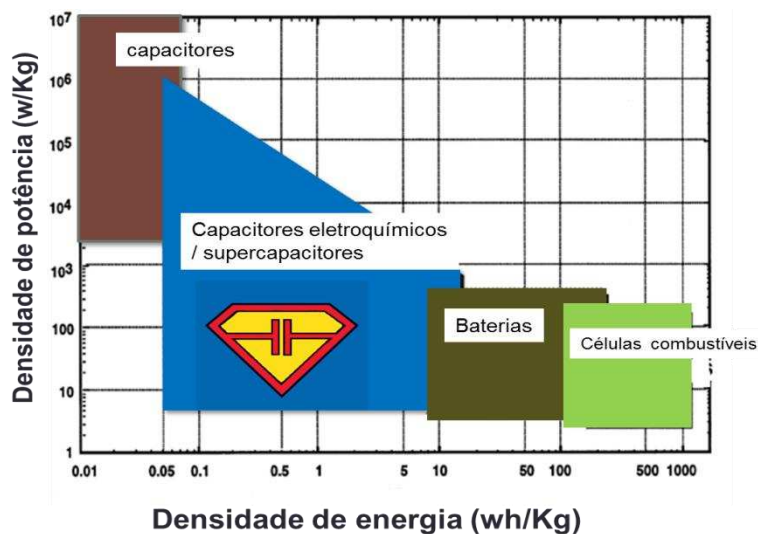


Figura 1.2: Diagrama de Ragone adaptado de [5].

Os capacitores eletroquímicos (EC) são formados de eletrodos embebidos em um eletrólito. Os eletrodos são constituídos de materiais eletroativos suportados sobre coletores metálicos de correntes. O eletrólito é uma solução com íons de elevado potencial de redução, alta condutividade elétrica, estabilidade eletroquímica e baixo raio iônico. Os eletrólitos devem ainda ser pouco viscosos, não voláteis e inertes a outros componentes do dispositivo [7].

Os EC são promissores dispositivos de armazenamento de energia. O acúmulo de energia dá-se através de dois processos: (I) processo capacitivo, também dito não faradáico, e (II) processos faradáicos. Nos processos capacitivos a energia é armazenada devido ao acúmulo eletrostático de cargas na interface eletrodo eletrólito. Os processos faradáicos acontecem através da conversão de energia química em energia elétrica a partir de reações de oxidação e redução [6].

O eletrólito contém em seu interior íons de cargas positivas e negativas (cátions e ânions). No armazenamento não faradáico são formados dois planos de cargas na interface, um no lado do eletrodo e outro no lado do eletrólito. Os planos de cargas possuem polarização oposta e a carga do lado do eletrólito compensa a carga do lado do eletrodo [8]. A dupla camada elétrica formada na interface pode ser aproximada a um capacitor comum, onde um plano de carga é a camada de íons solvatados (também chamada de camada de Helmholtz) e o outro a própria superfície do eletrodo. Um esquema do processo de armazenamento na dupla camada é mostrado na Figura 1.3(a).

A energia nesse acúmulo eletrostático é armazenada no campo elétrico no interior da dupla camada. A proximidade dos planos de cargas gera um campo elétrico intenso propiciando grandes densidades de energia. A espessura da dupla camada é da ordem de 5-10 Å [9]. A ideia de construir um capacitor com base neste efeito é tentadora [7]. Para alcançar uma maior densidade de energia a área de superfície do eletrodo é aumentada com a utilização de materiais porosos de grandes áreas superficiais.

No armazenamento por meio de processos faradáicos a energia elétrica é armazenada na forma eletroquímica. Reações faradáicas são reações de oxidação ou redução de espécies eletroativas que acontecem na interface eletrodo/eletrólito devido ao fluxo de corrente que atravessa a dupla camada e são limitadas por difusão. Difusão é o processo que regula a mobilidade dos íons para a superfície do eletrodo. Uma ilustração de como acontece os processos faradáicos é mostrada na Figura 1.3.(b).

Os óxidos de metais de transição têm sido cada vez mais utilizados como materiais ativos de eletrodos para aumentar a densidade de energia nos processos faradáicos. Eles melhoram o fluxo de cargas na interface eletrodo eletrólito, pois são hidrofílicos. Por se tratar de materiais com mais de uma valência, são propícios as reações de oxidação e redução [8].

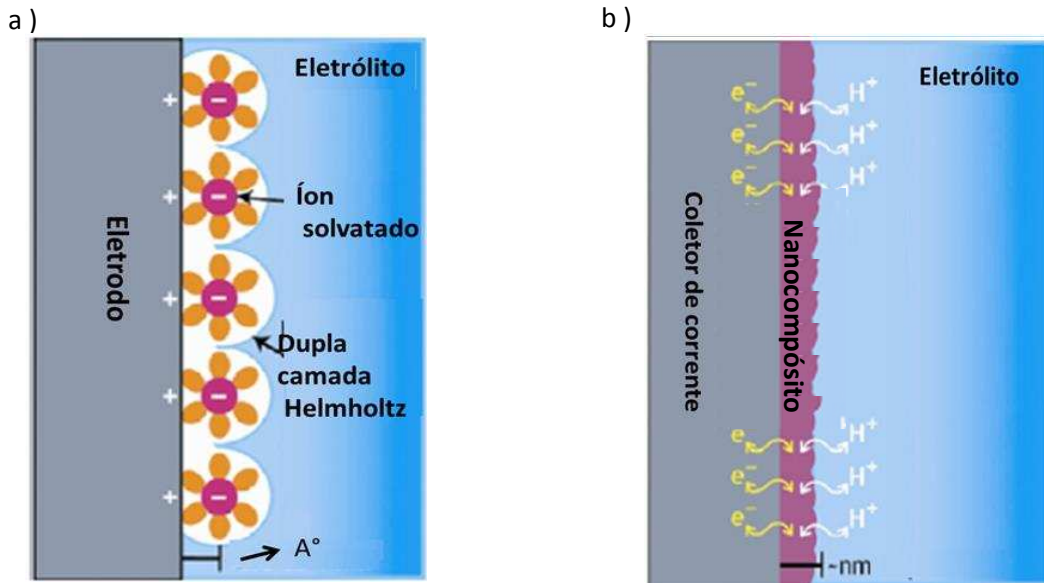


Figura 1.3: Esquema dos processos de armazenamento de energia em capacitores eletroquímicos [6]. (a) Processos capacitivos; (b) processos faradaicos

Dependendo da composição do material ativo nos eletrodos, os supercapacitores podem apresentar comportamento mais faradáico ou mais capacitivo. Os que mostram um desempenho mais faradaicos têm menor densidade de potência, menor ciclo de vida e são mais reversíveis. Os capacitores eletroquímicos que possuem um comportamento mais capacitivo armazenam uma menor densidade de energia, oferecem mais potência e preservam mais o ciclo de vida útil. Dispositivos que apresentam comportamento capacitivo e faradáico simultaneamente são ditos dispositivos híbridos [6,10].

## 1. 2 MATERIAIS APLICADOS EM ELETRODOS DE SUPERCAPACITORES

O consumo mundial de energia tem aumentado anualmente e as principais fontes existentes (hidrelétricas termoelétricas e nucleares) não estão suprindo a demanda [11]. Uma alternativa à insuficiência de energia seria um melhor aproveitamento e um menor desperdício da energia disponível. Então torna-se necessário desenvolver novos dispositivos de armazenamento e recuperação de energia. Neste intuito, pesquisadores têm intensificado os trabalhos visando desenvolver capacitores eletroquímicos (supercapacitores) com grande densidade de energia e potência [12]. A eficiência e a versatilidade faz do supercapacitor faz

dele um dispositivo indispensável em equipamentos digitais que vão desde computadores, câmeras, telefones, até dispositivos híbridos de potência. A aplicabilidade do EC também está em evidência em carros elétricos e sistemas de recuperação de energia em veículos automotivos [13].

Dispositivos de grande densidade de energia e potência são importantes à indústria automotiva. Nos últimos anos este setor tem buscado produzir motores híbridos e elétricos sustentados por supercapacitores e baterias [14]. Esses dispositivos não dependem de combustíveis fósseis, o que diminui os impactos ambientais como, por exemplo, emissão de CO<sub>2</sub> [15]. Um dispositivo para atender a necessidades energéticas de um carro elétrico deve ser capaz de fornecer grandes densidades de energia e potência, além de resistir a diversos processos de carga e descarga [16,17].

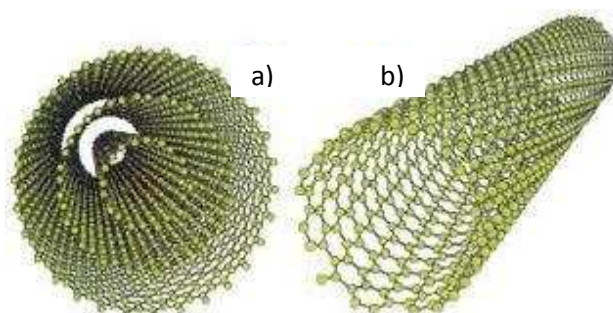
A capacidade de armazenar energia e potência dos eletrodos de EC depende das propriedades dos materiais empregados na sua produção. Os materiais carbonosos e óxidos metálicos na escala nanométrica apresentam grande densidade de área superficial, mudanças nas propriedades químicas, eletrônicas e de transporte. Isso pode contribuir com densidade de energia e potência em capacitores [18-21].

A combinação de dois ou mais materiais nanométricos em uma única estrutura é chamada nanocompósito. Os nanocompósitos baseados de nanotubos de carbono e óxidos metálicos apresentam propriedades ímpares se comparados aos componentes individuais: aumento da área superficial, interação química entre os elementos, mudança no comportamento eletrônico (condução), eletroquímico (hidrofilicidade) etc [22-24].

Nanomateriais de carbono e óxidos metálicos podem formar um nanocompósito com grande capacidade de armazenamento de cargas para ser aplicado em eletrodos de supercapacitores. As cargas podem ser armazenadas tanto na área ativa do eletrodo a partir de formação de dupla camada elétrica, como também através de reações de trocas na interface com eletrólito. Os materiais de carbono formados de ligações sp<sup>2</sup>, por exemplo, grafeno e CNTs são condutores de grande área específica [25]. Eles aumentam a condutividade e a área ativa do

nanocompósito. Os óxidos de metais de transição são hidrofílicos, possuem estabilidade eletroquímica, além de serem formados de diversos estados de oxidação (fases). Essas propriedades facilitam as trocas eletrônicas do nanocompósito com eletrólito e contribuem para as reações de oxirredução [26]. Nanocompósitos que reúnem essas peculiaridades em um único material podem contribuir para um aumento da quantidade de carga acumulada em eletrodos de capacitor [27-28].

Os nanotubos de carbono (CNT) possuem formato cilíndrico, com paredes monoatômicas formadas de ligações  $sp^2$  entre os átomos de carbono. Cada átomo se liga a outros três formando uma estrutura hexagonal com a estrutura cristalográfica do Grafeno. As propriedades fundamentais dos nanotubos dependem da orientação cristalográfica na direção do eixo do nanotubo, que define sua quiralidade [29]. Eles podem se comportar como os semicondutores ou metais. Os nanotubos suportam temperaturas da ordem de  $500^{\circ}\text{C}$  sem perdas de propriedades eletroquímicas, toleram tensões mecânicas, resistem a processos eletroquímicos e possuem razão comprimento/diâmetro entre 100-1000. [31,32]. Existem dois tipos de nanotubos: nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT, Multi wall Carbon Nanotube) formados por vários tubos concêntricos como mostra a Figura 1.4(a), e os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT, Single wall Carbon Nanotube), formados por uma única camada de Grafeno como mostrados na Figura 1.4(b) [29-33].



<http://ramonflores.br.tripod.com/ler-portuques/mozilla/nanotubos.html>

Figura 1.4: Tipos de nanotubos de carbono (a) MWCNT, (b) SWCNT

Os filmes finos de CNTs têm sido empregados em atividades catalíticas, armazenamento, transmissão e conversão de energia, sensores eletroquímicos, baterias e eletrodos de supercapacitores [32-33].

O óxido de cobalto é extensivamente utilizado na indústria cerâmica, em catalizadores e como material de elétrodos em baterias e supercapacitores. Dentre os óxidos que apresentam maiores valores de capacitâncias ele é uma alternativa mais barata e menos tóxica que o óxido de rutênio e mais estável que o óxido de manganês e óxida mais fácil que o óxido de níquel. O óxido de cobalto possui diversas fases, sendo o CoO e o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as de maior estabilidade eletroquímica.

O CoO é um cristal com estrutura hexagonal do tipo wurtzita, similar a do sal de cozinha. Essa fase se caracteriza por ser antiferromagnética e menos condutora à temperatura ambiente. Nos capacitores e baterias essa fase mantém a profundidade de descarga e aumenta a corrente, ou seja, atua para que a energia seja extraída ao máximo do dispositivo [34].

O Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cristaliza-se na estrutura de espinela cúbica. Esta é a fase mais estável do óxido de cobalto e é amplamente aplicada a supercapacitores e sensores eletroquímicos [35].

A combinação de nanotubos de carbono com nanopartículas de óxido de cobalto pode formar um nanocompósito para ser aplicado em elétrodos de supercapacitores. Os nanotubos aumentariam a área específica do eletrodo e melhorariam a condutividade. As nanopartículas de óxidos metálicos contribuiriam com reações de oxirredução e diminuiriam o caráter hidrofóbico dos nanotubos. O nanocompósito de CNT e óxido de Co deve conferir aos capacitores eletroquímicos grandes densidades de energia e potência [36,37].

### 1.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE SUPERCAPACITORES

As métricas para o armazenamento de cargas as quais os principais trabalhos de capacitores eletroquímicos dão ênfase são: capacitância, pseudocapacitância e capacidade. Cada uma é atrelada a um comportamento eletroquímico do eletrodo. As principais diferenças estão associadas as respostas de corrente e ao material utilizado no eletrodo [2,38,39,41- 47].

A Capacidade é descrita por varias referências como medida da carga armazenada em um eletrodo [42-47]. Devido à similaridade do comportamento eletroquímico dos elétrodos desenvolvidos neste trabalho com o dessas referências

foi adotada a capacidade como métrica para o armazenamento de cargas. A densidade de energia e a densidade de potência de cada eletrodo foi estudada a partir de medidas de carga e descarga [46].

A quantidade de cargas e a forma com que são armazenadas nos eletrodos é estipulada a partir de medidas de voltametria cíclica. As curvas voltamétricas são obtidas da medida da corrente que atravessa interface eletrodo/eletrólito em função da variação do potencial com uma taxa constante ( $v$ )[47,49]. O comportamento da corrente define a métrica a ser utilizada no estudo do armazenamento de cargas [44-46].

Eletrodos capacitivos armazenam energia através de acúmulo eletrostático de carga na dupla camada elétrica na interface eletrodo eletrólito. O plano de cargas do lado do eletrodo possui polaridade oposta ao do lado do eletrólito assemelhando-se a um capacitor plano [47]. O voltamograma para um armazenamento puramente capacitivo apresenta corrente constante ao longo da janela de potencial. A Figura 1.5 mostra um voltamograma ideal para armazenamentos capacitivos. A métrica utilizada neste tipo de armazenamento é a capacitância. A capacitância é obtida da relação linear da corrente de saturação com a taxa de varredura. Como a taxa é constante e a corrente medida não varia com o potencial, então a capacitância também é constante ao longo da janela de potencial [46,47].

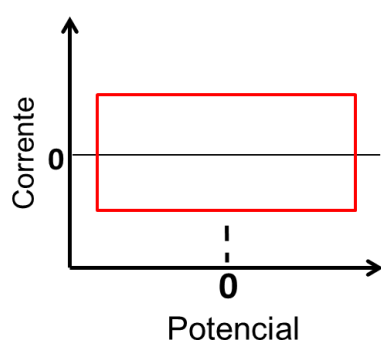


Figura 1.5: Voltamograma de um eletrodo com armazenamento puramente capacitivo.

A pseudocapacitância é a métrica utilizada para eletrodos que armazenam cargas através de reações faradaicas, mas tem resposta de corrente similar aos comportamentos capacitivos. O voltamograma típico para comportamentos

pseudocapacitivos também apresenta corrente constante ao longo da janela de potencial. A Figura 1.6 mostra um voltamograma típico de comportamento pseudocapacitivos. Só o comportamento da corrente não é suficiente para inferir se o armazenamento é capacitivo ou pseudocapacitivo. É necessário conhecer o material ativo do eletrodo e a qual mecanismo de armazenamento de carga esse material é susceptível [43]. O acúmulo de carga surge de reações de oxidação ou redução. A pseudocapacitância possui uma dependência da corrente que vai com  $v^{1/2}$ [43,48,49].

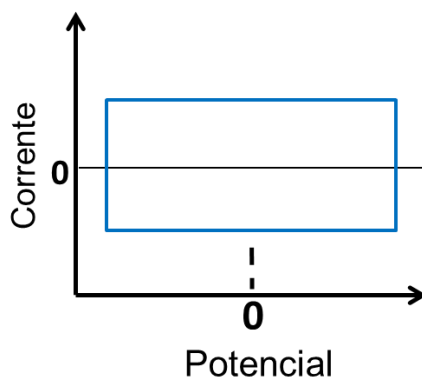


Figura 1.6: Voltamograma para um eletrodo com armazenamento puramente capacitivo..

No armazenamento puramente faradáico os voltamogramas apresentam variação da corrente com o potencial e picos de oxirredução. O voltamograma típico de um comportamento puramente faradáico é apresentado na Figura 1.7. A capacidade ( $Q$ ) é a métrica que pode ser utilizada para determinar a carga armazenada em qualquer eletrodo, inclusive nos que a corrente varia com o potencial. A equação (2) mostra a representação matemática para calcular a capacidade em uma medida eletroquímica [43,47,50].

$$Q_t = \frac{1}{2v} \int_{V_i}^{V_f} i dV \quad (2)$$

Onde  $Q_t$  capacidade total do eletrodo. Ela pode ser obtida da integração do voltamograma. Então a área do voltamograma representa matematicamente a carga

acumulada para a taxa de varredura ( $\nu$ ). O tamanho da faixa de potencial ( $|V_i - V_f|$ ) medida também é preponderante, pois uma janela maior possui uma área maior.

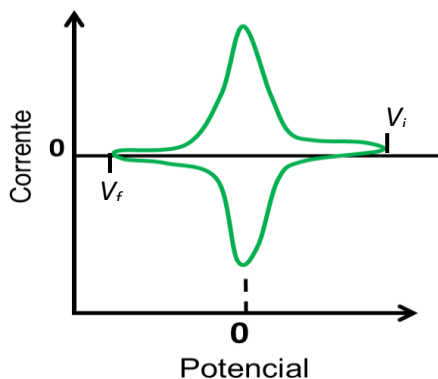


Figura 1.7: Voltamograma de um comportamento puramente faradáico.

O capacitor eletroquímico tipo bateria é um dispositivo híbrido em que os processos de armazenamento de carga são um misto dos mecanismos presentes nos capacitores e baterias. A Figura 1.8 apresenta um voltamograma típico para um capacitor tipo bateria. Este dispositivo armazena energia química e eletrostática. O voltamograma típico desse dispositivo mescla comportamento capacitivo com faradáico [50].

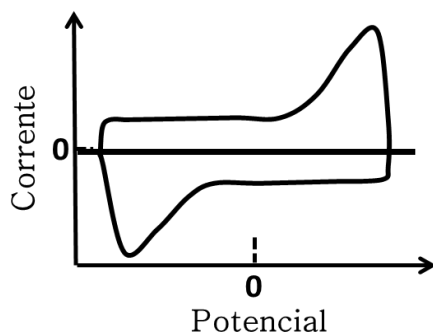


Figura 1.8: Voltamograma típico de um capacitor do tipo bateria.

Eletrodos híbridos podem apresentar em uma mesma janela de potencial, regiões onde a corrente pouco varia com o potencial e regiões que apresentam picos de oxirredução. Os capacitores híbridos armazenam mais energia que os capacitores comuns e mais potência que as baterias. Normalmente os eletrodos

desses capacitores são compostos por materiais de carbono e óxidos metálicos. A quantidade de cargas armazenadas nesses dispositivos é também representada pela capacidade ( $Q_t$ ) da equação (2).

Os capacitores híbridos armazenam cargas através de dois processos simultâneos [45,48,50]: (i) Capacitivos, e (ii) Faradaicos. Nos voltamogramas os processos capacitivos apresentam uma dependência linear da intensidade da corrente com a taxa de varredura. Os processos faradaicos são reações de oxidação ou redução controladas por difusão e têm uma dependência da intensidade de corrente com a raiz quadrada da taxa de varredura [52]. Teoricamente a capacidade total de um capacitor híbrido é representada por meio da equação (3):

$$Q_t = k_1 + k_2 v^{-1/2} \quad (3)$$

onde  $k_1$  é a capacidade na dupla camada.  $k_2 v^{-1/2}$  é a capacidade de cargas faradaicas, sendo  $v$  a taxa com que o potencial é variado na interface eletrodo eletrólito [47,48,53].

A densidade de energia e a densidade de potência nos eletrodos de dispositivos híbridos são determinadas através de medidas de carga descarga galvanostática [41,53]. Nessas medidas, o capacitor é carregado com uma corrente constante  $i$  de um potencial inicial  $V_i$  até um potencial final  $V_f$ . Depois é descarregado com a mesma corrente até voltar a  $V_i$ . Somente a curva de descarga é utilizada para obter os valores de energia e potência do eletrodo, pois durante o carregamento podem ocorrer processos eletroquímicos em paralelo que não necessariamente acarretam em acúmulo de energia no eletrodo. As equações a seguir determinam a medida da energia e da potência a partir das curvas de descargas [46,42].

$$W = I \int V dt \quad (4)$$

$$P = \frac{W}{t} \quad (5)$$

onde  $I$  é a corrente exigida do capacitor no processo de descarga, e  $t$  o tempo gasto para o capacitor ser descarregado.

A Figura 1.9 mostra curvas típicas de carga/descarga para os diversos mecanismos descritos acima para os capacitores eletroquímicos [42].

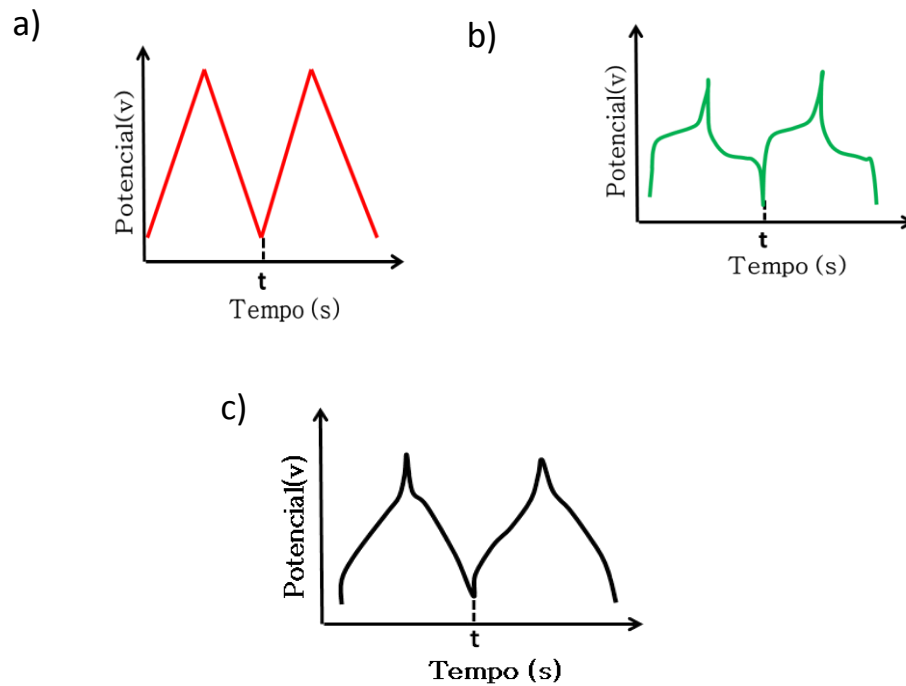


Figura 1.9: : Curvas características de carga/descarga para diferentes mecanismos de armazenamento de cargas em capacitores eletroquímicos: (a) capacitor de dupla camada; (b) comportamento puramente faradáico; (c) Híbrido.

A curva de carga/descarga apresentada na Figura 1.9 (a) é característica de capacitores cuja energia é armazenada na dupla camada. O comportamento linear do potencial em relação ao tempo é característica da grande potência entregue. Rapidamente toda energia é fornecida pelo dispositivo. Esse comportamento ocorre devido ao mecanismo de armazenamento, capacitores armazenam energia elétrica diretamente em superfícies, então descarregam facilmente. Na Figura 1.9(b) é mostrado o gráfico de uma curva de carga/descarga de um processo puramente faradáico. A presença de um platô indica que esse dispositivo entrega muita energia, mas demanda um tempo maior para essa tarefa, caracterizando um baixo desempenho de potência. Esse é um processo característico de baterias. A demora maior no descarregamento é devido as reações faradaicas que ocorrem durante o fornecimento de energia. No gráfico da Figura 1.9 (c) tem a curva característica de

carga descarga dos capacitores tipo bateria. A presença de um alargamento horizontal da curva indica que esses dispositivos armazenam mais energia que os capacitores planos, por outro lado a ausência de um platô bem definido indica uma entrega maior de potência que as baterias. Esse comportamento se deve ao fato dos capacitores híbridos armazenarem energia tanto na dupla camada quanto através de reações faradáicas.

## **2 OBJETIVOS**

---

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de métodos de preparação de filmes finos de nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxido de cobalto. Além de estudar as características físicas e propriedades eletroquímicas desses nanocompósito e sua utilização como eletrodos de capacitores eletroquímicos.

Um estudo dos filmes finos de CNTs e de óxido de cobalto também foi realizado para entender a contribuição e o comportamento eletroquímico desses compostos no nanocompósito.

### 3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

---

A produção e caracterização dos filmes finos de nanocompósito empregaram diversas técnicas experimentais. Primeiramente para obter os filmes de nanotubos foi utilizada a técnica de deposição eletroforética. Para revestir os CNTs com óxido metálico e caracterizar o nanocompósito formado foram utilizadas técnicas eletroquímicas: eletrodeposição, voltametria cíclica e medidas de cargas descarga. A eletrodeposição foi utilizada para recobrir os nanotubos com cobalto. A voltametria cíclica permitiu determinar o potencial de deposição do cobalto, além de caracterizar o nanocompósito em relação a capacidade de acumular cargas. A energia e a potência dos filmes de nanocompósitos foram obtidas por meio de medidas de cargas descargas.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em células eletroquímicas de três eletrodos, imersos em solução conectados a um potenciostato. A finalidade do potenciostato é aplicar um potencial ou uma corrente no eletrodo de trabalho (*Workingm Electrode-WE*) que é onde acontecem as reações de interesse. O eletrodo de referência (*Reference Electrode-RE*) mede o potencial aplicado no eletrodo de trabalho. O contra eletrodo (*Counter Electrode- CE*) fecha o circuito e funciona como sorvedouro de elétrons para a solução [57]. Na eletrodeposição a solução contém íons do metal que deseja depositar. Na caracterização eletroquímica foi utilizada solução iônica (eletrólitos) de auto potencial de oxirredução e domínio não faradáico. Os íons da solução não oxidam e nem reduzem, mas garantem condutividade adequada ao meio e atuam na formação da dupla camada.

A deposição eletroforética (*Electrophoretic Deposition- EPD*) e a eletrodeposição são técnicas muito utilizadas para produzir filmes finos. Comparada com as técnicas de alto vácuo, essas técnicas são mais baratas, de fácil implementação e equiparam na qualidade dos filmes, além de trabalharem a pressões e temperaturas ambientes. A rapidez no preparo dos filmes tornam essas técnicas candidatas à produção de filmes finos em escala industrial.

### 3.1 DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA

A deposição eletroforética (*Electrophoretic Deposition* - EPD) é uma técnica que permite obter filmes de espessura variada suportados sobre substratos. A produção dos filmes é realizada em uma célula composta por dois eletrodos imersos em uma suspensão. No eletrodo de trabalho (WE) é fixado o substrato sobre o qual o filme será depositado. Para fechar o circuito um contra eletrodo de material inerte aos reagentes é empregado. Em geral a suspensão é preparada com partículas de materiais, cerâmicos ou poliméricos dispersadas em algum solvente. Cargas positivas são atribuídas a essas partículas para torná-las carregadas. A deposição dos filmes na EPD acontece através de uma diferença de potencial (DDP) aplicada entre os eletrodos. A DDP gera um campo elétrico que faz com que as partículas carregadas sejam arrastadas na direção do substrato. Para vencer a viscosidade do solvente é necessário um potencial intenso. O potencial muito alto quebra as moléculas do solvente gerando gases em formas de bolhas que interferem na uniformidade do filme. Para diminuir a interferência das bolhas, o potencial é aplicado em forma de pulsos. O intervalo de tempo entre os pulsos deve ser suficiente para que as bolhas desapareçam do substrato e a duração de cada pulso, suficiente para que as partículas alcancem o substrato [55]. Na EPD pulsada vários parâmetros são ajustáveis, como a intensidade dos pulsos, a duração, o intervalo entre os pulsos e o número de pulsos.

A EPD apresenta algumas características importantes como: baixo custo de produção, depósitos uniformes, controle de espessura do depósito, tempo curto de formação do filme (poucos segundos), viabilizando a produção em larga-escala. A EPD também possibilita a produção de filmes em substratos com formatos não uniformes, incluindo a infiltração em superfícies porosas. As partículas são arrastadas e compactadas, sendo assim forçadas a aderir no substrato. Em comparação com outras técnicas coloidais, a EPD pode utilizar volumes pequenos de suspensões em concentrações mais baixas [56].

### 3.2 ELETRODEPOSIÇÃO

A eletrodeposição propicia crescimento de filmes finos por meio de reações eletroquímicas em interfaces sólido/líquido. O fluxo de elétrons pela interface provoca alterações na superfície do substrato a partir de oxidação ou redução de íons no eletrodo de trabalho. A reação de redução pode ser representada pela equação (6)



onde  $M^{n+}$  são as espécies iônicas do metal em solução e  $M^0$  o metal reduzido no eletrodo de trabalho.

A eletrodeposição é regida por reações faradaicas que ocorrem devido a diferença de potencial aplicada entre WE e CE. A mudança do potencial no WE para um potencial mais negativo aumenta a energia dos elétrons neste eletrodo. O aumento de energia faz com que eles passem para a solução promovendo a redução dos íons na interface formando um depósito, dando origem a uma corrente catódica. Similarmente, se um potencial mais positivo é aplicado ao WE, a energia dos elétrons no eletrodo diminui e por ser energeticamente favorável, elétrons de alguns íons da solução são transferido para o eletrodo trabalho dando origem ao processo de oxidação. Então surge uma corrente anódica indicando que material do eletrodo de trabalho pode estar sendo removido [56,57].

Na formação do depósito, o transporte dos íons para o eletrodo de trabalho é regido por três mecanismos: difusão, migração e convecção. A difusão é caracterizada pelo movimento dos íons devido à diferença de concentração entre a interface eletrodo/eletrólito e o volume da solução. Na migração o transporte de íons para a interface acontece devido ao campo elétrico existente entre os eletrodos. Convecção acontece por transporte hidrodinâmico que é um fluxo de solução por convecção natural [56,58].

Na eletrodeposição os íons metálicos do eletrólito passam por diversas etapas até serem incorporados ao depósito. Um esquema da cinética da eletrodeposição é mostrado na Figura 3.1. Os íons do metal solvatados por

moléculas de solvente se aproximam do eletrodo de trabalho pelo regime de migração. No eletrodo de trabalho perdem a camada de solvatação e são adsorvidos. Então acontece uma transferência de elétrons entre o eletrodo e o eletrólito e o íon se torna um adátomo, que é um estado intermediário entre o estado iônico e o metálico do depósito. O adátomo se desloca pela superfície do eletrodo até encontrar algum sítio favorável ao crescimento, que podem ser defeito, impureza ou rugosidade do substrato. O processo começa com pequenos aglomerados, depois formam os núcleos que se distribuem por todo o substrato até gerar uma estrutura que recobre toda a superfície [57].

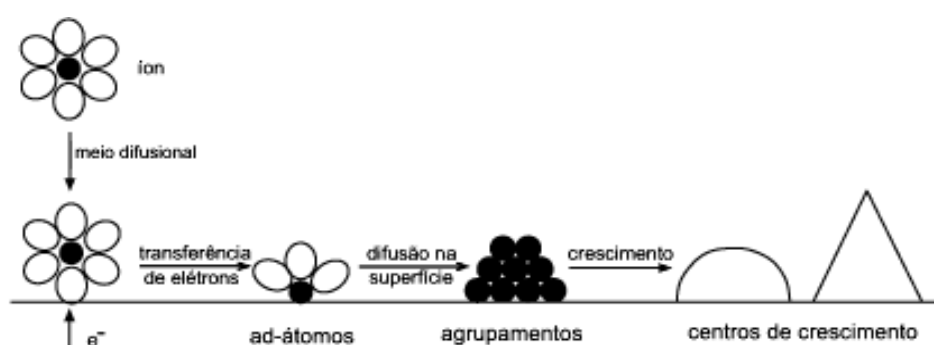


Figura 3.1: Mecanismo de formação do depósito na superfície do eletrodo. Adaptado de [15].

Neste trabalho foi utilizada a eletrodeposição no modo potenciostático, ou seja, o potencial no eletrodo de trabalho é mantido fixo em relação ao eletrodo de referência. Como esse processo envolve transferência de elétrons de um eletrodo para um eletrólito, então medindo a corrente na célula é possível calcular a quantidade de material depositado. Supondo que nenhuma outra reação em paralelo aconteça e que a reação no eletrodo de trabalho seja redução simples de um metal como mostra a equação (6). Assumindo que todos os íons foram reduzidos na superfície do eletrodo, a quantidade de material eletrodepositado pode ser calculada a partir da carga eletrodepositada. A carga é determinada a partir dos transientes de correntes que são medidas de corrente em função do tempo. Se a corrente varia no tempo, a carga pode ser obtida por integração do transiente de corrente como mostra a equação (7).

$$Q = \int idt \quad (7)$$

A massa dos íons reduzidos é determinada pela lei de Faraday que é representada pela equação (8).

$$m = \frac{MQ}{nF} \quad (8)$$

Onde M é a massa molecular do elemento químico depositado, Q é a carga, F é a constante de Faraday (carga de 1 mol de elétrons  $F = 9,6 \times 10^4 \text{C}$ ) e  $n$  é a valência do íon do material[56,58,59].

### 3.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica é uma técnica que avalia o comportamento eletroquímico através de medidas de corrente em função do potencial. O potencial é variado linearmente no tempo com uma taxa constante ( $v$ ). O gráfico  $I \times V$  obtido denominado voltamograma fornece informações das reações que ocorrem no eletrodo de trabalho. Essa técnica pode ser utilizada para deposição de filmes finos, estudo do potencial de eletrodeposição de materiais metálicos, para caracterização de capacitores eletroquímicos entre outros [59,60].

As cargas armazenadas em capacitores eletroquímicos são medidas a partir da corrente que atravessa a interface eletrodo eletrólito. Bard e Conway desenvolveram trabalhos que descrevem a relação do comportamento da corrente nos voltamogramas com cargas armazenadas [56,60]. A corrente que atravessa a interface eletrodo/eletrólito durante a varredura em uma faixa de potencial controlada possui duas contribuições.

$$I = I_{nf} + I_f \quad (9)$$

Onde  $I_{nf}$  é a corrente não faradáica devido ao acúmulo de cargas na dupla camada e  $I_f$  é a corrente faradáica devido às reações de oxirredução [60].

Para um sistema puramente capacitivo (não faradáico) a célula eletroquímica pode ser aproximada por um circuito RC. A resistência da solução e eletrodos faria o papel do resistor(R), a dupla camada seria representada por um capacitor de capacitância C, a fonte seria o potenciostato. O potencial aplicado pelo potenciostato varia linearmente no tempo com uma taxa  $v$ .

$$V = vt \quad (10)$$

A voltagem aplicada pela fonte é igual à soma das voltagens do capacitor e do resistor para qualquer instante de tempo.

$$vt = \frac{q}{c} + R \frac{dq}{dt} \quad (11)$$

Resolvendo a equação (11) obtém-se uma equação que rege o comportamento da corrente em sistemas capacitivos.

$$i(t) = vC(1 - e^{-\frac{t}{RC}}) \quad (12)$$

A corrente no início da varredura é nula, depois aumenta e satura em um intervalo de tempo  $t \gg RC$  atingindo o valor  $vC$  conforme representado no gráfico no gráfico da Figura 3.2. Os processos puramente capacitivos dependem linearmente da taxa de varredura [56].

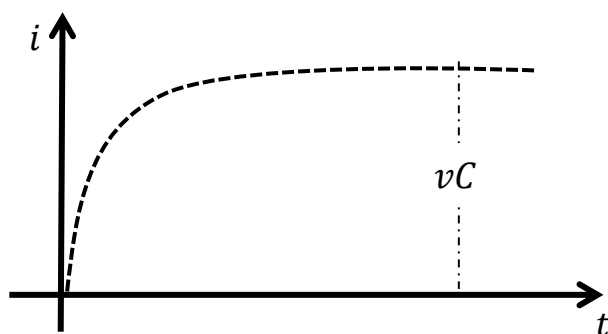


Figura 3.2: Aspecto da corrente em função do tempo para um comportamento capacitivo

Para sistemas com comportamentos faradaicos os voltamogramas são semelhantes ao da Figura 1.7. Quanto menor o intervalo entre os potenciais dos picos de oxidação e redução, mais rápidas as trocas acontecem e mais reversível é o sistema. A intensidade da corrente voltamétrica é proporcional a raiz quadrada da taxa de varredura.

$$i = nFA D^{\frac{1}{2}} C_0 \left( \frac{\alpha n F}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

Onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos nas reações de oxirredução,  $A$  a área do eletrodo,  $D$  é o coeficiente de difusão,  $F$  a constante de Faraday,  $R$  a constante molar dos gases.  $C_0$  a concentração da espécie oxidada ou reduzida e  $T$  a temperatura[56]. Em sistemas com presença tanto de processos capacitivos quanto faradaicos, a corrente que atravessa o eletrodo de trabalho pode ser representada teoricamente por:

$$I = K_1 v + K_2 v^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

onde  $K_1$  e  $K_2$  são constantes independentes de  $v$ . A constante  $K_1$  representa a quantidade de processos capacitivos e  $K_2 v^{1/2}$  os processos faradâicos. Logo determinar  $K_1$  e  $K_2$  significa determinar a contribuição de cada processo na corrente total que atravessa a interface.

A capacidade de um eletrodo pode ser calculada experimentalmente para cada taxa de acordo com a equação a seguir.

$$Q = \frac{\int_{V_i}^{V_f} I dV}{2 v} = \frac{\text{area do voltamograma}}{2 v} \quad (15)$$

A equação (15) mostra que a carga acumulada é proporcional a área do voltamograma. No voltamograma a área superior corresponde ao acúmulo de carga e a área inferior a carga fornecida. Para evitar uma heresia de somar duas vezes a carga acumulada, a equação (15) tem um fator 2 no denominador.

Fazendo análise dimensional da equação (15) conclui-se que ( $Q$ ) possui unidade de carga.

$$\left[ \frac{\int_{V_i}^{V_f} I dV}{v} \right] = \left[ \frac{[A] [V]}{\left[ \frac{V}{\Delta t} \right]} \right] = \left[ \frac{\left[ \frac{C}{\Delta t} \right] [V]}{\left[ \frac{V}{\Delta t} \right]} \right] = [Q] = C \quad (16)$$

Então  $Q$  representa a armazenada no eletrodo.

A taxa de varredura pode ser variada controladamente e a capacidade para cada taxa medida e calculada com a equação (15). A Figura 3.3 mostra um voltamograma típico de voltametria cíclica quando a taxa de varredura é variada a cada ciclo.

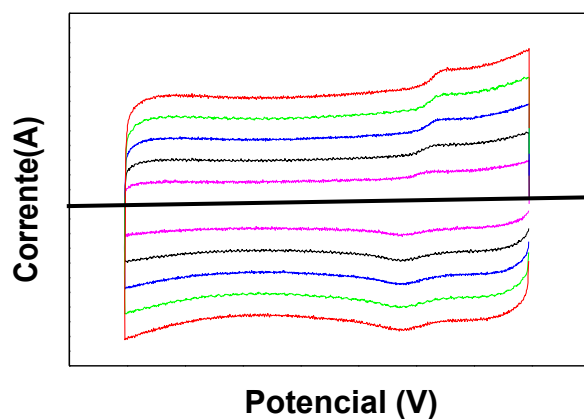


Figura 3.3: Voltamograma típico obtido quando varia-se controladamente a taxa de varredura.

Para relacionar teoria e experimento a equação (14) será substituída na equação (15)

$$Q = \frac{\int_{V_i}^{V_f} [K_1 v + K_2 v^{\frac{1}{2}}] dV}{2 v} \quad (17)$$

$K_1$  ,  $K_2$  e  $v$  são constantes. Resolvendo a equação acima,

$$Q = \frac{K_1 \Delta V}{2} + \frac{K_2 \Delta V v^{-\frac{1}{2}}}{2} \quad (18)$$

Fazendo  $\frac{K_1 \Delta V}{2} = K'_1$  e  $\frac{K_2 \Delta V}{2} = K'_2$  ;

$$Q = K'_1 + K'_2 v^{-\frac{1}{2}} \quad (19)$$

A Figura 3.4.mostra que plotando capacidade em função de  $v^{-1/2}$  de acordo com a equação (19) obtém-se os valores de  $K'_1$  e  $K'_2$  .

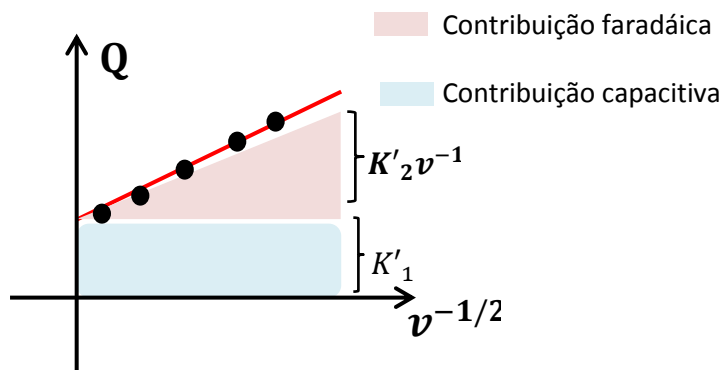


Figura 3.4: Calculo da capacidade para cada taxa de varredura.

A contribuição da dupla camada que não varia com a taxa de varredura, é igual ao coeficiente linear. A capacidade faradáica é o coeficiente angular. Essa contribuição depende de  $v^{-1/2}$ . Os maiores valores são obtidos para as menores taxas. A capacidade total é a soma da capacidade de dupla camada com a capacidade faradáica.

### 3.4 MEDIDAS DE CARGAS/DESCARGAS GALVANOSTÁTICA

A energia e a potência de cada eletrodo podem ser determinadas por medidas de carga descarga galvanostática. O valor da corrente e o intervalo de potencial ao qual os eletrodos são carregados são obtidos a partir das medidas de CV. O intervalo de potencial é o mesmo em que o eletrodo apresentou comportamento capacitivo. O valor da corrente é baseado na corrente de saturação anódica média ao longo de um ciclo de CV. Somente a curva de descarga é utilizada para obter os valores de energia e potência do eletrodo, pois durante a carga podem ocorrer processos eletroquímicos em paralelo que não necessariamente acarretará em acúmulo de energia no eletrodo.

A densidade de energia e a densidade de potência são obtidas a partir da área sobe uma curva típica de descarga como mostrado na Figura 3.5.

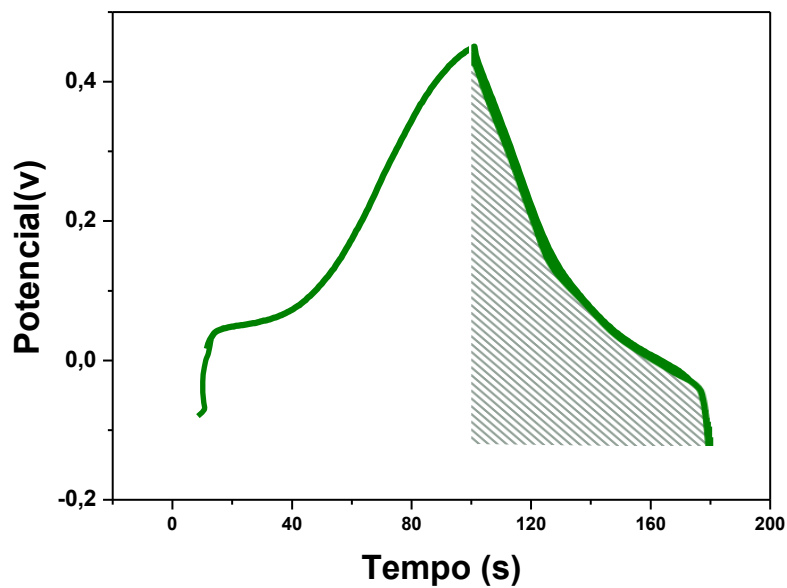


Figura 3.5: Curva de carga descarga típica de um capacitor tipo bateria.

As equações a seguir determinam respectivamente energia e potência a partir das curvas de descargas [63,64].

$$W = I \int dt \quad (20)$$

$$P = \frac{W}{t} \quad (21)$$

Onde  $I$  é a corrente exigida do capacitor no processo de descarga, e  $t$  o tempo que o capacitor gasta para ser descarregado.

## 4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

---

### 4.1 DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA

A Figura 4.1 apresenta a montagem utilizada na deposição eletroforética dos nanotubos de carbono. A célula de EPD que foi construída no Laboratório de Eletrodeposição de Superfícies e Películas Avançadas do departamento de Física da UFV (LESPA). Ela contém a suspensão e os eletrodos conectados a uma fonte de tensão programável (KEITHLEY 2410 - 1100 V Source Meter) controlada por um computador. Um software controla o potencial aplicado entre os eletrodos, o número de pulsos, a duração de cada pulso e o intervalo de tempo decorrido entre os pulsos.

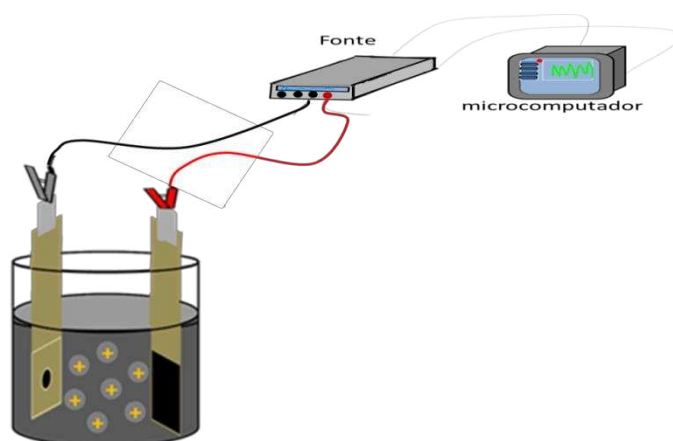


Figura 4.1:Montagem experimental utilizada na deposição eletroforética.

A Figura 4.2 apresenta esquema da montagem dos eletrodos utilizados na EPD dos filmes finos de CNT. As lâminas de aço inox foram obtidas comercialmente. Com a finalidade de definir um padrão, foram cortadas em quadrados de 1,0 *cm* de aresta. Esse tamanho é adequado para uma posterior análise e caracterização das amostras. Em outro equipamento, a limpeza primária do substrato de aço inox se deu em água corrente e detergente para remover dejetos orgânicos. Em seguida uma limpeza mais cuidadosa foi executada com água destilada e deionizada.

Uma haste de aço inoxidável de aproximadamente 2.5 cm de largura por 12,0 cm de comprimento e espessura de 0.3 mm foi utilizada como suporte para o substrato. A região da superfície do substrato que participa efetivamente do processo de deposição foi delimitada por uma fita teflon adesiva de 2.5 cm de largura. A área circular submetida aos processos delimitada pela fita mede 0,283 cm<sup>2</sup>. A fita também mantém isolada da solução todo o suporte de aço inoxidável.

O contra eletrodo empregado no processo de EPD é montado de modo similar com grafite.

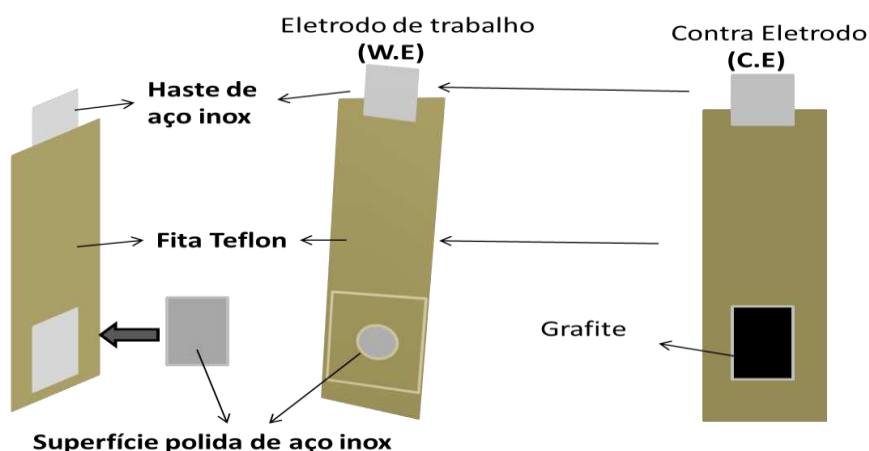


Figura 4.2: Esquema da montagem dos eletrodos de trabalho e contra eletrodos utilizados nos processos de EPD.

Os Nanotubos de carbono utilizados na suspensão são de paredes múltiplas e foram fornecidos pelo Laboratório de Nanomateriais da UFMG. O método de preparo da suspensão foi desenvolvido por Juliana Rodrigues Franco [65]. A concentração de nanotubos utilizada foi 0,4 mg/ml, dispersos em dimetilformamida [DMF] ( $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ). Esse solvente orgânico foi empregado devido ao caráter hidrofóbico dos nanotubos. O dispersante álcool polivinílico 0,5% teve a finalidade de inibir a formação de aglomerados e precipitados de nanotubos. Para aferir carga efetiva positiva ao CNT, foi adicionado iodo na concentração 1mg/ml. Em todas as etapas do preparo a suspensão era levada ao ultrassom por meia hora [66].

A célula de EPD é constituída de um becker, com duas lâminas de vidro fixadas paralelamente com cola de silicone. Essa montagem suporta o eletrodo e o contra eletrodo, separados por uma distância fixa de 1,5 cm. O eletrodo de trabalho (catodo) é posicionado paralelamente face a face com um contra eletrodo de grafite (anodo), ambos imersos na suspensão. Os nanotubos de carbono foram

depositados com tensão de 100 V, 20 pulsos de 0,5 segundo e intervalo de 10 segundos entre os pulsos. Após a EPD os depósitos secaram a temperatura ambiente por 24 h antes de passar por outros processos.

## 4.2 ELETRODEPOSIÇÃO

O aparato experimental da eletrodeposição é mostrado na Figura 4.3. Em todos os experimentos eletroquímicos a célula eletroquímica utilizada é composta de um Becker, uma solução e os eletrodos. Um suporte de polietileno de alta densidade (PAD) mantém os eletrodos em uma posição fixa. Os três eletrodos imersos na solução na célula estão conectados a um potenciostato (versastat 3, da AMETEC). Este é controlado por software que possibilita a visualização e o armazenamento dos dados da eletrodeposição.

O metal escolhido para este trabalho foi o cobalto. A solução de eletrodeposição foi preparada com sulfato de cobalto heptahidratado ( $\text{Co}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) na concentração de 0,1 molar em DMF com 0,5 molar de perclorato de Sódio ( $\text{NaClO}_4$ ) como eletrólito suporte. O excesso de material dessa solução saturada foi retirado por decantação[67].

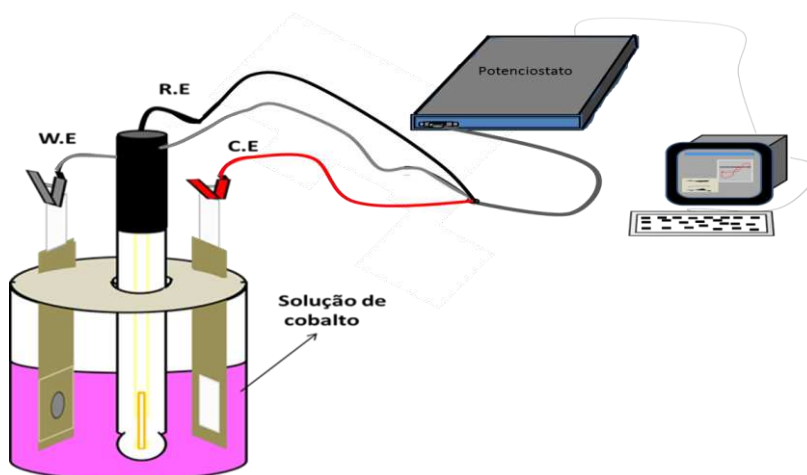


Figura 4.3: Montagem experimental utilizada na eletrodeposição.

Na eletrodeposição o eletrodo de trabalho foram os filmes de CNTs produzido por EPD. O contra eletrodo foi de uma folha de platina. O eletrodo de referência

utilizado é do tipo Ag/AgCl para as soluções aquosas e calomelano nas soluções de DMF.

O potencial de eletrodeposição foi determinado através da técnica de voltametria cíclica. A Figura 4.4 mostra um voltamograma do eletrodo de CNT na solução de cobalto. O comportamento voltamétrico dos filmes de CNT na solução de eletrodeposição foi estudado em um intervalo de potencial de 0,2 V a -2,0 V com taxa de varredura constante de 20 mV/s. Esse intervalo de potencial foi adotado com o objetivo de identificar potenciais onde existe corrente catódica devido a redução dos íons de Co.

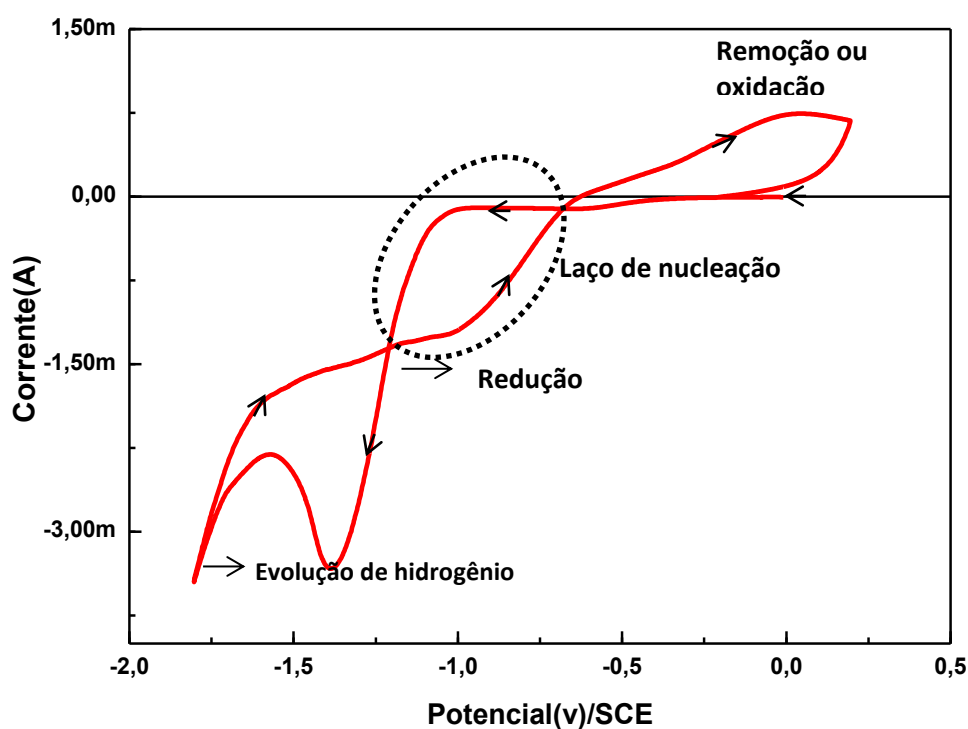


Figura 4.4: Voltamograma do eletrodo de CNT/aço inox em solução de cobalto.

No início da varredura não há nenhuma reação e a corrente medida é nula. A medida que o potencial no WE se torna mais negativo, aumenta a concentração de íons no eletrodo. Quando o potencial se aproxima dos valores característicos dos potenciais de redução, começa a surgir uma corrente catódica. Como o módulo do potencial continua a aumentar na região de potenciais negativos, então a concentração de íons juntamente com a intensidade de corrente aumenta. Quando atingem os potenciais característicos a taxa de redução se torna maior que o

fornecimento de íons e a concentração de íons na superfície do eletrodo diminui. Por conseguinte a corrente também diminui e a eletrodeposição passa então a ser limitada por difusão. Em potenciais mais negativos, a intensidade da corrente catódica volta a aumentar novamente associada a hidrólise das moléculas do solvente.

Após a reversão do sentido da varredura, mesmo os potenciais se tornando menos negativos a intensidade da corrente de redução na volta se mantém mais intensa se comparada a corrente no potencial correspondente na ida. Como na ida o material do substrato é diferente do eletrodepositado, então o crescimento do depósito exigiu um gasto de energia para formar os núcleos de crescimento. Esse gasto a mais de energia é representado pelo laço de nucleação [58,59].

O potencial de eletrodeposição foi determinado baseado na faixa de potencial onde houve a maior taxa de redução. Neste trabalho foi escolhido  $-1,65\text{ V}$  para a eletrodeposição potencioestática do cobalto. A Figura 4.5 apresenta um transiente de corrente típico para um processo de deposição do cobalto sobre o CNT que é uma das etapas deste trabalho.

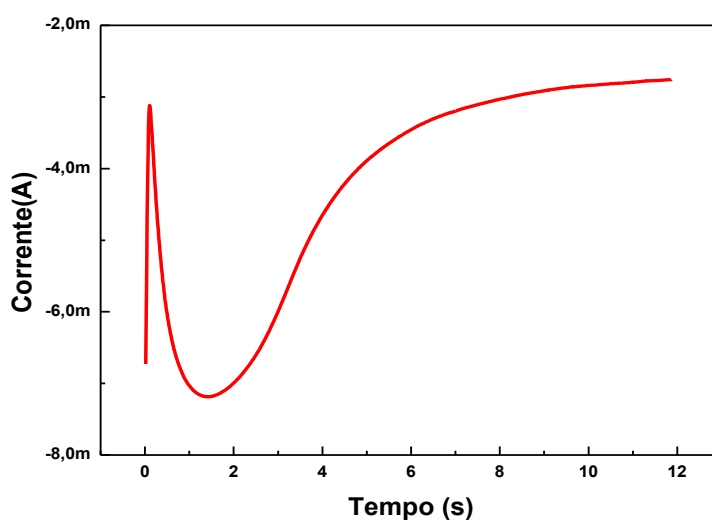


Figura 4.5: Transiente de corrente para eletrodeposição de cobalto sobre um filme.

No início da deposição há um pico de corrente relacionado a formação da dupla camada. A corrente diminui devido ao consumo dos íons da interface para formar a dupla camada. Depois a intensidade da corrente aumenta devido a formação dos primeiros núcleos, ampliando assim a área ativa para transferência de elétrons no eletrodo, com o crescimento dos núcleos e formação do depósito. Com o consumo

dos íons próximos ao substrato há uma diminuição e saturação da corrente. Esse processo é controlado pela difusão de íons até o substrato [63]

No transiente de corrente apresentado na Figura 4.5 a carga total que passa na célula eletroquímica está limitada a 50 mC de cobalto. A massa de 15µg do cobalto determinada pela lei de Faraday, equação (8). Neste trabalho as amostras que contém cobalto foram todas preparadas com essa mesma quantidade de cobalto (15µg).

#### 4.3 TRATAMENTO TÉRMICO

Após a obtenção dos filmes finos de CNT e do revestimento dos nanotubos com cobalto, os nanocompositos passaram por processo de tratamento térmico para que o cobalto fosse oxidado. Essa etapa do processo foi realizada em um forno tubular a uma temperatura de 300 °C e atmosfera aberta.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Todas as medidas eletroquímicas foram obtidas nos eletrólitos de KOH e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os eletrólitos foram preparados com água deionizada e concentração de 0,5 molar. Através das medidas de voltametria foi obtida a capacidade de cada eletrodo. Com as medidas de carga descarga foram determinadas a energia e potência dos eletrodos.

Nas medidas voltamétricas as taxas de varredura utilizadas foram: 10, 20, 30, 40, 50 mV/s. Os valores da capacidade faradáica dos filmes foram calculados apenas para a menor taxa. A faixa de potencial em que cada eletrodo apresentou comportamento capacitivo foi determinada com uma medida inicial entre dois limites de potenciais escolhidos aleatoriamente e simétricos em relação ao potencial de equilíbrio da célula eletroquímica (OCP). Após identificar essa faixa, o eletrodo foi medido e a capacidade para cada taxa, determinada com a equação (14).

Para as medidas de cargas descarga a faixa de potencial utilizada foi a determinada nos experimentos voltamétricos. A corrente exigida dos eletrodos foi baseada na média da corrente catódica medida para a menor taxa de varredura na

voltametria. A densidade de energia e densidade de potência de cada eletrodo foi calculada com as equações (20) e (21) respectivamente. Para estudar a perda de rendimento dos eletrodos relacionada com o desempenho foram executadas sucessivas medidas de cargas descargas com os mesmo parâmetros.

Todos os dados medidos nos experimentos eletroquímicos foram normalizados pela área do filme que mede  $0,284 \text{ cm}^2$ .

A nomenclatura utilizada para identificar os eletrodos foi baseada na composição dos filmes, sendo CNT para o filme de nanotubos, Co para filmes de óxido de cobalto, Co/CNT e TT/Co/CNT para o filme de nanocompósito antes e depois do tratamento térmico respectivamente. Para a capacidade foi utilizada  $Q_d$  para capacidade de dupla camada e  $Q_f$  capacidade faradáica. A capacidade total ( $Q_t$ ) é a soma das duas capacidades.

## 5 RESULTADOS

---

Primeiramente serão apresentados os resultados da caracterização física do nanocompósito, com imagens de MEV e TEM, espectros de Raman e difratogramas de raio-x. Posteriormente serão apresentados os resultados da caracterização eletroquímica dos nanocompósitos. Também será apresentado um comparativo dos resultados eletroquímicos nos eletrólitos de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{KOH}$ , além de medidas de ciclagem dos eletrodos.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

#### 5.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com o objetivo de estudar a morfologia dos filmes finos de nanocompósitos. As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio JEOL (JSM-6010LA), instalado no departamento de física da UFV. A técnica de MEV está bem descrita no livro de Silva *et al.* [68].

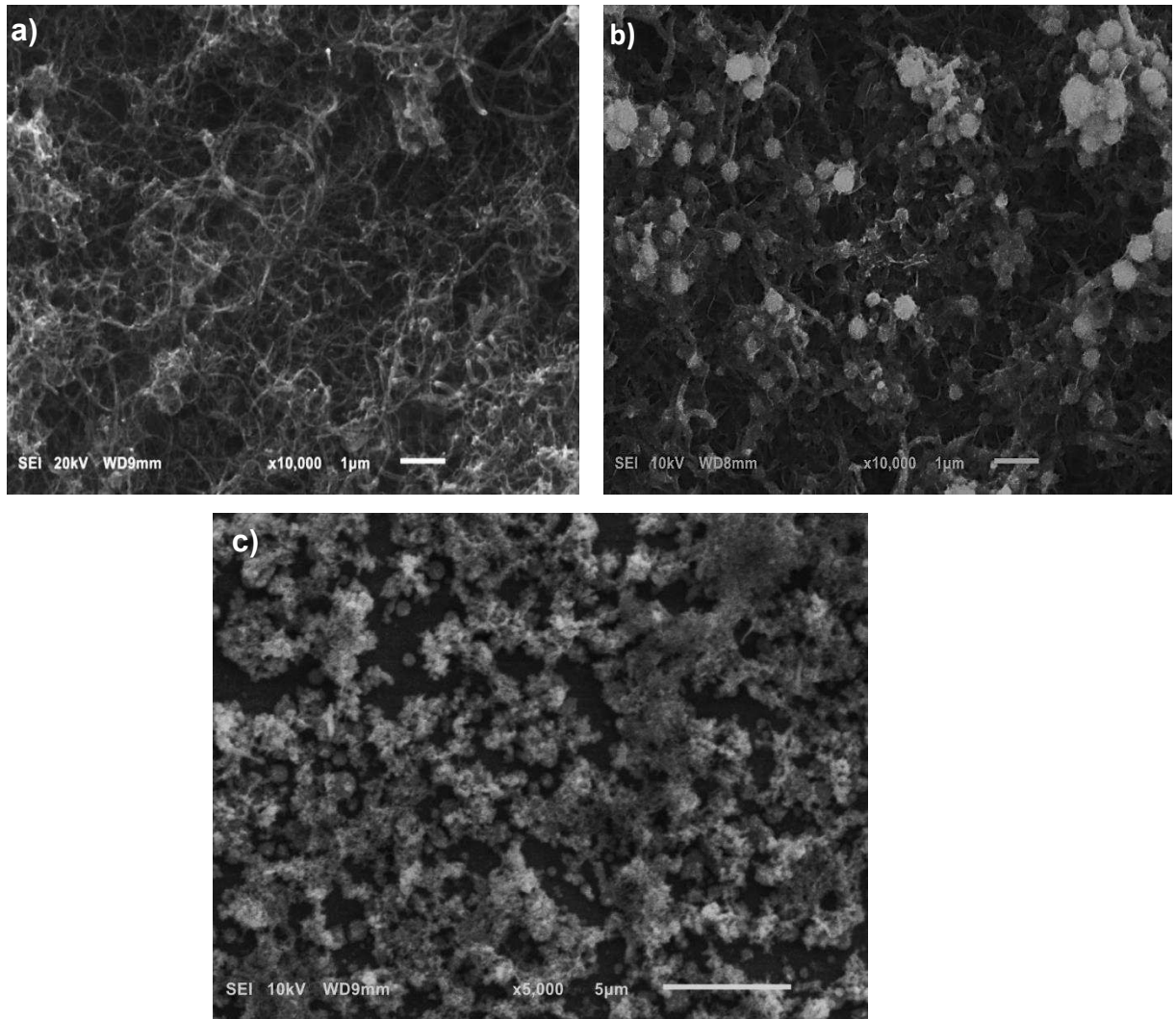


Figura 5.1: Imagens de microscopia eletrônica de varredura: (a) filme de CNT; (b) filme de CNT decorados com óxido de cobalto; (c) filme de óxido de cobalto crescido diretamente sobre o substrato de aço inox.

A Figura 5.1 (a) mostra imagem de MEV do filme de nanotubos de carbono depositados sobre substrato de aço inox com a técnica de EPD. A micrografia mostra que o filme é um emaranhado de nanotubos sem um padrão definido. Os CNTs possuem diâmetros entre 5-100 nm e tamanhos entre 5-1000000 nm recobrando todo substrato. A porosidade microscópica do filme pode contribuir para uma grande área superficial e viabilizar a difusão de íons do eletrólito por todo filme.

Na imagem da Figura 5.1 (b) pode ser observado que os nanotubos de carbono foram revestidos com óxido de cobalto após a eletrodeposição. O padrão emaranhado do filme foi conservado. O diâmetro maior dos nanocompósitos (nanotubos revestidos) pode contribuir para um aumento da área superficial do nanocompósito. A porosidade microscópica das estruturas foi mantida, o que é

desejável para facilitar a acessibilidade do eletrólito aos sítios eletroquimicamente ativos. A micrografia mostra que o óxido de cobalto se apresenta numa forma facetada que decora toda extensão dos nanotubos.

A Figura 5.1 (c) mostra a imagem de um filme de óxido de cobalto crescido diretamente sobre o substrato de aço inox. A estrutura do óxido de cobalto também possui um formato facetado com porosidade e inhomogeneidade similar a dos nanocompósitos.

Após a eletrodeposição, as amostras passaram por um tratamento térmico de duas horas a 300°C e não foi observada mudança topológica nas estruturas.

### 5.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para investigar a distribuição das partículas de cobalto sobre os CNTs no interior do filme de nanocompósito. As micrografias de MET foram realizadas no núcleo de microscopia da UFV. Utilizou-se o microscópio Zeiss na faixa de ampliação de 150 a 140000 vezes. As imagens foram obtidas pelo técnico responsável pelo equipamento. A descrição da técnica é bem detalhada no livro do Silva *et al.* [68].

O estudo de nanocompósito no MET exigiu uma preparação cuidadosa das amostras. As amostras separadamente foram imersas em água deionizada dentro de um eppendorf e levadas ao ultrassom para ser removidas do substrato. Após serem removidas foram deixadas no ultrassom até que as partículas se dispersassem formando uma suspensão. Utilizando uma pipeta micrométrica foram pipetados cerca de 0,5 microlitros de cada solução em telas com filme de carbono, apropriada para análises em MET. Depois de preparadas, as amostras passaram por secagem em ambiente aberto e então foram levadas ao microscópio. Uma imagem de CNT é mostrada na Figura 5.2 (a) e de CNTs revestidos com óxido de cobalto na Figura 5.2(b).

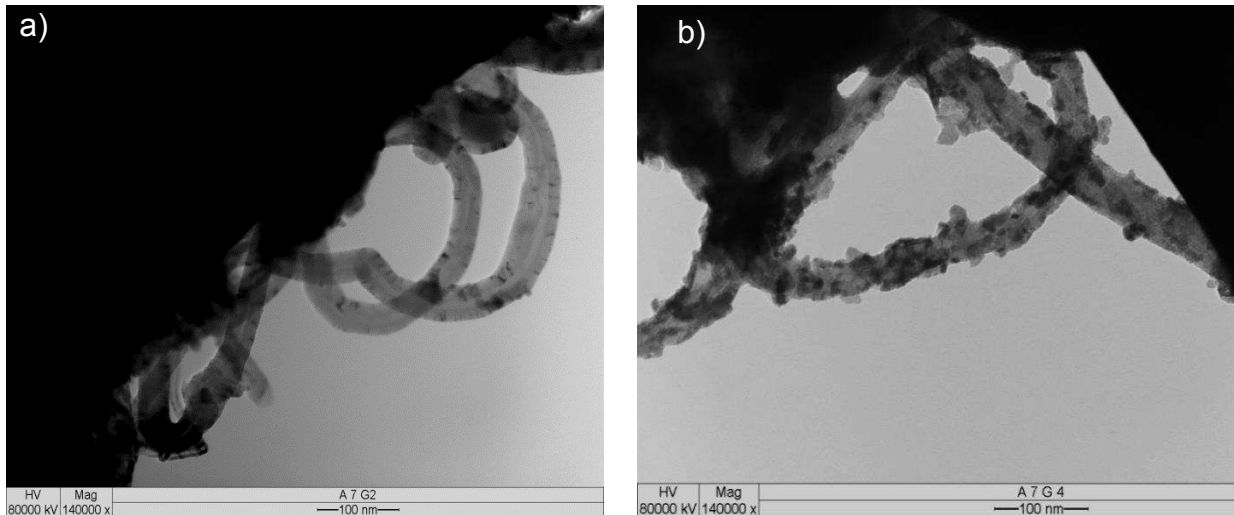


Figura 5.2: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do (a) filme de nanotubos (b) filme de nanotubos recobertos com óxido de cobalto.

As imagens de MET da figura 5.2 (a) permitiu inferir a que os nanotubos de carbono possuem um diâmetro que varia entre 5 e 100 nm. Já na figura 5.2(b) foi possível observar que as partículas de cobalto tem um tamanho entre 10 e 25 nm. O cobalto nucleia em toda extensão dos nanotubos recobrando-os por completo.

### 5.1.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica que pode ser utilizada para caracterizar a composição de materiais. Uma revisão com as principais abordagens dessa técnica pode ser encontrada na tese de doutorado de L.M.Guimaraes [69].

No presente trabalho essa técnica foi utilizada para averiguar a presença de óxido de cobalto nos filmes de nanocompósito e identificar as diferentes fases do óxido. Os espectros Raman foram obtidos pelo professor Luciano com o acompanhamento do mestrando. O equipamento utilizado foi um Micro Raman in Via RENISHAW, equipado com laser de 785 nm, com potencia de 0,1mW e lente de 50X, instalado no departamento de física da UFV.

Conforme ilustrado na Figura 5.3, as medidas no Raman foram realizadas em diversas regiões na superfície da amostra. Em cada região dessas foram realizadas medidas em diferentes pontos, obtendo um espectro em cada ponto. Como havia grande semelhança entre os espectros, então foi determinado o espectro médio em cada região.

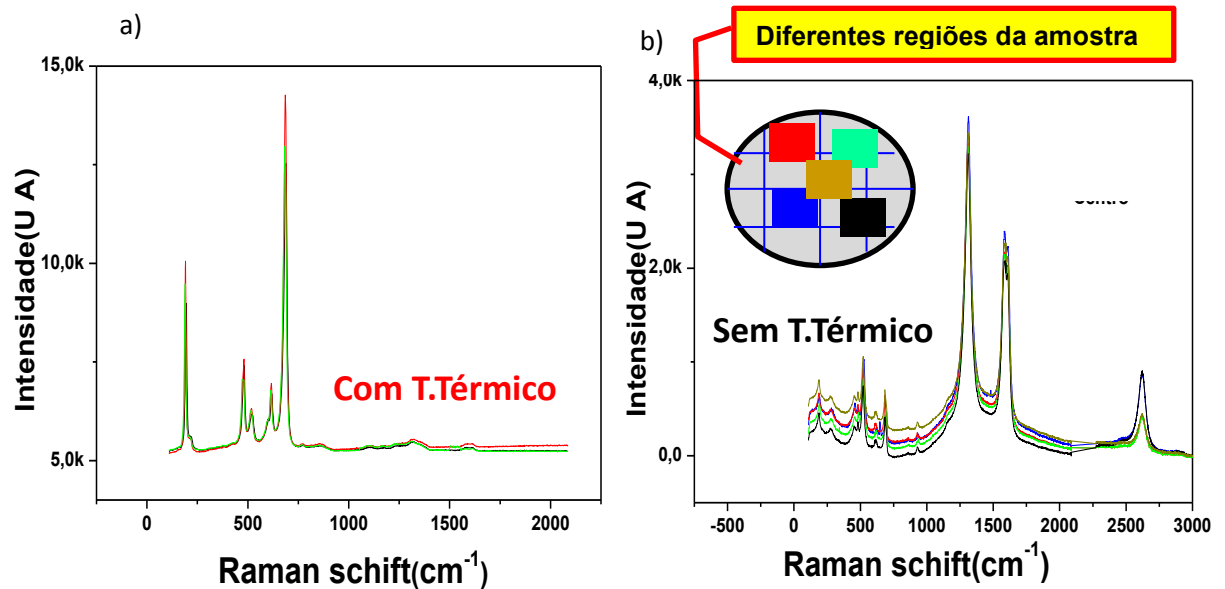


Figura 5.3: Espectros de Raman em diversas regiões do nanocompósito; (a) após o tratamento térmico; (b) antes do tratamento térmico.

A Figura 5.3 mostra espectros de Raman medidos em diferentes regiões dos filmes de nanocompósito. Os espectros das varias regiões se mostraram coesos tanto antes quanto após o tratamento térmico. Isso mostra que o filme de nanocompósito é homogêneo. Há uma mudança nas estruturas devido ao tratamento térmico. As bandas características dos CNTS não aparecem e os picos que podem ser indexado ao óxido de cobalto ficam mais intensos. A homogeneidade da amostra se mantém após o T T.

Uma análise das estruturas de bandas, fase e composição do nanocompósito será mais bem detalhada a partir do estudo de um único espectro da amostra antes e depois do tratamento térmico. A identificação das fases do óxido de cobalto referentes a cada banda será baseada em diversos trabalhos de Raman de cobalto [70-72].

A Figura 5.4 mostra um espectro de Raman para um filme de nanotubos de carbono revestido com óxido de cobalto antes de passar pelo tratamento térmico. O gráfico mostra claramente as estruturas de bandas dos nanotubos. Mesmo com a presença do cobalto, o filme apresentou os picos nas frequências características, definidas pela literatura relacionados às estruturas de bandas [73] . A banda D( $\sim 1320\text{ cm}^{-1}$ ) esta intimamente relacionada com os defeitos na rede que forma os nanotubos. Essa desordem esta relacionada com a quebra de simetria translacional do Grafeno. A banda G ( $\sim 1585\text{ cm}^{-1}$ ) corresponde aos modos vibracionais dos

átomos de carbono ligados a camada  $sp^2$  hexagonal bidimensional do Grafeno. O pico referente à banda  $G'$  ( $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ ) está associado aos sobretons da banda D e também advindo de combinações de modos normais [73].

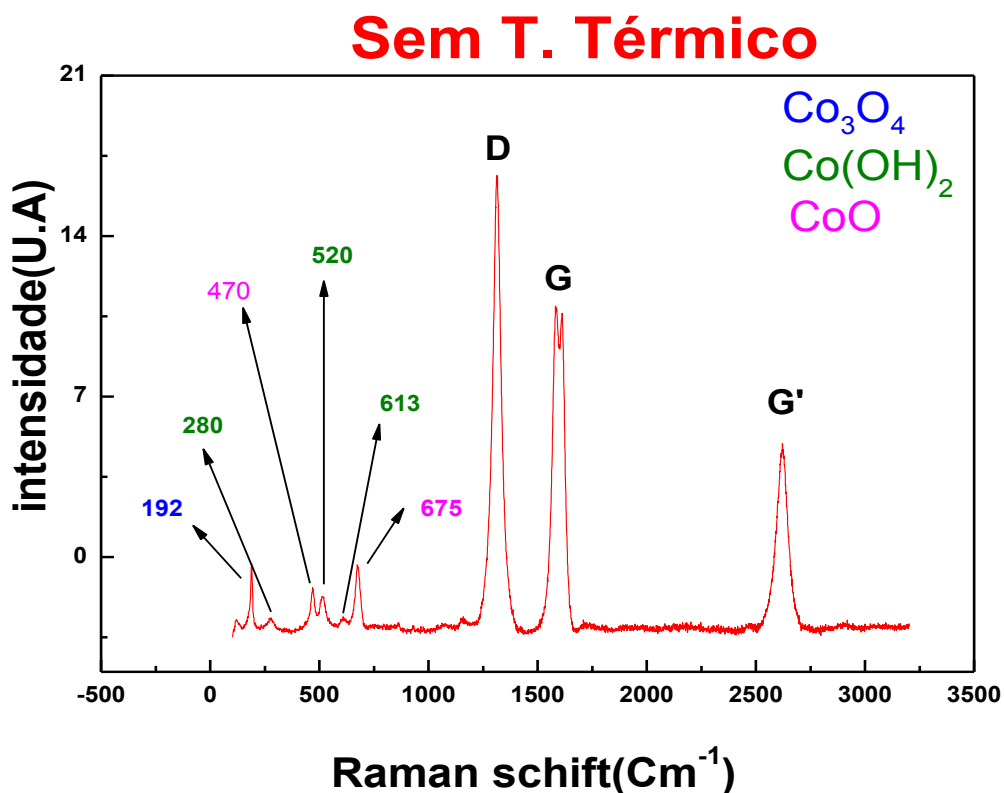


Figura 5.4: Espectros de Raman do nanocompósito antes do tratamento térmico.

A razão entre os módulos das intensidades das bandas D e G fornecem o grau de desordem da estrutura dos nanocompósitos. No caso do filme de nanotubos o valor dessa razão foi  $\sim 1,4$ . Para o filme de nanocompositos essa razão aumentou para  $\sim 1,5$ . Esse resultado indica que defeitos foram introduzidos devido à presença de óxidos e hidróxidos de cobalto. A estrutura  $sp^2$  foi modificada devido às ligações dos átomos de carbono com os grupos carboxílicos. Essa é uma evidência de que há hidróxido e óxido de cobalto no nanocompósito. Os grupos funcionais O e OH se ligam à cadeia de carbono aumentando a desordem [71,74].

Os demais modos vibracionais observados no gráfico da Figura 5.4 correspondem às várias fases de óxidos e hidróxidos do cobalto. Jiang *et.al.* [70] e Hadjiev *et.al.* [71] indexaram o pico em  $\sim 192\text{ cm}^{-1}$  para o  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Yang *et. al.* [72]

atribuiu os picos em  $\sim 280$ ,  $523$  e  $614 \text{ cm}^{-1}$  ao  $\text{Co(OH)}_2$ . Os picos em  $\sim 470$  e  $675 \text{ cm}^{-1}$ , segundo Yang *et al.* [75] e Ravindra *et.al* [76] estão associados aos modos vibracionais do  $\text{CoO}$ . Baseado nesta análise pode-se afirmar que o produto da eletrodeposição é um óxido de diferentes fases.

A Figura 5.5 mostra um espectro de Raman do filme de nanocompósito após ser submetido ao tratamento térmico. Não é observada nenhuma das bandas referentes aos nanotubos de carbono. Possivelmente o óxido de cobalto em altas temperaturas coalesce sobre os CNTs recobrando-os. Isso impede a radiação do laser de alcançar os nanotubos. O tratamento térmico transforma todas as fases dos óxidos e hidróxidos em uma única fase mais estável. É conhecido que após tratamento térmico em temperaturas acima de  $300^\circ\text{C}$  o  $\text{CoO}$ ,  $\text{CoO}_2$ ,  $\text{Co(OH)}_2$  se transformam em  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [72]. A literatura define claramente 5 picos relacionados aos modos ativos do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Hadjiev *et.al.* [71] e Yang *et. Al.* [72] relacionaram os picos observados nas frequências  $\sim 193$ ,  $480$ ,  $518$ ,  $616$ ,  $686 \text{ cm}^{-1}$  como sendo as principais respostas desta fase oxidada do cobalto a excitação Raman. Pequenos desvios apresentados entre os valores previstos na literatura e os observados nos espectros podem estar relacionados ao polimorfismo do cobalto [71].

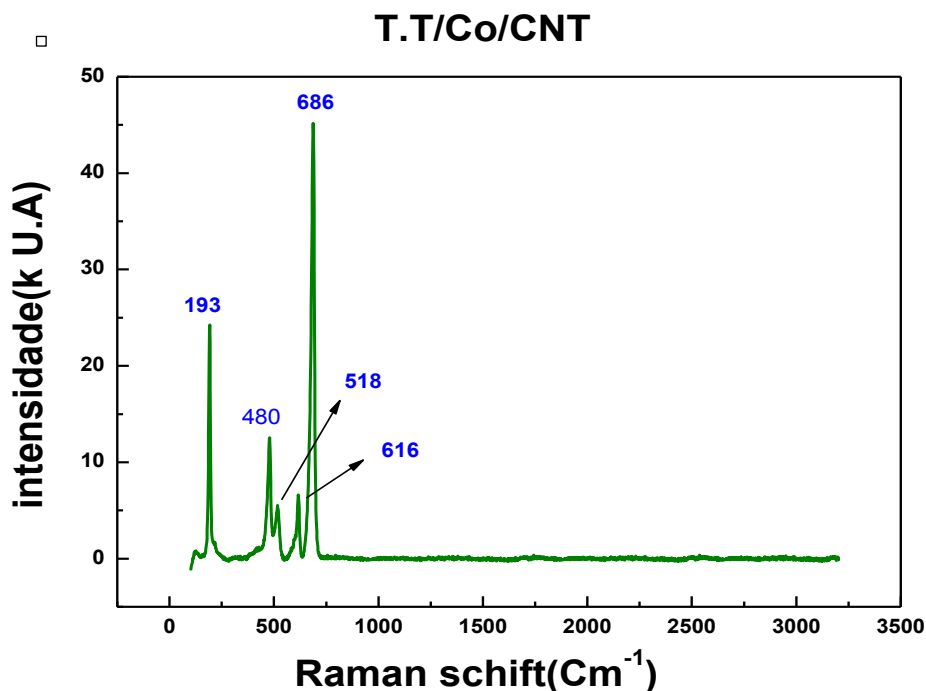


Figura 5.5: Espectro de Raman do nanocompósito Após o tratamento térmico.

A intensidade dos picos referêntes ao óxido de cobalto muda com o tratamento térmico (T T). Antes do T T devido ás varias fases, a quantidade de material de cada família de óxido é menor, então são observados picos de baixa intensidade. Após o T T as várias fases do óxido de cobalto se transformam na fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , o que proporciona bandas mais intensas.

#### 5.1.4 DIFRAÇÃO DE RAIO-X

A técnica de difração de raios X permite analisar de forma não destrutiva a estrutura cristalina de um material. Neste trabalho foi utilizada visando identificar as principais fases dos óxidos e hidróxido de cobalto presentes no nanocompósito de Co/CNT. Uma descrição detalhada desta técnica pode ser encontrada na dissertação de Alvarenga [77].

A preparação das amostras para o Raio-x envolveu apenas um aumento na área do filme por um fator 2,25. Para conservar a composição do nanocompósito os parâmetros de produção do filme, tais como ,o numero de pulso na EPD e a Carga eletrodepositada foram multiplicados por este fator.

Para obter o maior proveito do feixe incidente foi utilizada a medida no modo rasante. A amostra e o ângulo de incidência permaneceram fixos e apenas o ângulo de detecção variou  $2\theta$  . Um esquema da montagem experimental do aparato é apresentado na Figura 5.6.

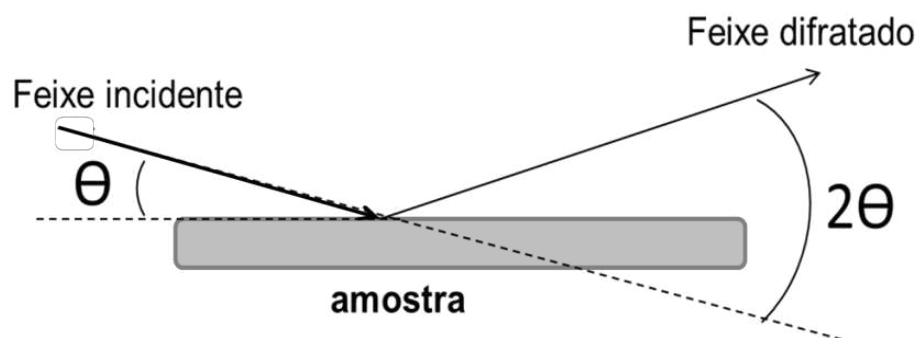


Figura 5.6: Esquema da montagem experimental simplificada para a realização das medidas rasante de difração de raio-x.

Os difratogramas de raios-x foram obtidos utilizando um difratômetro da Bruker, modelo D8-Discover, localizado no Departamento de Física da UFV. As medidas foram executadas com ângulo de incidência rasante de  $0,4^\circ$ . A varredura  $2\theta$  variou de  $15^\circ$  a  $60^\circ$ , com passos de  $0,05^\circ$ . A fonte de radiação monocromática utilizada é do tipo  $K\alpha$  de cobre ( $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ). Os resultados obtidos nas medidas de

difração de raios X foram comparados com padrões do banco de dados ICSD, disponibilizado pela CAPES.

Os difratogramas descritos a seguir são mostrados na Figura 5.7. Primeiramente foi obtido difratogramas do substrato de aço inox para certificar-se da sua estrutura cristalina. Foi observado apenas um pico para  $2\Theta = 44,6^\circ$ . Posteriormente mediu-se o filme de Nanotubos suportado sobre o substrato. Observaram-se dois picos:  $2\Theta = 44,6^\circ$  que se refere ao substrato e  $2\Theta = 26,5^\circ$  correspondente ao plano cristalino (002) dos nanotubos de carbono [ ICSD- 76767]. Após submeter o filme ao tratamento térmico foi observado o pico referente aos CNTs no mesmo ângulo e intensidade. Aparentemente o pico referente aos CNTs antes de passar pelo T T é menos intenso, mas essa é apenas uma questão da escala na qual o gráfico esta apresentado. O tratamento térmico elimina possíveis dejetos orgânicos que tenham restado do processo de EPD, mas não interfere na cristalinidade dos nanotubos.

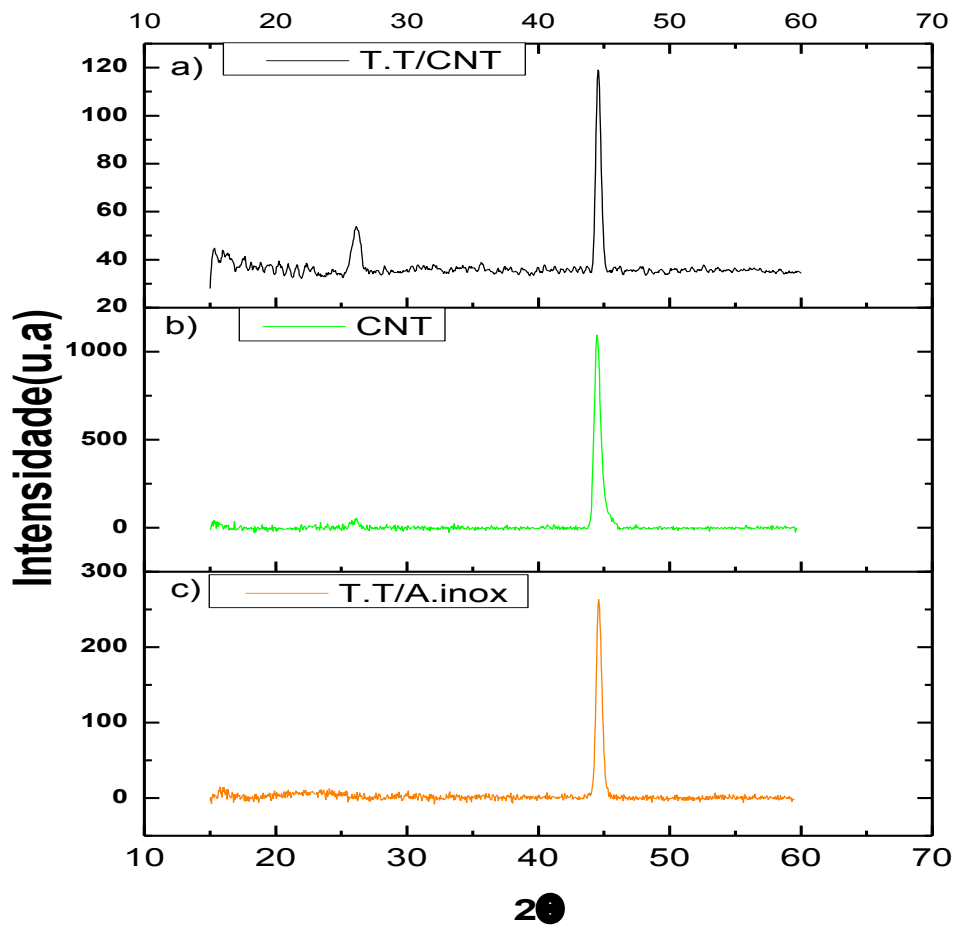


Figura 5.7:Difratogramas; (a) do filme de nanotubos após passar pelo tratamento térmico; (b) do filme de CNT sobre A.inox e c) do substrato de aço inox.

Na Figura 5.8 são apresentados os difratogramas para o filme de nanocompósitos antes e após o tratamento térmico. Eles mostram que o filme possui uma estrutura policristalina. São observados diversos picos, cada um correspondendo a uma orientação de plano diferente. Comparando os difratogramas do nanocompósito antes e depois do tratamento térmico, observa-se que após o tratamento térmico a intensidade apresentada pelos picos foi maior.

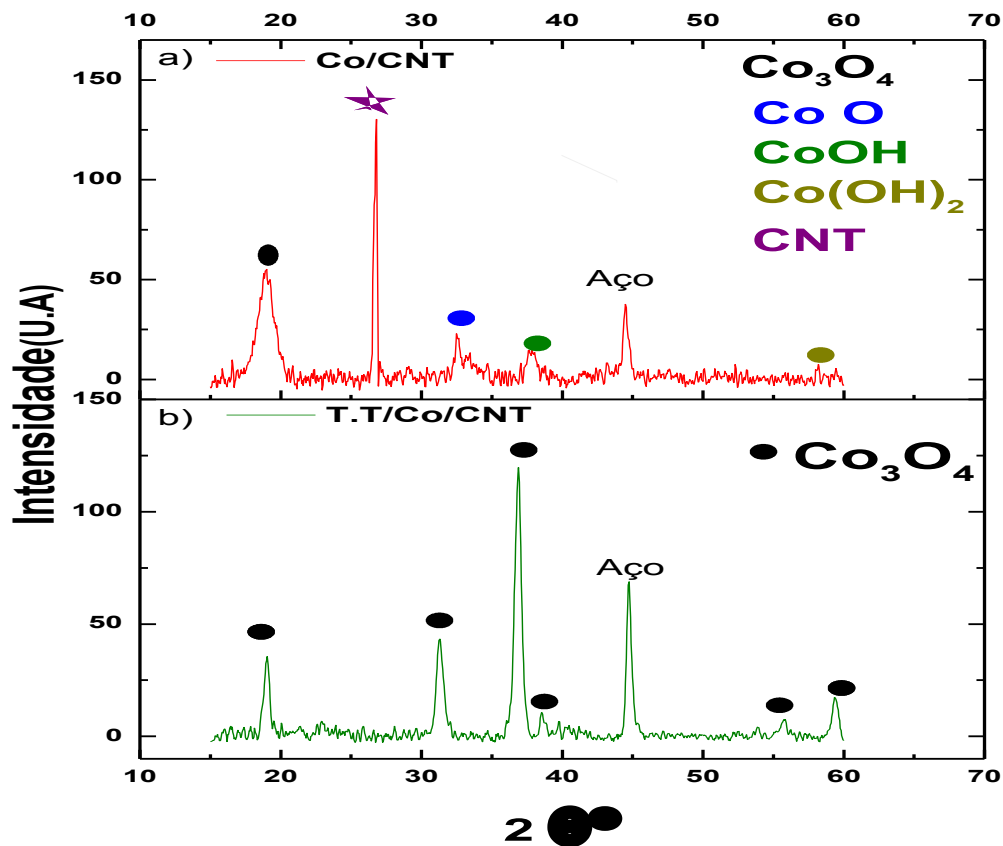


Figura 5.8: Difratomogramas do filme de CNT decorado com óxido de cobalto (a) antes do tratamento térmico; (b) Pós-tratamento térmico.

Para o difratograma do nanocompósito antes de passar pelo tratamento térmico mostrado na Figura 5.8 (a) o pico observado em  $18,86^\circ$  [ICSD-69369] corresponde ao plano cristalinos (111) para o  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Já o pico observado em  $32,25^\circ$  é referente ao plano (100) [ICSD-43458] e corresponde ao  $\text{CoO}$ . O pico observado em  $37,80^\circ$  [ICSD-56288] corresponde ao plano (101) para o  $\text{CoOH}$ . O pico de difração observado em  $58,02^\circ$  [ICSD-26763] corresponde aos plano (110) para o  $\text{Co(OH)}_2$ . No difratograma do filme de nanocompósito tratado termicamente é mostrado na Figura 5.8 (b). São observados picos em  $19,04^\circ$ ;  $31,3^\circ$ ;  $36,89^\circ$ ;  $38,54^\circ$ ;  $55,79^\circ$ ;  $59,34^\circ$ , que correspondem aos planos (111); (220); (311); (222); (422); (333) respectivamente do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [ICSD-36256]. Comparando os difratogramas da Figura 5.8 (a) e (b) nota-se que antes do tratamento térmico o nanocompósito apresentava varias fases. Após o T T o nanocompósito apresentou apenas uma fase. O espectro de Raio-x apresenta apenas picos relacionados ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

### 5.2.1 CAPACIDADE DOS ELETRODOS

A Figura 5.9 mostra os voltamogramas do filme de CNTs obtidos nos eletrólitos de KOH e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em diferentes taxas.

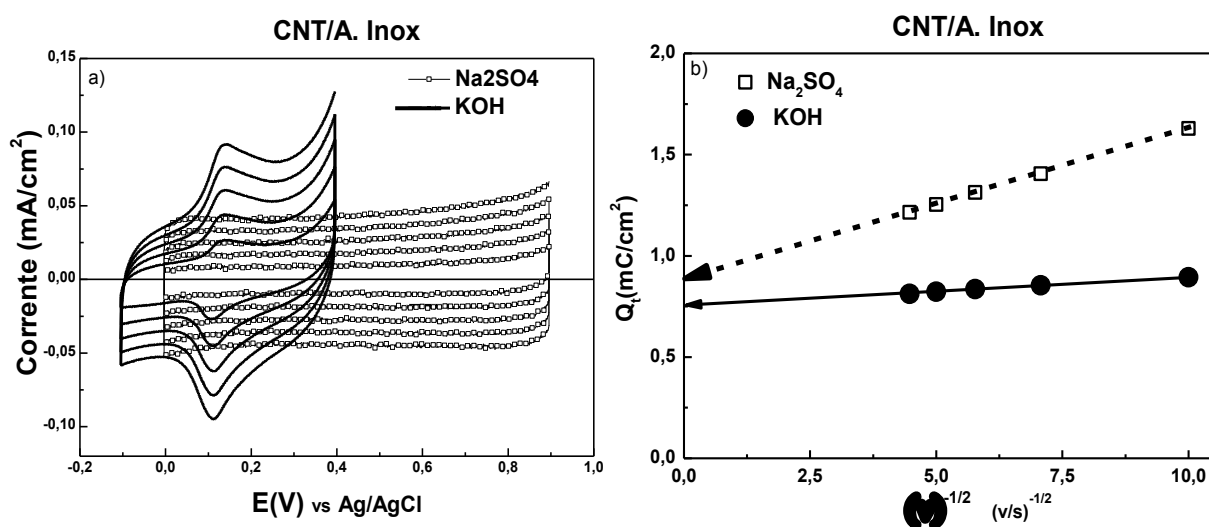


Figura 5.9: Medidas de voltmetria do filme de CNTs nos eletrólitos de KOH e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (a) voltamogramas com diferentes taxas de varredura; (b) capacidade em função de  $v^{-1/2}$ .

O comportamento apresentado em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é similar ao de um capacitor eletroquímico. Há uma notável simetria entre as correntes catódicas e anódicas, além de aumento da intensidade de corrente com o aumento da taxa de varredura. No eletrólito de KOH, o voltamograma mostra uma intensidade de corrente maior e um par de picos de oxirredução em aproximadamente 0,1 V, que indica processos faradaicos.

A faixa de potencial para o filme de CNT no eletrólito de KOH foi no intervalo de potencial de -0,1 a 0,4 V. No eletrólito de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi entre os limites 0,0V a 0,9V.

A energia de um capacitor é proporcional a voltagem máxima ao quadrado ( $w = 1/2 CV^2$ ). Deste modo o eletrólito de sulfato de sódio seria mais recomendado para um dispositivo que utiliza filmes de CNTs como material ativo dos eletrodos.

A capacidade depende da relação entre o tamanho dos poros e o tamanho dos íons solvatados do eletrólito. Filmes finos que apresentam tamanho dos poros da ordem do tamanho do íon solvatado apresentam as maiores capacidades. Poros muito maiores que os íons fazem com que a distância entre os planos de carga aumente e então a capacidade de acumular cargas na dupla camada diminui. Poros menores que o tamanho dos íons do eletrólito diminui o contato do interior do filme com o eletrólito. Isso diminui as reações redoxes, diminuindo a capacidade faradáica [4,5,7,44].

A capacidade faradáica também diminui com o aumento da taxa de varredura. Para taxas elevadas os íons do eletrólito se tornam incapazes de acessar todo o interior do filme. O contato do eletrólito com os sítios ativos diminui diminuindo as reações de oxirredução [48].

A capacidade de armazenar cargas não faradaicas não muda com da taxa de varredura. Ela depende apenas dos cátions que compõem o eletrólito e da área ativa do eletrodo que é onde se forma a dupla camada. A capacidade faradáica depende da quantidade de reações que acontecem no eletrodo, e essas reações dependem da taxa de varredura.

O gráfico da Figura 5.9 (b) mostra a relação da capacidade com  $v^{-1/2}$  do filme de CNT nos dois eletrólitos estudados. A tabela 1 traduz em números os resultados apresentados na Figura 5.9 (b) para  $v = 10mV/s$ , a partir de um ajuste linear.

<b>Eletrólito</b>	<b><math>Q_d(\times 10^{-4} C/cm^2)</math></b>	<b><math>Q_f(\times 10^{-4} C/cm^2)</math></b>
KOH	(7,50 ±0,3)	(1,45±0,05)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(8,80±0,3)	(7,48±0,04)

Tabela 1: valores de capacidade faradáica e de dupla camada para o eletrodo de CNT nos eletrólitos de KOH e N<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para uma taxa de 10mV/s.

Os valores apresentados na Tabela 1 mostra que o filme de nanotubos de carbono possui capacidade de dupla camada maior que faradáica em quaisquer dos eletrólitos. Esse resultado mostra que a grande densidade de área superficial dos nanotubos contribui com acúmulos eletrostáticos de cargas na dupla camada.

Os valores da capacidade de dupla camada medida nos dois eletrólitos são condizentes. No eletrólito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foi medido uma capacidade faradáica maior que em KOH. Isso pode ser um indício de que os grupos funcionais OH aderem mais na superfície do filme enquanto os íons de Na intercalam mais entre os nanotubos. Os CNTs apresentaram uma menor capacidade total de armazenar cargas no eletrólito de KOH. Isso pode ser inferido da Figura 5.9, a faixa de potencial apresentada pelo filme de CNT é consideravelmente menor em KOH, conseqüentemente a área dos voltamogramas é inferior.

A Figura 5.10(a) mostra as medidas de voltametria para o filme de óxido de cobalto depositado diretamente sobre aço inox. Essas medidas foram obtidas nos eletrólitos de KOH e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Os voltamogramas no eletrólito de KOH apresentam características de capacitores do tipo bateria, tais como pares de picos de oxirredução além do aumento da intensidade de corrente com a taxa de varredura. A proximidade dos potenciais para os quais ocorrem os picos de correntes catódicas e anódicas mostra que as reações faradaicas são reversíveis. No eletrólito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , os voltamogramas indicaram menor variação da corrente com o potencial que é mais característica de capacitores.

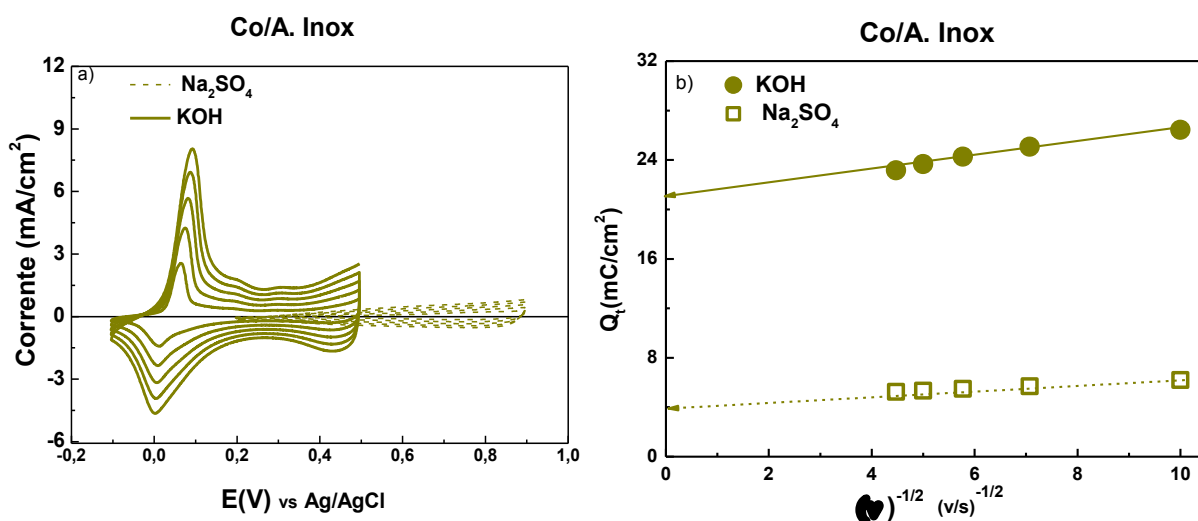


Figura 5.10: Medidas de voltametria do filme de Co nos eletrólitos de KOH e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . (a) voltamogramas; (b) capacidades

Como mostrado na Figura 5.10 (a), o filme de óxido de cobalto apresentou um comportamento típico de capacitor em uma janela de potencial de 0,7V para o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,6 V para o KOH. Para avaliar a capacidade do eletrodo em cada eletrólito, essa pequena diferença na janela de potencial é irrelevante, uma vez que a intensidade de corrente no eletrólito de KOH chega a ser uma ordem de grandeza maior.

O gráfico de capacidade versus  $v^{-1/2}$  apresentado na Figura 5.10(b) mostra que o filme de óxido de cobalto apresenta uma capacidade de dupla camada maior que a capacidade faradáica em quaisquer dos eletrólitos e em todas as taxas utilizadas. A capacidade faradáica assim como a capacidade total é maior nas medidas realizadas no eletrólito de KOH.

A Tabela 2 mostra os valores das capacidades faradaicas e de dupla camada para o filme de Co medidos com  $v = 10mV/s$ . Esses valores são referentes aos dados apresentados no gráfico da Figura 5.10( b) e foram obtidos a partir de uma regressão linear.

<b>Eletrólito</b>	<b><math>Q_d(x10^{-3} C/cm^2)</math></b>	<b><math>Q_f (x 10^{-3} C/cm^2)</math></b>
KOH	(20,79± 3,1)	(5,7±0,45)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(4,5±0,8)	(1,71±0,01)

Tabela 2: Valores de capacidade faradáica e de dupla camada para o eletrodo de Co medidos nos eletrólitos de KOH e N2SO4 em  $v = 10mV/s$ .

Era esperado que o filme de Co apresentasse valores de capacidades faradaicas maiores que de dupla camada nos dois eletrólitos. Os óxidos derivados de metais de transição apresentam diversos estados de oxidação. Vários efeitos podem ajudar a explicar esse comportamento adverso. O filme é um aglomerado de átomos de cobalto com poucos sítios eletroquímicos ativos expostos. Como se trata de um óxido a resistência interna do filme é alta, o que também diminui a acessibilidade eletroquímica dos íons do eletrólito. Tudo isso dificulta as reações de oxirredução. A capacidade faradáica medida no eletrólito de KOH é maior, pois o raio iônico dos íons de K é menor que os de Na, então penetram mais no interior do

filme [37,38]. No eletrólito de KOH é medida uma capacidade de dupla camada maior que em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , isso pode ser evidência do menor tamanho do raio iônico de K que permite que se formem planos de cargas mais próximos [38].

Os resultados típicos de voltametria do filme de nanocompósito antes de passar pelo tratamento térmico são apresentados na Figura 5.11. Os voltamogramas apresentados na Figura 5.11 (a) indicam um comportamento de capacitor do tipo bateria desse eletrodo no eletrólito de KOH. O filme manifestou um comportamento faradáico, pois são observados picos de oxirredução. Em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o eletrodo apresentou um comportamento mais característico de dupla camada, com reações de difusão para alguns potenciais (0,9-1,1 V). As reações de difusão faz com que a corrente aumente nesse intervalo de potencial ocasionando uma inclinação no voltamograma. Esse processo está relacionado com a mobilidade dos íons na camada de Helmholtz para esses potenciais. A intensidade da corrente no eletrólito de KOH é uma ordem de grandeza maior que em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

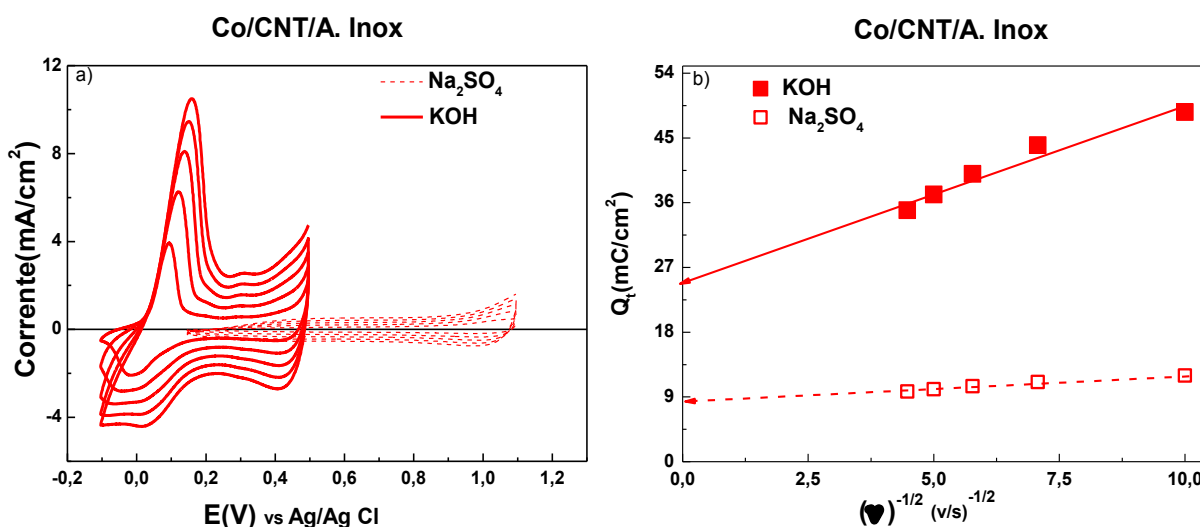


Figura 5.11: Medidas de voltametria do filme de Co/CNT nos eletrólitos de KOH e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . (a) voltamogramas; (b) capacidades

A faixa de potencial medida para o eletrodo de nanocompósito no eletrólito de KOH foi 0,6 V, enquanto em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foi 1 V. Na Figura 5.11 (b) é mostrado um gráfico de  $Q \times v^{-1/2}$ . Observando esse gráfico pode-se inferir que tanto a capacidade de dupla camada quanto a faradáica são maiores no eletrólito de KOH.

Os números que traduzem o gráfico da Figura 5.11 (b) obtidos a partir de uma regressão linear, são apresentados na Tabela 3 para  $v = 10\text{mV/s}$ .

<b>Eletrólito</b>	<b><math>Q_d(\times 10^{-3} \text{ C/cm}^2)</math></b>	<b><math>Q_f(\times 10^{-3} \text{ C/cm}^2)</math></b>
KOH	(25,30±0,002)	(24,2±3,02)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(8,15± 2,12)	(3,9±0,3)

Tabela 3: valores de capacidade faradáica e de dupla camada do eletrodo de Co/ CNT medidos nos eletrólitos de KOH e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em uma taxa de 10mV/s.

Baseando nos dados apresentados na Tabela 3 a capacidade de dupla camada é maior que a faradáica, essa é uma evidência da grande área específica do nanocompósito. A capacidade faradáica aumenta, pois os nanotubos expõem e aumentam o contato dos sítios ativos do óxido de cobalto com o eletrólito, aumentando as reações de oxirredução.

Os CNTs ao serem revestidos com óxido de cobalto tem seu diâmetro aumentado, logo os poros do filme diminuem de tamanho. Os íons de K por serem menores têm mais acesso aos sítios eletroquimicamente ativos. Isso garante uma capacidade faradáica maior aos eletrodos de nanocompósito. A capacidade de dupla camada também é maior, pois em KOH os planos de cargas se formam mais próximos devido ao menor diâmetro dos íons de potássio solvatados [2,5,50].

## 5.2.2 COMPARAÇÃO ENTRE OS FILMES DE COBALTO, NANOTUBOS E NANOCOMPÓSITOS

A Figura 5.12 (a) mostra o comparativo dos voltamogramas para os filmes de nanotubos de carbono, Cobalto e nanocompósitos medidos no eletrólito de KOH. A capacidade de cada eletrodo é diretamente proporcional a área do voltamograma de acordo com a equação (15). O gráfico da Figura 5.12(b) mostra os valores para capacidade destes eletrodos. O filme de nanocompósito tem uma maior capacidade faradáica, pois possui a inclinação mais acentuada. Também possui uma maior capacidade de dupla camada, pois apresenta o maior coeficiente linear.

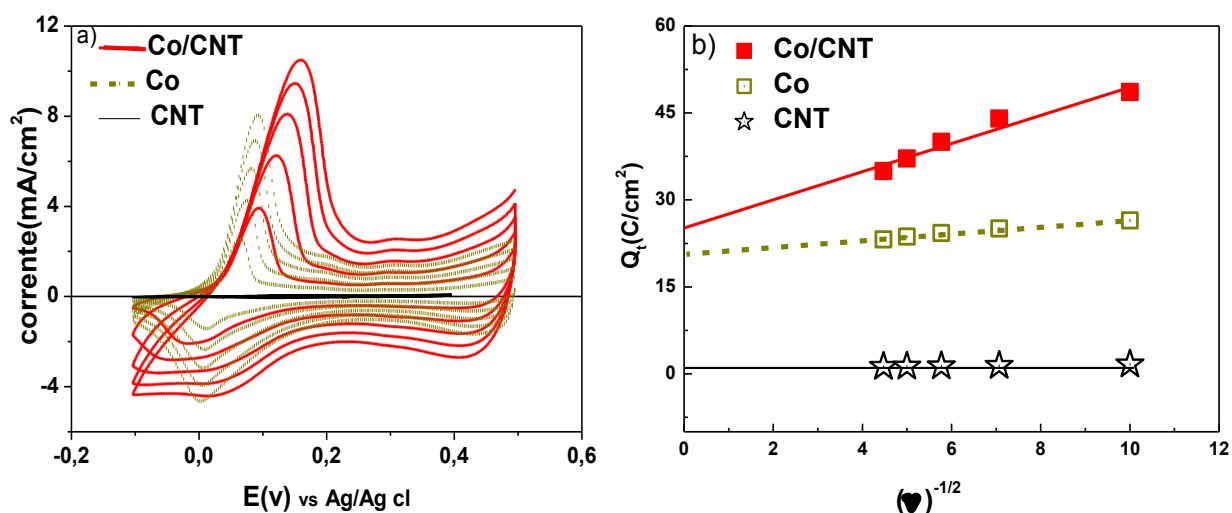


Figura 5.12: Medidas de voltametria dos filmes de Co/CNT; Co e CNT, no eletrólito de KOH em  $v^{-1/2}$  ((a) voltamogramas; (b) capacidades).

A tabela 4 ilustra o ajuste linear do gráfico da Figura 5.12(b) para  $v = 10mV/s$

Eletrodos	$Q_d(\times 10^{-3} C/cm^2)$	$Q_f (\times 10^{-3} C/cm^2)$
CNT	$(0,750 \pm 0,030)$	$(0,15 \pm 0,05)$ .
Co	$(20,79 \pm 3,100)$ .	$(5,70 \pm 0,45)$
Co/CNT	$(25,30 \pm 0,002)$	$(24,2 \pm 3,02)$

Tabela 4: valores de capacidade faradáica e de dupla camada dos eletrodos de Co/ CNT, Co e CNT no eletrólito de KOH.

Observando os voltamogramas, a capacidade dos nanotubos pode ser desconsiderada perante aos demais eletrodos. Todavia sua importância na formação do nanocompósito deve ser destacada. Basta comparar os voltamogramas dos eletrodos com e sem a presença dos CNTs. O eletrodo de Co/CNT apresenta um voltamograma com área consideravelmente maior, logo uma capacidade maior. A presença dos CNTs nos nanocompósitos aumenta consideravelmente a capacidade. A grande área superficial ao ser revestida pelo cobalto faz com que os sítios ativos fiquem mais expostos. Essa contribuição é desejável uma vez que aumenta a capacidade faradáica. Os nanotubos revestidos aumentam de diâmetro com isso há também um aumento na área superficial, aumentando a capacidade de dupla camada. Outra contribuição de destaque dos nanotubos no nanocompósito é a condutividade. Os CNTs diminuem a resistência para o fluxo elétrico no bulk do filme.

O óxido de cobalto por ser derivado de um metal de transição possui vários estados de oxidação. Essa característica faz com que esse material seja favorável à reações de oxirredução. CoO se transforma em  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , CoOH,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e vice versa. Isso contribui para capacidade faradáica. Outra propriedade importante é a estrutura porosa do filme de cobalto que possui uma área superficial elevada que contribui para uma grande capacidade de dupla camada. O óxido de cobalto também colabora cedendo grupos funcionais que atuam na interface eletrodo eletrólito. Eles ajudam na adsorção de íons e melhoram a hidrofiliabilidade dos nanocompósitos aumentando a área de contato com o eletrólito.

A Tabela 4 mostra os valores referentes aos cálculos das capacidades no eletrólito de KOH. A capacidade apresentada pelo nanocompósito é maior que soma da capacidade de cada composto separado. Isso mostra uma contribuição direta dos CNTs nos nanocompósitos.

### 5.2.3 EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NOS ELETRODOS

O tratamento térmico sobre o eletrodo de nanotubos de carbono não altera suas propriedades eletroquímicas, por isso os dados foram omitidos aqui. A variação das propriedades eletroquímicas do nanocompósito após passar pelo tratamento térmico pode ser atribuída ao cobalto.

A princípio o tratamento térmico seria necessário para oxidar o cobalto que recobre os CNTs. Entretanto as medidas de voltametria cíclica mostraram que antes do T T o material já era um óxido devido à estabilidade eletroquímica e reversibilidade apresentada. A estabilidade eletroquímica é uma propriedade de óxidos de metálicos que permite repetidas medidas eletroquímicas sem mudança na estrutura física e química do material. A reversibilidade permite obter um padrão simétrico entre as correntes catódicas e anódicas. A espectroscopia Raman e as medidas de raio-x confirmaram que o eletrodepositado já era um óxido.

A Figura 5.13 mostra voltamogramas do eletrodo de nanocompósito antes e depois do tratamento térmico.

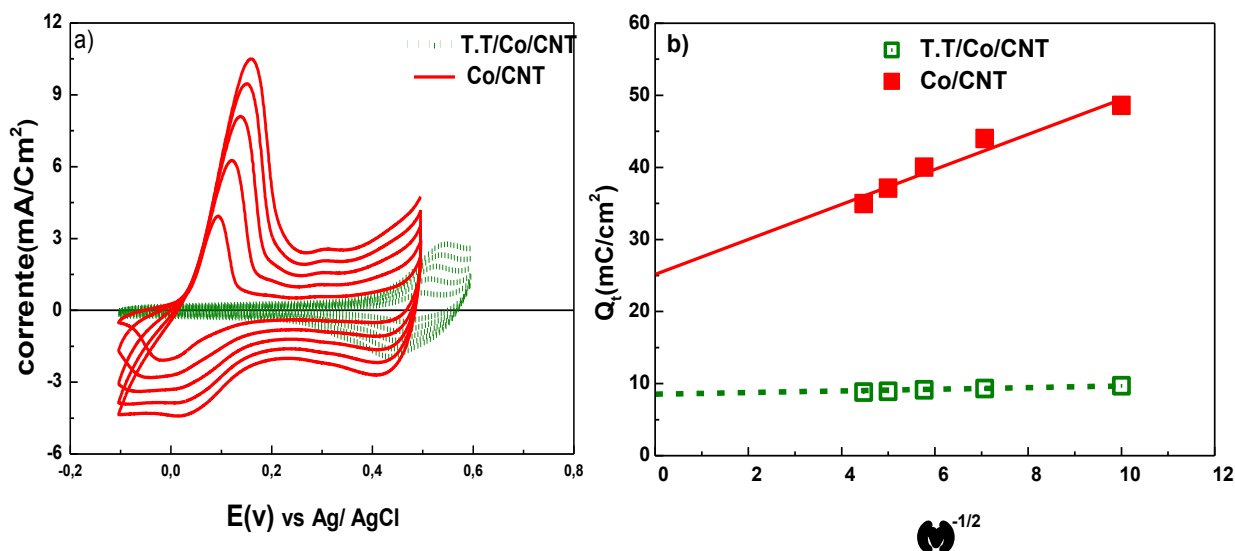


Figura 5.13: Medidas de voltametria dos filmes de Co/CNT em KOH antes e depois do tratamento térmico. (a) voltamogramas; (b) capacidades.

Os voltamogramas da Figura 5.13 (a) mostram que o tratamento térmico altera as características de capacitor do tipo bateria do filme de nanocompósito. O

filme vai de um comportamento faradáico para um mais difusivo. Houve uma diminuição na área dos voltamogramas, o que indica uma diminuição na capacidade. Também ocorreu uma mudança no potencial dos picos de oxirredução dos voltamogramas de 0,15V para 0,55V. Isso é indício que houve alguma mudança no estado de oxidação do cobalto.

Os valores determinados a partir de um ajuste linear na Figura 5.13 (b) para  $v = 10\text{mV/s}$  .podem ser melhores comparados em números na tabela.5.

<b>Eletrodo</b>	<b><math>Q_d(\times 10^{-3} \text{ C/cm}^2)</math></b>	<b><math>Q_f(\times 10^{-3} \text{ C/cm}^2)</math></b>
Co/CNT	(25,32±2,1)	(24,2±3,0)
T.T/Co/CNT	(8,18± 0,9)	(1,5±0,1)

Tabela 5: Valores de capacidade faradáica e de dupla camada para o eletrodo de nanocompósito antes e depois do tratamento térmico no eletrólito de KOH.

A Figura 5.13 (b) mostra que após o tratamento térmico a capacidade de dupla camada diminuiu cerca de 70%. O nanocompósito ao ser submetido ao tratamento térmico teve sua área específica diminuída devido a coalescência do óxido de cobalto sobre os CNTs. Este fato aumenta o diâmetro dos poros, diminuindo a área efetiva o que implica na capacidade de dupla camada menor. Comparado a capacidade faradáica antes e depois do tratamento térmico, é observado uma queda de 90%. Após o tratamento térmico, o estado mais estável do óxido de cobalto possui menos sítios ativos. As reações faradaicas diminuem, pois a fase oxida  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é mais estável que as demais. Alguns trabalhos desenvolvidos com óxido de cobalto dão conta de que  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é obtido quando cobalto é submetido a altas temperaturas [71,72]. A caracterização composicional através da espectroscopia Raman e difração de Raio-x mostraram que antes do tratamento térmico o cobalto possuía diversos estados de oxidação. Após o T T foi observado o cobalto apenas na fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

## 5.2.4 MEDIDAS DE CARGA DESCARGA

A Figura 5.14 mostra as curvas de descarga para os eletrodos de CNT e Co/CNT. A corrente exigida de cada eletrodo foi a mesma nos eletrólitos de KOH e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

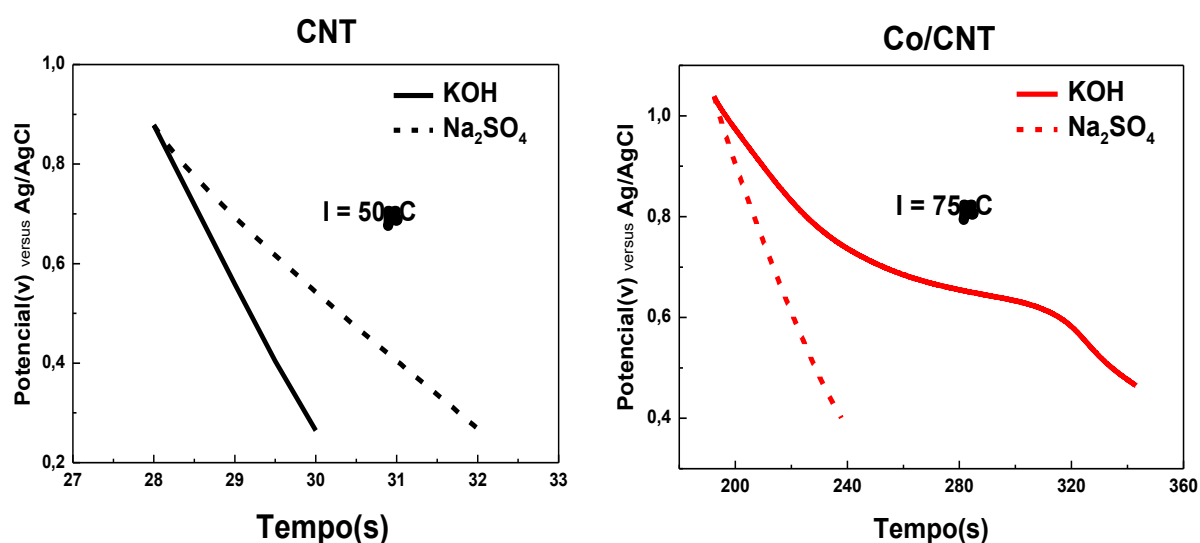


Figura 5.14: Curvas de descarga dos eletrodos de CNT e Co/CNT nos eletrólitos de KOH e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

As curvas da Figura 5.14 (a) para o eletrodo de CNT tem comportamento similar as curvas de capacitores eletrostáticos. O potencial variando linearmente no tempo é característico de grande potência (rápida descarga). Esse comportamento é devido a energia elétrica ser armazenada diretamente em uma superfície, o que facilita a descarga. Em KOH o tempo de descarga foi menor, o que evidencia uma menor densidade de energia do eletrodo nesse eletrólito. A inserção de grupos funcionais OH por parte do eletrólito na superfície dos eletrodos facilita a descarga, diminuindo o tempo de fornecimento de energia.

A curva de descarga para o nanocompósito Co/CNT é mostrada Figura 5.14 (b). Em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o comportamento foi aproximadamente linear, inferindo que o maior acúmulo de cargas vem da dupla camada. Já em KOH aparece um platô característico de comportamento faradáico. Isso justifica a afirmação de capacitor do tipo bateria, pois a presença do platô mostra que o dispositivo é capaz de fornecer

corrente aproximadamente constante em um intervalo de tempo. O filme de nanocompósito em KOH acumula uma densidade de energia maior que em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pois, o tempo de descarga foi consideravelmente maior.

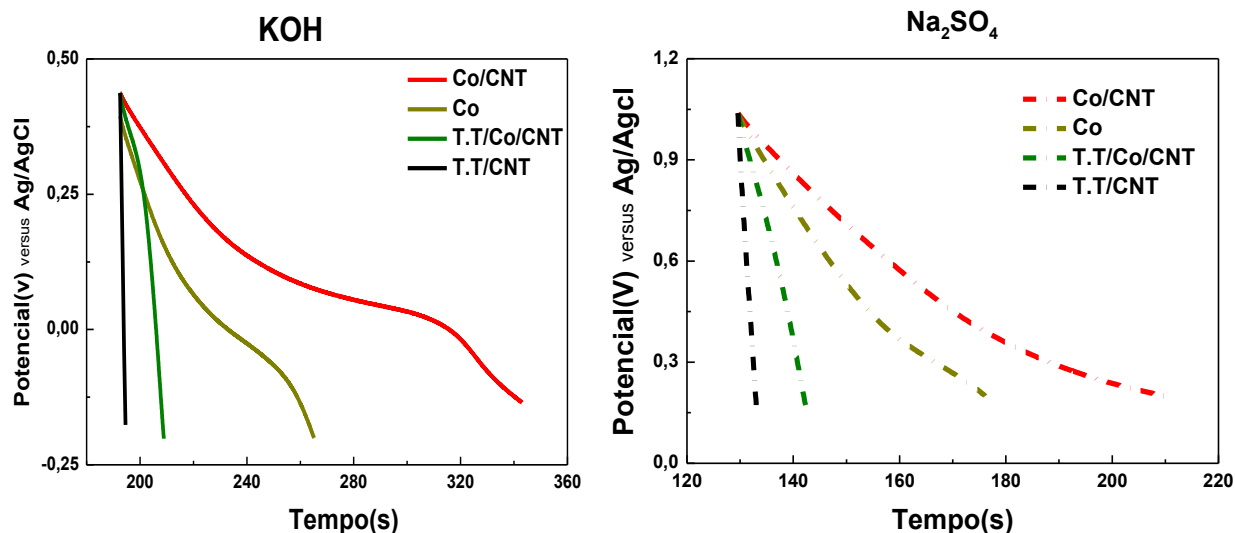


Figura 5.15: Curvas de descargas para os filmes de Co, CNT, CO/CNT, T.T/Co/CNT. (a) eletrólito de KOH; (b) eletrólito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

A Figura 5.15 mostra curvas de descarga dos diversos eletrodos nos dois eletrólitos estudados neste trabalho. A corrente exigida de cada eletrodo foi a mesma. Em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  os filmes apresentaram um comportamento bem próximo dos de capacitor eletrostático. A maior parte do acúmulo de energia dos eletrodos nesse eletrólito acontece na dupla camada. As medidas de descarga em KOH apresentam um platô típico de reações faradaicas, principalmente os eletrodos de Co e Co/CNT.

A presença do platô nas medidas de descargas apresentadas na figura 5.15 indica que o eletrodo armazena uma densidade de energia maior em KOH, mas por outro lado demora mais para ser descarregado apresentando uma potência menor. Os eletrodos em KOH armazenam energia através de reações faradaicas que acontecem no bulk do eletrodo. Essas reações limitam a velocidade do fornecimento de energia pelo eletrodo limitando a potência ofertada. Esse é um comportamento típico de capacitor tipo bateria. Os filmes que passaram pelo tratamento térmico independente do eletrólito que foram medidos apresentaram uma curva de descarga mais linear. O comportamento é mais aproximado de um capacitor eletrostático.

Esse comportamento devido a condição mais estável do óxido indica que menos reações faradaicas aconteceram.

A densidade de energia e potência de cada tipo de eletrodo nos eletrólitos de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{KOH}$  é mostrada Figura 5.14 (a) e (b),

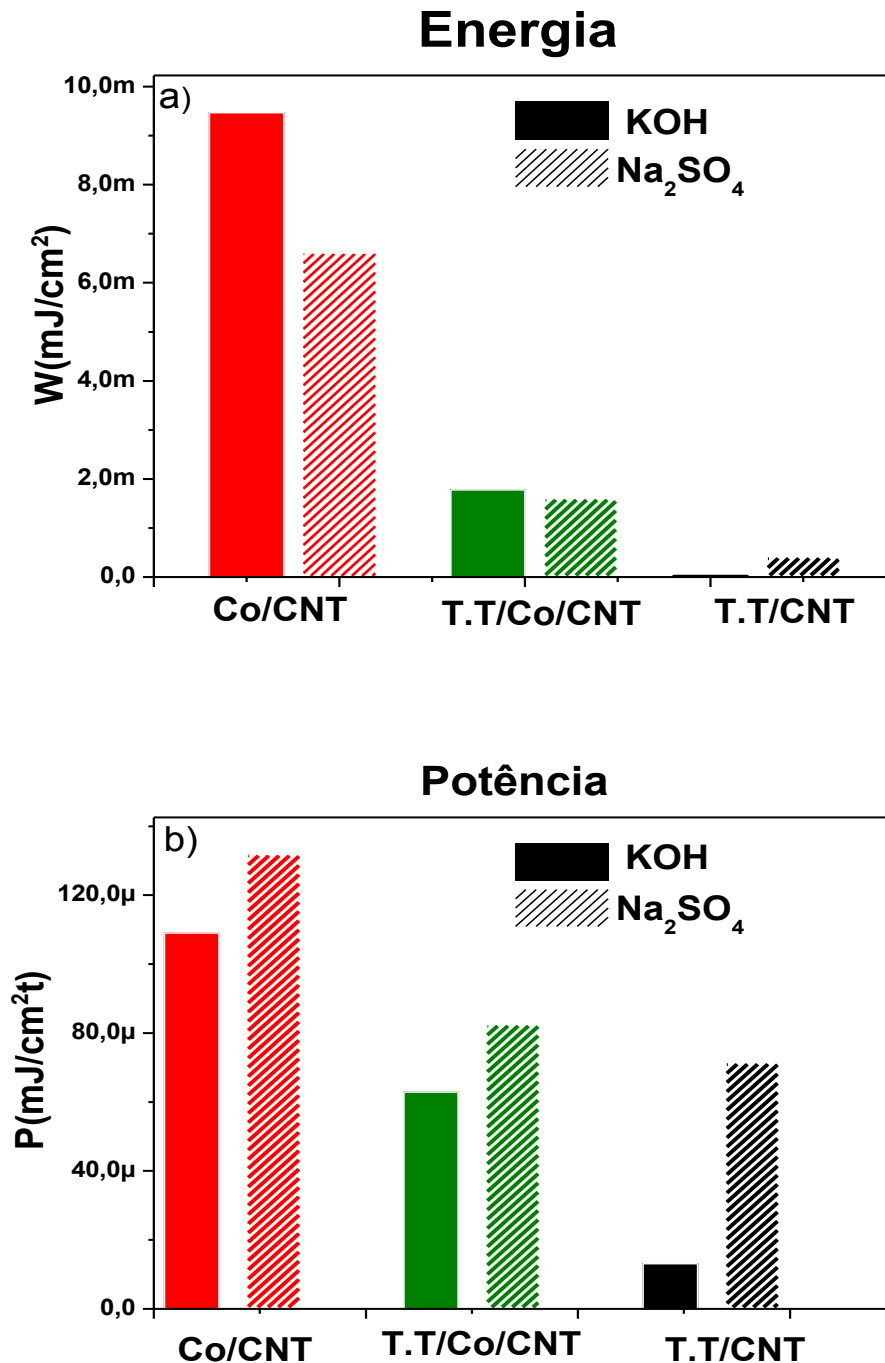


Figura 5.16; (a) Densidade de energia; (b) Densidade de potência, para os filmes de CNT, Co/CNT e T.T/Co/CNT nos eletrólitos de  $\text{KOH}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

A energia armazenada foi determinada a partir das curvas de descarga para uma corrente de 0,075mA com a equação (17). Os valores apresentados no gráfico da figura 5.16 (A) estão normalizados pela área do filme. A maior densidade de energia é medida no eletrólito de KOH. Os valores da energia por área são apresentados na Tabela 6. O eletrodo de Co/CNT foi o que apresentou maior densidade de energia, ratificando comportamento tipo bateria.

A Figura 5.16 (b) mostra os valores de densidade de potência para cada filme medida nos dois eletrólitos para uma corrente de 0,075mA. Os valores também estão normalizados pela área do filme. Os eletrodos apresentaram maior densidade de potência no eletrólito de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Neste eletrólito os eletrodos acumulam mais cargas através da dupla camada que em reações faradaicas. Essa é uma característica de comportamento clássico de capacitor eletrostático.

<b>Eletrodo</b>	<b>Energia/área (<math>\times 10^{-5} \text{ J/cm}^2</math>)</b>
CNT	3,28
T.T/Co/CNT	178
Co/CNT	947

Tabela 6: Valores da densidade de energia dos eletrodos calculada no eletrólito de KOH.

Quando comparados os valores de energia e potência para o eletrodo de nanocompósito nota-se que os eletrodos apresentam mais densidades de energia e menos densidades de potência. Isso é característica de comportamento de capacitor híbrido.

A necessidade do sistema em que o dispositivo será empregado estabelece qual eletrólito é mais adequado. Para um sistema que demanda maior quantidade de energia seria o eletrólito de KOH. Para um sistema que demanda mais potência seria o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

A Figura 5.17 mostra um comparativo da ciclagem dos diversos filmes estudados neste trabalho nos eletrólitos de KOH e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respectivamente.

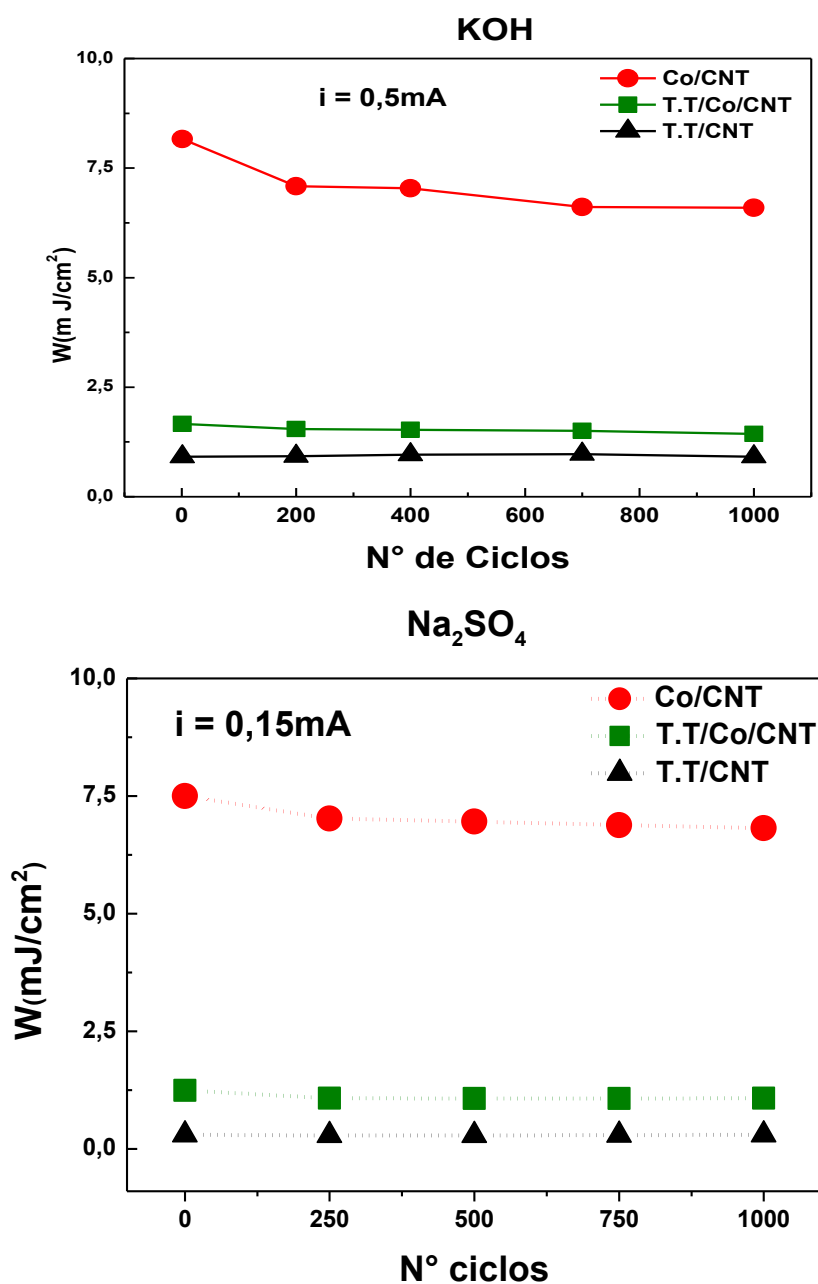


Figura 5.17: Ciclagem dos filmes de CNT, Co/CNT e T.T/Co/CNT nos eletrólitos de: (a) KOH; (b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

A ciclagem do eletrodo de Co/CNT nos eletrólitos de KOH e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  apresentada na Figura 5.17 mostrou que após consecutivos ciclos de carga descarga o eletrodo de nanocompósito continua com 83% da sua capacidade inicial no eletrólito de KOH e 89,5% no eletrólito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . A perda mais acentuada em KOH acontece nos primeiros ciclos, isso pode estar relacionado a corrente mais alta exigida nas medidas de descarga.

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

---

Os resultados apresentados mostraram que foi obtido nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de cobalto em três etapas. Na primeira etapa foram obtidos filmes de nanotubos de carbono. Posteriormente os nanotubos foram revestidos com óxido de cobalto. Na última etapa o óxido de cobalto foi levado a uma condição mais estável com o tratamento térmico.

A caracterização morfológica através de MEV e TEM mostrou que o filme de nanocompósito é um emaranhado com estrutura porosa e interligada sem um padrão definido. São observados nanotubos de diferentes diâmetros e tamanhos.

A espectroscopia Raman e a difração de raio-x mostraram que o eletrodepositado é óxido de cobalto. Antes do T T foram observadas características de diversas fases de óxido de cobalto. Após o tratamento térmico só foi observada a fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

A caracterização eletroquímica empregou as técnicas de voltametria cíclica e medidas de cargas e descargas, sendo ambas realizadas nos eletrólitos de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e KOH. A voltametria cíclica foi utilizada para determinar a capacidade dos eletrodos. As medidas de carga e descarga determinaram a densidade de energia e potência de cada eletrodo. Sendo que os resultados mais representativos foram obtidos no eletrólito de KOH.

Foi estudado o comportamento eletroquímico de cada composição do nanocompósito separadamente. Os filmes de nanotubos de carbono apresentaram um comportamento similar de capacitor eletrostático, com capacidade predominantemente de dupla camada. O filme de óxido de cobalto apresentou um comportamento mais similar ao de capacitor híbrido, com picos de oxirredução que indicam presença de capacidade faradáica. O nanocompósito apresentou um comportamento que é um combinado de armazenamentos faradáicos e capacitivos. Em valores absolutos, para a taxa de 10mV/s, a capacidade total foi 49,5  $\text{mF}/\text{cm}^2$ , sendo 25,3  $\text{mF}/\text{cm}^2$  capacidade de dupla camada e 24,2  $\text{mF}/\text{cm}^2$  capacidade faradáica.

As medidas de carga e descarga nos eletrodos foram realizadas nos dois eletrólitos. Em KOH os eletrodos de nanocompósitos apresentaram maior densidade de energia do que em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  apresentaram maior densidade de

potência do que em KOH. Entretanto quando estudamos a relação energia/ potência para os dois eletrólitos o melhor desempenho foi no eletrólito de KOH.

A ciclagem dos eletrodos de nanocompósito nos dois eletrólitos mostrou uma estabilidade eletroquímica satisfatória, houve uma queda de apenas 15% na capacidade após 1000 ciclos de carga descarga.

O tratamento térmico nos nanocompósitos se mostrou uma etapa desnecessária, pois a capacidade diminuiu consideravelmente. O T T nos nanocompósitos transformou o óxido de cobalto a uma fase mais estável que apresenta menos área ativa, menos estados de oxidação com menos sítios ativos.

A combinação de nanotubos de carbono com nanopartículas de óxido de cobalto pode formar um nanocompósito de excelente desempenho eletroquímico para ser aplicado em eletrodos de supercapacitores. Os nanotubos contribuem com armazenamento de cargas na dupla camada. As nanopartículas de óxidos metálicos contribuem com armazenamento faradáico. O nanocompósito de CNT e óxido de Co confere aos capacitores eletroquímicos grandes densidades de energia e potência.

Como perspectivas do trabalho, poderia ser realizada caracterização eletroquímica utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica com o objetivo de estimar os valores das resistências do nanocompósito e na interface eletrodo/ eletrólito. Também poderia ser proposta uma caracterização magnética com medidas de magnetorresistência do nanocompósito, visando aplicação em memórias magnéticas. Para aumentar a faixa de potencial do nanocompósito, poderia ser realizado um estudo de outros óxidos metálicos que apresentem comportamento capacitivo em potenciais negativos, uma vez que os eletrodos estudados apresentaram comportamento capacitivo em potenciais positivos. Para mostrar a aplicabilidade e a funcionalidade do nanocompósito poderia desenvolver um protótipo de capacitor.

## 7 REFERÊNCIAS

---

- [1] GUO, Y.-G.; HU, J.-S.; WAN, L.-J. Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices. **Advanced Materials**, v. 20, n. 15, p. 2878–2887, 2008.
- [2] RODRIGUES, B. Utilização de capacitores de grande porte para substituição das baterias convencionais em sistemas de iluminação. **INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA - IFSC- Florianópolis**, 19 de dezembro de 2012.
- [3] ZHANG, Y.; FENG, H.; WU, X.; et al. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 11, p. 4889–4899, 2009
- [4] LIU, C.; LI, F.; MA, L.-P.; CHENG, H.-M. Advanced Materials for Energy Storage. **Advanced Materials**, v. 22, n. 8, p. E28–E62, 2010
- [5] SHARMA, P.; BHATTI, T. S. A review on electrochemical double-layer capacitors. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 2901–2912, 2010.
- [6] YU, G.; XIE, X.; PAN, L.; et al. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors. **Science direct- Nano energy**, v. 2, n. 2, p. 213–234, 2012b
- [7] BURT, R.; BIRKETT, G.; ZHAO, X. S. A review of molecular modelling of electric double layer capacitors. **Phys. Chem**, p. 6519–6538, 2014.
- [8] BURKE, A. Ultracapacitor; Why, and Where is the technology. **Journal of Power Sources**, v. 91, p. 37–50, 2000.
- [9] LAYERS, G.; WHEN, E. S.; HELMHOLTZ, T.; et al. Helmholtz and Gouy Layers in Electrolyte Solutions. **Electrochemistry- semiconductors**. p.8–9, 2016.
- [10] WANG, Y.; ZHOU, D.; ZHAO, D.; et al. High Performance Hybrid Supercapacitor Based on Graphene-Supported Ni(OH)<sub>2</sub>-Nanowires and Ordered Mesoporous Carbon CMK-5. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 160, n. 1, p. A98–A104, 2012
- [11] THE INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Key World Energy. **Head of Communication and Information Office**, 2015
- [12] CHOU, S. K.; YANG, W. M.; CHUA, K. J.; LI, J.; Z HANG, K. L. Development of micro power generators – A review. **Applied Energy**, v. 88, p. 1–16, 2011.
- [13] OMAR, N.; GUALOUS, H.; SALMINEN, J.; et al. Electrical double-layer capacitors: Evaluation of ageing phenomena during cycle life testing. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 44, n. 4, p. 509–522, 2014.

- [14] RADE, I.; BJORN A.ANDERSSON. Requirement for metals of electric vehicle batteries. **Journal of Power Sources**, v. 93, n. 1–2, p. 55–71, 2001.
- [15] KIM, J.; YIM, E.; JEON, C.; JUNG, C.; HAN, B. Cold performance of various biodiesel fuel blends at low temperature. **International Journal of ...**, v. 13, n. 2, p. 293–300, 2012.
- [16] SONG, H. K.; PALMORE, G. T. R. Redox-active polypyrrole: Toward polymer-based batteries. **Advanced Materials**, v. 18, n. 13, p. 1764–1768, 2006.
- [17] CHRISTEN, T.; OHLER, C. Optimizing energy storage devices using Ragone plots. **Journal of Power sources**, v. 110, p. 107–116, 2002.
- [18] WINTER, M.; BRODD, R. J. What Are Batteries , Fuel Cells , and Supercapacitors ? **chemical Reviews**, v. 104, p. 4245–4269, 2004.
- [19] SCROSATI, B. Recent advances in lithium ion battery materials. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15–16, p. 2461–2466, 2000.
- [20] GUO, Y.-G.; HU, J.-S.; WAN, L.-J. Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices. **Advanced Materials**, v. 20, n. 15, p. 2878–2887, 2008.
- [21] MALTA, M.; LOUARN, G.; ERRIEN, N.; TORRESI, R. M. Nanofibers composite vanadium oxide/polyaniline: Synthesis and characterization of an electroactive anisotropic structure. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 12, p. 1011–1015, 2003.
- [22] KOTZ, R.; CARLEN, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15–16, p. 1–34, 2015.
- [23] GANGOPADHYAY, R.; DE, A. Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview. **Chem. Mater**, v. 12, n. 68, p. 608–622, 2000
- [24] ZARBIN, A. J. G. QUÍMICA DE (NANO)MATERIAIS. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.
- [25] KASUMOV, A. Y.; DEBLOCK, R.; KOZIAK, M.; et al. Supercurrents Through Single-Walled Carbon Nanotubes. **Science (New York, N.Y.)**, v. 284, n. 5419, p. 1508–1511, 1999
- [26] HUSSEIN, M.; FAROU, E.; CÓTICA, L. F. Síntese de nanopartículas de óxido de cobalto através do método Pechini. , 2011
- [27] AJAYAN, P. M. Nanotubes from Carbon. **Chem. Rev.**, v. 99, n. 7, p. 1787–1799, 1999.
- [28] MANIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. **American Chemical Society**, v. 39, n. 16, p. 5194–5205, 2006.

- [29] YU, M. Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load. **Science**, v. 287, n. 5453, p. 637–640, 2000
- [30] YANG, D. J.; WANG, S. G.; ZHANG, Q.; SELLIN, P. J.; CHEN, G. Thermal and electrical transport in multi-walled carbon nanotubes. **Physics Letters A**, v. 329, n. 3, p. 207–213, 2004
- [31] LIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature** (1991) *Nature* 354:56–58.
- [32] LAHIFF, E.; LYNAM, C.; GILMARTIN, N.; O'KENNEDY, R.; DIAMOND, D. The increasing importance of carbon nanotubes and nanostructured conducting polymers in biosensors. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 398, n. 4, p. 1575–1589, 2010
- [33] VOLDER, M. DE; TAWFICK, S.; BAUGHMAN, R.; HART, A. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. **Science**, **339 (6119)**, p. 535–539, 2013.
- [34] NEGI, D. S.; LOUKYA, B.; DILEEP, K.; et al. Robust room temperature ferromagnetism in epitaxial CoO thin film. **Applied Physics Letters**, v. 103, n. 24, p. 1–5, 2013.
- [35] YANG, H.; OUYANG, J.; TANG, A. Single step synthesis of high-purity CoO nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 28, p. 8006–8013, 2007.
- [36] DEORI, K.; DEKA, S. Morphology oriented surfactant dependent CoO and reaction time dependent Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals from single synthesis method and their optical and magnetic properties. **CrystEngComm**, v. 15, n. 42, p. 8465, 2013
- [37] BREZESINSKI, T.; WANG, J.; TOLBERT, S. H.; DUNN, B. Next generation pseudocapacitor materials from sol-gel derived transition metal oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 57, n. 3, p. 330–335, 2011.
- [38] . GUAN, L.; YU, L.; CHEN, G. Z. Capacitive and non-capacitive faradaic charge storage. **Electrochimica Acta**, v. 206, n. 2015, p. 464–478, 2016
- [39] PELL, W. G.; CONWAY, B. E. Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery-type electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 136, n. 2 SPEC. ISS., p. 334–345, 2004.
- [40] TAO, Y.; HAIYAN, Z.; RUIYI, L.; et al. Electrochimica Acta Microwave synthesis of nickel / cobalt double hydroxide ultrathin flowerclusters with three-dimensional structures for. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 71–79, 2013
- [41] CONWAY, B. E.; PELL, W. G. Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 7, n. 9, p. 637–644, 2003.

- [42] CONWAY, B. E.; PELL, W. G. Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 7, n. 9, p. 637–644, 2003.
- [43] BROUSSE, T.; BELANGER, D.; LONG, J. W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? **Journal of the Electrochemical Society**, v. 162, n. 5, p. A5185–A5189, 2015
- [44] AKINWOLEMIWA, B.; PENG, C.; CHEN, G. Z. Redox Electrolytes in Supercapacitors. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 162, n. 5, p. A5054–A5059, 2015
- [45] GEORGE Z. CHEN. Perception of Supercapacitor and Supercapattery. **The Electrochemical Society**, v. 4, n. May 1977, p. 94611, 2009.
- [46] LIU, T.-C. Behavior of Molybdenum Nitrides as Materials for Electrochemical Capacitors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 6, p. 1882, 1998
- [47] Á. León, M. Epifani, T. Chávez, J. Palma, and R. Díaz, “Analysis of the Different Mechanisms of Electrochemical Energy Storage in Magnetite Nanoparticles,” vol. 9, pp. 3837–3845, 2014.
- [48] LI, X. LIANG; XING, Y.; WANG, H.; et al. Synthesis and characterization of uniform nanoparticles of  $\text{Mo}_2\text{N}$  for supercapacitors. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 19, n. 3, p. 620–625, 2009.
- [49] AUGUSTYN, V.; SIMON, P.; DUNN, B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 5, p. 1597, 2014
- [50] LIU, T.-C. Behavior of Molybdenum Nitrides as Materials for Electrochemical Capacitors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 6, p. 1882, 1998
- [51] SARANGAPANI, S.; TILAK, B. V; CHEN, C. P. Materials for Electrochemical Capacitors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 143, n. 11, p. 3791–3799, 1996
- [52] MUNFORD, M. L. Eletrodeposição de Filmes Finos de Cobalto em Silício tipo-n monocristalino. **Dissertação(mestrado)Universidade federal de Santa catarina**, 1998
- [46] AKINWOLEMIWA, B.; PENG, C.; CHEN, G. Z. Redox Electrolytes in Supercapacitors. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 162, n. 5, p. A5054–A5059, 2015
- [47] GEORGE Z. CHEN. Perception of Supercapacitor and Supercapattery. **The Electrochemical Society**, v. 4, n. May 1977, p. 94611, 2009.
- [48] LIU, T.-C. Behavior of Molybdenum Nitrides as Materials for Electrochemical Capacitors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 6, p. 1882, 1998
- [49] Á. León, M. Epifani, T. Chávez, J. Palma, and R. Díaz, “Analysis of the Different Mechanisms of Electrochemical Energy Storage in Magnetite Nanoparticles,” vol. 9, pp. 3837–3845, 2014.

- [50] HIBINO, T.; KOBAYASHI, K.; NAGAO, M.; KAWASAKI, S. High-temperature supercapacitor with a proton-conducting metal pyrophosphate electrolyte. **SCIENTIFIC REPORTS**, v. 42, n. 4, p. 281–292, 2014.
- [51] LIU, T.-C. Behavior of Molybdenum Nitrides as Materials for Electrochemical Capacitors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 6, p. 1882, 1998
- [52] LI, X. LIANG; XING, Y.; WANG, H.; et al. Synthesis and characterization of uniform nanoparticles of  $\text{Mo}_2\text{N}$  for supercapacitors. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 19, n. 3, p. 620–625, 2009.
- [53] SARANGAPANI, S.; TILAK, B. V; CHEN, C. P. Materials for Electrochemical Capacitors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 143, n. 11, p. 3791–3799, 1996
- [54] BESRA, L.; LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). **Progress in Materials Science**, v. 52, n. 1, p. 1–61, 2007.
- [55] BOCCACCINI, A. R. Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications. **J. Phys. Chem. B**, v. 117, p. 1501–1501, 2013.
- [56] BARH, H. C. **ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications**. 2015.
- [57] GUIMARÃES, L. DE M. Eletrodeposição Galvanostática de Telureto De Cádmio sobre Silício Monocristalino(111). **Dissertação(mestrado)- Universidade Federal de Viçosa**
- [58] PASA, ANDRÉ AVELINO; MUNFORD, M. L. Electrodeposition. **Encyclopedia of Chemical Processing**, p. 821–832, 2006.
- [59] PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; DE ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.
- [60] LIU, T.-C.; PELL, W. G.; CONWAY, B. E. Behavior of Molybdenum Nitrides as Materials for Electrochemical Capacitors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 6, p. 1882, 1998
- [61] LEÓN, Á.; EPIFANI, M.; CHÁVEZ, T.; PALMA, J.; DÍAZ, R. Analysis of the Different Mechanisms of Electrochemical Energy Storage in Magnetite Nanoparticles. **International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE**, v. 9, p. 3837–3845, 2014
- [62] NIU, J.; PELL, W. G.; CONWAY, B. E. Requirements for performance characterization of C double-layer supercapacitors: Applications to a high specific-area C-cloth material. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 725–740, 2006.

- [63] SRINIVASAN, V.; WEIDNER, J. W. Studies on the Capacitance of Nickel Oxide Films: Effect of Heating Temperature and Electrolyte Concentration. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 147, n. 3, p. 880, 2000
- [64] BALDUCCI, A.; DUGAS, R.; TABERNA, P. L.; et al. High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 165, n. 2, p. 922–927, 2007.
- [65] FRANCO, J. R. Deposição eletroforética de nanotubos de carbono. **Dissertação(mestrado)- Universidade Federal de Viçosa**, p. 75, 2009.
- [66] THOMAS, B. J. C.; BOCCACCINI, A. R.; SHAFFER, M. S. P. Multi-walled carbon nanotube coatings using Electrophoretic Deposition (EPD). **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 4, p. 980–982, 2005.
- [67] MÁRCIO ANTÔNIO FIORI. ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL EM SILÍCIO TIPO-n MONOCRISTALINO. **Dissertação(mestrado)Universidade Federal de Santa Catarina**, 2005.
- [68] .SILVA, R. CHAGAS DA; PASA, A. A.; PASA, T. B. . **Tópicos de física da materia consensada**. Florianópolis: UFSC/EAD/CED/CFM, 2011. 98p.:il
- [69] GUIMARÃES, L. DE M. Perfis de espalhamento Raman ressonante em estruturas unidimensionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmente enriquecidos. **Tese de doutorado- Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais**, 2011.
- [70] JIANG, J.; LI, L. Synthesis of sphere-like Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals via a simple polyol route. **Materials Letters**, v. 61, n. 27, p. 4894–4896, 2007.
- [71] HADJIEV, V. G.; ILIEV, M. N.; VERGILOV, I. V. The Raman spectra of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 21, n. 7, p. L199–L201, 1988. Disponível em:
- [72] FROST, R. L.; YANG, J.; LIU, H.; MARTENS, W. N.; FROST, R. L. Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide , Cobalt Oxyhydroxide , and Cobalt Oxide Nanodiscs. , n. NOVEMBER, p. 111–119, 2009.
- [73] ZDROJEK, M.; GEBICKI, W.; JASTRZEBSKI, C.; MELIN, T.; HUCZKO, A. Studies of Multiwall Carbon Nanotubes Using Raman Spectroscopy and Atomic Force Microscopy. **Solid State Phenomena**, v. 99–100, p. 265–268, 2004.
- [74] MIYATA, Y.; MIZUNO, K.; KATAURA, H. Purity and Defect Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes Using Raman Spectroscopy. **Journal of Nanomaterials**, v. 2011, n. Cvd, p. 1–7, 2011.

- [75] YANG, Z.-C.; TANG, C.-H.; ZHANG, Y.; et al. Cobalt monoxide-doped porous graphitic carbon microspheres for supercapacitor application. **Scientific Reports**, v. 3, p. 1–7, 2013
- [76] RAVINDRA, A. V.; BEHERA, B. C.; PADHAN, P.; LEBEDEV, O. I.; PRELLIER, W. Tailoring of crystal phase and Néel temperature of cobalt monoxides nanocrystals with synthetic approach conditions. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 3, p. 1–6, 2014.
- [77] ALVARENGA, D. R. semicondutores ceramicos: um estudo estrutural de filmes espessos de cds. **Dissertação de mestrado- Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais**, p. 1–85, 2006.