

BÁRBARA CORRÊA COUTINHO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE NANOTUBOS DE
CARBONO E ÓXIDO DE FERRO PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

VIÇOSA

MINAS GERAIS - BRASIL

2015

BÁRBARA CORRÊA COUTINHO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE NANOTUBOS DE
CARBONO E ÓXIDO DE FERRO PARA 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

2015

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

T

C871p
2015

Coutinho, Bárbara Corrêa, 19-
Preparação e caracterização de nanocompósitos de
nanotubos de carbono e óxido de ferro para supercapacitores /
Bárbara Corrêa Coutinho. – Viçosa, MG, 2015.
viii, 42f. : il. (algumas color.); 29 cm.

Orientador: Maximiliano Luis Munford.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f.41-42.

1. Nanotecnologia. 2. Nanocompósito. 3. Nanotubos de
carbono. 4. Óxido de ferro. 5. Capacitores. I. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Física. Programa de
Pós-graduação em Física Aplicada. II. Título.

CDD 22. ed. 620.5

BÁRBARA CORRÊA COUTINHO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
NANOTUBOS DE CARBONO E ÓXIDO DE FERRO PARA
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*.

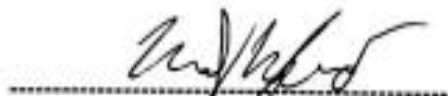
APROVADA: 25 de fevereiro de 2015.



Sukarno Olavo Ferreira



Renê Chagas da Silva



Maximiliano Luis Munford
(Orientador)

“Nada é tão nosso quanto os nossos sonhos.”

Nietzsche

AGRADECIMENTOS

A Deus sempre e em primeiro lugar, por ter me dado sabedoria e saúde para vencer todos os dias até aqui.

Ao ELIEZER, que foi muito mais que um alicerce, foi um porto seguro, um companheiro, um incentivador incondicional e que soube compreender todos os momentos de ausências e de stress.

Aos meus pais, João Luiz e Eliete, que são a base de tudo que sou hoje e que sempre apoiaram, confiaram e principalmente acreditaram nas minhas decisões .

Aos meus irmãos, Marcelo e Renata, pelo apoio.

À minha avó Célia, que de onde está com certeza orgulha-se da minha conquista.

Ao meu orientador Maximiliano Luis Munford, Max, pela confiança, pela paciência e pelas broncas, que foram fundamentais para minha pesquisa.

Aos amigos do LESPA, principalmente a Aline, pela convivência nos infindáveis dias no laboratório.

Aos amigos da sala 214, principalmente: Tatiane, Isnard, Eduardo, Aganoel e Davidson, pelo apoio, amizade e risadas durante os longos dias de estudo.

A Carmen que se tornou mais que uma amiga, uma irmã, com quem sempre pude contar com seu apoio e amizade.

Ao núcleo de microscopia da UFV.

Ao laboratório de Nanomateriais da UFMG pelo fornecimento dos nanotubos de carbono.

Aos professores e funcionários do departamento de física

A CAPES, FAPEMIG, ao CNPq pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
Capítulo 1- Introdução	01
1.1-Objetivo	02
1.2-Supercapacitores	02
1.3-Nanocompósitos.....	05
1.4-Nanotubos de carbono	06
1.5- Óxidos Metálicos	08
1.5.1-Óxido de ferro	08
1.6-Deposição Eletroforética	09
1.7- Eletroquímica	10
1.7.1- Eletrodeposição	10
1.7.2- Voltametria Cíclica	11
Capítulo 2- Procedimento Experimental	12
2.1-Preparação dos eletrodos de trabalho	12
2.2-Deposição Eletroforética dos filmes finos de nanotubos de carbono	12
2.2.1-Suspensão	12
2.2.2-Célula Eletroforética	13
2.2.3-Deposição Eletroforética de CNT's	13
2.3-Preparação dos nanocompósitos	14
2.3.1- Solução	14
2.3.2-Eletrodeposição de ferro sobre CNT's	14
2.4-Tratamento térmico	14
2.5- Caracterização	16
2.5.1-Comportamento capacitivo.....	16
2.6-Caracterização Morfológica dos Nanocompósitos	17
2.6.1-Microscopia Eletrônica de Varredura	17
Capítulo 3-Resultados	18
3.1-Preparação dos nanocompósitos	18
3.2-Estudo da capacitância para diferentes eletrólitos	24
Capítulo 4 – Conclusões e Perspectivas	39
Referências Bibliográficas	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- Diagrama de Ragone. Extraído de [1] adaptado	4
Figura 1.2- Diagrama da Influência da Pseudocapacitância.	5
Figura 1-3-Estruturas do grafite, grafeno, nanotubo Single Wall e Multi Wall	7
Figura 1-4-Esquema de uma célula eletroforética. Adaptado de	9
Figura 1-5 Célula eletroquímica convencional de três	11
Figura 2-1-Célula eletroquímica.	15
Figura 2-2-Forno tubular aberto.	16
Figura 3-1: Voltamograma de um ciclo.	19
3-1- Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura.	20
Figura 3-2- Varredura parcial.	22
Figuras 3-3- Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura.	23
Figura 3-4- Voltametria Cíclica de filme fino de nanotubos de carbono.	25
Figura 3-5- Voltametria Cíclica de filme fino de nanotubos de carbono.	26
Figura 3-6- Voltametria Cíclica de nanocompósito de nanotubos de carbono. ...	27
Figura 3-7- Voltametria Cíclica de nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de ferro.	28
Figura 3-8- Voltametria Cíclica de nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de ferro.	29
Figura 3-9- Voltametria Cíclica de nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de ferro.	30
Figura 3-10- Varredura em nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de ferro.	31
Figura 3-11-Gráfico I_{sat} (A) versus v (V/s).	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1-Valores da capacitância encontrada para os filmes finos de nanotubos de carbonos.	35
Tabela 3-2-Valores da capacitância encontrada para os filmes finos de nanotubos de carbonos.	37
Tabela 3-3-Valores da capacitância encontrada para os filmes finos de nanotubos de carbonos.	38.

RESUMO

Coutinho, Bárbara Corrêa, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2015. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxido de ferro para supercapacitores.** Orientador: Maximiliano Luis Munford. Coorientadores: Márcio Santos Rocha e Tiago José de Oliveira.

Este trabalho visa preparar e caracterizar nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxido de ferro para aplicação em eletrodos de supercapacitores. Supercapacitores são dispositivos para armazenamento de energia que apresentam longo ciclo de vida, alta densidade de energia, alta densidade de potência e curto tempo de carga e descarga. Nanotubos de carbono apresentam grande área superficial específica que contribui para o aumento do armazenamento de energia eletrostática e excelente condutividade que contribui para a menor resistência do dispositivo. A preparação deste nanocompósito foi realizada em três etapas sucessivas. A primeira etapa trata-se de depositar, na forma de filmes finos de boa homogeneidade, nanotubos de carbono sobre um substrato de aço inox através da técnica de Deposição Eletroforética. Em seguida, utilizando-se a técnica de Eletrodeposição foi eletrodepositado ferro nos nanotubos de carbono. A terceira etapa de preparação do nanocompósito será um tratamento térmico, com a finalidade de oxidar totalmente o ferro que reveste os nanotubos de carbonos e dá-los também uma maior estabilidade eletroquímica. Com imagens feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura foi analisada a morfologia dos nanocompósitos. Para se analisar o comportamento eletroquímico do nanocompósito foi utilizada a técnica de voltametrias cíclicas (CV). A análise das curvas CV mostrou que o nanocompósito apresenta um bom desempenho pseudocapacitivo, contribuindo fortemente para o aumento da capacitância dos eletrodos. No nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de ferro com limitação de carga de 10mC encontrou-se uma curva típica do processo pseudocapacitivo e capacitância no valor de 5140 μ F no eletrólito Na₂SO₄ 1M/aquosa. No nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de ferro com limitação de carga de 100mC no eletrólito NaClO₄ 0,5M/DMF a capacitância obteve valor de 5630 μ F, menor que a apresentada pelo nanocompósito de carga 10mC, 6330 μ F no mesmo potencial. No eletrólito NaOH 1M/aquosa os nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxido de ferro apresentaram capacitância menor que os nanotubos de carbono termicamente tratados. Portanto os nanocompósitos com carga de 10mC apresentam maior valor de capacitância.

ABSTRACT

Coutinho, Barbara Correa, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February 2015
Preparation and characterization of nanocomposites of carbon nanotubes and iron oxide for supercapacitors. Advisor: Maximiliano Luis Munford. Co-Advisors: Márcio Santos Rocha e Tiago José de Oliveira.

This work aims to prepare and characterize nanocomposites of carbon nanotubes and iron oxide for use in supercapacitors electrodes. Supercapacitors are devices for energy storage that have long cycle life, high energy density, high power density and short time of loading and unloading. Carbon nanotubes have large specific surface area which contributes to the increase of electrostatic energy storage and excellent conductivity which contributes to lower device resistance. The preparation of this nanocomposite was carried out in three successive stages. The first step it is deposited in the form of thin films of good homogeneity, carbon nanotubes on a stainless steel substrate by the electrophoretic deposition technique. Then, using the electrodeposition technique was electrodeposited iron in carbon nanotubes. The third nanocomposite preparation step is a heat treatment in order to fully oxidize the iron coating the carbon nanotubes and also gives them a higher electrochemical stability. With images made by scanning electron microscopy, we analyzed the morphology of the nanocomposites. To analyze the electrochemical behavior of the nanocomposite was used the technique of cyclic voltammetry (CV). Analysis of the CV curves showed that the nanocomposite shows a good pseudocapacitive performance, contributing greatly to increase the capacitance of the electrodes. In the carbon nanotube nanocomposite and iron oxide with 10mC load limitation encountered is a typical curve of pseudocapacitivo process and the capacitance value 5140 μ F in 1M Na₂SO₄ electrolyte / water. In the nanocomposite of carbon nanotubes and iron oxide 100MC with load limitation in the electrolyte 0.5 M NaClO₄ / DMF capacitance value obtained mF 5630, lower than that one presented by the load nanocomposite 10mC, 6330 mF at the same potential. The electrolyte 1M NaOH / aqueous nanocomposites of carbon nanotubes and iron oxide showed lower capacitance than the heat-treated carbon nanotubes. So nanocomposites with 10mC load have a higher capacitance value.

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

O armazenamento de energia é hoje um dos assuntos que desperta o interesse da ciência. Como isso torna-se cada vez mais necessário pesquisar dispositivos que possuam a capacidade de armazenarem energia. Por isso o estudo sobre capacitores é de grande importância.

Os nanotubos de carbono são estruturas que despertam o interesse do campo da ciência e da tecnologia por possuírem propriedades eletrônicas e mecânicas de grande aplicabilidade em diversas atividades humanas. Os nanotubos de carbono são formados por folhas de grafeno que se enrolam produzindo cilindros perfeitos. Neste trabalho os nanotubos utilizados foram do tipo MWNT (*MWCNT-Multi-wall Carbon Nanotube*), que se deu pelo fato de apresentarem grande área superficial específica que contribui para o aumento do armazenamento de energia eletrostática e excelente condutividade que contribui para a menor resistência do dispositivo.

Os capacitores são dispositivos conhecidos pela capacidade de armazenarem energia. Os supercapacitores são capacitores que possuem a característica de armazenar energia de duas maneiras. Uma maneira é eletrostaticamente através da forma de uma dupla camada e a outra é eletroquimicamente, que se trata de uma reação eletroquimicamente reversível que ocorre na superfície da interface eletrodo-eletrólito a qual possui uma distância eletrodo-eletrólito muito pequena, e isso faz com que a capacitância seja grande nessa interface.

Este trabalho preparou e caracterizou nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxido de ferro para aplicação em eletrodos de supercapacitores. A preparação do nanocompósito ocorreu em etapas sucessivas. A primeira etapa foi a

Deposição Eletroforética de nanotubos de carbono sobre um substrato de aço inox na forma de filmes finos, em seguida, utilizando-se a técnica Eletrodeposição, foi eletrodepositado ferro aos nanotubos de carbono. Após a eletrodeposição o nanocompósito passou por um tratamento térmico visando uma completa oxidação do ferro.

Depois da preparação, o nanocompósito passou por caracterização eletroquímica, morfológica.

A caracterização do nanocompósitos analisará o comportamento eletroquímico por ele apresentado utilizando-se a técnica de voltametrias cíclicas (CV-Cyclic Voltammetry). As curvas obtidas são denominadas voltamogramas e através delas pode-se comprovar que o nanocompósito preparado apresenta um bom desempenho pseudocapacitivo.

Com imagens feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura foi analisada a morfologia dos nanocompósitos, onde se pode ver o revestimento dos nanotubos de carbono pelo óxido de ferro.

1.1-Objetivo

O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxido de ferro para aplicação em eletrodos de supercapacitores.

1.2-Supercapacitores

Dispositivos que armazenem energia nos dias atuais são de grande interesse

da ciência. Os capacitores por serem dispositivos que possuem essa característica despertaram o interesse pelo seu estudo. E de acordo com o mecanismo de armazenamento de energia podemos classificá-los em eletrostáticos, eletrolíticos e eletroquímicos.

Capacitores eletrostáticos são constituídos de duas placas metálicas condutoras separadas por um dielétrico. As placas acumulam cargas de sinais opostos e o dielétrico tem a finalidade de impedir a passagem das cargas acumuladas de um eletrodo a outro e pode ainda aumentar a quantidade total de carga elétrica armazenada pelo capacitor. O capacitor eletrolítico também possui um dielétrico e dois eletrodos-um anodo e um catodo. A diferença consiste no capacitor eletrolítico o catodo é o eletrólito aonde se acumula carga negativa e o anodo é formado por uma placa metálica e uma fina camada de óxido isolante que é o espaçador de cargas. Na grande maioria dos capacitores eletrolíticos o óxido utilizado é o óxido de alumínio.

Os capacitores eletroquímicos possuem a capacidade de armazenar energia eletroquimicamente e eletrostaticamente. Devido à pequena distância de espaçamento das cargas na dupla camada (~2nm) a capacitância específica de capacitores eletroquímicos é muito alta, sendo assim, também são denominados supercapacitores [1]. O armazenamento da energia eletroquimicamente ocorre por transferências de carga eletrodo/eletrólito através de reações rápidas e reversíveis em que não ocorrem mudanças de fase no interior do eletrodo ou do eletrólito. Enquanto o armazenamento eletrostaticamente ocorre através da formação de uma dupla camada elétrica [2-3].

De acordo com o Diagrama de Ragone ilustrado na figura 1.1 abaixo, supercapacitores quando comparados a outros capacitores possuem alta densidade

de energia e quando comparados às baterias convencionais possuem alta densidade de potência. O que é muito importante, uma vez que o que se almeja, são capacitores eletroquímicos que possuam alta densidade de energia e potência e com baixa dissipação de energia. Sendo assim, os supercapacitores baseados em nanotubos de carbono, incluindo, CNT's / composto de óxido, têm sido amplamente estudados na última década e atraindo atenções crescentes para a sua aplicação para supercapacitores [4-5]. Um dos atuais desafios é produzir um supercapacitor que possua baixa dissipação de energia e alta densidade de energia e potência.

Supercapacitores são dispositivos intermediários às baterias e os capacitores. Constituídos em sua maioria de materiais carbonosos, apresentam elevada relação entre área por unidade de massa.

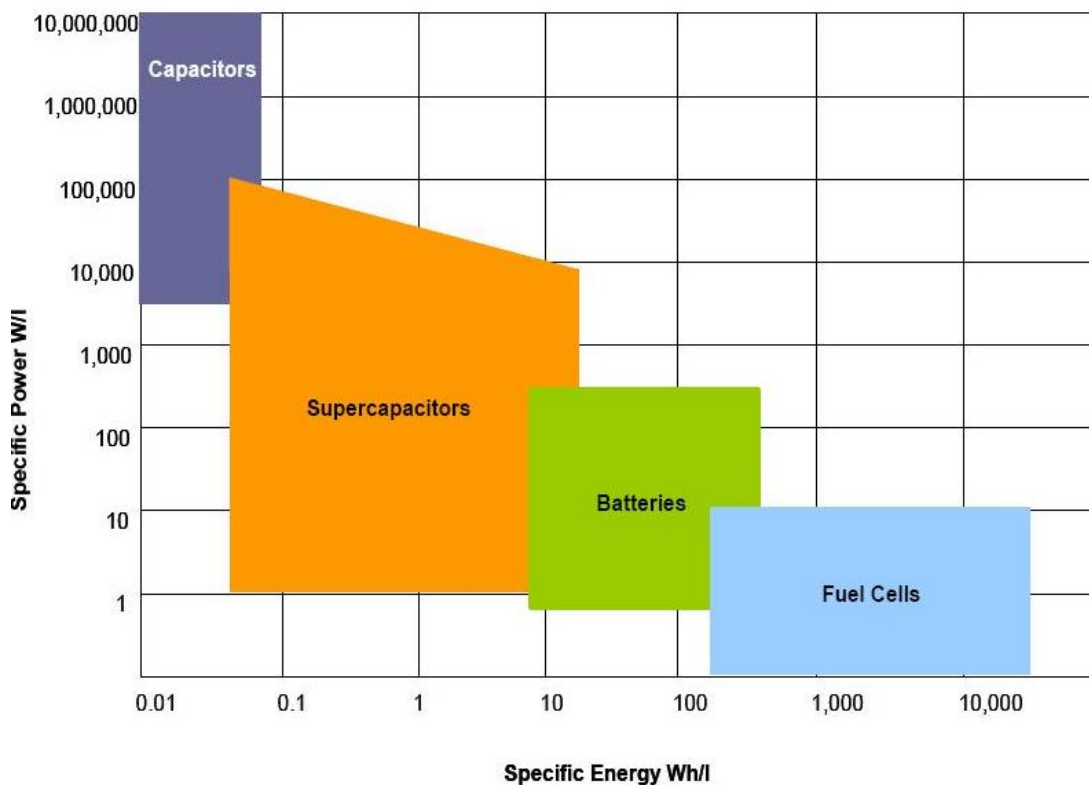


Figura 1.1- Diagrama de Ragone. Extraído de [1] adaptado

Na figura 1.2 temos a representação da influência da pseudocapacitância. A linha verde representa um capacitor ideal, a linha laranja representa um capacitor resistivo e a linha preta representa a influência da pseudocapacitância, onde podemos perceber um ganho de capacitância devido a presença da pseudocapacitância.

A pseudocapacitância associa-se com a corrente e a variação de potencial da dupla camada elétrica pelo fato de haver transferência de carga elétrica e relaciona-se a processos faradaicos reversíveis.

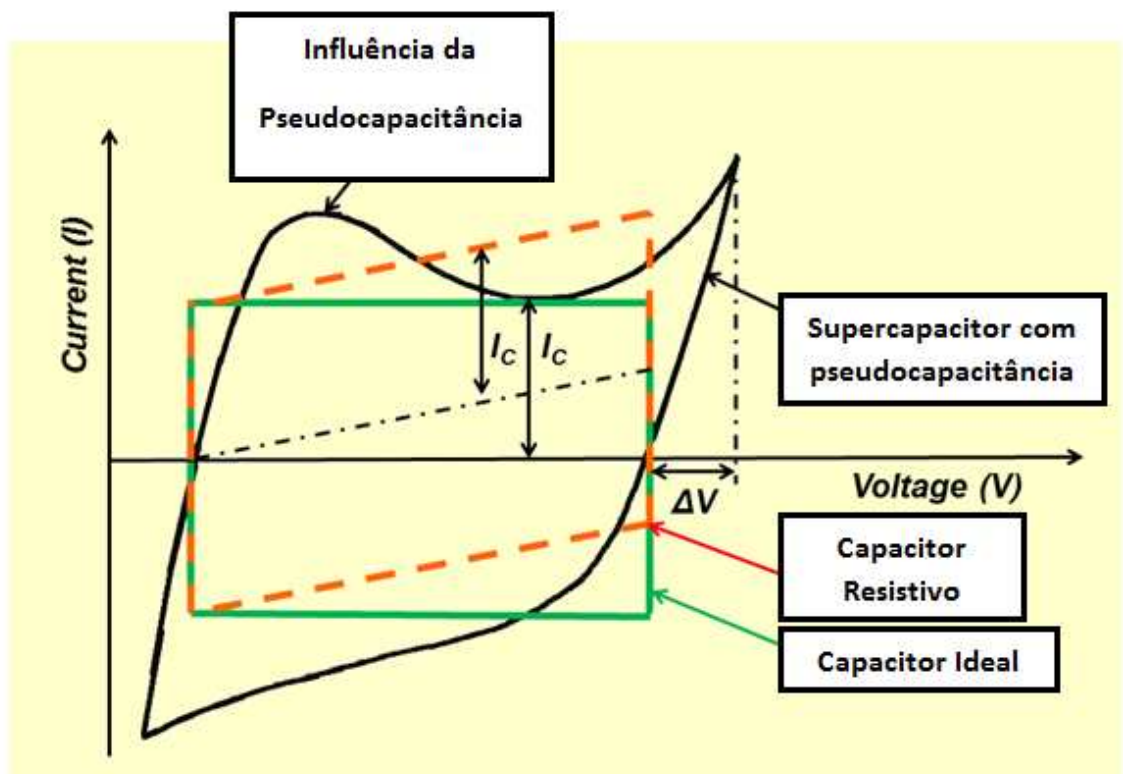


Figura 1.2- Diagrama da Influência da Pseudocapacitância. Extraído e adaptado de <http://www.wikipedia.org/wiki/Pseudocapacitance>

1.3-Nanocompósitos

Na tentativa de obter materiais mais avançados temos os nanocompósitos, que são materiais formados por duas ou mais substâncias, orgânicas ou

inorgânicas, que combinadas passam a possuir propriedades únicas. Essas propriedades dos nanocompósitos podem ser diferentes das apresentadas pelas substâncias que os constituem ou uma combinação delas. Estes materiais podem ser considerados híbridos e possuem pelo menos um de seus componentes em escala nanométrica.

Um de seus componentes é a matriz que pode possuir partículas de seus outros componentes dispersos nela [6], no nosso caso, a matriz será o filme fino de nanotubo de carbono.

O nanocompósito que foi preparado neste trabalho visando aplicação em supercapacitores teve como componentes os nanotubos de carbono e óxido de ferro.

1.4-Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (CNT- Carbon Nanotube) são uma forma alotrópica do carbono que possui estrutura tubular de espessura nanométrica. A estrutura base é o grafeno [7]. As folhas de grafeno podem formar um único tubo ou vários tubos concêntricos. Quando possui um único tubo são denominados nanotubos de paredes simples (SWCNT – *Single-wall Carbon Nanotube*) e quando possuem vários tubos concêntricos são denominados nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT- *Multi-wall Carbon Nanotube*), como representado na figura 1-1.

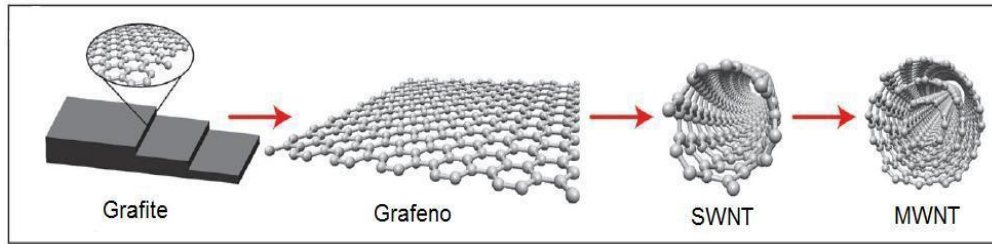


Figura 1-3-Estruturas do grafite, grafeno, nanotubo Single Wall e Multi Wall (8).

As primeiras observações dos nanotubos de carbono datam do meado dos anos 70, quando estudando fibras de carbono de escala micrométrica, Endo [9], obteve grafites tubulares de escala nanométricas que podiam ser produzidos através do processo de pirólise de hidrocarbonetos. Somente anos mais tarde, no início dos anos 90, Iijima [10], relatou a existência de microtúbulos helicoidais concêntricos de carbono.

Os nanotubos de carbono são estruturas que hoje despertam grande interesse no campo da ciência e da tecnologia por possuírem propriedades eletrônicas e mecânicas de grande aplicabilidade em diversas atividades humanas. As propriedades dos nanotubos são muito específicas pelo fato destes possuírem uma estrutura incomum.

Os SWCNT apresentam diâmetro de 0,4 a 2nm e propriedades elétricas definidas por seu diâmetro e quiralidade. A quiralidade é definida de acordo com a orientação da estrutura em relação à direção do tubo de grafeno. Os MWCNT possuem diâmetro entre 2-10nm e sua condutividade elétrica é semelhante a um metal. O espaçamento dos tubos ($\sim 3,4\text{\AA}$) que a forma relaciona-se a combinação das folhas de grafeno e de forças fracas, forças de Van der Waals, que agem entre os tubos. Os nanotubos de carbono utilizados neste trabalho serão do tipo MWCNT,

que apresentam a condutividade elétrica semelhante à de um metal que eles apresentam.

As propriedades elétricas e mecânicas dos nanotubos de carbono propiciam a união entre eles e materiais frágeis e isolantes. A superfície dos CNT tem a capacidade de absorver moléculas [11]. A química da superfície dos nanotubos de carbono pode ser alterada pelo fato de alguns átomos se ligarem a outros átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio. Essa mudança de superfície é vantajosa para a preparação do nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de ferro.

1.5- Óxidos Metálicos

Os óxidos metálicos compostos binários possuem propriedades que variam de semicondutores a metais e isolantes. A superfície destes, em sua maioria, desempenham papéis de fundamental importância em uma variedade de fenômenos [12-13].

1.5.1-Óxido de ferro

O óxido de ferro é um composto binário formado de oxigênio e ferro, sendo o ferro o quarto elemento mais abundante da Terra, encontrando-se amplamente distribuído na natureza.

Neste trabalho o interesse pelo óxido ferro se deu também pelo fato da grande maioria dos óxidos metálicos possuírem a característica de pseudocapacitância com já citado na seção 1.2.

1.6-Deposição Eletroforética

A Deposição Eletroforética (EPD- Electrophoretic Deposition) é uma técnica que consiste em se aplicar uma tensão entre dois eletrodos, que compõem a célula eletroforética, quando mergulhados em uma suspensão, gera assim um campo elétrico que direcionará as partículas carregadas presentes na suspensão para um dos eletrodos, ocorrendo assim o depósito dessas partículas.

A EPD foi utilizada pelo fato de poder aplicá-la para qualquer sólido na forma de pequenas partículas suspensas em um solvente. Produzindo-se assim filmes finos mais homogêneos microscopicamente com estrutura tridimensional [14-15].

Para a produção dos filmes finos que foram preparados neste trabalho foi utilizada uma célula eletroforética, representada na figura 1.2, composta de dois eletrodos, sendo um o eletrodo de trabalho e o outro o contra eletrodo de grafite, imersos em uma suspensão de CNT's e conectados a uma fonte de tensão que controla o tempo e a intensidade da tensão aplicada.

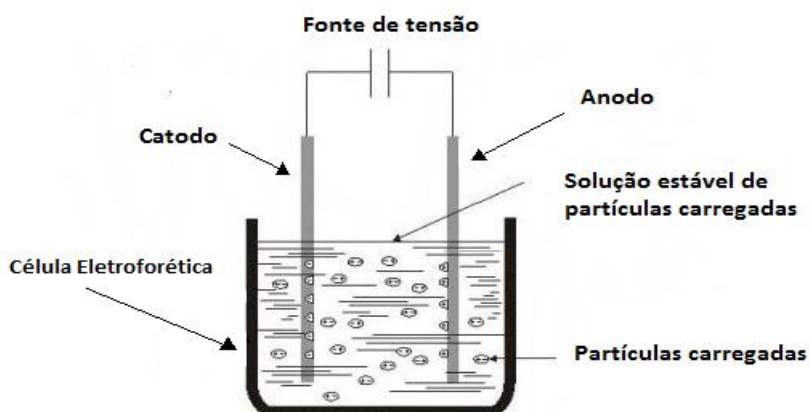


Figura 1-4-Esquema de uma célula eletroforética. Adaptado de [15]

1.7- Eletroquímica

O estudo da eletroquímica se baseia em fenômenos químicos que envolvem a separação de cargas elétricas. Essa separação de cargas leva às transferências de cargas na superfície dos eletrodos que são diferentes e imersos no eletrólito [16].

Experimentos eletroquímicos controlados podem a ser executados em uma célula eletrolítica contendo um eletrólito e de três eletrodos, (Figura 1-3), conectados a um potenciostato. Os eletrólitos escolhidos foram Na_2SO_4 1Molar/aquosa, NaOH 1 Molar/ aquosa e NaClO_4 0,5Molar/DMF.

O potenciostato, o qual os eletrodos são conectados, controla a espécie iônica que será reduzida por meio da corrente que flui ao eletrodo, ou ainda, por meio da carga depositada [17].

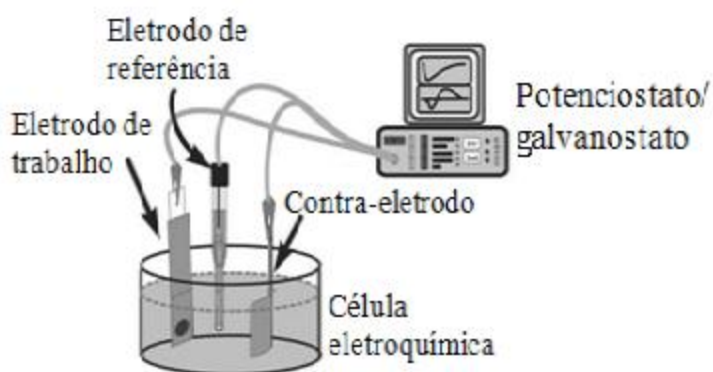


Figura 1-5 Célula eletroquímica convencional de três [19- 24].

1.7.1- Eletrodeposição

Eletrodeposição é a técnica que nos permite preparar depósitos de sólidos através de um processo eletroquímico sobre superfícies de eletrodos [19]. Na presença de uma corrente elétrica fluindo através da interface eletrodo/eletrólito haverá reações químicas de oxidação e/ou redução [20]. No processo de

eletrodeposição é necessário que seja escolhido um potencial na faixa de redução, ou seja, na faixa onde ocorre em aumento brusco de corrente. O controle da corrente no eletrodo de trabalho e no contra eletrodo, assim como as medidas da diferença de potencial realizadas entre os eletrodos, é feito pelo potenciostato, que está conectado aos eletrodos.

Neste trabalho o material que se eletrodepositará será o ferro sobre os nanotubos de carbono.

1.7.2- Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica será a técnica utilizada para obtenção de informações dos processos eletroquímicos das reações que ocorrem no eletrodo de trabalho. Esta técnica é de fundamental importância em experimentos potenciostáticos para determinação do potencial de redução ou da faixa de potencial em que ocorre a redução de íons [18-20].

Das informações fornecidas pela voltametria a que mais nos interessa é a transferência de elétrons e a identificação do potencial onde ocorre a redução dos íons de ferro no eletrodo.

CAPÍTULO 2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento de preparação dos filmes finos de nanotubos de carbono utilizados neste trabalho foi desenvolvido pelo LESP (LESPA- Laboratório de Eletrodeposição, Superfícies e Películas Avançadas) no trabalho de mestrado da aluna Juliana Rodrigues Franco [15].

2.1-Preparação dos eletrodos de trabalho

O substrato, ou eletrodo de trabalho, escolhido para ser utilizado neste trabalho foi uma folha fina (espessura) de aço inox. A escolha ocorreu por ser este um eletrodo condutor, um material relativamente flexível e usualmente empregado como coletor em eletrodos de capacitores. O aço foi cortado em quadrados de área 1cm^2 cada um. Este foi apoiado sobre uma haste metálica, com a qual o contato elétrico é mantido através da utilização de cola prata. Em seguida ele foi revestido por uma máscara de fita de Teflon. Fita que é quimicamente inerte as reações químicas que o substrato será exposto. Nesta fita foi feito um orifício de 6 mm de diâmetro utilizando um vazador.

2.2-Deposição Eletroforética dos filmes finos de nanotubos de carbono

2.2.1-Suspensão

A suspensão utilizada para deposição eletroforética consta de 30 ml de Dimetilformamida (DMF) $\text{CHON}(\text{CH}_3)_2$, solvente orgânico muito utilizado para a dispersão de nanotubos de carbono e a este é acrescido CNT na concentração 0,4mg /ml. Em seguida a suspensão é levada ao ultra-som, onde é agitada por

15min. Acrescenta-se 0,5ml de Álcool Polivinílico (PVA), um surfactante, aos 30 ml de suspensão. Esta novamente é levada ao ultra-som por mais 15min. Para então seja acrescentado iodo na concentração de 0,5mg/ml de suspensão . O iodo é inserido na suspensão com a finalidade de induzir carga positiva aos nanotubos de carbono. Cada vez que a suspensão foi utilizada a mesma ficava previamente no ultra-som por cerca de 15min para que os nanotubos de carbono tenham uma melhor dispersão.

2.2.2-Célula Eletroforética

A célula eletroquímica utilizada foi composta de um bécker, um contra-eletrodo de grafite e o eletrodo de trabalho. O eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo são posicionados dentro do bécker de maneira que fiquem paralelos-um de frente para o outro a uma distância ~2cm para que o campo elétrico seja homogêneo durante a deposição eletroforética.

Os eletrodos são conectados a uma fonte de tensão (Source Metter Keythley 250V/2,5) que controla o potencial pulsado aplicado e o intervalo de tempos através de um software.

2.2.3-Deposição Eletroforética de CNT's

Para a eletrodeposição dos nanotubos de carbono sobre o substrato de aço inox utilizou-se a técnica de deposição eletroforética. A técnica consiste na aplicação de um potencial pulsado que gera um campo elétrico homogêneo no interior da célula[14].. Esse campo elétrico direciona as partículas suspensas para um dos eletrodos onde essas se aglutinam formando o depósito. O potencial aplicado deve ser pulsado, pois por ser um potencial alto há formação de bolhas, e durante os intervalos dos pulsos as bolhas podem se desfazer.

O depósito, na forma de filmes finos de nanotubos de carbono, possui mais homogeneidade quando se utiliza 20 pulsos de 100V por 0,5s, com intervalos de 10s entre os pulsos. Os parâmetros utilizados foram descritos em estudos feitos no LESPÁ pela aluna Juliana Rodrigues Franco [15].

2.3-Preparação dos nanocompósitos

2.3.1- Solução

A eletrodeposição de ferro sobre os nanotubos de carbonos foi realizada utilizando-se uma solução 1molar de sulfato de ferro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) em 25 ml de água destilada e deionizada, 25 ml de álcool iso-Propílico P.A. ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$).

2.3.2-Eletrodeposição de ferro sobre CNT's

A eletrodeposição consistiu na aplicação de um potencial fixo no eletrodo de trabalho. A eletrodeposição foi realizada em uma célula eletroquímica composta de três eletrodos, o eletrodo de trabalho, o contra-eletrodo e o eletrodo de referência, conectados ao potenciostato Versa STAT 3 e imersos na solução eletrolítica mencionada no item 2.3.1. [19-21-22-23]. Na figura 2-2 está representada a célula eletroquímica utilizada. Os eletrodos utilizados para eletrodeposição são nomeados de acordo com a função que desempenham. No eletrodo de trabalho localizam-se os filmes finos de nanotubos de carbono onde se depositou o ferro e ocorrem as reações de interesse. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo Ag/Ag Cl. Já o contra-eletrodo foi um eletrodo de platina [24-25].

Para se eletrodepositar ferro sobre os nanotubos de carbono foi necessário determinar o potencial de redução dos íons presentes na solução eletrolítica. Para isso foi realizado um estudo do comportamento voltamétrico dos eletrodos com

nanotubos de carbono por meio da técnica de voltametria cíclica. A voltametria cíclica pode identificar os picos de corrente onde ocorrem as reações de redução e oxidação. A curva obtida, voltamograma, pode indicar também se houve o depósito de ferro.

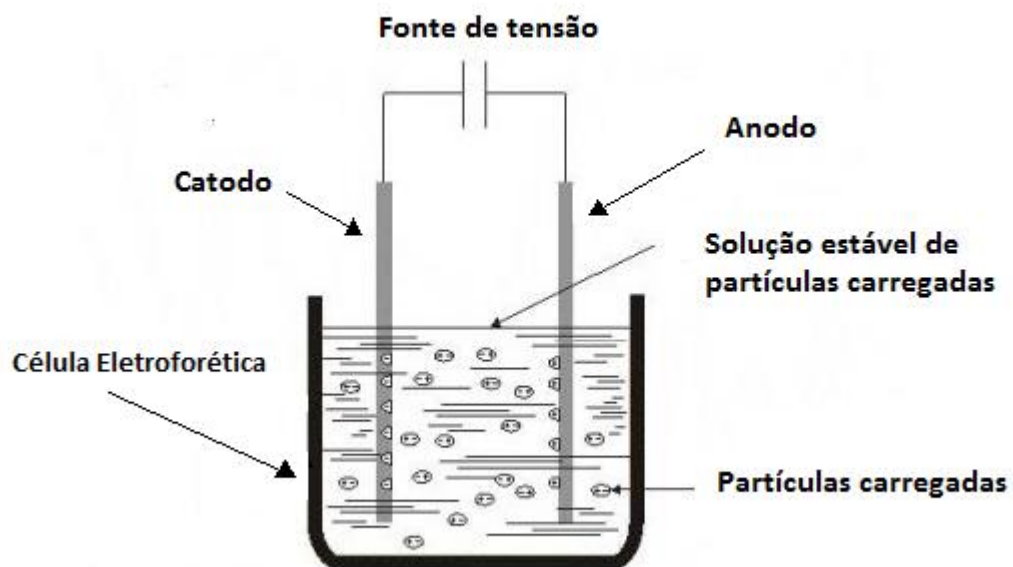


Figura 2-1-Célula eletroquímica. Os eletrodos que compõem a célula eletroquímica encontram-se conectados ao potenciostato Versa STAT 3. Extraído [25] e adaptado

2.4-Tratamento térmico

A oxidação do ferro se dá de maneira espontânea na atmosfera, porém visando a oxidação completa e mais uniforme. Os nanocompósitos passaram por um tratamento térmico após a eletrodeposição. Esse tratamento foi realizado em forno tubular aberto-mostrado na figura 2-3. As amostras foram termicamente tratadas durante dez horas a uma temperatura aproximada de 450°C.



Figura 2-2-Forno tubular aberto.

2.5- Caracterização

2.5.1-Comportamento capacitivo

A capacitância dos nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxido de ferro obtidos foi estudada em diferentes eletrólitos através de ensaios de voltametria cíclica.

Para esta análise foram realizadas medidas do potencial de circuito aberto dos eletrodos de trabalho nos diferentes eletrólitos. Em torno do valor do OCP (OCP - Open Circuit Potencial), realiza-se uma série de varreduras com taxas diferentes. Neste trabalho as taxas de varreduras foram 50, 100, 150, 200, 250 e 300mV/s. As varreduras realizadas fornecem uma curva típica, o voltamograma, no qual é possível observar o domínio de processos não-faradaicos e a presença de correntes faradaicas (correntes catódicas) com dependência do potencial. Para cada eletrólito foi avaliada a faixa de potencial onde o comportamento eletroquímico do eletrodo de trabalho era predominantemente não-faradaicos.

No voltamograma, adotando-se um potencial como referência, verificamos a dependência dos valores de corrente de saturação em função da varredura [7]. Fixando um potencial em todas as varreduras temos, para cada varredura, um valor para I_{Sat} (I_{Sat} – corrente saturada). Construindo um gráfico I_{Sat} versus v (v - taxa de varredura) encontramos uma reta em que o coeficiente angular desta reta equivale ao valor da capacitância do nanocompósito analisado.

2.6- Caracterização Morfológica dos Nanocompósitos

2.6.1- Microscopia Eletrônica de Varredura

Utilizando o microscópio eletrônico de varredura da marca JOEL (JSM-6010LA) localizado no departamento de Física da UFV, obtiveram-se imagens das amostras para um estudo morfológico dessas. Para se fixar as amostra no suporte metálico foi utilizado cola prata, melhorando a condutividade do material.

CAPÍTULO 3-RESULTADOS

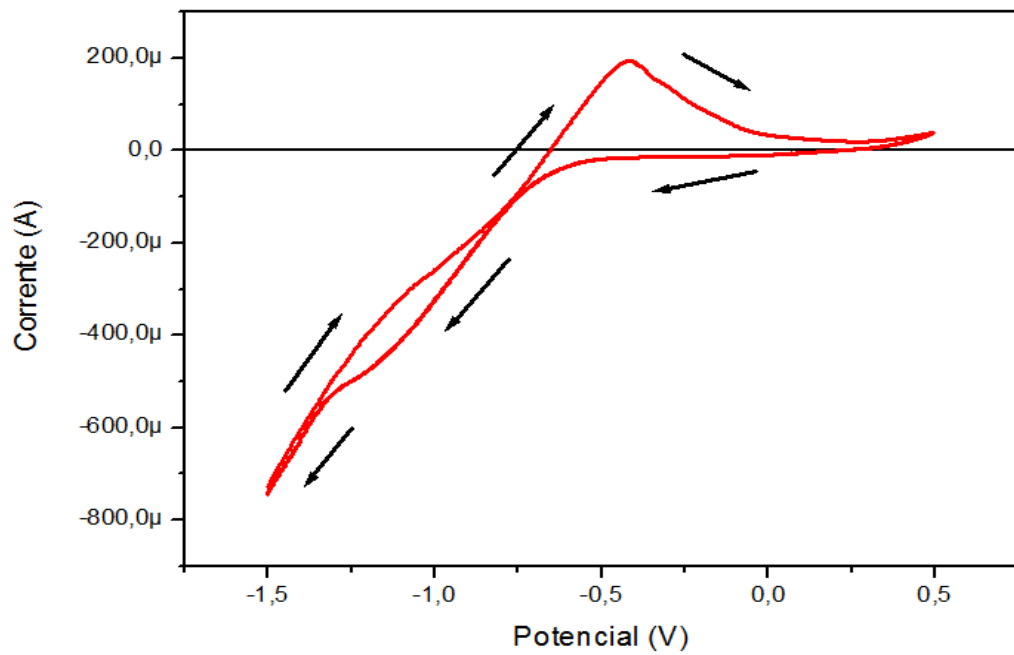
3.1-Preparação dos nanocompósitos

Para a escolha do potencial utilizado na eletrodeposição foi realizada o estudo voltamétrico do eletrodo de trabalho de nanotubos de carbono na solução de eletrodeposição para determinar as faixas de potenciais de oxidação e redução.

Para se eletrodepositar o ferro é necessário escolher um potencial fixo que se encontre na faixa de redução dos íons de ferro. Nesta faixa há um aumento brusco de corrente catódica (negativa). Na varredura de volta, rumo a potenciais positivos, a presença de uma corrente anódica indica a presença e remoção do depósito.

A voltametria apresentadas nas figuras 3-1 e 3-1b partiu de um potencial de 0V e teve os vértices em -1,5V e 0,5V, e taxa de varredura de 0,01V/s. Na figura 3-1a as setas indicam o sentido da varredura. Na figura 3-1b a região destacada indica a faixa de potenciais mais negativos onde a corrente é catódica, teoricamente os potenciais mais propícios para serem utilizados na eletrodeposição de ferro.

a)



b)

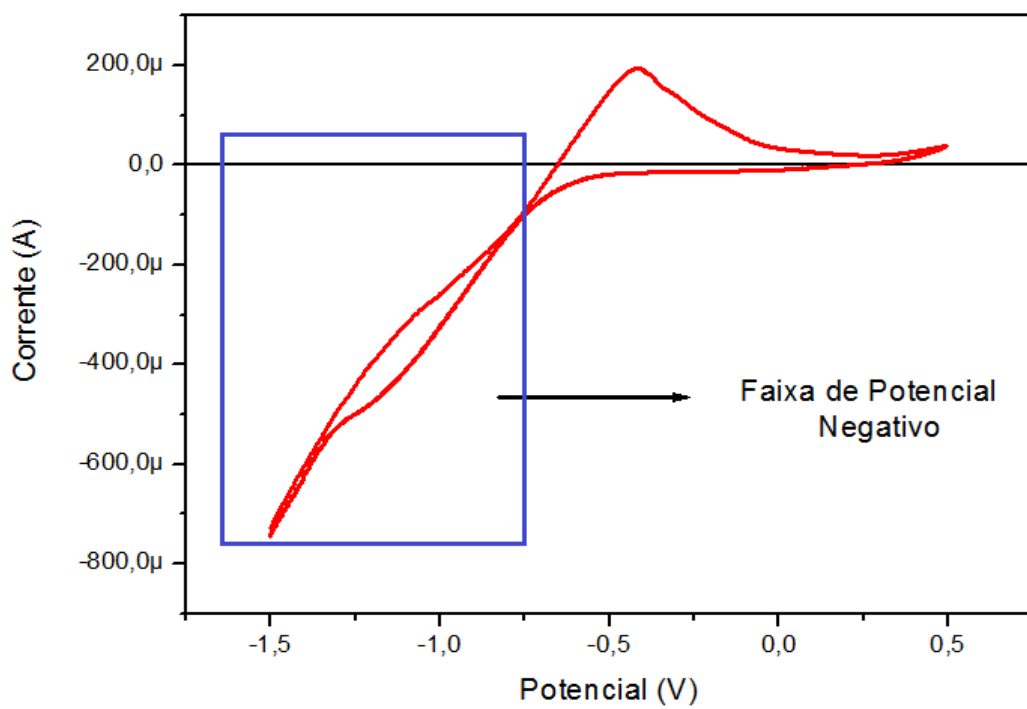


Figura 3-1: Voltamograma de um ciclo: (a) Sentido da varredura. (b) Faixa de potencial mais negativo

Nas primeiras tentativas de se obter o nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de ferro foram realizadas ensaios potencioestáticos tradicionais. Nestas se aplicou simplesmente um potencial ao eletrodo de trabalho na faixa de redução durante um tempo e após o desligamento da célula e retirou-se o eletrodo da mesma. Em seguida foi realizado o tratamento térmico nas amostras. E logo após, amostras foram observadas no Microscópio Eletrônico de Varredura onde não foi possível observar nenhum depósito nas imagens realizadas, ou seja, em algum momento do procedimento o depósito se desfazia.

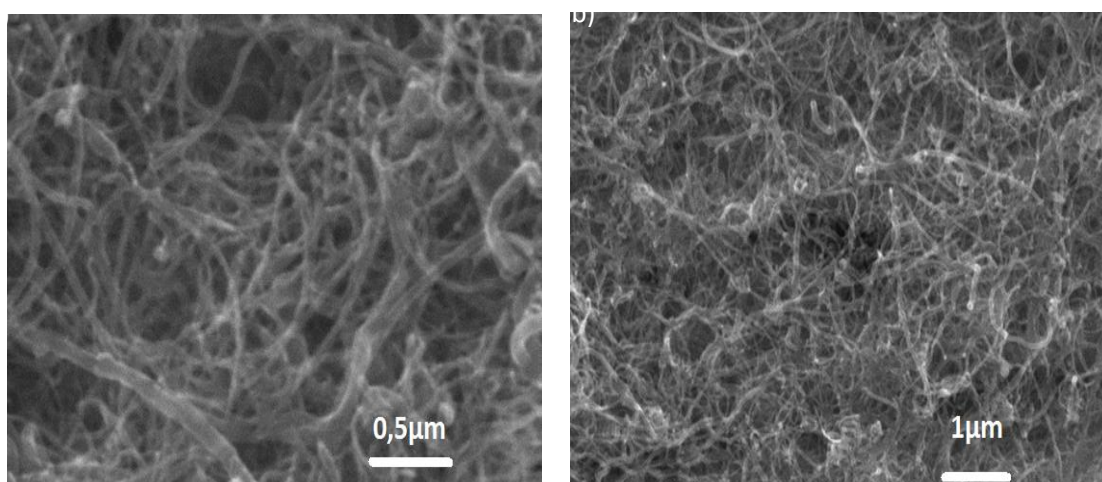


Figura3-1- Imagens de Microscópia Eletrônica de Varredura. (a) e (b) Amostras só CNT

Observou-se que nos instantes que sucediam a eletrodeposição até a retirada da amostra da célula eletroquímica o potencial da célula se deslocava para +0,5V. Esse potencial é mais positivo que o valor do pico de remoção, por isso era removido após a eletrodeposição. Para elucidar o que estaria acontecendo ao depósito foram realizados ensaios de deposições seguidas de voltametrias parciais. A tais experimentos aplicavam-se potenciais na faixa catódica por um tempo e em seguida, sem desligar a célula, realizava-se uma varredura em direção a potenciais mais positivos.

Na figura 3-2 observamos que na varredura parcial realizada de -1,5V a 0V

(linha vermelha) após ficar em $-1,5\text{V}$ durante 20s , encontramos um grande pico de corrente catódica indicando que houve a formação de depósito em $-1,5\text{V}$. Na varredura parcial de -1V a 0V (linha verde) após ficar em -1V durante 20s também observamos a formação de um pico de corrente anódica, ou seja, há depósito, porém em menor quantidade, visto que, este pico é menor que o anterior. Quanto mais tempo era aplicado o potencial $-1,5\text{V}$ ou -1V a célula, antes da varredura, maior era o pico de corrente anódica na varredura (experimento não mostrado). Isso indica que a deposição em $-1,5\text{V}$ ou -1V é proporcional ao tempo de aplicação destes potenciais, conforme é esperado para uma eletrodeposição potencioestática. Na varredura de $-0,8\text{V}$ a 0V (linha azul) após aplicar $-0,8\text{V}$ por 20s , não foi observado pico de corrente anódica significativo. Adicionalmente, este pico de corrente anódica não depende do tempo de aplicação do potencial inicial (experimento também não apresentado). Deste modo, esta corrente anódica não está associada à remoção de depósito, que estaria se formando em $-0,8\text{V}$

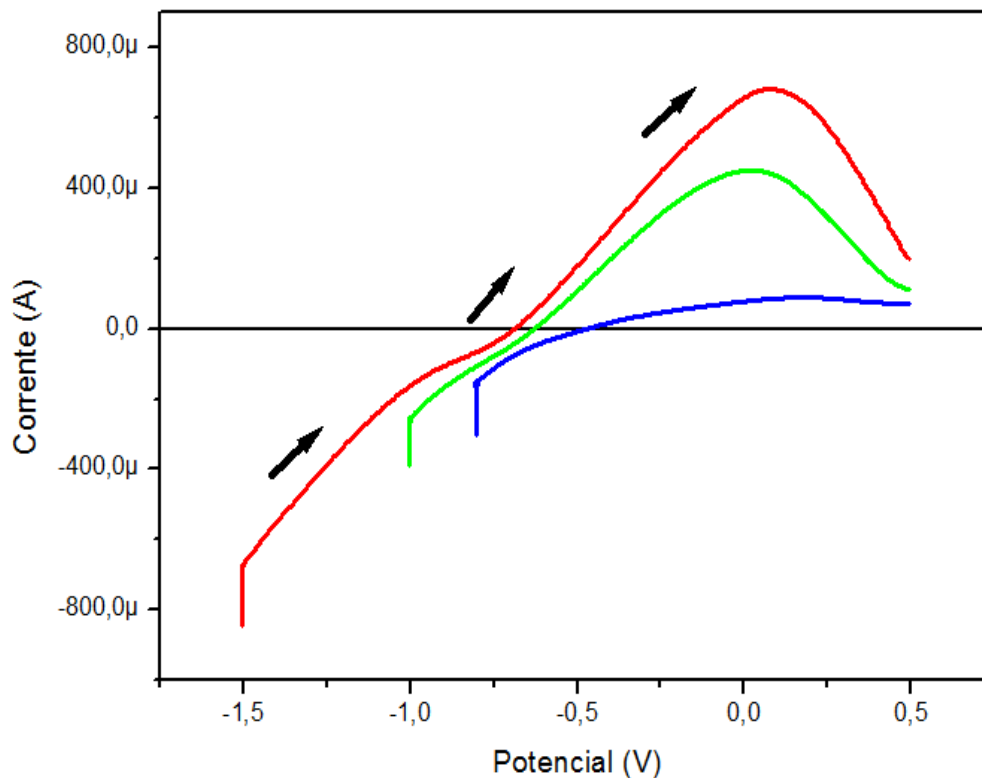
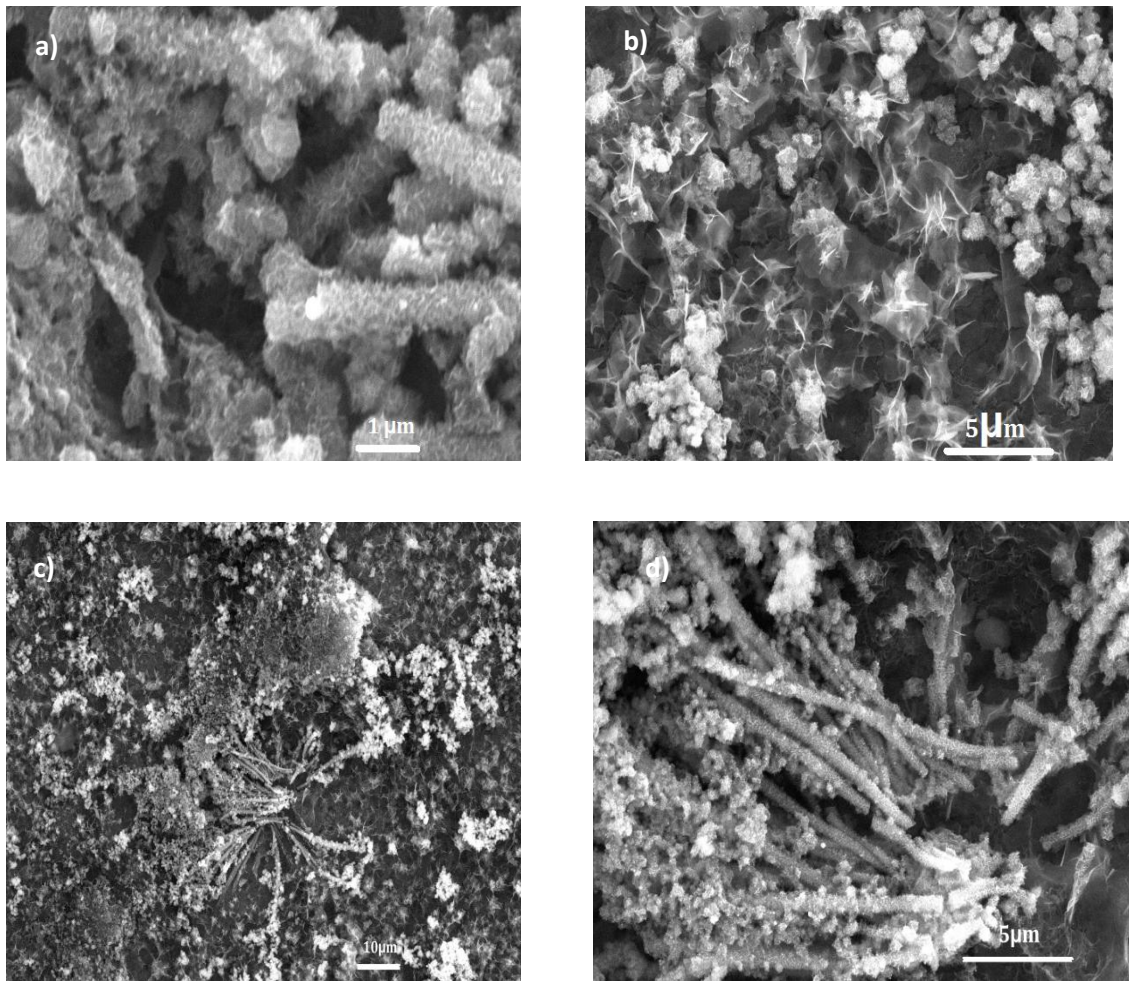


Figura 3-2- Varredura parcial

Tendo em mãos todas essas informações realizou-se a eletrodeposição de ferro nos nanotubos de carbono de maneira diferente. Ficou definido que a eletrodeposição de ferro se realizaria com a aplicação um potencial de -1,5V e em seguida seria aplicado potencial de equilíbrio de -0,8V durante tempo suficiente para se retirar a amostra da célula eletroquímica.

Depois desse novo processo de eletrodeposição as amostras passaram pelo tratamento térmico. E as novas imagens feitas no Microscópio Eletrônico de Varredura mostraram a presença de revestimento os nanotubos de carbono, como visto nas imagens da figura 3-3. Nas imagens da abaixo, figura 3-3, não vemos os nanotubos de carbono devido ao fato deles terem sido completamente revestidos de ferro no processo de eletrodeposição.



Figuras 3-3- Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura. (a) e (b) Amostras com 10mC. (c) e (d) Amostras com 100mC

Foi realizado um estudo sobre o tempo de duração do tratamento térmico. As amostras que passaram por um tratamento térmico de 2 horas a 300°C, como já era realizado para outros nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxidos metálicos, porém o depósito não se apresentava estável eletroquimicamente e a oxidação do ferro também não era completa, daí a justificativa de se fazer o estudo da variação da temperatura e da duração do tratamento térmico.

Porém os nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxido de ferro não apresentaram uma satisfatória oxidação do ferro (experimento não mostrado). Sendo assim, foram realizados vários experimentos (experimentos não mostrados) variando a temperatura e o tempo de duração do tratamento térmico, aonde chegou-se a uma melhor oxidação do ferro e estabilidade eletroquímica quando as amostras que passaram por um tratamento térmico de 10 horas a 450°C.

3.2-Estudo da capacitância para diferentes eletrólitos

Foi analisada a capacitância do nanocompósito preparado em três eletrólitos diferentes, Na₂SO₄ 1 molar solução aquosa de pH 7, NOH 1 molar solução aquosa de pH 14 e NaClO₄ 0,5 molar/DMF. Foram estudados três tipos de filmes finos diferentes, tratados termicamente e nanocompósito de nanotubo de carbono e oxido de ferro com eletrodeposição limitada por carga em 10mC e 100mC. A escolha desses filmes finos se deu pelo fato de se esperar uma capacitância bem maior no nanocompósito que apresenta maior carga depositada.

Foram analisados os filmes finos de nanotubos de carbono. Na figura 3-4 são apresentadas varreduras realizadas com esses filmes finos de nanotubos de carbono na mesma janela de varredura, porém em eletrólitos diferentes. A curva que representa a varredura realizada no eletrólito Na₂SO₄ 1M/aquosa e NaClO₄ 0,5M/DMF se assemelham e a curva apresentada no eletrólito NaOH 1M/aquosa. Todas as curvas são típicas de um sistema predominantemente não-faradaícos. O filme apresenta uma curva com maiores áreas e corrente mais intensa. Isto significa que a capacitância é maior para o eletrólito NaOH 1M/aquosa nesta faixa de varredura.

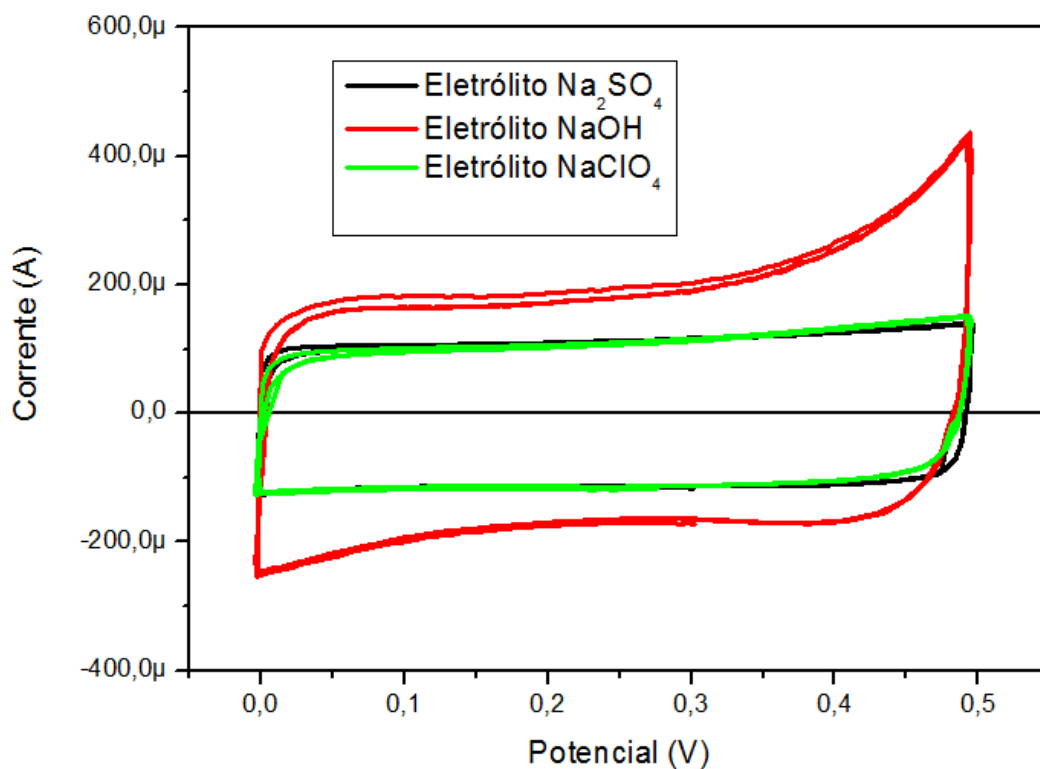


Figura 3-4- Voltametria Cíclica de filme fino de nanotubos de carbono tratados termicamente em diferentes eletrólitos, taxa de varredura de 300mV/s e $\Delta V = 0,0V$ a 0,5V.

Quando ampliamos a janela de potenciais para faixas onde esses são mais negativos percebemos uma variação no desenho da curva. Nos eletrólitos NaClO₄ 0,5M/DMF e NaOH 1M/aquosa foi observado um par de “ombros” de corrente anódica/catódica (ver setas na figura 3-5) típicos de um processo faradaicos reversível (redução/ oxidação). No eletrólito Na₂SO₄ na faixa de potenciais mais positivos a curva se mantém com as mesmas características da varredura feita numa faixa de potencial menor (figura 3-4).

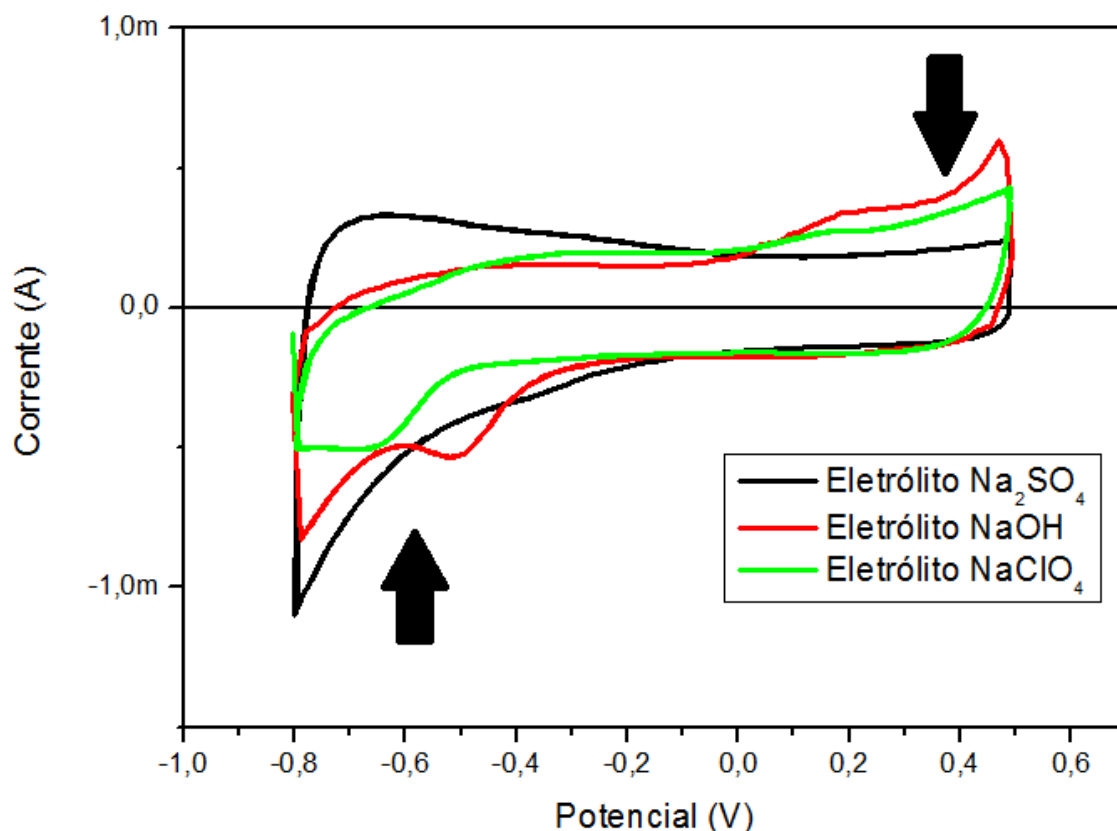


Figura 3-5- Voltametria Cíclica de filme fino de nanotubos de carbono tratados termicamente em diferentes eletrólitos, taxa de varredura de 300mV/s e $\Delta V = -0,8V$ a $0,5V$.

De acordo com as curvas (figura 3-4 e figura 3-5) observamos que a capacitância aumenta quando há um aumento na variação de potencial, tal dependência da abertura com o potencial é típica de um processo pseudocapacitivo.

Na figura 3-6 analisou-se os nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxido de ferro eletrodepositados com limitação de carga de 10mC e foi observado que as análises feitas nos filmes finos de nanotubos de carbono (figura 3-4) se mantiveram para o nanocompósito na mesma taxa de varredura e na mesma janela de potenciais.

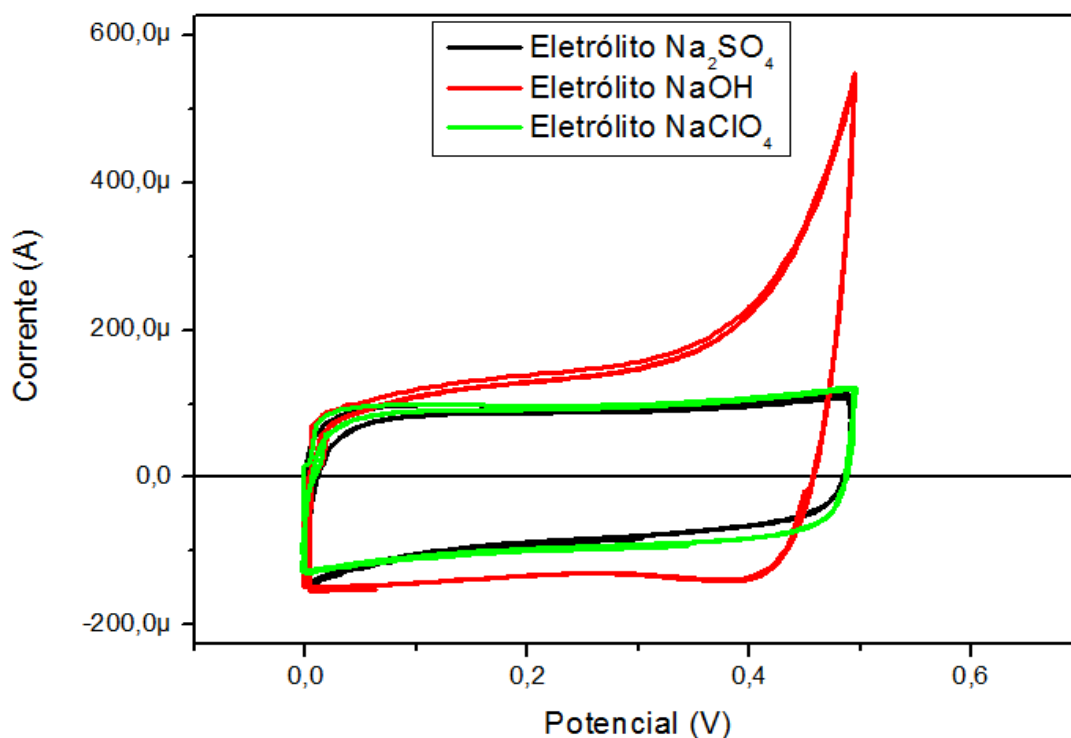


Figura 3-6- Voltametria Cíclica de nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de ferro com eletrodeposição limitada por carga de 10mC em diferentes eletrólitos , taxa de varredura de e 300mV/s e $\Delta V = 0,0V$ a 0,5V.

Porém quando se analisou o nanocompósito em uma janela de potencial de - 0,8V a 0,5V (figura3-7) encontramos no eletrólito Na₂SO₄ 1M/aquosa uma abertura na curva que é típica de um processo pseudocapacitivo. Já nos eletrólitos NaOH 1M/aquosa e NaClO₄ 0,5M/DMF encontramos a formação de um par “ombros” de corrente anódica/catódica(indicados por setas pretas na figura 3-7) que também foi encontrado nos filmes finos de nanotubos de carbono na mesma janela de potenciais.

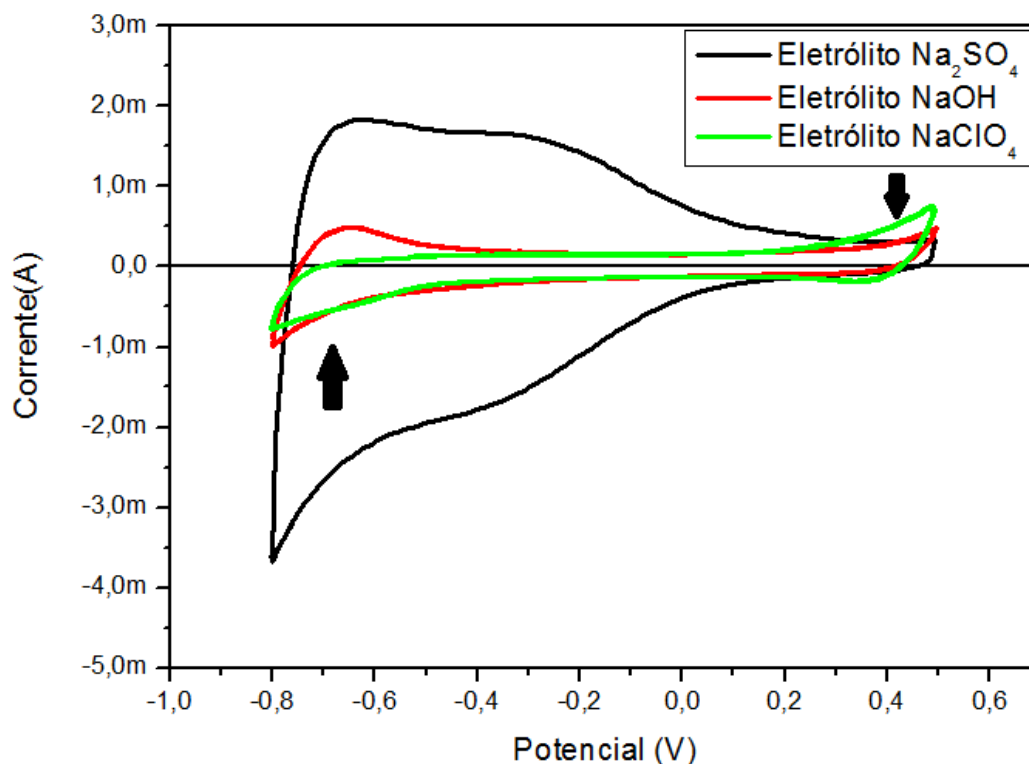


Figura 3-7- Voltametria Cíclica de nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de ferro com eletrodeposição limitada por carga de 10mC em diferentes eletrólitos e diferentes taxas de varredura: 50, 100, 150, 200, 250 e 300mV/s. Janela de potencial de -0,8V a 0,5V.

Quando foi realizado a análise dos nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxido de ferro eletrodepositados com limitação de carga de 100mC tendo os mesmos parâmetros já utilizados como os filmes finos de nanotubos de carbono e com o nanocompósito de 10mC, as curvas encontradas no eletrólito NaClO₄ 0,5M/DMF demonstraram uma inclinação que representa a presença de processo faradaícos. Na figura 3-8 temos a voltametria dos nanocompósitos de 100mC de carga em eletrólitos diferentes e na faixa de potenciais de 0,0V a 0,5V .Nos eletrólitos Na₂SO₄ 1M/aquosa e NaOH 1M/aquosa podemos encontrar características já vistas no nanocompósito de 10mC de carga.

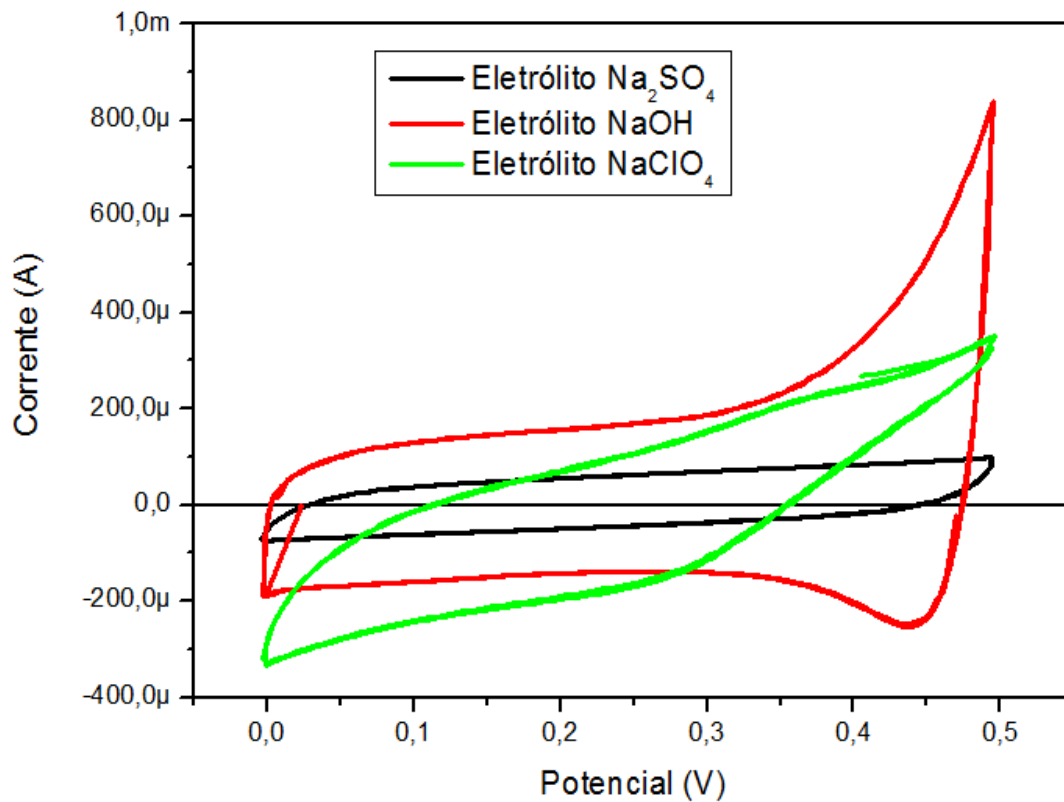


Figura 3-8- Voltametria Cíclica de nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de ferro com eletrodeposição limitada por carga de 100mC em diferentes eletrólitos, taxa de varredura de 300mV/s e $\Delta V = 0,0V$ a $0,5V$.

Na figura 3-9 na varredura no eletrólito NaClO₄ 0,5M/DMF na janela de -0,8V a 0,5V também pôde ser observado uma inclinação na curva que indica um comportamento concomitante ao não –faradaíco.

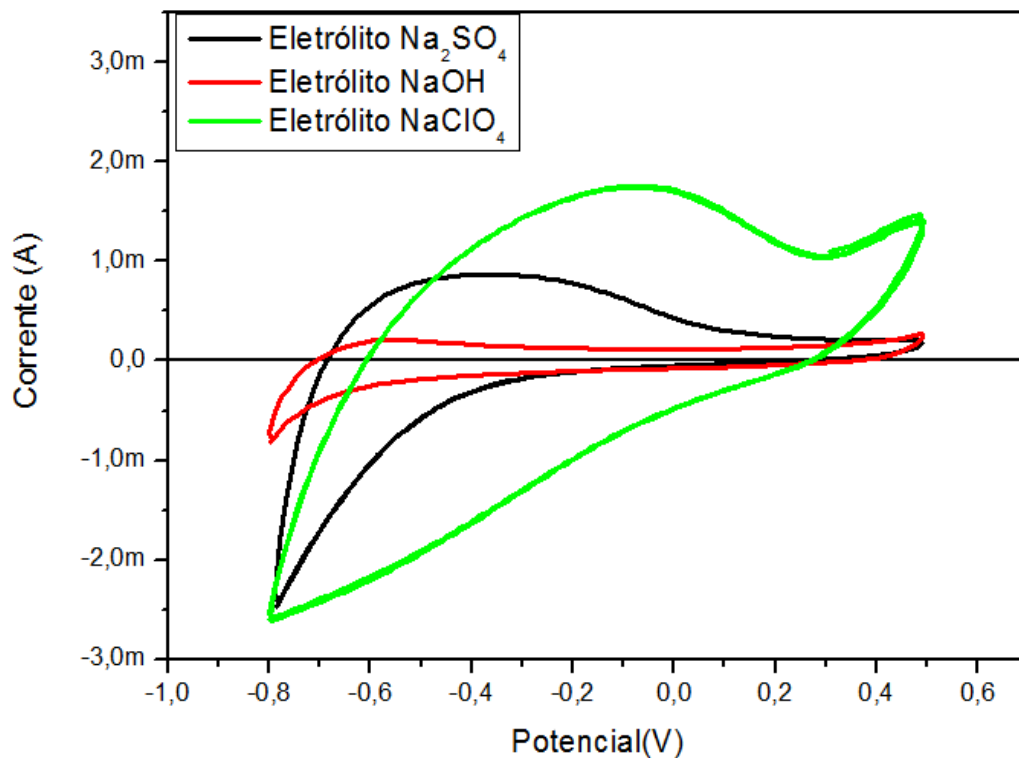
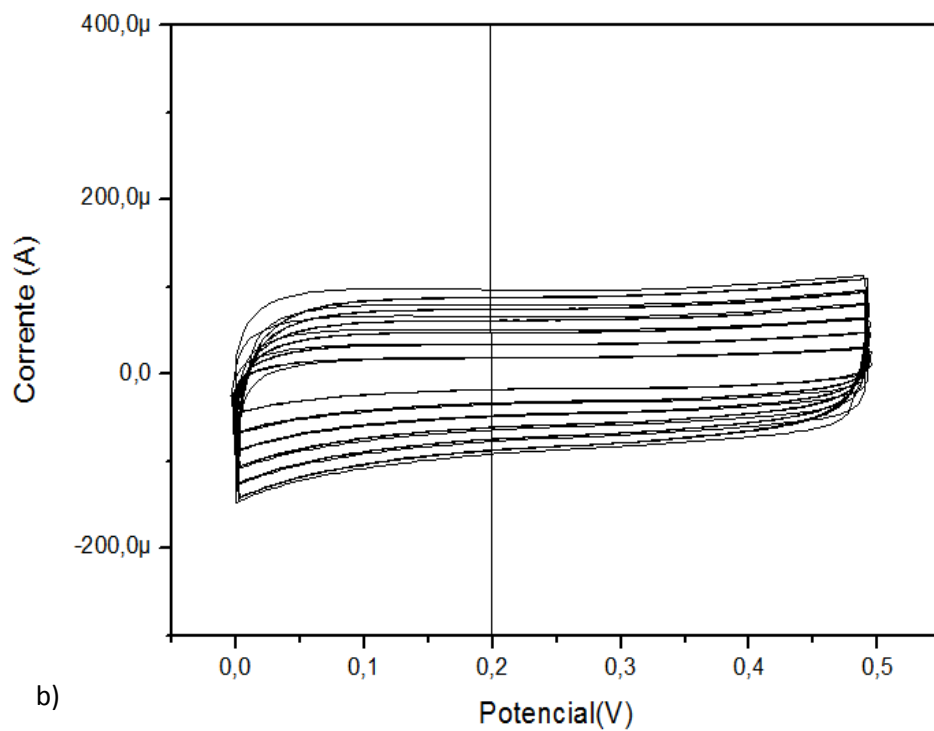


Figura 3-9- Voltametria Cíclica de nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de ferro com eletrodeposição limitada por carga de 100mC em diferentes , taxa de varredura de 300mV/s e $\Delta V = -0,8V$ a 0,5V.

A figura 3-10a representa as varreduras realizadas entre os potenciais de 0,0V a 0,5V com taxas de varreduras de 50, 100, 150, 200, 250 e 300mV/s em uma amostra de nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de ferro de 10mC. A partir destas curvas foi tomado o valor de corrente para o potencial de +0,2V e calculada a capacitância apresentada pelo nanocompósito nesse ponto. A figura 3-10b representa as varreduras realizadas entre os potenciais de -0,8V a 0,5V com as mesmas amostras e nas mesmas taxas de varreduras da figura 3-10a, porém a partir dessas curvas os valores de potenciais tomados para se calcular a capacitância foram +0,2V e -0,6V. O mesmo foi realizado com as amostras de filmes finos de nanotubos de carbono e de nanocompósito de 100mC.

a)



b)

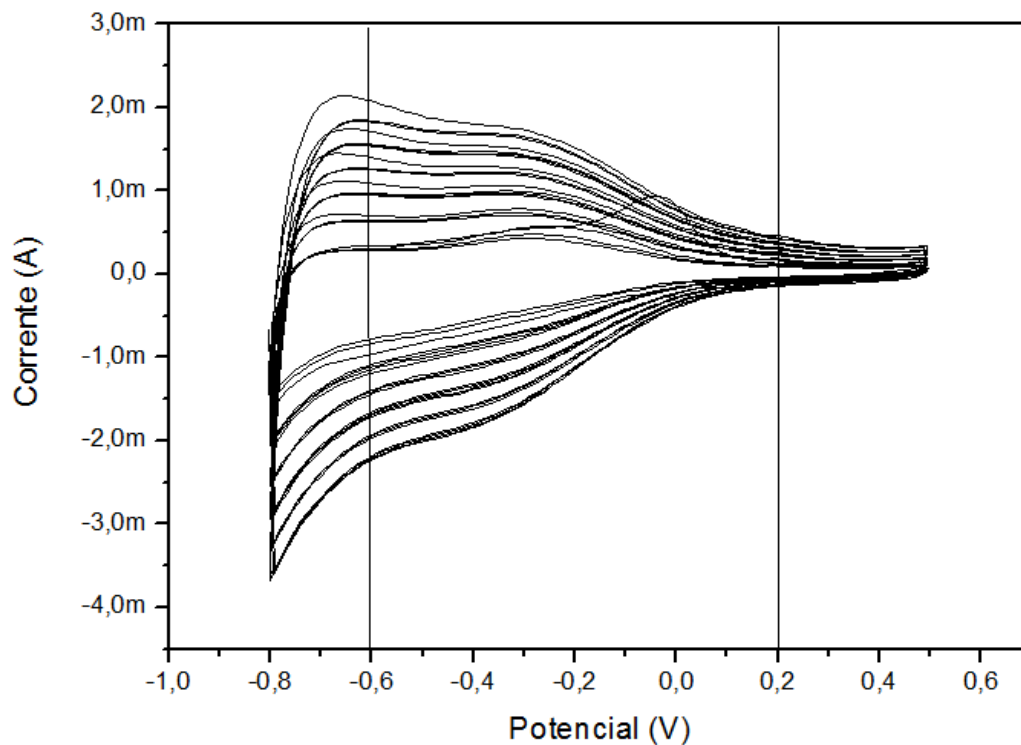


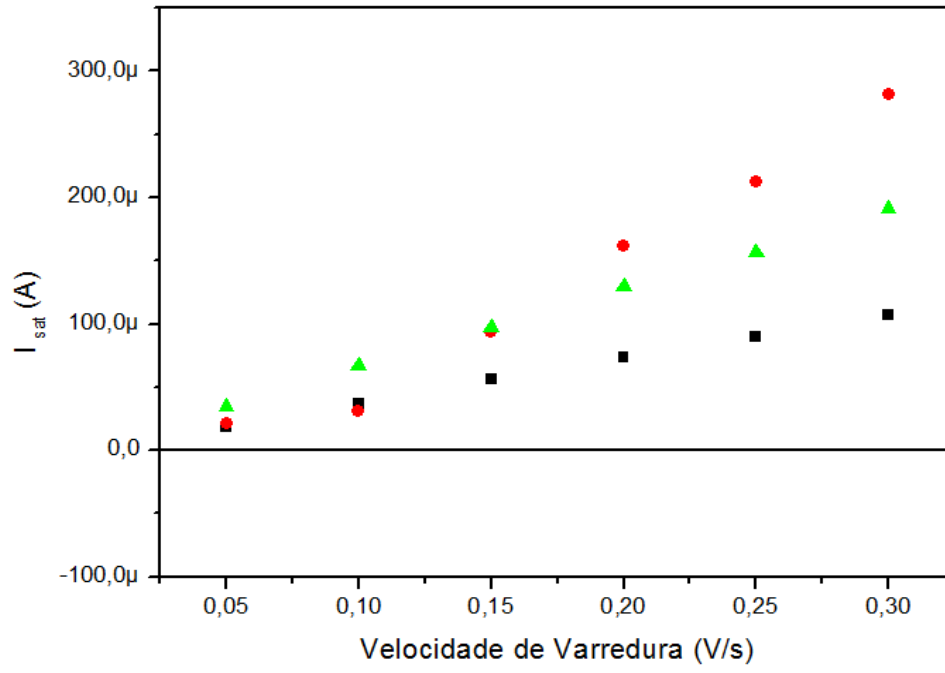
Figura 3-10- Varredura em nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de ferro com eletrodeposição limitada por carga de 10mC em uma janela de potenciais de 0,0V a 0,5V e velocidades de varredura de 50, 100, 150, 200, 250 e 300mV/s.

A capacitância equivale ao valor do coeficiente angular da reta que encontramos no gráfico I_{sat} (A) versus v (taxa de varredura-V/s). Nos gráficos representados na figura 3-10 temos os valores encontrados nas voltametrias para a corrente saturada nas taxas de varreduras de 50, 100, 150, 200, 250 e 300mV/s (figuras 3-10a e 3-10b) realizadas nos filmes finos de nanotubos de carbono termicamente tratados e no nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de ferro eletrodepositados com limitação de carga de 10mC para o potencial de -0,6V na janela -0,8V a 0,5V, +0,2V nas janelas -0,8V a 0,5V e 0,0V a 0,5V no eletrólito Na₂SO₄ 1M/aquosa. A figura 3-10c representa a corrente saturada nas taxas de varreduras de 50, 100, 150, 200, 250 e 300mV/s obtidas através de voltametrias realizadas nos nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxido de ferro com carga de 100mC na eletrólito NaClO₄ 0,5M/DMF.

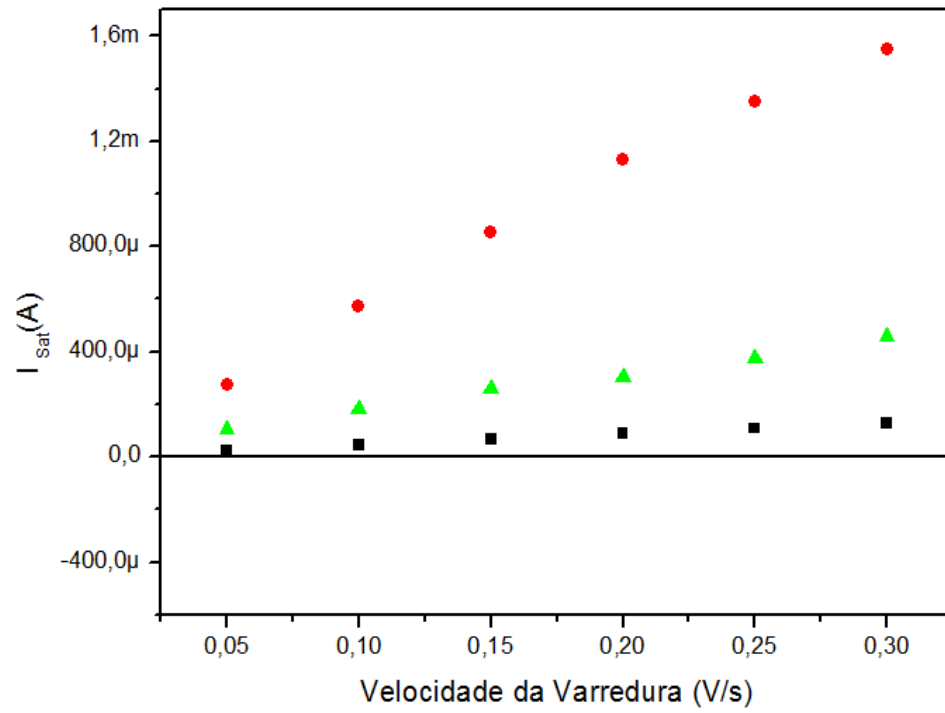
O cálculo da capacitância através da análise das voltametrias é mais rápido e mais simples, o que justifica o fato da utilização desse método.

Nos três gráficos, figura 3-10 representa os pontos verdes que foram obtidos analisando o potencial +0,2V na janela de potenciais de -0,8V a 0,5V. Dos pontos vermelhos foram obtidos os valores encontrados para o potencial de -0,6V, na janela de potenciais de -0,8V a 0,5V Correspondendo os pontos pretos aos valores do potencial de +0,2V na janela de 0,0V a 0,5V.

a)



b)



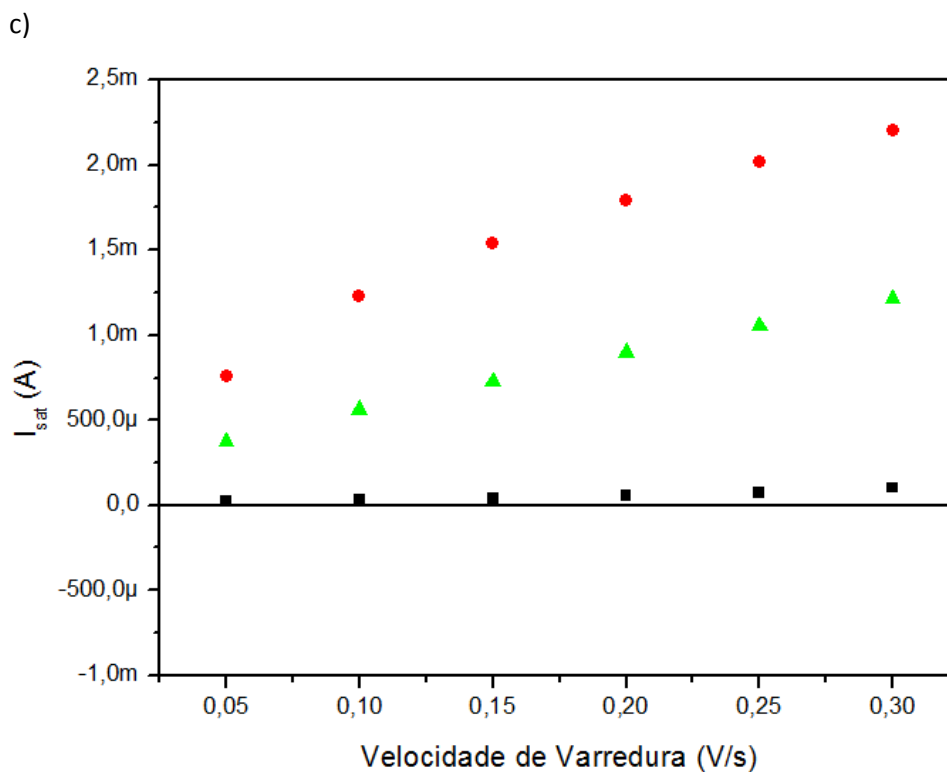


Figura 3-11-Gráfico I_{sat} (A) versus (V/s). a) Amostra de CNT's termicamente tratado em eletrólito Na_2SO_4 1M/aquosa b) Amostra de nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de ferro com eletrodeposição limitada por carga de 10mC no eletrólito Na_2SO_4 1M/aquosa. c) Amostra de nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de ferro com eletrodeposição limitada por carga de 100mC no eletrólito NaClO_4 0,5M/DMF.

Na tabela 3-1 temos os valores da capacitância dos filmes finos de nanotubos de carbonos e dos nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxido de ferro com carga de 10mC e 100mC no mesmo eletrólito.

Quando comparamos o valor da capacitância dos filmes finos de nanotubos de carbono no potencial de +0,2V nas janelas de 0,0V a 0,5V e -0,8V a 0,5V encontramos, na segunda janela, um aumento de 212% no valor da capacitância. Todavia ao comparamos o valor da capacitância nos potenciais de +0,2V e -0,6V na

mesma janela de potenciais encontramos um aumento de 78% no valor da capacitância do potencial mais negativo.

Ao compararmos o potencial de +0,2V nas janelas de 0,0V a 0,5V e -0,8V a 0,5V dos nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxido de ferro eletrodepositados com limitação de carga de 10mC encontramos um aumento de 230% no valor da capacitância na janela de -0,8V a 0,5V. Quando comparados os pontos de potenciais -+0,2V e -0,6V na mesma janela de potenciais encontramos um aumento de 275% para o valor da capacitância no potencial mais negativo.

De acordo com os valores encontrados para a capacitância dos nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxido de ferro com carga de 100mC, no ponto de potencial +0,2V na janela de -0,8V a 0,5V há um aumento de 21% em relação a janela de 0,0V a 0,5V. No potencial de -0,6V não foram determinados o valor da capacitância, pois as linhas de varreduras se entrelaçavam, impossibilitando assim o cálculo.

Solução Na ₂ SO ₄ 1Molar/Aquosa pH 7			
	I _{sat} em +0,2V ΔV = 0,0V a 0,5V	I _{sat} em +0,2V ΔV = -0,8V a 0,5V	I _{sat} em -0,6V ΔV = -0,8V a 0,5V
CNT'S	198 μF	618 μF	1100 μF
CNT'S+Fe /10mC	415 μF	1370 μF	5140 μF
CNT'S +Fe/100mC	745 μF	761 μF	-

Tabela 3-1-Valores da capacitância encontrada para os filmes finos de nanotubos de carbonos termicamente tratados e para os nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxido de ferro eletrodepositado com limitação de carga de 10mC e 100mC no eletrólito Na₂SO₄ 1M/H₂O.

As mesmas amostras foram também analisadas no eletrólito NaOH 1M/aquosa, onde observamos também um aumento do valor da capacitância do nanocompósito, como é mostrado na tabela 3-2. No mesmo potencial, +0,2V, em janelas de potenciais diferentes encontramos um aumento de 86% do valor da capacitância dos nanotubos de carbono na janela de -0,8V a 0,5V. Quando analisado estes nos potenciais de +0,2V e -0,6V na mesma janela de potenciais encontramos, no potencial mais negativo, um aumento de 25% no valor da capacitância.

O nanocompósito de carga 10mC neste eletrólito teve no potencial +0,2V, analisado em janelas de potenciais diferentes, um aumento 87% na valor da capacitância na janela de potenciais de -0,8V a 0,5V, e quando analisados os potenciais +0,2V e -0,6V, na mesma janela de potenciais encontramos um aumento de 7% para o valor da capacitância no potencial mais negativo.

A amostra de nanocompósito com carga de 100mC neste eletrólito quando analisada no potencial de +0,2V em janelas de potenciais diferentes obteve um aumento de 161% na valor da capacitância para a maior janela de potenciais. Já ao analisar os potenciais de +0,2V e -0,6V o aumento de capacitância encontrado foi de 28% no potencial mais negativo.

Solução NaOH 1Molar/Aquosa pH 14			
	I_{sat} em +0,2V $\Delta V = 0,0V$ a 0,5V	I_{sat} em +0,2V $\Delta V = -0,8V$ a 0,5V	I_{sat} em -0,6V $\Delta V = -0,8V$ a 0,5V
CNT'S	551 μF	1030 μF	1290 μF
CNT'S+Fe /10mC	288 μF	538 μF	576 μF
CNT'S +Fe/100mC	140 μF	366 μF	468 μF

Tabela 3-2-Valores da capacitância encontrada para os filmes finos de nanotubos de carbonos termicamente tratados e para os nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxido de ferro eletrodepositado com limitação de carga de 10mC e 100mC no eletrólito NaOH 1M/H₂O.

Foram realizadas também análise das amostras no eletrólito NaClO₄ 0,5M/DMF. De acordo com os valores mostrados na tabela 3-3, os filmes finos de nanotubos de carbono apresentaram um aumento de 81,5% no valor da capacitância no potencial +0,2V na janela de potencial de -0,8V a 0,5V em relação ao mesmo ponto na janela de 0,0V a 0,5V. Nos pontos +0,2V e -0,6V, o mais negativo apresenta um aumento de 13% na capacitância em relação ao potencial de +0,2V na mesma janela de potenciais.

O nanocompósito de carga 10mC apresentou um ganho de 6,8% no valor da capacitância no potencial +0,2V na janela de -0,8V a 0,5V em relação ao mesmo potencial na janela de 0,0V a 0,5V. Quando analisados os potenciais +0,2V e -0,6V ambos na janela de potenciais de -0,8Va 0,5V, o potencial mais negativo obteve um ganho de 1213% no valor da capacitância.

Quando analisado o nanocompósito de 100mC de carga encontrou-se um ganho de 202% no valor da capacitância no potencial de +0,2V na janela de potenciais de -0,8V a 0,5V em relação ao mesmo potencial na janela de 0,0V a 0,5V.

Na janela de -0,8V a 0,5V o potencial -0,6V apresentou um aumento de 68% no valor da capacitância em relação ao ponto +0,2V nessa mesma janela de potenciais.

Solução NaClO ₄ 1Molar/DMF			
	I_{sat} em +0,2V $\Delta V = 0,0V$ a 0,5V	I_{sat} em +0,2V $\Delta V = -0,8V$ a 0,5V	I_{sat} em -0,6V $\Delta V = -0,8V$ a 0,5V
CNT'S	330 μF	929 μF	1050 μF
CNT'S+Fe /10mC	233 μF	482 μF	6330 μF
CNT'S +Fe/100mC	202 μF	3350 μF	5630 μF

Tabela 3-3-Valores da capacitância encontrada para os filmes finos de nanotubos de carbonos termicamente tratados e para os nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxido de ferro eletrodepositado com limitação de carga de 10mC e 100mC no eletrólito NaClO₄ 0,5M/DMF.

CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foram preparados e caracterizados nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxido de ferro para a aplicação em eletrodos de supercapacitores. Durante esta preparação e caracterização foi visto a necessidade de um tratamento térmico de maior duração e maior temperatura que o já utilizado em outros nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxidos metálicos.

Durante o processo de eletrodeposição de ferro nos nanotubos de carbono foi concluído que em algum momento da eletrodeposição o depósito de ferro se desfazia. Depois de ensaios de deposição seguidos de voltametrias parciais foi concluído que devido ao fato do potencial no interior da célula eletroquímica se deslocar naturalmente para +0,5V, valor este que é maior que o valor do pico de remoção, o depósito se desfazia. Foi concluído que após a eletrodeposição de ferro a célula eletroquímica deve continuar ligada e manter-se um potencial de -0,8V, em seu interior, por tempo suficiente de se retirar as amostras, assim o depósito se conserva.

No estudo feito sobre capacitância de filmes finos de nanotubos de carbono termicamente tratados foi encontrado o maior valor de capacitância, 1100 μ F, no eletrólito Na₂SO₄ 1M/aquosa no potencial de -0,6V na faixa de potenciais de -0,8V a 0,5V. Já no nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de ferro o melhor eletrólito foi o NaClO₄ 0,5M/DMF. Nos nanocompósitos de carga 10mC a capacitância encontrada foi de 6330 μ F e nos nanocompósitos de carga 100mC foi de 5630 μ F na mesma faixa de potencial, -0,8V a 0,5V.

Ao analisarmos o estudo da capacitância do nanocompósito de nanotubos de

carbono e óxido de ferro no eletrólito NaOH 1Molar/aquosa, vimos que o óxido de ferro não apresenta contribuição a capacitância do nanocompósito, porque a capacitância apresenta pelos nanotubos de carbono neste eletrólito é maior.

O nanocompósito de carga 100mC apresentou um a capacitância menor que o nanocompósito de 10mC, o que não era esperado. Portanto, é mais viável a preparação de nanocompósitos de nanotubos de carbono é oxido de ferro com limitação de carga igual a 10mC, visto que, este apresentou uma capacitância maior que os filmes fino de nanotubos de carbono.

Como perspectivas futuras poderiam ser realizadas medidas de raios-X para a identificação de qual óxido de ferro se encontra no nanocompósito. Pois, devido ao fato do nanocompósito ser preparado em um substrato de aço inox, e ambos possuem ferro em sua composição, para isto medidas o nanocompósito deve ser preparado em outro substrato, como por exemplo, alumínio.

Ainda como perspectivas deste trabalho poderiam realizar medidas de impedância e estudos da pseudocapacitância do nanocompósito. Poderiam realizar outras análises e tratamentos das curvas de voltametria, estudos de novos compósitos de ferro e nanotubos de carbono e a influência de cada componente deste compósito em sua capacitância.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FRANCO, Juliana Rodrigues, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, junho de 2014. Caracterização Eletroquímica de Material Ativo de Eletrodo de Supercapacitor baseado em Nanocompósitos de Nanotubos de Carbono e Óxido de Níquel.
- [2] Stern, O. zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht. Z Elektrochem.V.30, n. 21-22, p. 508-516, 1924
- [3] Kiamahalleh, M.V. et al. Multiwalled Carbon Nanotubes based nanocomposites for supercapacitores: A Review of electrode material. NANO: Brief Reports and Reviews, V.7, n.2, 2012
- [4] H.Pan; j. Li;Y.P. Feng, Carbon nanotubes for supercapacitor, Singapore(2010)
- [5]B.E.Conway, Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and technological Applications (Kluwer Academic/Plenum, New York, 1999)
- [6]G.Lagaly.Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites. Applied Clay Science, 15,1-9(1999).
- [7] Rodrigues, Alci Mendes, Preparação e caracterização eletroquímica de filmes finos de nanotubos de carbono depositados sobre ITO, UFV (2011).
- [8] I. Dumitrescu, P. R. Unwin e J. V. Macpherson, "Electrochemistry at carbon nanotubes: perspective and issues.," *Chemical Communications*, p. 6886–6901, 2009.
- [9] Oberlin A, Endo M, Koyama T.Filamentous grown of Carbon through benzene decomposition.J.Cryst.Crown 1976; 32(3):335
- [10]Iijima S. Helical microtubes of graphitic carbon.Nature 1991; 354:56-8
- [11]M. Meyyapan, Carbon Nanotubes: Science and applications, CCR press, Boca Raton (2005)
- [12] Soares, Edmar A. Estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de superfícies de óxidos metálicos, UFMG (2002)
- [13] Garcia, Eric M¹. Vanessa F.C. Lins² and Tulio Matencio², Metallic and oxide electrodeposition, 1 Universidade Federal de São João Del Rei, Unidade de Sete Lagoas, Minas Gerais, Sete Lagoas, Brasil e 2 Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil
- [14] Besra, L; Liu, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). Progress in Materials Science 2007; 52:1-61.
- [15] Franco, Juliana Rodrigues, Deposição Eletroforética de nanotubos de carbon, UFV (2009)

[16] Thomas BJC; Boccaccini AR; Shaffer MSP. Multi-walled carbon nanotubes coating using electrophoretic deposition (EPD). *Jam. Ceram. Soc.* 2005;88(4):980-2.

[17] Brett, Christopher M. A. and Ana Maria Oliveira Brett, *Electrochemistry principles, methods and applications*, Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Portugal.

[18] Neckel, Itamar Tomio, Crescimento e morfologia de ligas de $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$ eletrodepositados sobre Si(111) tipo-n, UFPR(2009)

[19] A. PASA, M. L. MUNFORD, *Electrodeposition – Encyclopedia of Chemical Processing*. New York: Dekker Encyclopedias, p.821-832 (2006).

[20] Moura L.G; CARVALHO, A. T. G.; Silva, Marco Polo Oliveira da; CARVALHO, R. S.. *Electrodeposition and Characterization of Cadmium Telluride on Silicon Substrate*. 2006.

[21] Fukada Y, Nagarajan N, Mekky W, Bao Y, Kim HS, Nicholson PS. *Electrophoretic Deposition – mechanisms, myths and materials*. *Journal of Materials Science* 2004; 39: 787– 801.

[22] Harney, David, *Modern Analytical Electrochemistry* 2ed. John Wiley & Sons, Inc New York, USA, 2001

[23] Delatorre, R. G., *Transistor de Base metálica tipo-p Eletrodepositado*. Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina (2007). [24] Munford, M. L., *Eletrodeposição de nanoestruturas metálicas em silício monocristalino*. Tese de Doutorado, Curso de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina (2002).

[25] Souza, D.A.R., *Eletrodeposição e caracterização de camadas magnéticas de magnetita*, dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.