

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Faculdade de Engenharia de Materiais



Trabalho de Conclusão de Curso

**Síntese de floresta de nanotubos de carbono modificada eletroquimicamente
com polianilina para aplicação em supercapacitores**

Naiane Garcia Motta

Pelotas, 2018

Naiane Garcia Motta

Síntese de floresta de nanotubos de carbono modificada eletroquimicamente com polianilina para aplicação em supercapacitores

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado a Faculdade de Engenharia
de Materiais da Universidade de Federal
de Pelotas, como requisito parcial á
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia de Materiais.

Orientador: Neftali Lenin Villarreal Carreño

Coorientador: José Henrique Alano

Pelotas, 2018

Naiane Garcia Motta

**Síntese de floresta de nanotubos de carbono modificada eletroquimicamente
com polianilina para aplicação em supercapacitores**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado, como requisito parcial, para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 21 de dezembro de 2018

Banca examinadora:

Prof. Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreño (Orientador)

Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos

M.e Oscar Giordani Paniz

Doutorando em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas

M.e Ricardo Marques e Silva

Doutorando em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais Leonã e Rosangela que sempre me apoiaram nas minhas escolhas e que foram essenciais nesta etapa da minha vida, sempre me dando forças para continuar.

Sou grata a minha irmã Andressa que sempre esteve ao meu lado dando conselhos e que acreditando na minha capacidade me fez continuar com mais confiança.

Às minhas avós Lilian, Maria e Olivia que sempre com palavras de carinho me incentivaram a continuar esta jornada.

Às minhas amigas Andressa, Danielle e Caroline, que apesar de não estarmos sempre juntas, tiveram um papel muito importante nessa parte da minha vida, sempre compreendendo cada dificuldade passada e dando forças para seguir em frente.

À meu cunhado Rafael que me apoiou e me ajudou a realizar esse sonho.

Àos colegas e amigos do laboratório de pesquisa Novonano, em especial ao José Henrique pelo compartilhamento de conhecimento e paciência e a Luiza e ao Oscar pelas conversas e palavras de motivação que me ajudaram a concluir esta etapa.

Às minhas amigas, Thais, Rita e Patricia que com palavras de motivação e incentivo fizeram com que eu permanecesse confiante até o fim.

Ào professor Neftali que me ajudou com o desenvolvimento da minha realização profissional, sempre me motivando a ter cada vez mais conhecimento.

À todos os meus familiares que me concederam forças e apoio.

SOU MUITO GRATA!

Resumo

MOTTA, Naiane Garcia. **Síntese de floresta de nanotubos de carbono modificada eletroquimicamente com polianilina para aplicação em supercapacitores**, 2018, 35f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) – Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

O estudo para o desenvolvimento de supercapacitores cada vez mais eficientes vem crescendo a cada dia devido à necessidade de dispositivos que sejam capazes de armazenar e entregar uma grande quantidade de energia em pouco tempo e para isso os nanomateriais a base de carbono vem sendo amplamente utilizados. Tendo isso como objetivo, foi sintetizado, a partir da técnica de PT-CVD, uma floresta de nanotubos de carbono em um substrato de aço 304 e sequencialmente modificada eletroquimicamente com polianilina com o intuito de aumentar o poder capacitivo deste eletrodo. Para fins comparativos, foi realizada a eletropolimerização com Pani sem a floresta de nanotubos de carbono. As propriedades eletroquímicas deste nanocompósito foram analisadas a partir das técnicas de voltametria cíclica e carga e descarga galvanostática. A VC com uma taxa de varredura de 5mV/s mostrou que o eletrodo Pani apresentou 58% da capacidade do eletrodo CNT40-Pani e também com o aumento da taxa de varredura pôde-se notar a redução da capacidade do eletrodo CNT40-Pani, associando esse resultado a hidrofobicidade dos nanotubos de carbono. Com o ensaio de carga e descarga galvanostática, assim como na VC, a diferença entre a capacidade específica calculada foi uma ordem de grandeza maior para o eletrodo CNT40-Pani. As curvas de carga e descarga foram simétricas, indicando um comportamento capacitivo próximo do ideal.

Palavras chave: Floresta de nanotubos de carbono, polianilina, eletropolimerização, Supercapacitores.

Abstract

Motta, Naiane Garcia. **Synthesis of carbon nanotubes forest electrochemically modified with polyaniline for application in supercapacitors**. 2018. 35f. Course Completion Work (Bachelor of Materials Engineering) - Center for Technological Development, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2018.

The study for the development of increasingly efficient supercapacitors is growing every day due to the need for devices that are capable of storing and delivering a large amount of energy in a short time and for this, the carbon-based nanomaterials come largely used. The aim of this work was to synthesize a forest of carbon nanotubes in a 304 steel substrate and to be sequentially electrochemically modified with polyaniline in order to increase the capacitive power of this electrode. For comparative purposes, the electropolymerization with Pani without the carbon nanotube forest was carried out. The electrochemical properties of this nanocomposite were analyzed using the techniques of cyclic voltammetry and galvanostatic loading and discharge. The VC with a scanning rate of 5mV / s showed that the Pani electrode presented 58% of the capacitance of the CNT40-Pani electrode and also with the increase of the scan rate it was possible to notice the reduction of the capacitance of the CNT40-Pani electrode, associating This results in the hydrophobicity of carbon nanotubes. With the galvanostatic charge and discharge test, as well as in VC, the difference between the calculated specific capacitance was an order of magnitude higher for the CNT40-Pani electrode. The charge and discharge curves were symmetrical, indicating near-ideal capacitive behavior.

Keywords: Carbon nanotubes forest, polyaniline, electropolymerization, supercapacitors

Lista de figuras

Figura 1 - Estruturas polifórmicas do carbono.....	14
Figura 2 - Exemplo de gráfico ideal de ensaio de carga e descarga	20
Figura 3 - Ilustração de funcionamento dos supercapacitores.....	21
Figura 4 - Ilustração do funcionamento de um capacitor de dupla camada elétrica..	
Figura 5 – a) Ilustração da exposição de somente 2cm x 2cm do Substrato de aço 304 e em b) Esquema de deposição de Al e Fe no substrato metálico via E-beam.	
Figura 6 - Imagem do equipamento utilizado para a realização da deposição química na fase de vapor	
Figura 7 - Grafico tempo x temperatura durante a síntese da floresta de nanotubos de carbono via PT-CVD.	
Figura 8 - Antes e depois do crescimento da floresta de nanotubos de carbono no substrato metálico via PT-CVD.	
Figura 9 – Eletrodos em a) eletropolimerizados com Pani em substrato com floresta de nanotubos de carbono e em b) eletropolimerização da Pani realizada diretamente no substrato metálico.	
Figura 10 - Voltametria cíclica dos eletrodos Pani e CNT40-Pani com taxa de varredura de 5 mV/s em eletrólito de 0,1 mol/L Na_2SO_4 .	
Figura 11 - a) Voltametrias cíclicas dos eletrodos somente com Pani e em b) CNT40-Pani com diferentes taxas de varredura.	
Figura 12- Relação da dependência da capacitância específica com a taxa de varredura dos eletrodos Pani e CNT40-Pani.	
Figura 13 Comparação quanto a hidrofobicidade dos substratos. Em a) o substrato Pani e em b) substrato CNT40-Pani.	
Figura 14 - Curvas de carga e descarga galvanostática a 1 mA/cm ² dos eletrodos CNT40-Pani e Pani.	
Figura 15 - Curvas de carga e descarga galvanostática a 0,15 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ do eletrodo CNT40 sem a polianilina.	

Lista de Abreviaturas e Siglas

Ag - Prata

AgCl - Cloreto de Prata

Al - Alumínio

CNT40-Pani - eletrodo com floresta de nanotubos de carbono e polianilina

CDG - Carga e descarga galvanostática

CVD - Deposição química de vapor

ESR - Resistência em série equivalente

Fe - Ferro

NTC - Nanotubos de Carbono

Pani- Polianilina

PT-CVD - Deposição química na fase de vapor foto térmica

VC - Voltametria cíclica

Sumário

1. Introdução.....	10
2. Objetivos.....	12
2.1. Objetivo geral.....	12
2.2. Objetivos específicos.....	12
3. Revisão Bibliográfica.....	13
3.1. Materiais nanoestruturados.....	13
3.2. Nanomateriais de Carbono.....	13
3.3. Nanotubos de Carbono.....	14
3.3.1. Propriedades dos nanotubos de carbono.....	15
3.3.2. Síntese dos Nanotubos de Carbono.....	15
3.3.2.1 Deposição Química na Fase de Vapor.....	16
3.4. Polímeros Condutores.....	16
3.4.1. Polianilina.....	17
3.5. Processos Eletroquímicos	18
3. Voltametria Cíclica.....	18
3. Carga e Descarga Galvanostática.....	19
3.. Supercapacitores.....	21
3.Pseudo-capacitores.....	21
3. Supercapacitores de Dupla Camada.....	22
3.6.3 Supercapacitores Híbridos.....	22
4. Materiais e Métodos.....	23
4.1. Materiais.....	23
4.2. Deposição de Al e Fe.....	23
4.3. Crescimento da Floresta de Nanotubos de Carbono.....	24
4.4. Eletropolimerização da Polianilina.....	25
4.5 Análises Eletroquímicas.....	26
4.5.1. Voltametria Cíclica.....	26
4.5.2. Carga e Descarga Galvanostática.....	26
5. Resultados e discussões.....	27
5.1 Deposição química na fase de vapor.....	27
5.2 Eletropolimerização.....	29
5.3. Voltametria Cíclica.....	29
5.4. Hidrofobicidade.....	32
5.5. Carga e Descarga Galvanostática.....	33
6. Conclusão.....	34
Referências bibliográficas.....	35

1. Introdução

Os nanomateriais vêm sendo cada dia mais utilizados e consequentemente mais investigados para aplicação em novas tecnologias. Com a crescente demanda de dispositivos eletrônicos que sejam leves, rápidos, eficientes em sua função e com arquiteturas diferenciadas é necessário o desenvolvimento de novos materiais. Para que todas essas propriedades sejam funcionais é necessária uma fonte de energia, na maioria das vezes requisitando a portabilidade (Kumar et al., 2018), (Libich, Máca, Vondrák, Čech, & Sedláříková, 2018).

As descobertas do fulereno, dos nanotubos de carbono e mais recentemente do grafeno possibilitaram uma nova gama de descobertas relacionadas a esses materiais e consequentemente um aumento de aplicações em diversas áreas incluindo o ramo de pesquisa de armazenamento de energia (Porto, 2017).

Os nanotubos de carbono são estruturas formadas por uma ou mais folhas de grafeno. Descarga por arco elétrico, ablação por laser e deposição química de vapor (CVD) são os principais métodos de síntese. As características do material final devem ser consideradas ao escolher o método de sintetização pois afeta diretamente na formação estrutural e consequentemente em suas propriedades (Ferreira, 2004).

Devido a estrutura diferenciada dos NTC, são excepcionalmente leves, possuem estabilidade térmica e se destacam quando o assunto é propriedade elétrica devido a sua grande variedade, podendo atuar como catalisadores, sensores de gás, ou para construção de supercapacitores (Carolina Alvarenga Turini, 2018), (Gomes, 2010).

Com o amplo desenvolvimento de dispositivos portáteis com cada vez mais recursos é notável o crescimento do uso dos mesmos. Torna-se impossível no dia a dia não estar conectado a alguma fonte de energia. Tarefas simples tais como fazer uma ligação de um aparelho celular, olhar as horas em um relógio, o uso de um controle de televisão ou tirar uma foto qualquer não seriam possíveis sem o uso de sistemas de armazenamento de energia.

Estamos vivendo em uma era tecnológica, onde a necessidade do desenvolvimento de novos métodos de armazenagem e entrega de energia é de suma importância. Os supercapacitores vêm chamando atenção para este tipo de aplicação pois tem alta densidade de energia, habilidade de rápida carga e descarga

e também longo ciclo de vida (Yang et al., 2018)

Neste trabalho serão analisadas e comparadas as propriedades eletroquímicas de dois diferentes eletrodos: do substrato de aço 304 com deposição de floresta de nanotubos de carbono com seguinte eletropolimerização de polianilina, do substrato de aço 304 somente com a polianilina eletrodepositada e do substrato de aço 304 somente com a floresta de nanotubos de carbono a fim de justificar qual o melhor eletrodo para uso como supercapacitor.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Realizar a síntese de florestas de nanotubos de carbono em substratos de aço inoxidável para posterior eletropolimerização com polianilina para aplicação como supercapacitores.

2.2. Objetivos específicos

- i. Obter os substratos de aço inoxidável 304 com medidas de 4cm x 2cm;
- ii. Efetuar a deposição de uma nanocamada de alumínio e posteriormente uma de ferro no substrato metálico;
- iii. Efetuar o crescimento da floresta de nanotubos de carbono no substrato modificado;
- iv. Efetuar a eletropolimerização com polianilina no substrato com a floresta de nanotubos de carbono;
- v. Efetuar a eletropolimerização com polianilina no substrato sem a floresta de nanotubos de carbono;
- vi. Avaliar eletroquimicamente os materiais obtidos.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Materiais Nanoestruturados

Os nanomateriais possuem propriedades únicas que prometem diversas aplicações tecnológicas nos ramos da biomedicina, eletrônica, esportes, produção e armazenamento de energia, assim como aplicações industriais. Devido a sua capacidade de melhor desempenho, estes materiais apresentados na escala nanométrica (10^{-9} m) tendo eles menos de 100 nanômetros em pelo menos uma dimensão, possuem características distintas às dos respectivos materiais em escala convencional devido à maior área superficial adquirida (CALLISTER, 2012).

Atualmente com o avanço tecnológico não podemos deixar de observar o quanto eficiente e cada vez menores e leves se apresentam dispositivos eletrônicos, roupas, cosméticos, dentre tantos outros objetos que utilizamos no cotidiano.

A síntese desta nova classe de materiais pode ser efetuada tanto por métodos físicos quanto por métodos químicos chamados respectivamente de método *Top-down* (de cima para baixo) ou *bottom-up* (de baixo para cima) (Consolini, 2015).

3.2. Nanomateriais de Carbono

O carbono possui distintas formas polifórmicas como por exemplo a grafita, o fulereno, os nanotubos de carbono e também o diamante como podemos observar na Figura 1. A formação da grafita é dada pela sobreposição de folhas de grafeno devido às forças de Van der Waals, sendo o grafeno formado por uma rede tridimensional de anéis hexagonais monoatômica.(Oliveira, 2009)

As diferentes formas alotrópicas do carbono não podem ser classificados como nenhum dos principais tipos de materiais como as cerâmicas, os polímeros ou os metais devido às suas diferenciadas propriedades e para cada arranjo molecular em que pode ser encontrado (CALLISTER, 2012).

Nanomateriais de carbono podem ser opacos ou transparentes. Sua superfície pode ser tanto passiva quanto quimicamente ativa. Entre as diferentes alotropias encontra-se o material mais duro já conhecido e também o mais macio. Podem ser condutores, semicondutores ou dielétricos. Sabendo da elevada gama de características que podem ser obtidas a partir desses materiais, basta saber

controlar a estrutura e a superfície química para que propriedades elétricas, mecânicas e químicas consigam ser alcançadas de acordo com o que é necessário para o produto final (GOGOTSI, 2006)

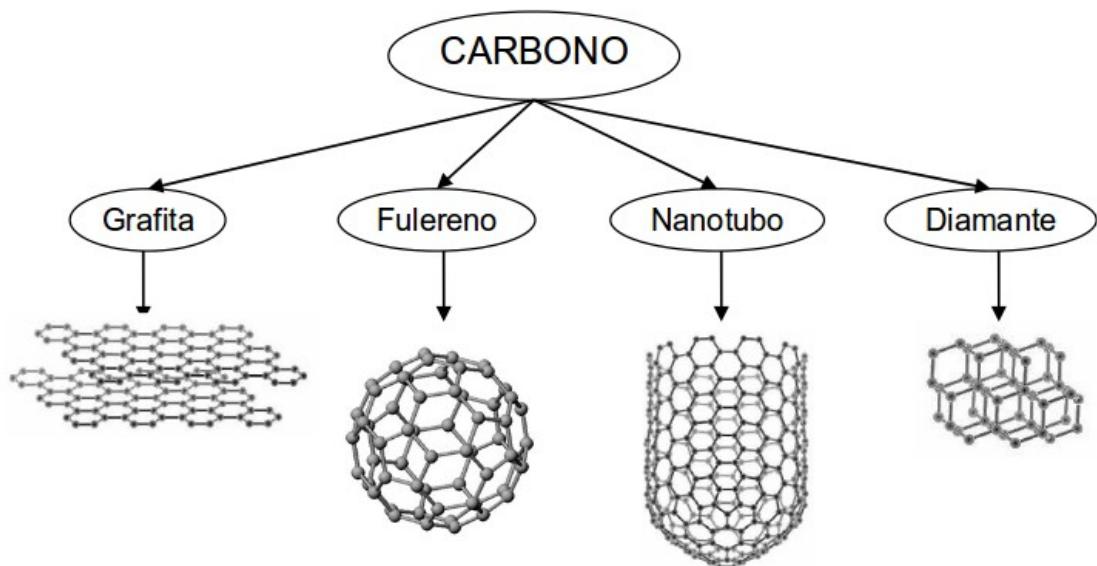


Figura 1 - Estruturas polifórmicas do carbono.

Fonte: (OLIVEIRA, 2009).

3.3. Nanotubos de Carbono

A cada dia o avanço da tecnologia vem requisitando mais materiais que supram as necessidades da humanidade em inúmeros setores. Um exemplo de material de alta tecnologia é o nanotubo de carbono, o qual progressivamente vem sendo pesquisado, desenvolvido e aplicado em diversas áreas da ciência e da indústria.

A formação dos nanotubos de carbono é obtida a partir do dobramento de folhas de grafeno formando um cilindro. Dependendo de como é enrolada adquire propriedades distintas. Os NTC podem ser de múltiplas camadas (MWCNTs – *Multi-Walled Carbon Nanotubes*), constituída por várias paredes concêntricas ou de camada simples (SWCNs – *Single-Walled Carbon Nanotubes*), com apenas uma parede cilíndrica, podendo ter as extremidades abertas ou fechadas.

O conjunto de propriedades elétricas e mecânicas deste material torna-os

ideais para diversas aplicações (Spitalsky et al, 2010), também sendo possível associá-los a outros materiais, contribuindo para o melhoramento e consequentemente atribuindo-lhes novas características.

A combinação da sua dimensionalidade, estrutura e topologia trazem características excepcionais á esta forma alotrópica do carbono (Ferreira, 2004), (Oliveira, 2009)

3.3.1 Propriedades dos Nanotubos de Carbono

Sua estrutura incomum lhe atribui propriedades mecânicas e eletrônicas notáveis tais como sua rigidez, flexibilidade, hidrofobicidade e resistência a tensão molecular, com elevado módulo de yang e consideravelmente mais forte que o aço, além de ser um excelente condutor tanto de calor quanto de eletricidade (MORAES, 2013). (Kang, Li, Yong, Zhang, & Li, 2016)

As propriedades deste material variam de acordo com a sua estrutura. Como por exemplo os nanotubos de carbono de parede simples tendem a ser mais condutores devido à facilidade de transportar elétrons ao longo do seu comprimento (Spitalsky et al., 2010). Assim como podem ser metálicos ou semicondutores dependendo do alinhamento da estrutura do grafeno em relação ao eixo do tubo, conhecido como quiralidade.

A condutividade térmica de um NTC de parede simples individual possui condutividade térmica de $3500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a temperatura ambiente, ultrapassando a capacidade condutiva do diamante. Possuem também elevada área superficial específica o que permite a imobilização de unidades funcionais na superfície dos nanotubos (ALIM, 2018).

3.3.2 Síntese de Nanotubos de Carbono

Cada tipo de síntese atribui uma determinada característica ao material final e consequentemente afetando diretamente nas propriedades dos nanotubos de carbono. Vantagens e desvantagens do processo devem ser levadas em conta na hora da encolha do método (TEIXEIRA, 2010)

Os primeiros e principais métodos de preparação de nanotubos de carbono são: descarga por arco elétrico, ablação por laser e deposição química á vapor (CVD

- *chemical vapor deposition* (Yang et al., 2018). A partir destas técnicas de síntese diferentes nanotubos são obtidos, podendo conter outros tipos de estruturas de carbono tais como fulerenos e diamante por exemplo.

O método de síntese via arco elétrico foi primeiramente direcionado para os fulerenos. A descarga em arco elétrico gerada entre dois eletrodos foi posteriormente modificada para a produção de nanotubos de carbono. Parâmetros tais como corrente e pressão foram alterados para a obtenção dos MWNTs,

O processo de ablação por laser possui algumas limitações as quais contribuem para o maior aparecimento de impurezas e também há limitação na produção ao contrário dos resultados obtidos via CVD (ALVES E ZIMPECK, 2015).

3.3.2.1. Deposição Química na fase de Vapor (CVD)

A deposição química a vapor vem sendo amplamente usado para a síntese de nanotubos de carbono. Com esse método eles podem ser orientados e alinhados (Ferreira, 2004).

Um catalisador metálico, geralmente ferro, cobalto ou molibdênio é depositado no substrato o qual será depositada a floresta. O sistema é alimentado com uma fonte de carbono onde é comum o uso de hidrocarbonetos. Durante o processo a fonte de carbono a altas temperaturas se decompõe, entra em contato com o catalisador e é precipitado diretamente no substrato. A formação dos nanotubos é dada a partir da excitação e então nucleação e crescimento (Turini, 2018).

3.4. Polímeros condutores

O custo de um material e também do seu processamento para a indústria acaba por ser um fator muito importante na hora de suas escolhas e por isso os polímeros vem se tornando cada vez mais presentes no nosso cotidiano. A substituição de materiais metálicos ou cerâmicos por esses materiais em diversos equipamentos é cada vez mais comum. Um exemplo deles são componentes em dispositivos eletrônicos e ópticos, sensores e supercapacitores (Santana, 2012).

Existem os polímeros que se tornam condutores a partir da incorporação de partículas condutoras, os chamados polímeros extrinsecamente condutores e também os que são dopados com agentes oxidantes ou redutores, ou por

tratamento com ácidos fortes que são chamados de polímeros intrinsecamente condutores. Os polímeros condutores que mais se destacam são o poliacetileno, o polipirrol, o politiofeno, o poli-p-fenileno, o poli-p-fenilenovinileno e a polianilina (Teixeira et al., 2014).

3.4.1. Polianilina

A polianilina, um dos polímeros condutores mais conhecidos, foi primeiramente preparado em 1862 e devido ao grande interesse em baixar custos dos materiais tendo a mesma qualidade, a indústria, 100 anos mais tarde, demonstrou interesse neste tipo de material.

Sendo do tipo dos intrinsecamente condutor, esse plástico precisa de uma fonte oxidante, ou redutora ou fortemente ácida, sendo essencial manter um meio com $\text{pH} \approx 1,0$, para que essas suas propriedades condutoras sejam atribuídas. Podem ser depositados eltroquimicamente na forma de filmes (Faez et al., 2000).

3.5. Processos eletroquímicos

Quando estudamos fenômenos químicos e elétricos ocorrendo um em função do outro temos o que conhecemos de eletroquímica. Pode ser tanto uma reação química ocorrendo em função de um fenômeno elétrico como, por exemplo, uma pilha eletroquímica, quanto ao contrário gerando uma eletrodeposição.

O estudo as propriedades eletroquímicas dos materiais tais como a capacidade, a capacidade de carga e descarga e também a eletropolimerização são experimentos eletroquímicos. A partir de um conjunto de eletrodos contidos dentro de uma célula eletroquímica, imersos em solução, o eletrólito, essas análises eletroquímicas conseguem ser realizadas.

Para uma célula eletroquímica de três eletrodos são utilizados: o eletrodo de trabalho, o qual serão feitos os processos eletroquímicos, tanto de deposição quanto para análise; o contra eletrodo, que serve para fechar o circuito e gera a diferença de potencial que está atuando no eletrodo de trabalho; e o eletrodo de referência que é inerte e que como o nome ressalta serve como referência para aplicação do potencial no eletrodo de trabalho.

Para a realização dos experimentos é utilizado um equipamento de trabalho chamado potencioscômetro que funciona aplicando uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo e o último servindo como referência para o potencial do eletrodo de trabalho(Gomes, 2010).

3.5.1. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é um procedimento utilizado para verificar o potencial capacitivo dos materiais. A partir desta técnica pode ser medida a janela de voltagem, a capacidade e o ciclo de vida dos mesmos.

Esta técnica consiste na aplicação de um potencial sobre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência e então é medida a corrente elétrica que é gerada, chamada de voltamograma, e a magnitude da corrente é obtida pela transferência de elétrons durante um processo de oxidação-redução. Para a realização dessa análise é necessário que o eletrodo de trabalho oxide ou reduza em uma região em que o potencial é aplicado, onde possa ser criado um fluxo de elétrons. A corrente surge quando ocorre uma reação de oxirredução em função do valor de potencial aplicado.

O número de sítios acessíveis na superfície do eletrodo de trabalho é diretamente proporcional a corrente obtida na curva de voltametria. Em função deste fato, a VC é motivo de utilização para a averiguação de propriedades supercapacitivas (E. Conway, 1999),(NISHYAMA, 2007).

3.5.2. Carga e descarga galvanostática

As curvas de carga e descarga galvanostática são capazes de caracterizar materiais através de curvas de descarga com corrente constante. Permite determinar a capacidade da célula C, a energia E a potência P do eletrodo de trabalho a partir das seguintes equações :

$$C = \frac{I}{\Delta V / \Delta t}$$

$$P = \frac{E}{\Delta t}$$

$$E = I \int V(t) dt$$

Temos ΔV como a diferença de potencial da curva de descarga, e Δt o tempo em que o dispositivo descarrega e I como a corrente. Quando este tipo de medida é realizada ocorre a queda do potencial assim em que ele para de ser aplicado. Conseguimos notar essa queda quando chega-se na tensão máxima denominado resistencia em série equivalente (ESR) . Segue abaixo na Figura 2 a representação de um gráfico considerado ideal para aplicação como supercapacitores (KLEM, 2017).

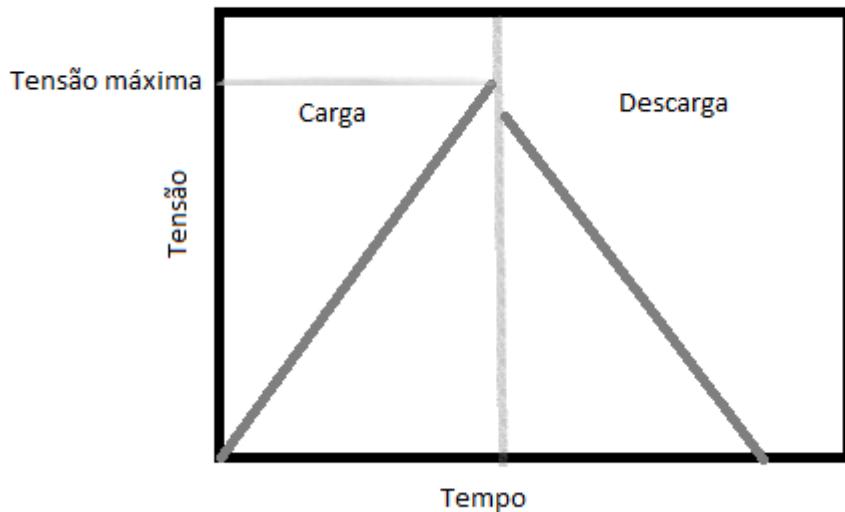


Figura 2 - Exemplo de gráfico ideal de ensaio de carga e descarga.

Fonte : Klem, 2010, modificado pelo autor

3.6 Supercapacitores

Os supercapacitores podem ser considerados uma alternativa para diversos dispositivos eletrônicos, são usados em aplicações onde é preciso uma grande quantidade de energia em pouco tempo como por exemplo os veículos elétricos.

Estes componentes elétricos quando utilizados em conjunto com baterias aumentam o seu desempenho em termos de densidade de potência.

O princípio de funcionamento dos supercapacitores consiste na disposição de duas placas condutoras paralelas, os eletrodos, estando a uma certa distância uma da outra. A partir da aplicação de uma fonte externa de energia, cargas positivas e negativas do eletrólito são movidas para a superfície do eletrodo, acumulando energia a partir da formação desta camada de ânions e cátions. Na figura 3 pode ser visualizado o esquema de um capacitor eletroquímico.

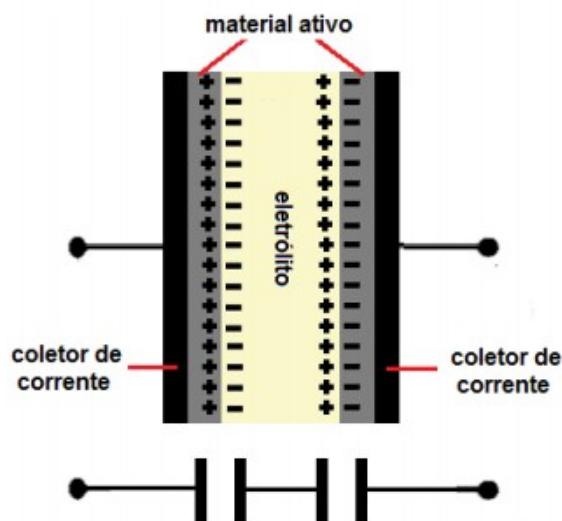


Figura 3 - Ilustração de funcionamento dos supercapacitores

Fonte:(FRANCO, 2014)

Os supercapacitores são capazes de armazenar e acomodar uma certa quantidade de energia e cada tipo deles tem a capacidade de armazenar mais ou menos energia. Existem três tipos: os de dupla camada, os pseudo-supercapacitores e os capacitores híbridos, cada um com um sistema de armazenamento diferente do outro.

3.6.1 Pseudo-supercapacitores

Este tipo de capacitor eletroquímico, também conhecido como supercapacitor faradaico, possui um sistema de operação semelhante ao das baterias. Pseudocapacitância é um fenômeno onde ocorre a transferência de elétrons a partir

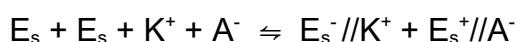
do eletrólito e do eletrodo e sofrem redox durante a carga e descarga . A mesma surge nas superfícies do eletrodo, onde as reações faradaicas se originam e as reações que envolvem a passagem de energia atravessam a dupla camada. A energia não é armazenada desta camada dielétrica mas é representado pela energia das ligações moleculares. A capacidade (C) cresce devido a relação expressa pela quantidade de energia aceita (Δq) e a variação de potencial (ΔV). Então a partir da equação abaixo temos como medir C.

$$C = d \Delta q / d \Delta V \quad \text{Equação 4}$$

A grande desvantagem desta técnica é que durante a carga e descarga ocorre o estresse dos eletrodos o que gera um rápido desgaste (Libich et al., 2018).

3.6.2 Capacitores eletroquímicos de dupla camada

O sistema de armazenamento de energia dos capacitores de dupla camada (CEDC) ocorre a partir da separação de cargas de íons e de elétrons. A sua característica de carga e descarga altamente reversível é dada em função do seu sistema de funcionamento. Um CEDC possui dois eletrodos polarizados e por meio da divisão dos cátions e dos ânions, contidos no eletrólito, estas cargas são direcionadas para cada eletrodo ocorrendo o armazenamento de energia. Abaixo conseguimos ver a reação que ocorre neste tipo de supercapacitor, onde E_s representa a área da superfície do eletrodo; // é a dupla-camada elétrica onde a carga é armazenada em um ou outro lado; e K^+ e A^- são, respectivamente, os cátions e ânions do eletrólito.



Para que ocorra o carregamento, uma fonte externa de energia tem que ser adicionada e a partir disso os elétrons são transferidos do eletrodo positivo para o eletrodo negativo e os íons movem-se para os eletrodos para manter o equilíbrio do sistema. Abaixo, na figura 4, temos uma ilustração do funcionamento de um capacitor de dupla camada.

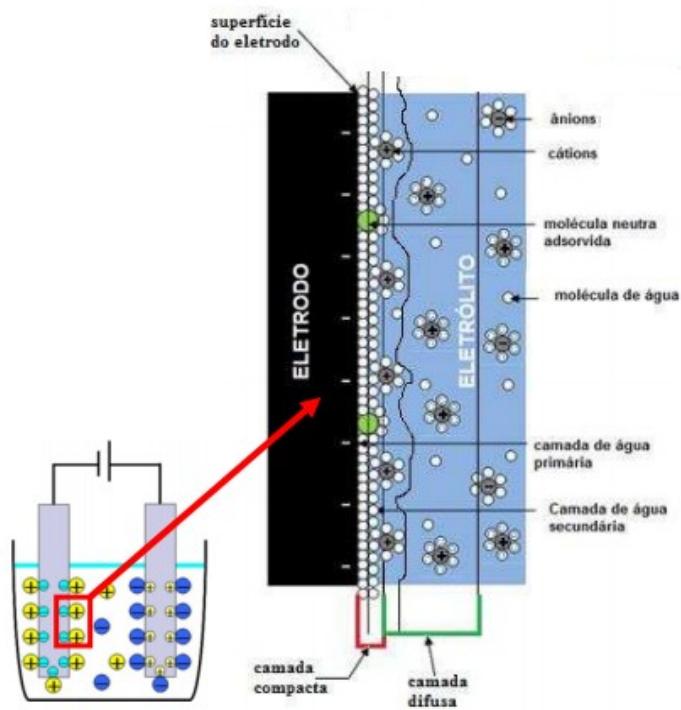


Figura 4 - Ilustração do funcionamento de um capacitor de dupla camada elétrica.

Fonte: FRANCO, 2014, modificado pelo autor

3.6.3. Supercapacitores Híbridos

Este tipo de supercapacitor combina os outros dois tipos já mencionados e é o mais novo tipo deles. A reação ocorre no eletrodo negativo e por isso possuem alta densidade de energia, já para o eletrodo positivo é escolhido um material que seja capaz de armazenar energia na dupla camada da superfície do eletrodo. Devido a interação eletrostática entre as barreiras de carga e a superfície do eletrodo do lado positivo os supercapacitores híbridos conseguem entregar uma grande quantidade de energia (Libich et al., 2018).

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

Foi utilizada uma chapa de aço inoxidável 304, Álcool etílico (C_2H_5OH),

Sigma-Aldrich 98%, Fe e Al, Pellets de grau analítico, acetileno, cilindro comercial de grau analítico, Hidrogênio (H), cilindro comercial de grau analítico, ácido sulfúrico (H_2SO_4), Neon, 95-98%, anilina ($C_6H_5NH_2$), Dinâmica 99%, sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), Synth, 99%, água destilada.

4.2. Deposição do filme fino de Alumínio e Ferro

Previamente à deposição do filme fino, a chapa de aço inoxidável foi cortada com a medida de 5cm x 2cm, entretanto a deposição foi feita em apenas em uma área de 2cm x 2cm sendo o restante recoberto com uma fita adesiva. O restante foi propositalmente não modificado para que posteriormente fossem feitas medidas elétricas no material final já modificado. Foi limpo com álcool etílico sem nenhum pré-tratamento superficial. A fina camada de alumínio e de ferro foram depositadas neste substrato a partir do método de evaporação de feixe de elétrons (Univex-ebeam). Os substratos foram colados no alvo onde ocorreu a deposição dos materiais. Segue abaixo, na figura 5 a ilustração do procedimento.

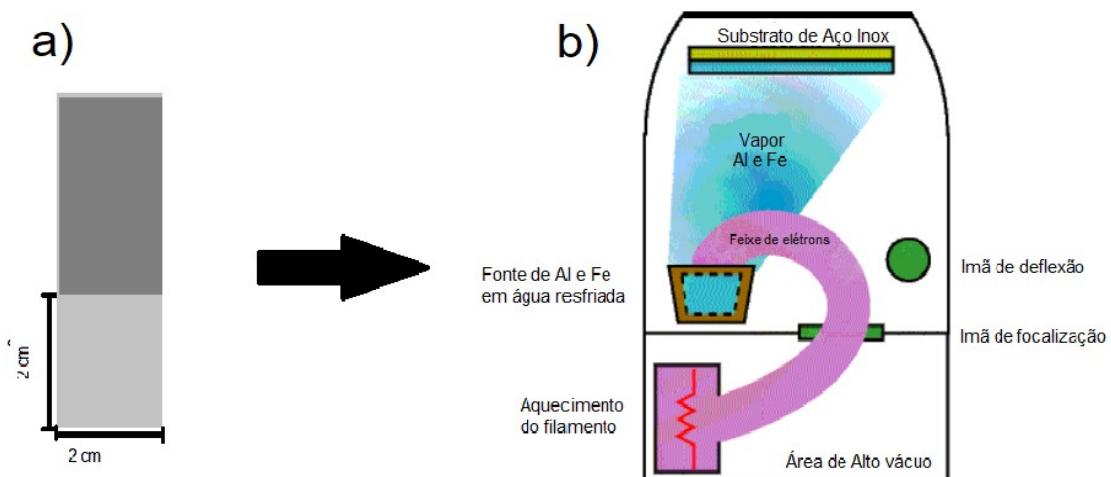


Figura 5 - a) Ilustração da exposição de somente 2cm x 2cm do Substrato de aço 304 e em b) Esquema de deposição de Al e Fe no substrato metálico via E-beam.

Fonte: <https://www.tungsten.com/how-does-electron-beam-evaporation-work/> modificado pelo autor

O equipamento foi operado a uma pressão de $2,7 \times 10^{-7}$ T. Foi depositado uma camada de 0,07kA de Al e 0,03kA de Fe.

4.3. Crescimento da floresta de Nanotubos de Carbono

O substrato de aço já com o catalisador depositado foi colocado diretamente na câmara de trabalho. O equipamento para a realização da deposição química por vapor utilizado para o crescimento dos nanotubos de carbono foi o PT-CVD (*Photo Thermal – Chemical Vapour Deposition*) NanoGrowth 1000n (Surrey Systems) com sistema de resfriamento com água nas paredes e no prato onde o substrato é colocado. Com aquecimento ótico de cima para baixo. O processo foi realizado com 40% do potencial máximo do equipamento. Para o procedimento de crescimento é adicionado gás de hidrogênio a uma temperatura de 750°C em condições de pressão de 10 Torr e como fonte de carbono o acetileno foi adicionado durante 5 minutos de um total de 18 minutos. Na figura 6 pode ser visualizado o equipamento utilizado.

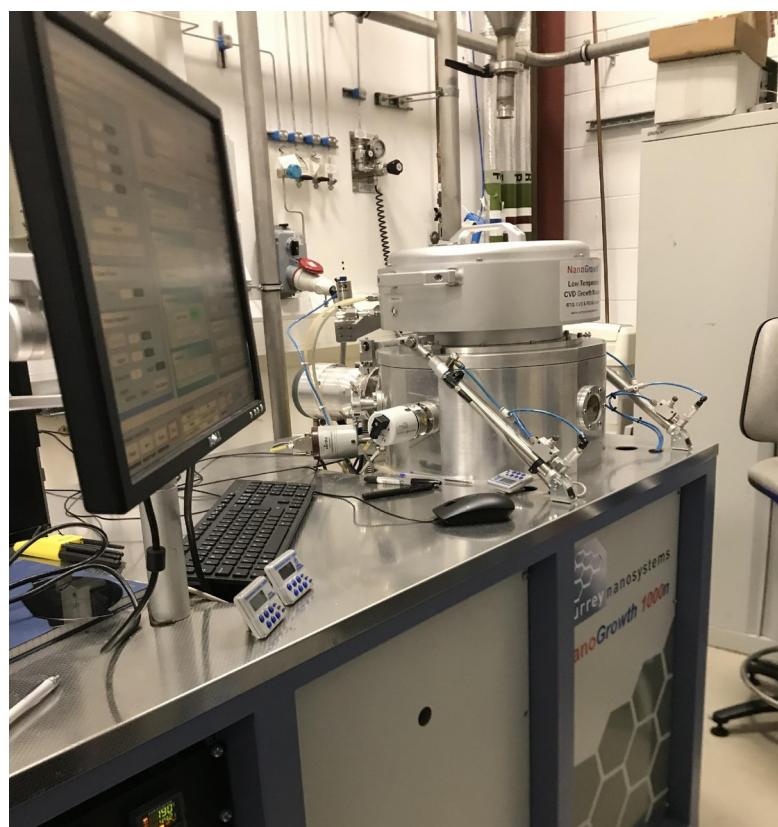


Figura 6 - Imagem do equipamento utilizado para a realização da deposição química na fase de vapor
Fonte: Imagem do próprio autor

4.4 Eletropolimerização da Polianilina

A eletrodeposição da PANI no substrato de aço inoxidável foi feita a partir da técnica de voltametria cíclica. Uma solução de anilina 0,5M + ácido sulfúrico 0,5M e água destilada até que completasse 40 ml do total da mistura foi preparada. A solução já homogenizada é colocada na célula eletroquímica e então os eletrodos foram submersos na mesma. Este procedimento foi realizado duas vezes, a primeira sem e a segunda com a presença da floresta de nanotubos de carbono depositada no eletrodo de trabalho. Sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl e o contraeletrodo de platina.

Para o procedimento foi utilizada uma taxa de varredura de 50 mVs^{-1} e um total de 5 ciclos para cada amostra. O primeiro ciclo a varredura ocorreu entre 0 e 1,4 V e os 4 restantes entre 0 e 0,8V.

Após a eletropolimerização cada amostra foi lavada com água destilada e seca a temperatura ambiente.

Todas as amostras modificadas foram pesadas antes e depois do procedimento.

4.5. Análises eletroquímicas

Para a realização das análises de voltametria cíclica (VC) e de carga e descarga galvanostática foi utilizado uma célula de três eletrodos. É necessária a presença do eletrólito e para isso foi preparada uma solução de sulfato de sódio 0,1M. Os eletrodos de referência e o contraeletrodo foram Ag/AgCl e platina respectivamente. Os eletrodos de trabalho analisados foram: o substrato de aço 304 com a floresta de nanotubo de carbono modificado eletroquimicamente com polianilina e o substrato de aço 304 eletropolimerizado com polianilina.

4.5.1 Voltametria cíclica

O desempenho eletroquímico das duas amostras foi medido através da voltametria cíclica. As taxas de varredura utilizadas foram de 5 mVs^{-1} , 10 mVs^{-1} e 25 mVs^{-1} . O equipamento utilizado foi um potenciómetro de marca Autolab com o suporte do software Nova 2.2.

4.5.2. Carga e descarga galvanostática

A análise de carga e descarga para os eletrodos com a floresta de nanotubos de carbono e a somente com PANI foi aplicado uma corrente constante de 1mA/cm^2 . Foi realizada também uma análise do eletrodo somente com a floresta de nanotubos de carbono entretanto a corrente aplicada foi de $0,15\mu\text{A/cm}^2$.

O eletrólito utilizado foi Na_2SO_4 0,1M. E assim como na voltametría cíclica o equipamento e o software utilizados foram o Autolab e o Nova 2.2 respectivamente.

5. Resultados e discussões

5.1 Deposição química na fase de vapor

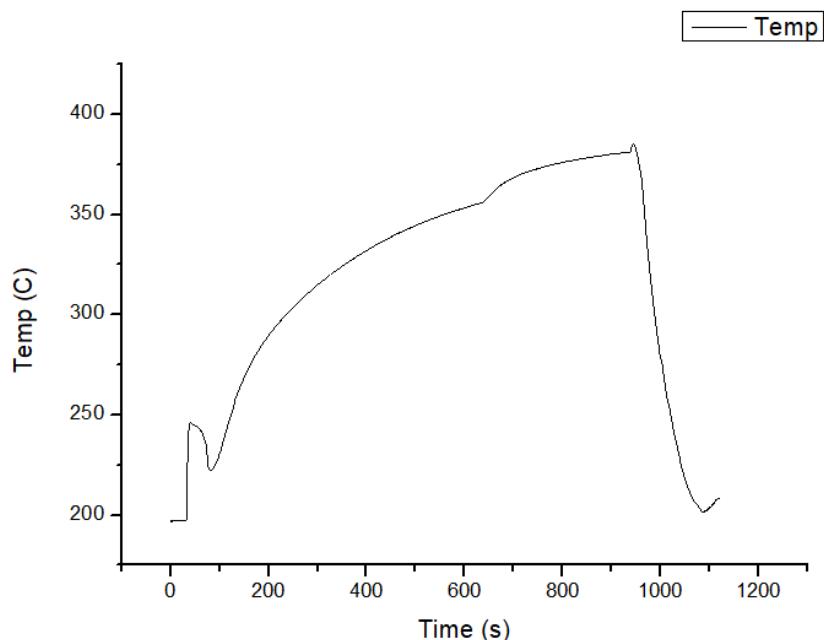


Figura 7 - Gráfico tempo x temperatura durante a síntese da floresta de nanotubos de carbono via PT-CVD.

Fonte: Obtido diretamente do software próprio do equipamento.

A partir do gráfico acima, relacionando a temperatura com o tempo, podemos afirmar que a temperatura máxima do procedimento de deposição química na fase de vapor com o sistema de resfriamento ativo, foi de 385°C e que o tempo de crescimento dos NTC foi de aproximadamente 18 minutos.

Sabendo que o intervalo de fusão de um aço inoxidável 304 comercial, de acordo com a distribuidora de aço inoxidável SID AÇO INOX, é de 1398°C a 1454 °C e que a temperatura de síntese chegou a 385°C podemos dizer que a possibilidade de degradação térmica do substrato metálico é extremamente baixa.

Na figura 8 abaixo temos a imagem em a) o substrato de aço 304 antes do crescimento dos nanotubos de carbono e em b) o substrato já com o Al e o Fe depositados e também com a floresta de nanotubos de carbono crescida via PT-CVD.

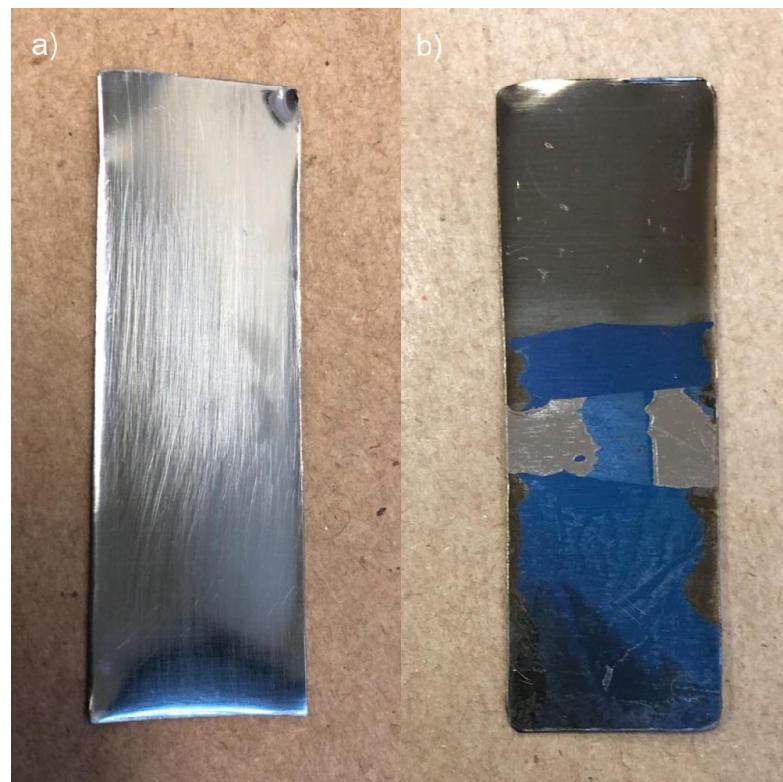


Figura 8 - Antes e depois do crescimento da floresta de nanotubos de carbono no substrato metálico via PT-CVD.

Fonte: imagem do próprio autor

5.2 Eletropolimerização

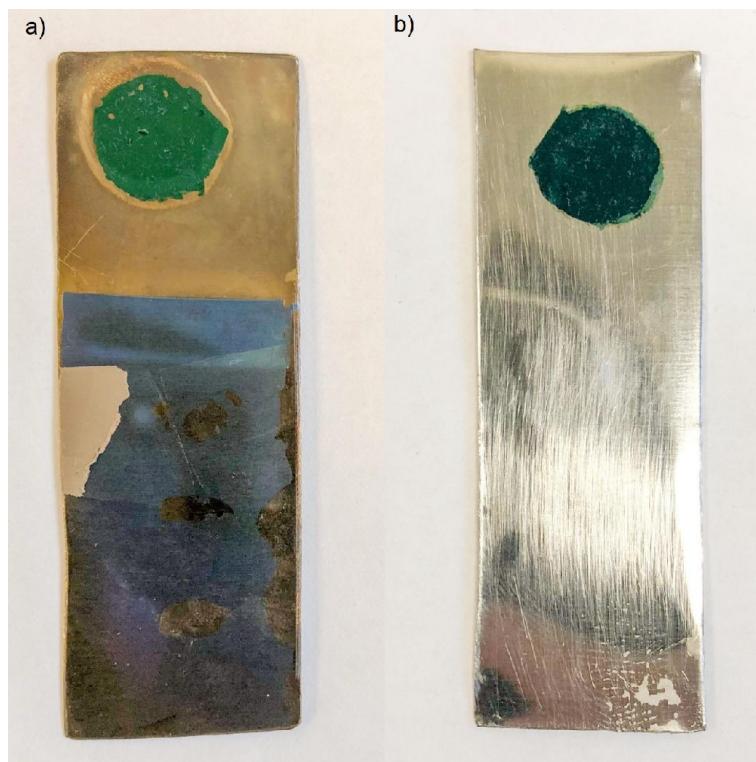


Figura 9 – Eletrodos em a) eletropolimerizados com Pani em substrato com floresta de nanotubos de carbono e em b) eletropolimerização da Pani realizada diretamente no substrato metálico.

Fonte: imagem do próprio autor

Aparentemente, a partir de uma análise macroscópica, obteve-se uma eletropolimerização eficiente. Toda a área exposta ao procedimento foi uniformemente recoberta.

5.3 Voltametria Cíclica

Com a aplicação de uma taxa de varredura de 5mV/s foram obtidas as curvas mostradas a baixo na figura 10. A partir deste gráfico foi calculada a capacidade do eletrodo com Pani que foi de 0.08306 F/cm^2 contra 0.14274 F/cm^2 do eletrodo CNT40-Pani.

O eletrodo somente com Pani apresentou 58% da capacidade do eletrodo CNT40-Pani. Isso demonstra um efeito sinérgico entre CNT e Pani.

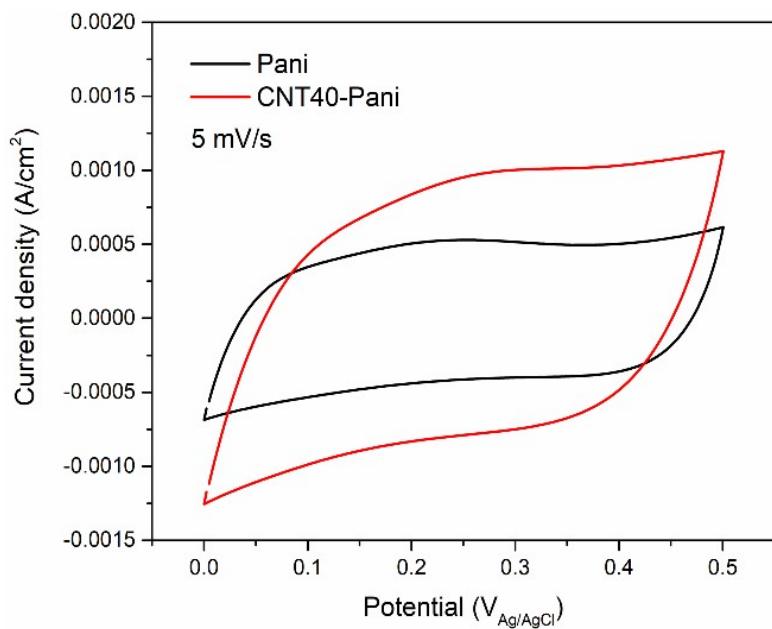


Figura 10 - Voltametria cíclica dos eletrodos Pani e CNT40-Pani com taxa de varredura de 5 mV/s em eletrólito de 0,1 mol/L Na_2SO_4 .

Com as diferentes taxas de varredura aplicadas em cada um dos eletrodos de trabalho foi possível observar a dependência desta taxa sobre a medida de capacidade.

As curvas demonstram que o eletrodo CNT40-Pani é mais dependente da taxa de varredura que o Pani puro. Ou seja, apresenta uma redução mais acentuada na capacidade específica com o aumento da taxa.

O comportamento de dependência é frequentemente associado à acessibilidade do eletrólito em toda a superfície ativa do eletrodo. É possível que a hidrofobicidade dos nanotubos esteja inibindo o acesso do eletrólito em altas taxas de varredura.

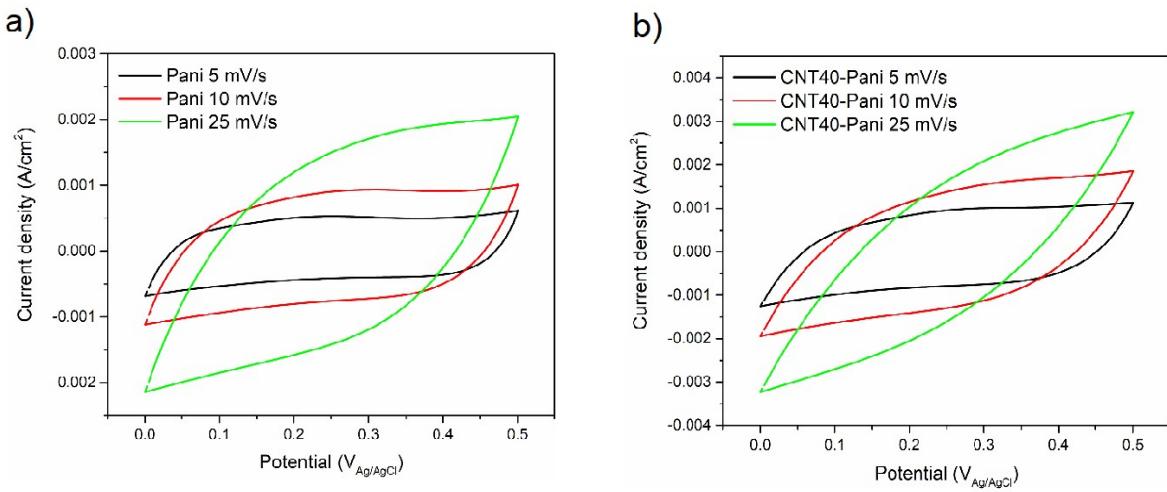


Figura 11 - a) Voltametrias cíclicas dos eletrodos somente com Pani e em b) CNT40-Pani com diferentes taxas de varredura.

As curvas demonstram que o eletrodo CNT40-Pani é mais dependente da taxa de varredura que o Pani puro. Ou seja, apresenta uma redução mais acentuada na capacidade específica com o aumento da taxa. Esse comportamento é frequentemente associado com a acessibilidade do eletrólito em toda a superfície ativa do eletrodo. É possível que a hidrofobicidade dos nanotubos esteja inibindo o acesso do eletrólito em altas taxas de varredura.

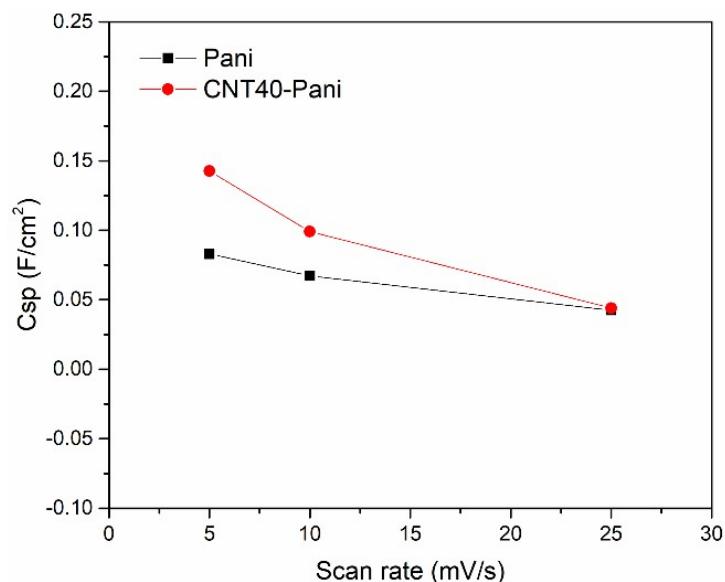


Figura 12- Relação da dependência da capacidade específica com a taxa de varredura dos eletrodos Pani e CNT40-Pani.

Na figura 12 pode ser reparado mais claramente a dependência da taxa de varredura do eletrodo CNT40-Pani. Visto que apesar de a capacidade ser maior no eletrodo CNT40-Pani a uma taxa de 5mV/s, quando a mesma é de 25mV/s acaba que a capacidade dos dois eletrodos se iguala.

5.4 Hidrofobicidade

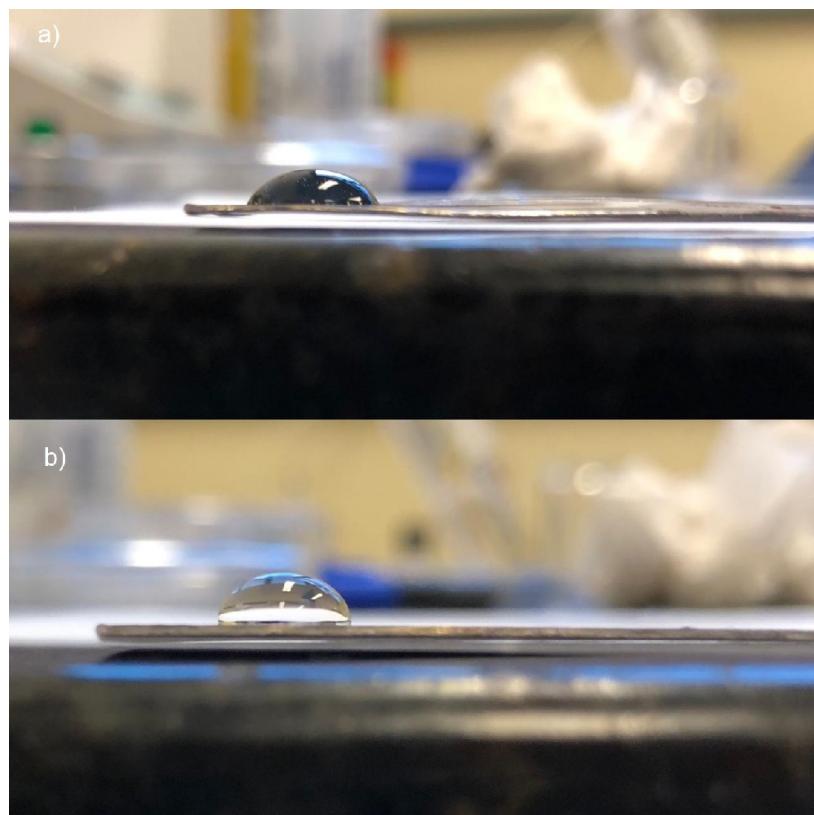


Figura 13 - Comparação quanto a hidrofobicidade dos substratos. Em a) o substrato Pani e em b) substrato CNT40-Pani.

Na figura 13 - podemos observar a diferença do ângulo de contato entre os dois substratos. Devido as propriedades hidrofóbicas dos nanotubos de carbono, o ângulo de contato apresentado entre o substrato CNT40-Pani (b) e a gota é visivelmente maior se comparado ao do substrato Pani (a).

5.5 Carga e descarga galvanostática

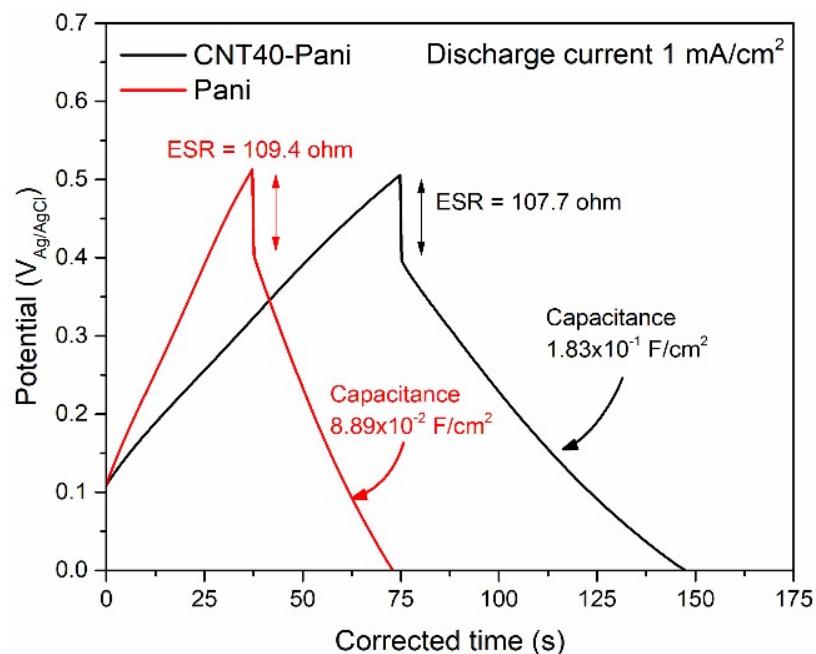


Figura 14 - Curvas de carga e descarga galvanostática a 1 mA/cm^2 dos eletrodos CNT40-Pani e Pani.

Assim como nos resultados de VC, a diferença entre a capacidade específica, calculada a partir do gráfico da figura 14 de CDG, também foi uma ordem de grandeza maior para o eletrodo CNT40-Pani. Apesar da queda de potencial relativamente alta e da pseudocapacitância associada com a polianilina, as curvas de carga e descarga foram simétricas, indicando um comportamento capacitivo próximo do ideal.

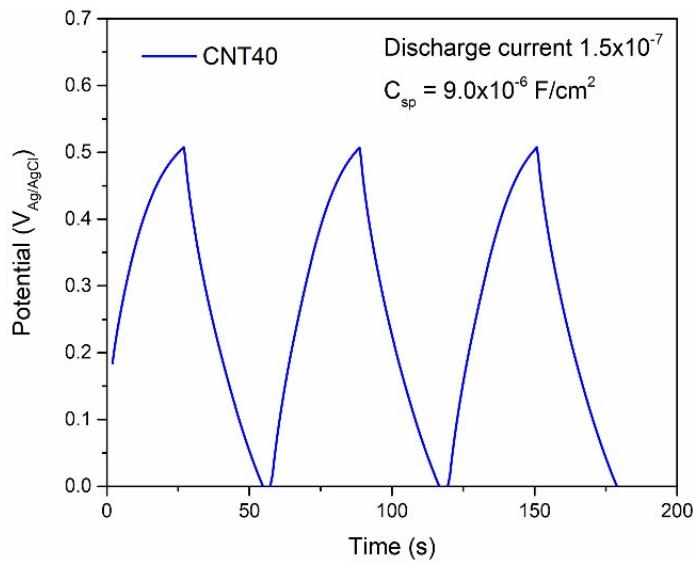


Figura 15 - Curvas de carga e descarga galvanostática a $0,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ do eletrodo CNT40 sem a polianilina

A partir do gráfico da figura 15 podemos comparar as capacidades calculadas dos gráficos de garga e descarga. Ambos eletrodos apresentaram capacidades muito superiores ao eletrodo CNT40 puro, sendo aproximadamente 4 e 5 ordens de grandeza de diferença para os eletrodos Pani e CNT40-Pani, respectivamente.

6 . Conclusão

A deposição da fina camada de Fe e Al e posterior crescimento da floresta de nanotubos de carbono no substrato de aço 304 foi bem-sucedida, sem nenhum sinal de degradação e com deposição uniforme. A área de eletropolimerização com polianilina foi completamente recoberta sem indícios de mau recobrimento.

Referências

- Alim, S., Vejayan, J., Yusoff, M. M., & Kafi, A. K. M. (2018). Recent uses of carbon nanotubes & gold nanoparticles in electrochemistry with application in biosensing: A review. *Biosensors and Bioelectronics*, 121, 125–136. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.08.051>
- Base, P. À., Pss, D. E. P., & Prudente, P. (2017). UNIVERSIDADE PAULISTA “ JÚLIO DE MESQUITA FILHO – UNESP ” Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais Maykel dos Santos Klem ESTUDO DE SUPERCAPACITORES ORGÂNICOS IMPRESSOS EM Presidente Prudente.
- CALLISTER. (n.d.). cic3aancia-e-engenharia-de-materiais-uma-introduc3a7c3a3o-william-d-callister-jr.pdf.
- Carolina Alvarenga Turini. (2018). AVALIAÇÃO IN VIVO DA BIODISTRIBUIÇÃO E EFEITOS TÓXICOS DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS EM CAMUNDONGOS.
- Consolini, G. (2015). Síntese e atividade microbiana de nanopartículas metálicas, 23.
- de Santana, A. T. (2012). Polímeros condutores: Estudos e utilização de polímeros condutores, 23.
- E. Conway, B. (1999). Electrochemical supercapacitors scientific fundamentals and technological applications. *Advances in Lithium-Ion Batteries*. https://doi.org/10.1007/0-306-47508-1_17
- Faez, R., Reis, C., Freitas, P. S. De, Kosima, O. K., Ruggeri, G., & Paoli, M. De. (2000). V11a03. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Ferreira, O. P. (2004). Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização. *Instituto de Química*, (Figura 1), 38.
- FRANCO. (2014). Caracterização eletroquímica de material ativo de eletrodo de supercapacitor baseado em nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de níquel.
- GOGOTSI. (2006). *Carbon Nanomaterials*, 2006, p.324.
- Gomes, A. H. A. (2010). Comportamento eletroquímico de nanotubos de carbono suportados sobre diferentes substratos., 55. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Kang, L. X., Li, D., Yong, Z. Z., Zhang, X. H., & Li, Q. (2016). Growth of Aligned

- Carbon Nanotubes and Their Applications. *Industrial Applications of Carbon Nanotubes*, 381–403. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-41481-4.00013-7>
- Kumar, S., Nehra, M., Kedia, D., Dilbaghi, N., Tankeshwar, K., & Kim, K. H. (2018). Carbon nanotubes: A potential material for energy conversion and storage. *Progress in Energy and Combustion Science*, 64, 219–253. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.10.005>
- Libich, J., Máca, J., Vondrák, J., Čech, O., & Sedlaříková, M. (2018). Supercapacitors: Properties and applications. *Journal of Energy Storage*, 17(March), 224–227. <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.03.012>
- NISHYAMA. (2007). Livros Grátis.
- Oliveira, B. (2009). SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO (NTC) POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR EMPREGANDO Fe / CaCO₃ E Fe / NTC COMO CATALISADOR Bianca Lira de Oliveira Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química , COPPE , da Universid.
- Porto, L. S. (2017). Emprego de nanomateriais de carbono para utilização em sensores eletroquímicos na determinação de fármacos e compostos de interesse clínico.
- Spitalsky, Z., Tasis, D., Papagelis, K., & Galotis, C. (2010). Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 35(3), 357–401. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003>
- TEIXEIRA, A. (2010). Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD utilizando catalisadores à base de ferro e molibdênio suportados em matrizes cerâmicas, 5(1976), 265–288.
- Teixeira, A. O., Araújo, Â. N., Almeida, C. F., Abreu, D. M., Oliveira, I. A., Martins, J. E., & Fonseca, J. B. (2014). Polímeros Condutores : Polipirrole, 28.
- Yang, Z., Tian, J., Yin, Z., Cui, C., Qian, W., & Wei, F. (2018). Carbon nanotube- and graphene-based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor: A review. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.010>
- ZIMPECK, A. E. (2015). PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO PRODUZIDOS A PARTIR DE CATALISADORES DE COBALTO E MOLIBDÊNIO SUPORTADOS EM ÓXIDO DE MAGNÉSIO.