

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**  
**Centro de Desenvolvimento Tecnológico**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais**



Tese

**Obtenção e estudo das propriedades capacitivas de nanotubos de carbono decorados com óxido de índio-estanho**

Matheus Zorzoli Krolow

Pelotas, 2019

**Matheus Zorzoli Krolow**

**Obtenção e estudo das propriedades capacitivas de nanotubos de carbono decorados com óxido de índio-estanho.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Neftalí Lenin Villarreal Carreño

Pelotas, 2019

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas  
Catalogação na Publicação

K93o Krolow, Matheus Zorzoli

Obtenção e estudo das propriedades capacitivas de nanotubos de carbono decorados com óxido de índio-estanho / Matheus Zorzoli Krolow ; Neftalí Lenin Villarreal Carreño, orientador. — Pelotas, 2019.

105 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2019.

1. Capacitores eletroquímicos. 2. Óxido de índio-estanho. 3. Nanotubos de carbono funcionalizados. 4. Síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas. I. Carreño, Neftalí Lenin Villarreal, orient. II. Título.

CDD : 620.11063

Matheus Zorzoli Krolow

Obtenção e estudo das propriedades capacitivas de nanotubos de carbono decorados com óxido de índio-estanho.

Tese aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 26/07/2019

Banca examinadora:

.....  
Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño (Orientador)  
Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos

.....  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carla de Andrade Hartwig  
Doutora em Química Universidade Federal de Pelotas

.....  
Dr. Mateus Meneghetti Ferrer  
Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos

.....  
Prof. Dr. César Antonio Oropesa Avellaneda  
Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo

.....  
Dr. Anderson Thesing  
Doutor em Ciência dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## **Agradecimentos**

A minha esposa Alice, que bravamente me forneceu todo o suporte necessário para que esse trabalho fosse concluído.

A minha filha Sofia, que chegou durante essa jornada, alegrando meus dias de estudo e me ensinando os verdadeiros valores da vida.

Aos meus pais, que se doaram, desde o início da minha formação acadêmica, me permitindo chegar até aqui.

Aos amigos e familiares que sempre torceram pelo meu sucesso e me apoiaram.

Ao prof. Dr. Neftalí Carreño, por novamente abrir as portas do seu grupo de pesquisa e me permitir desenvolver este trabalho.

Aos colegas e amigos do grupo Novonano, que me auxiliaram de forma fundamental em inúmeros momentos.

Aos colegas dos demais laboratórios, especialmente CCAF e LAFFIMAT.

Às agências de fomento CAPES, CNPq, FAPERGS e FINEP.

Ao Laboratório de Microscopia Avançada, UNESP, pelas imagens de MEV-FEG.

À Central Experimental Multiusuário, UFABC, pelas medidas de RAMAN.

Ao CDCBio, Faculdade de Odontologia, UFPel, pelas medidas de ângulo de contato.

Ao IFSul, pela concessão de afastamento das atividades docentes para conclusão do doutorado.

A Deus, por ter me permitido o privilégio de mais essa experiência.

## Resumo

KROLOW, Matheus Zorzoli. **Obtenção e estudo das propriedades capacitivas de nanotubos de carbono decorados com óxido de índio-estanho**. Orientador: Neftalí Lenin Villarreal Carreño. 2019. 105 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

Esta tese teve como objetivo a obtenção e caracterização de nanotubos de carbono (CNT) funcionalizados decorados com nanopartículas de óxido de índio-estanho (ITO) e a avaliação de suas propriedades capacitivas. Os CNT decorados foram sintetizados a partir de dois tipos de nanotubos funcionalizados comerciais, um funcionalizado com grupos hidroxila e outro com carboxila. Os materiais foram sintetizados através da síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas, na qual foram produzidos os intermediários de ITO, seguida de tratamento térmico em atmosfera de fluxo de nitrogênio, a 400 °C e 600 °C, transformando os intermediários em ITO cristalino. As amostras foram caracterizadas através difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia Raman e análise de ângulo de contato. Essas técnicas indicaram a formação de nanopartículas de ITO e certo grau de desordem na superfície dos CNT funcionalizados, advinda da presença das partículas e dos próprios grupos funcionais superficiais. As propriedades capacitivas foram estudadas através de voltametria cíclica, carga/descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica, com célula no arranjo de três eletrodos, utilizando uma placa de aço inox como coletor de corrente, eletrodo de Ag/AgCl como referência e platina como contra eletrodo. Os estudos utilizaram Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol·L<sup>-1</sup> como eletrólito. Os resultados indicaram que os CNT decorados com ITO a 400 °C, obtidos a partir dos CNT funcionalizados com hidroxila, apresentaram comportamento capacitivo de dupla camada, com grande aumento de capacitância em relação ao nanotubos puro, de 32 mF·g<sup>-1</sup> para 1,34 F·g<sup>-1</sup>, provavelmente devido à presença das partículas condutoras na superfície dos nanotubos, que possuíam baixo grau de funcionalização e pequena área superficial. Já as amostras à base de CNT funcionalizados com carboxila, apesar de também apresentarem perfis de voltametria e carga/descarga típicos de capacitores de dupla camada, sofreram redução nos valores de capacitância, atribuídas a redução dos grupos orgânicos superficiais presentes nos nanotubos puros, que eram originalmente bastante funcionalizados. Em contrapartida, a retenção de capacitância e estabilidade do comportamento capacitivo frente à variação da taxa de varredura da voltametria cíclica foram melhoradas. Dentre todas as amostras, a de CNT funcionalizado com hidroxila, decorado com ITO a 400 °C, apresentou as melhorias mais significativas nos valores de capacitância.

Palavras-chave: Capacitores eletroquímicos. Óxido de índio-estanho. Nanotubos de carbono funcionalizados. Síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas.

## Abstract

KROLOW, Matheus Zorzoli. **Obtaining and studying the capacitive properties of indium tin oxide-decorated carbon nanotubes**. Advisor: Neftalí Lenin Villarreal Carreño. 2019. 105 f. Thesis (Ph.D. Degree in Materials Science and Engineering) – Center for Technological Development, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2019.

This thesis aimed to obtain and characterize functionalized carbon nanotubes (CNT) modified with nanoparticles of indium tin oxide (ITO) and then evaluate their capacitive properties. The decorated CNT were synthesized using two types of commercial functionalized nanotubes. (i) functionalized with hydroxylic groups and (ii) functionalized with carboxylic groups. The materials were synthesized through a microwave-assisted hydrothermal synthesis, producing ITO intermediates, followed by heat treatment in nitrogen flow atmosphere at 400 °C and 600 °C, transforming the intermediates into crystalline ITO. The samples were characterized by X-ray diffraction, high resolution scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy and contact angle analysis. The results indicated the obtention of ITO nanoparticles on the surface of the CNT. The degree of disorder on the surface of the nanotubes, caused by the presence of the particles as well as the functional groups was also observed. The capacitance properties were studied through cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge and electrochemical impedance spectroscopy, using a three electrode cell, with a stainless-steel plate as current collector, Ag/AgCl electrode as reference and platinum as counter electrode. The studies were performed in 0.1 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as electrolyte. The results indicated that the ITO-labeled CNTs obtained from the hydroxyl functionalized CNT at 400 °C showed double layer capacitance behavior, with great increase of capacitance compared to pristine carbon nanotubes, from 32 F·g<sup>-1</sup> to 1.34 F·g<sup>-1</sup>, due to the presence of conducting particles on the surface of the nanotubes, which had low degree of functionalization and small surface area. On the other hand, samples of carboxylic functionalized nanotubes, although they also presented profiles typical of double layer capacitors, suffered a reduction in the capacitance values. This fact was attributed to reduction of the surface organic groups present in the pure nanotubes, which were originally functionalized. However, the capacitance retention and stability of the capacitive behavior versus the scan rate of cyclic voltammetry were improved. Among all the samples, the hydroxyl-functionalized CNT-based, decorated with ITO at 400 °C, showed the most significant improvements in capacitance values.

Keywords: Electrochemical capacitors. Indium-tin oxide. Functionalized carbon nanotubes. Microwave assisted hydrothermal synthesis.

## Lista de Figuras

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 – Esquema de composição de um capacitor eletrostático carregado. ....   | 19 |
| Figura 2 – Diagrama de Ragone ilustrando as regiões de E e P dos diferentes tipos de capacitores. ....   | 22 |
| Figura 3 – Esquema de capacitores: (a) eletrostáticos, (b) EDLC, (c) pseudocapacitores e (d) híbridos. ....                                      | 23 |
| Figura 4 – Representação da distribuição de cargas de um capacitor (a) carregado e (b) descarregado. ....  | 24 |
| Figura 5 – Representação do modelo de Stern da dupla camada (a) e da variação dos potenciais formados na interface eletrodo-eletrólito (b). .... | 25 |
| Figura 6 – Representação dos CNT de parede simples (a) e paredes múltiplas (b). ....   | 29 |
| Figura 7 – Representação de CNT com grupos funcionais na superfície. ....  | 32 |
| Figura 8 – Representações de: (a) forno micro-ondas doméstico adaptado; e (b) mecanismos de aquecimento na SHM. ....                             | 34 |
| Figura 9 – Características dos MWCNT utilizados na pesquisa informadas pelos fabricantes. ....   | 37 |
| Figura 10 – Fotografias do forno de micro-ondas doméstico adaptado (A) e do reator de PTFE (B). ....   | 38 |
| Figura 11 – Fluxograma do procedimento de síntese utilizado na produção de ITO puro. ....  | 38 |
| Figura 12 – Esquema do procedimento de obtenção dos MWCNT decorados com ITO. ....  | 39 |
| Figura 13 – Esquema ilustrativo do processo de deposição das amostras sobre o coletor de corrente. ....  | 43 |
| Figura 14 – Material ativo depositado sobre o coletor de corrente. ....  | 43 |
| Figura 15 - Esquema ilustrativo da célula eletroquímica utilizada nos experimentos. ....   | 44 |



|   |    |
|---|----|
| Figura 16 – Fotografia da montagem da célula eletroquímica utilizada nas medidas deste trabalho.....  | 44 |
| Figura 17 – Difractogramas das amostras de ITO sintetizadas. ....   | 47 |
| Figura 18 – Espectros de EDX das amostras Ip4 e Ip6.....  | 48 |
| Figura 19 – Imagens de MEV (a-b) e MEV-FEG (c-d) da amostra Ip4.....  | 49 |
| Figura 20 – Imagens de MEV-FEG da amostra Ip6. ....   | 50 |
| Figura 21 – Difractogramas dos CNT puros (Cp e Hp) e decorados com ITO (CI6, HI6, CI4 e HI4). ....  | 51 |
| Figura 22 – Imagens de MEV-FEG das amostras HI4 (a e b) e HI6 (c e d). ....   | 52 |
| Figura 23 – Imagens de MEV-FEG das amostras CI4 (a e b) e CI6 (c e d) ....  | 53 |
| Figura 24 – Espectros Raman para amostras contendo (a) MWCNT-OH e (b) MWCNT-COOH.....   | 54 |
| Figura 25 – Espectros de FTIR das amostras contendo MWCNT-OH (a) e CNT-COOH (b). ....   | 56 |
| Figura 26 – Fotografias dos ângulos de contato entre Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol·L <sup>-1</sup> e amostras à base de (a) MWCNT-OH e (b) MWCNT-COOH. ....                     | 58 |
| Figura 27 – Gráfico dos valores dos ângulos de contato entre Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol·L <sup>-1</sup> e as amostras produzidas, medidos no tempo zero. ....                | 59 |
| Figura 28 – Voltamogramas dos MWCNT funcionalizados: (a) Hp e (b) Cp. ....  | 62 |
| Figura 29 – Voltamogramas das amostras de ITO sintetizadas: (a) Ip4 e (b) Ip6. ....   | 63 |
| Figura 30 – Curvas de voltametria cíclica das amostras à base de MWCNT-OH. ....   | 65 |
| Figura 31 – Gráfico indicando: (a) variação de C <sub>esp</sub> das amostras à base de MWCNT-OH em função da taxa de varredura da CV; e (b) retenção de capacitância da amostra HI4. .... | 66 |
| Figura 32 – Curvas de GCD das amostras à base de MWCNT-OH.....  | 67 |
| Figura 33 – Curvas de GCD das amostras à base de MWCNT-OH, com densidade de corrente de 6 mA·g <sup>-1</sup> . ....   | 70 |
| Figura 34 – Diagramas de Ragone das amostras à base de MWCNT-OH. ....   | 71 |
| Figura 35 – Diagramas de Nyquist das amostras HI4 (a), HI6 (b) e Hp (c). ....   | 72 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 36 – Circuito elétrico equivalente utilizado no ajuste dos diagramas de Nyquist das amostras HI4, HI6 e Hp. ....  | 73 |
| Figura 37 – Ajuste dos digramas de Nyquist das amostras HI4, HI6 e Hp para o CEE da Figura 36. ....  | 74 |
| Figura 38 – Diagramas de Nyquist sobrepostos das amostras contendo MWCNT-OH. (a) Escala total e (b) escala reduzida. ....  | 75 |
| Figura 39 – Diagramas de Nyquist das amostras contendo CNT-OH na região de alta frequência.....  | 76 |
| Figura 40 – Curvas de CV das amostras à base de MWCNT-COOH, tratadas termicamente.....   | 78 |
| Figura 41 – Curvas de CV das amostras à base de MWCNT-COOH, sem tratamento térmico.....  | 80 |
| Figura 42 – Voltamogramas cíclicos da amostra CI4 com taxas de varredura entre 5 e 400 mVs <sup>-1</sup> . ....  | 81 |
| Figura 43 – Gráfico indicando: (a) variação de C <sub>esp</sub> das amostras à base CNTMP-COOH em função da taxa de varredura da CV; e (b) retenção de capacitância da amostra CI4. .... | 82 |
| Figura 44 – Curvas de GCD das amostras à base de MWCNT-COOH, tratadas termicamente.....  | 84 |
| Figura 45 – Curvas de GCD das amostras à base de MWCNT-COOH, sem tratamento térmico.....   | 86 |
| Figura 46 – Curvas de GCD das amostras à base de MWCNT-COOH a 0,04 A·g <sup>-1</sup> . 88  |    |
| Figura 47 – Diagramas de Ragone das amostras à base de MWCNT-COOH.....   | 89 |
| Figura 48 – Diagramas de Nyquist das amostras CI4, Cp4, Cp+Ip4(10%), Cp+Ip4(30%) e Cp.....   | 90 |
| Figura 49 – Circuito elétrico equivalente utilizado para ajuste das curvas obtidas a partir de EIE para as amostras à base de MWCNT-COOH.....  | 91 |
| Figura 50 – Ajuste dos diagramas de Nyquist das amostras CI4, Cp4, Cp+Ip4(10%), Cp+Ip4(30%) e Cp. Para o CEE da Figura 49.....   | 92 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 51 - Diagramas de Nyquist sobrepostos das amostras contendo MWCNT-COOH.....                   | 94 |
| Figura 52 – Diagramas de Nyquist das amostras contendo MWCNT-COOH na região de alta frequência. .... | 95 |

## Lista de Tabelas

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 – Descrição das amostras sintetizadas e seus respectivos nomes.....  | 40 |
| Tabela 2 – Eletrodos preparados com CNT sem tratamento térmico.....   | 45 |
| Tabela 3 – Razões $I_D/I_G$ para as amostras caracterizadas por Raman. ....   | 55 |
| Tabela 4 – Massa de material ativo depositada nos eletrodos.....  | 61 |
| Tabela 5 – $C_{esp}$ dos materiais de partida calculadas a partir das curvas de CV.....   | 64 |
| Tabela 6 – $C_{esp}$ das amostras à base de MWCNT-OH, calculadas a partir das curvas de CV. ....  | 66 |
| Tabela 7 – Resultados de características eletroquímicas obtidas a partir das curvas de GCD para as amostras à base de MWCNT-OH.....                           | 69 |
| Tabela 8 – Parâmetros de EIE estimados para as amostras HI4, HI6 e Hp, a partir do CEE da Figura 36.....  | 74 |
| Tabela 9 – Valores de capacitância obtidos para as amostras contendo CNT-OH...  | 77 |
| Tabela 10 – $C_{esp}$ das amostras à base de CNTPM-COOH, calculadas a partir das curvas de CV.....  | 81 |
| Tabela 11 – $C_{esp}$ da amostra CI4, calculadas a partir das curvas de CV, em diferentes taxas de varredura.....   | 83 |
| Tabela 12 – Resultados de características eletroquímicas obtidas a partir das curvas de GCD para as amostras à base de MWCNT-COOH, tratadas termicamente..... | 85 |
| Tabela 13 – Resultados de características eletroquímicas obtidas a partir das curvas de GCD para as amostras à base MWCNT-COOH, sem tratamento térmico.....   | 87 |
| Tabela 14 – Parâmetros de EIE estimados para as amostras à base de MWCNT-COOH, a partir do CEE da Figura 49. ....   | 93 |
| Tabela 15 - Valores de capacitância obtidos para as amostras contendo CNT-COOH. ....  | 95 |

## Lista de Abreviaturas e Siglas

|             |  |
|-------------|--|
| CE          | Capacitor eletroquímico  |
| CEE         | Circuito elétrico equivalente  |
| CI4         | CNT-COOH decorado com ITO e tratado a 400 °C   |
| CI6         | CNT-COOH decorado com ITO e tratado a 600 °C   |
| CNT         | Nanotubo de carbono ( <i>carbon nanotubes</i> )  |
| CNT-COOH    | Nanotubos de carbono funcionalizados com carboxilas  |
| CNT-OH      | Nanotubos de carbono funcionalizados com hidroxilas  |
| Cp          | CNT-COOH puro sem tratamento térmico   |
| Cp+Ip4(10%) | CNT-COOH puro misturado fisicamente com 10% de Ip4 em massa  |
| Cp+Ip4(30%) | CNT-COOH puro misturado fisicamente com 30% de Ip4 em massa  |
| Cp+Ip6(10%) | CNT-COOH puro misturado fisicamente com 10% de Ip6 em massa  |
| Cp4         | CNT-COOH puro tratado a 400 °C   |
| Cp6         | CNT-COOH puro tratado a 600 °C   |
| CPE         | Elemento de fase constante ( <i>constant phase elemento</i> )  |
| CV          | Voltametria cíclica ( <i>cyclic voltammetry</i> )  |
| CVD         | Deposição eletroquímica de vapor ( <i>chemical vapor deposition</i> )  |
| DRX         | Difração de raios X  |
| EDLC        | Capacitor de dupla camada elétrica ( <i>electrochemical double-layer capacitors</i> )                          |
| EDX         | Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)  |
| EIE         | Espectroscopia de impedância eletroquímica   |
| FTIR        | Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier ( <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> ) |
| GCD         | Carga-descarga galvanostática ( <i>galvanostatic charge-discharge</i> )  |
| HI4         | CNT-OH decorado com ITO e tratado a 400 °C   |
| HI6         | CNT-OH decorado com ITO e tratado a 600 °C   |
| Hp          | CNT-OH puro sem tratamento térmico   |
| Hp+Ip4(20%) | CNT-OH puro misturado fisicamente com 20% de Ip4 em massa  |
| Hp4         | CNT-OH puro tratado a 400 °C   |
| Hp6         | CNT-OH puro tratado a 600 °C   |

|         |   |
|---------|---|
| Ip4     | Óxido de índio dopado com estanho obtida a 400 °C   |
| Ip6     | Óxido de índio dopado com estanho obtida a 600 °C   |
| ITO     | Óxido de índio-estanho  |
| JCPDS   | Comitê Conjunto de Padrões de Difração em Pó ( <i>Joint committee on powder diffraction standards</i> ) |
| MEV     | Microscopia eletrônica de varredura   |
| MEV-FEG | Microscopia eletrônica da varredura com canhão de emissão de campo (FEG, <i>field emission gun</i> )    |
| MWCNT   | Nanotubo de carbono de paredes múltiplas ( <i>multi walled carbon nanotubes</i> )                       |
| PTFE    | Politetrafluoretileno   |
| RSE     | Resistência em série equivalente  |
| SHM     | Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas  |
| SWCNT   | Nanotubo de carbono de paredes simples ( <i>single walled carbon nanotubes</i> )                        |

## Lista de Símbolos

|                  |   |
|------------------|---|
| E                | Densidade de energia                            |
| P                | Densidade de potência                           |
| C                | Capacitância                                    |
| $C_{\text{esp}}$ | Capacitância específica                         |
| V                | Potencial (nas equações)<br>Volt (nas unidades) |
| A                | Ampère  |
| F                | Farad   |
| $\Omega$         | Ohm   |
| W                | Watt  |
| i                | Corrente  |
| t                | Tempo   |
| $\Delta$         | Varição   |
| m                | Massa   |

## Sumário

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 1       | Introdução .....   | 16 |
| 2       | Objetivos .....  | 18 |
| 2.1     | Objetivo geral.....  | 18 |
| 2.2     | Objetivos específicos .....  | 18 |
| 3       | Revisão de Literatura .....  | 19 |
| 3.1     | Capacitores.....   | 19 |
| 3.1.1   | Introdução e fundamentação.....  | 19 |
| 3.1.2   | Capacitores eletroquímicos .....   | 22 |
| 3.1.2.1 | Capacitores de dupla camada elétrica.....  | 23 |
| 3.2     | Nanotubos de carbono.....  | 29 |
| 3.2.1   | Funcionalização .....  | 30 |
| 3.3     | Óxido de índio-estanho.....  | 32 |
| 3.3.1   | Métodos de síntese .....   | 33 |
| 4       | Materiais e Métodos .....  | 37 |
| 4.1     | Materiais .....  | 37 |
| 4.2     | Métodos .....  | 37 |
| 4.2.1   | Síntese de ITO .....   | 37 |
| 4.3     | Caracterização dos materiais .....   | 41 |
| 4.3.1   | Difração de raios X (DRX).....   | 41 |
| 4.3.2   | Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)<br>..... | 41 |
| 4.3.2   | Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) .....               | 41 |
| 4.3.4   | Espectroscopia Raman .....   | 41 |
| 4.3.5   | Microscopia eletrônica de varredura (MEV e MEV-FEG) .....                        | 42 |
| 4.3.6   | Medidas de ângulo de contato .....   | 42 |
| 4.4     | Preparo dos eletrodos e da célula eletroquímica .....                            | 42 |



|  |    |
|--|----|
| 4.5 Medidas de capacitância .....  | 45 |
| 4.5.1 Voltametria cíclica (CV).....  | 45 |
| 4.5.2 Carga/descarga galvanostática (GCD).....                               | 45 |
| 4.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) .....                 | 46 |
| 5 Resultados e discussão.....  | 47 |
| 5.1 Síntese de ITO.....  | 47 |
| 5.1.1 Difração de raios X.....   | 47 |
| 5.1.2 Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva..... | 48 |
| 5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV e MEV-FEG) .....              | 49 |
| 5.2 Obtenção dos MWCNT decorados com ITO .....                               | 50 |
| 5.2.1 Difração de raios X.....   | 50 |
| 5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG).....                     | 51 |
| 5.2.3 Espectroscopia Raman .....   | 53 |
| 5.2.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) .....     | 55 |
| 5.2.5 Medidas de ângulo de contato .....                                     | 58 |
| 5.3 Propriedades capacitivas.....  | 60 |
| 5.3.1 Massa dos materiais eletroativos .....                                 | 61 |
| 5.3.2 Materiais de partida para a síntese dos MWCNT decorados com ITO .....  | 62 |
| 5.3.2 MWCNT-OH decorados com ITO.....  | 64 |
| 5.3.4 MWCNT-COOH decorados com ITO .....                                     | 77 |
| 6 Conclusões.....  | 97 |
| Referências .....  | 99 |

## 1 Introdução

A busca pela melhoria de desempenho da economia global tem acarretado o desenvolvimento tecnológico e industrial. Esses investimentos têm lançado no mercado consumidor novos equipamentos industriais automatizados e dispositivos eletrônicos de elevada capacidade de processamento de dados e armazenamento, em diversas escalas de tamanho. Toda essa explosão tecnológica gerou uma necessidade de atualização nos sistemas de armazenamento de energia, pois esses apresentam desempenho limitado, adequado para as tecnologias hoje ultrapassadas, além de não serem ambientalmente amigáveis. Assim, a busca por novas fontes de geração de energia e novos materiais para dispositivos de armazenamento, adequados às novas tecnologias e demandas, tem se mostrado de extrema necessidade (HAO; LI; ZHI, 2013; SILVA et al., 2019).

Um tipo de dispositivo de armazenamento de energia que tem recebido muita atenção são os capacitores, em especial o desenvolvimento de capacitores eletroquímicos (CE), os quais são capazes de gerar uma densidade de potência 100 a 1000 vezes maior do que as baterias hoje utilizadas, mas com uma densidade de energia 3-30 vezes menor. Como consequência, os CE são particularmente úteis para sistemas de transporte de carga de alta velocidade (CHEE et al., 2016; CHEN; PAUL; DAI, 2017).

No grupo dos CE, recebem destaque os que utilizam materiais à base de carbono na construção dos eletrodos. Esses materiais apresentam a capacidade de, a partir da aplicação de um campo elétrico, armazenar íons positivos e negativos na interface eletrodo-eletrólito, através da formação de uma dupla camada elétrica. Devido a isso, esses dispositivos recebem o nome de capacitores eletroquímicos de dupla camada, ou EDLC, do inglês *electrochemical double-layer capacitors*. Para a construção de EDLC, diversos materiais têm sido pesquisados, tais como carvão ativado, grafeno e nanotubos de carbono (CHEN; PAUL; DAI, 2017; FRACKOWIAK, 2006).

Os nanotubos de carbono (CNT, do inglês *carbon nanotubes*), são formados por uma ou mais folhas de grafeno enroladas concêntricamente, com diâmetro em escala nanométrica, e comprimento podendo chegar aos micrometros. O que faz dos CNT um material de interesse científico e tecnológico são suas ótimas propriedades mecânicas, estabilidade química, estabilidade térmica, condutividade elétrica e

mobilidade eletrônica. Essas últimas duas propriedades, em especial, favorecem a aplicação dos CNT em sistemas de armazenamento de energia e transferência de carga. No entanto, em função da baixa interação entre os nanotubos e os solventes aquosos, a modificação superficial dos CNT com partículas metálicas, óxidos metálicos, heteroátomos e grupos orgânicos (como carboxila e hidroxila) foi uma alternativa encontrada para melhorar a aplicação dos CNT na construção de dispositivos (MALLAKPOUR; KHADEM, 2016; MALLAKPOUR; SOLTANIAN, 2016).

Dentre os diferentes óxidos metálicos, o óxido de índio-estanho (ITO), material conhecido há décadas, apresenta boa condutividade elétrica e alta transparência óptica e tem sido empregado no desenvolvimento de diversos dispositivos eletrônicos, eletrocromáticos, telas sensíveis ao toque, dentre outros. Recentemente, alguns trabalhos têm sugerido sua aplicação no desenvolvimento de filmes condutores, com propriedades de sensor eletroquímico, e como material de eletrodo transparente para o desenvolvimento de capacitores eletroquímicos (AZIZ; ALMADI; YAMANI, 2018; BELLANI et al., 2017; HEMASIRI; KIM; LEE, 2018).

Com base no disposto acima, esta pesquisa teve como objetivo obter nanotubos de carbono decorados com ITO, utilizando dois tipos diferentes de CNT funcionalizados, caracterizar suas estruturas e avaliar seus desempenhos como material de eletrodo para EDLC.

## **2 Objetivos**

### **2.1 Objetivo geral**

Decorar nanotubos de carbono de paredes múltiplas com nanopartículas de óxido de índio-estanho através da síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas e estudar suas propriedades capacitivas.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Averiguar as condições da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas para obtenção de nanopartículas de óxido de índio dopado com estanho;
- Avaliar as características estruturais e morfológicas das nanopartículas de óxido de índio dopado com estanho obtidas;
- Produzir nanotubos de carbono decorados com de óxido de índio dopado com estanho pela síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas;
- Avaliar as características químicas, estruturais e morfológicas dos nanotubos de carbono decorados produzidos;
- Investigar as propriedades capacitivas dos nanotubos de carbono decorados com óxido de índio dopado com estanho.

### 3 Revisão de Literatura

#### 3.1 Capacitores

##### 3.1.1 Introdução e fundamentação

Por definição, capacitores são dispositivos capazes de armazenar energia elétrica, sob a forma de cargas eletrostáticas, por um determinado tempo. Os capacitores podem ser classificados de acordo com a forma como ocorre o armazenamento da energia. São eles: os eletrostáticos, os eletrolíticos e os eletroquímicos. Atualmente, esses dispositivos estão presentes nas mais variadas áreas do desenvolvimento tecnológico, pois atuam em circuitos eletrônicos, filtros de rede, telas sensíveis ao toque, dentre outros.

Uma maneira de se compreender o funcionamento dos capacitores é a partir dos mais convencionais, os eletrostáticos. Basicamente, esse capacitor é composto por duas placas condutoras, geralmente metálicas, posicionadas paralelamente, e isoladas por um dielétrico, como ilustrado na Figura 1. No momento em que uma diferença de potencial é aplicada entre as placas condutoras, geralmente metálicas, um campo elétrico estático surge no dielétrico, resultando em acúmulo de cargas positivas em uma das placas e da mesma quantidade de cargas negativas na outra. É nesse campo que a energia fica armazenada, até que seja solicitada (SHUKLA et al., 2012).

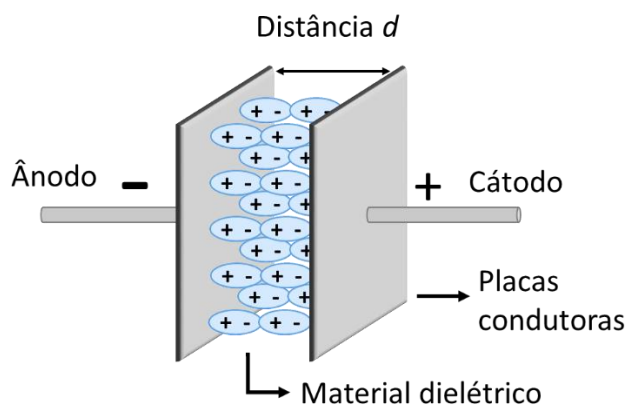


Figura 1 – Esquema de composição de um capacitor eletrostático carregado.

Na Figura 1, observa-se que uma das placas, o ânodo, está carregada com carga positiva ( $Q^+$ ) e a outra, o cátodo, com carga negativa de igual módulo ( $Q^-$ ). Considerando o vácuo como dielétrico, tem-se o campo elétrico ( $E$ ) definido por:

$$E = \frac{Q^+}{\epsilon_0 A} \quad (1)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo e  $A$  é a área da placa condutora.

A diferença de potencial entre os dois eletrodos pode ser compreendida como o trabalho realizado para mover as cargas pela distância  $d$  entre os eletrodos, do positivo para o negativo. Dessa forma, essa diferença de potencial ( $\Delta V$ ) pode ser definida como:

$$\Delta V = E d \quad (2)$$

Combinando as equações (1) e (2), pode-se enunciar:

$$\Delta V = \frac{Q^+ d}{\epsilon_0 A} \quad (3)$$

Quando o capacitor é carregado, a magnitude de cargas opostas nas duas placas será a mesma e a quantidade de carga total será  $Q = |Q^+| = |Q^-|$ . Permanecendo essas placas condutoras carregadas com cargas opostas, fica estabelecida uma diferença de potencial. A quantidade de carga armazenada  $Q$  e o potencial estabelecido no capacitor a partir de uma carga inicial igual a zero são relacionados por uma constante de proporcionalidade chamada capacitância ( $C$ ) (SHUKLA et al., 2012):

$$Q = C V \quad (4)$$

A capacitância é uma propriedade importante, pois fornece uma medida da quantidade de carga necessária para gerar um determinado potencial entre as placas. Em outras palavras, é a habilidade do capacitor de armazenar energia em seu campo elétrico. Sua unidade de medida é o farad (F), onde  $1 \text{ F} = 1 \text{ coulomb por volt (C/V)}$ .

Combinando as equações (3) e (4), tem-se:

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (5)$$

Considerando um dielétrico que não seja o vácuo, é utilizada a constante dielétrica do material em questão, e a equação (5) passa a ser escrita:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (6)$$

onde  $\epsilon_r$  é a permissividade relativa do material.

Analisando as equações mostradas acima, podem ser destacados três fatores determinantes da capacitância de um capacitor: a área de superfície de contato das placas, a distância que separa os dois eletrodos e as propriedades do dielétrico utilizado, representada permissividade relativa, na equação (6) (SHUKLA et al., 2012).

Em termos de atributos que um capacitor deve apresentar, os dois principais são a energia armazenada no capacitor e a potência de liberação dessa energia (P), sendo comumente expressos na forma de densidade de energia e densidade de potência. A energia elétrica (E) armazenada em um capacitor está relacionada com a carga armazenada em cada interface de eletrodo e a diferença de potencial, sendo, conseqüentemente, diretamente proporcional à capacitância:

$$E = \frac{1}{2} C V^2 \quad (7)$$

A potência é definida como a quantidade de energia entregue por unidade de tempo. Dessa forma, a resistência causada por todos os elementos que compõem um capacitor (como coletores de corrente, materiais de eletrodo, dielétricos, eletrólitos, separadores etc.) deve ser considerada, visto que é essa resistência que fará com que a energia seja liberada mais rápida ou lentamente. O somatório de todas essas resistências é chamado de resistência em série equivalente (RSE), medida em ohms ( $\Omega$ ). A RSE é responsável por causar uma queda na tensão máxima durante a descarga do capacitor, por isso, é um fator que limita a energia e a potência máximas de um capacitor. Desta forma, a potência máxima de um dispositivo pode ser determinada por (SHUKLA et al., 2012):

$$P = \frac{V^2}{4 ESR} \quad (8)$$

Os valores de E e P para capacitores eletrostáticos, baterias e CEs são bastante diferentes, o que justifica a aplicação diferenciada que cada um deles tem. Esses valores são relacionados através do diagrama de Ragone, mostrado na Figura 2.

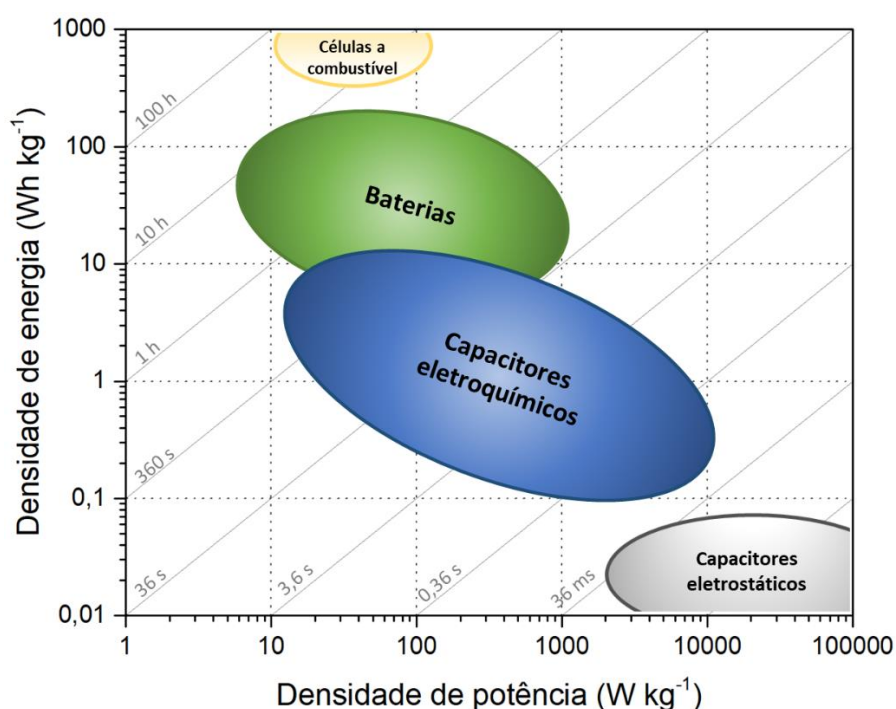


Figura 2 – Diagrama de Ragone ilustrando as regiões de E e P dos diferentes tipos de capacitores. Fonte: FRACKOWIAK; BEGUIN, 2013 (adaptado).

Como pode-se verificar, os capacitores comuns apresentam pequenos valores de energia com altíssima potência de operação. Enquanto isso, as baterias alcançam maiores valores de energia, com potências mais baixas. Já os capacitores eletroquímicos se encontram em uma região mais intermediária, tanto para potência quanto para energia, porém com maiores valores de potência específica. Isso os torna muito interessantes, visto que permitem que a entrega de energia seja mais rápida que em uma bateria.

### 3.1.2 Capacitores eletroquímicos

Os CE apresentam algumas similaridades com os eletrolíticos (baterias), sendo diferenciados claramente pelos processos de armazenamento. Já as baterias se



utilizam exclusivamente das reações redox para entregar energia armazenada quimicamente, enquanto os CE podem armazenar por intermédio de reações redox (processos faradaicos) e na forma direta de energia elétrica, por acúmulo de cargas superficiais (processos capacitivos) (YOUNG; FREEDMAN, 2009).

Dessa forma, os CE podem ser classificados de acordo com o mecanismo de armazenamento de energia em três tipos: (1) EDLC, nos quais ocorre apenas o processo capacitivo de formação de dupla camada na interface eletrólito/eletrodo; (2) pseudocapacitores, nos quais ocorrem rápidas reações redox, responsáveis pelo armazenamento de carga; e (3) híbridos, cujos materiais de eletrodo permitem a ocorrência de ambos os processos, redox e de dupla camada. A Figura 3 mostra esquemas ilustrados para os três tipos de capacitores.

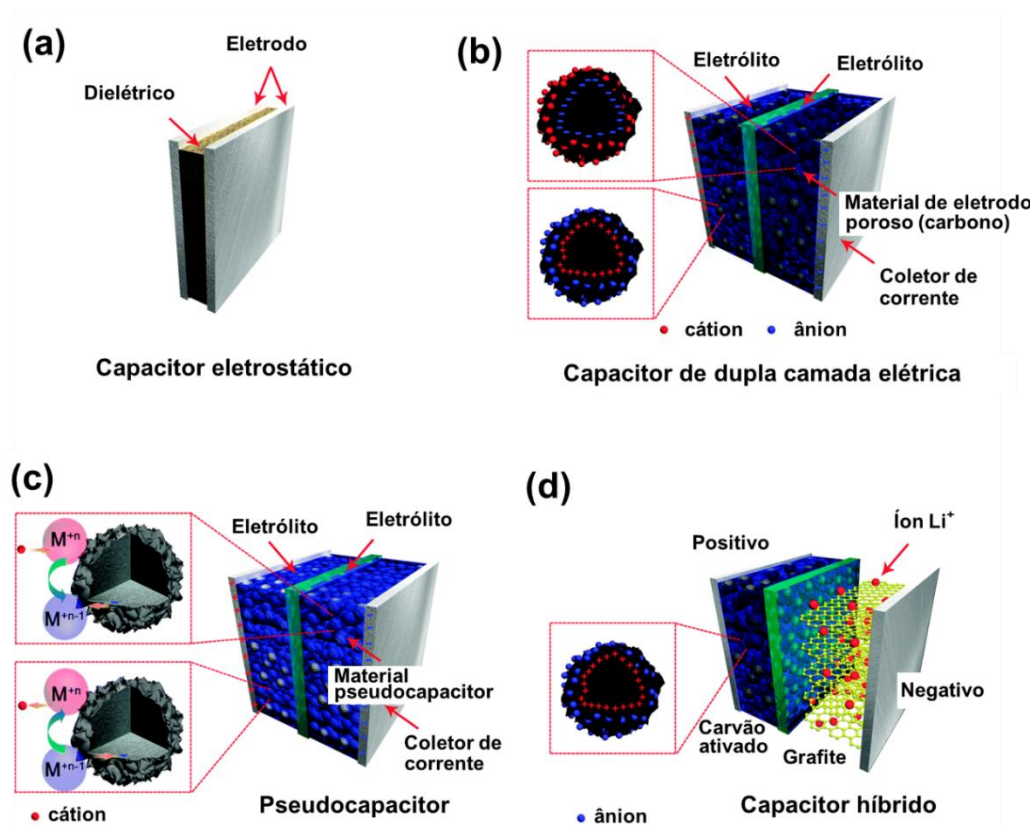


Figura 3 – Esquema de capacitores: (a) eletrostáticos, (b) EDLC, (c) pseudocapacitores e (d) híbridos. Fonte: ZHONG et al., 2015 (adaptado).

### 3.1.2.1 Capacitores de dupla camada elétrica

Como já mencionado, os EDLC se caracterizam pelo acúmulo de energia em função da formação de uma dupla camada elétrica na interface eletrodo-eletrólito, sem

ocorrência de transformações químicas nos materiais (FRACKOWIAK; BEGUIN, 2013). Uma representação dessa dupla camada elétrica é mostrada na Figura 4.

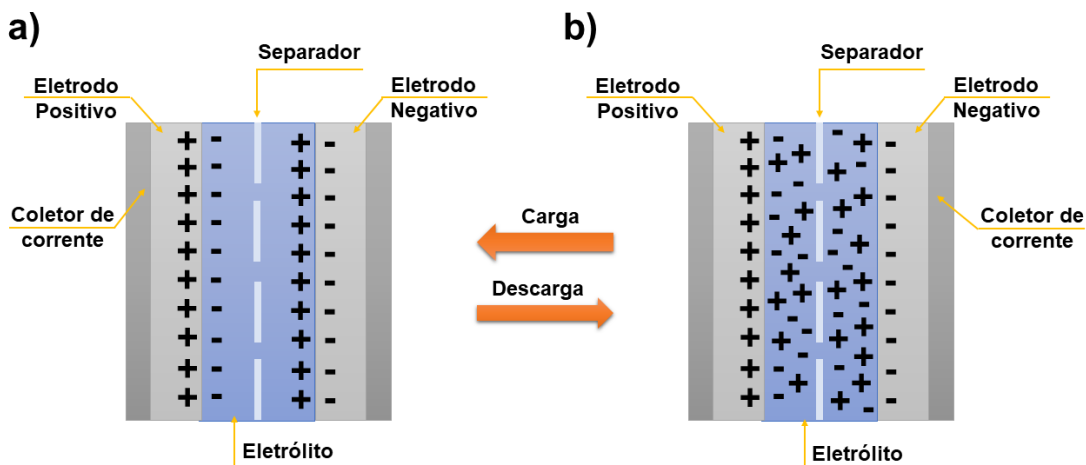


Figura 4 – Representação da distribuição de cargas de um capacitor (a) carregado e (b) descarregado. Fonte: SILVA, 2019.

De acordo com a Figura 4, quando o capacitor está descarregado, os íons do eletrólito estão dispersos de forma a manter a neutralidade do sistema. Por outro lado, quando o capacitor está carregado, os cátions presentes na solução se acumulam na superfície do eletrodo negativo e os ânions na superfície do eletrodo positivo. No entanto esse acúmulo de cargas na interface não ocorre de forma simples. Existem alguns modelos que buscam explicar a formação da dupla camada elétrica. A Figura 5 traz a representação de um dos modelos mais utilizados, o de Stern, que também serve para compreensão dos outros dois, e um gráfico de variação de potencial na interface eletrodo-eletrólito para esse modelo.

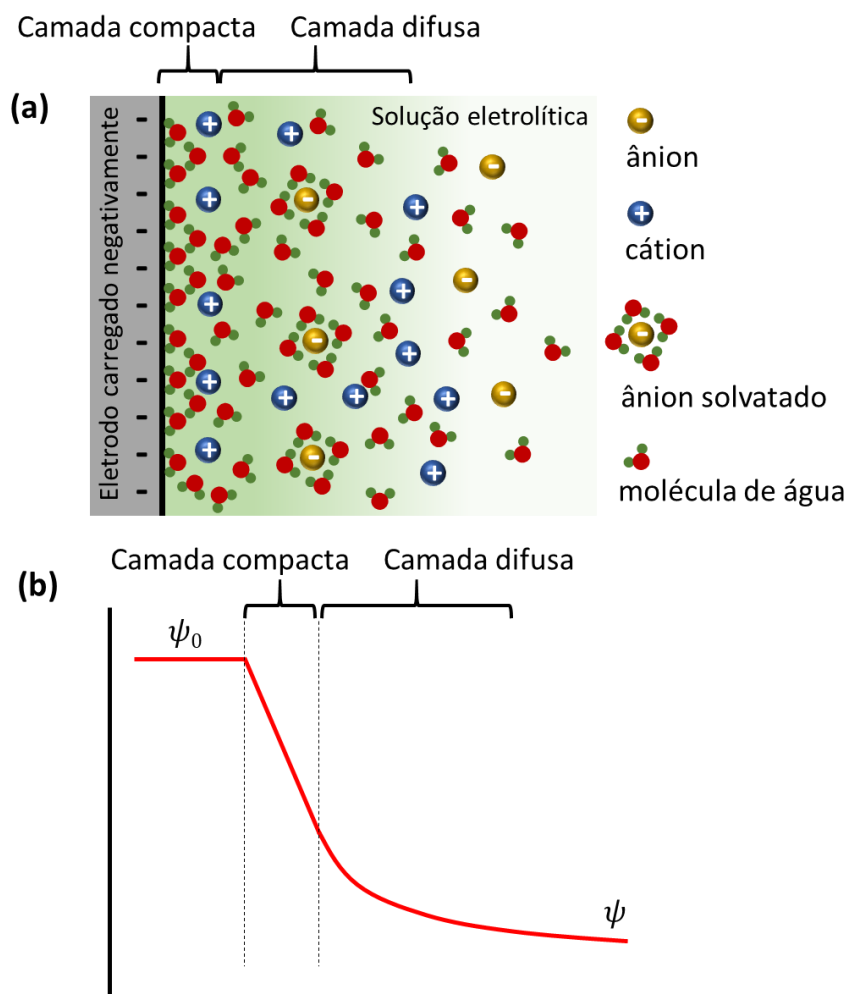


Figura 5 – Representação do modelo de Stern da dupla camada (a) e da variação dos potenciais formados na interface eletrodo-eletrólito (b).

Na ilustração da Figura 5, utiliza-se como referencial um eletrodo carregado negativamente. Adsorvidos ao eletrodo encontram-se moléculas de água e, em seguida, íons positivos, os quais formam a segunda camada. Essa região compacta, que se comporta como um capacitor eletrostático comum é a base do modelo teórico proposto por Helmholtz. No entanto, nesse modelo, como as camadas são rígidas, a capacitância é independente do potencial, o que não representa adequadamente os sistemas reais (NETZ; ORTEGA, 2014).

Outro modelo, proposto por Gouy-Chapman, propôs a existência de uma camada móvel, difusa, em que a distribuição de cargas decai exponencialmente a partir da superfície do eletrodo, ocorrendo o mesmo com o potencial. O problema desse modelo é que ele trata os íons como cargas pontuais, o que também não descreve de forma correta os sistemas eletroquímicos reais.

Sendo os modelos anteriores insuficientes para explicar sistemas reais, um terceiro modelo foi proposto por Stern. Associando os dois modelos anteriores, Stern sugeriu que na junção à superfície do eletrodo ocorre a formação da camada compacta, compreendida pelas cargas do eletrodo e pela primeira camada de íons próximos, chamada de plano externo de Helmholtz. A partir desse plano, a fixação de íons devido à carga deixa de acontecer e se inicia a camada difusa, onde os íons se tornam mais solvatados, mas ainda com carga positiva. A linha onde os ânions começam a se organizar e a neutralidade pontual começa a ser atingida é chamada de plano de Gouy e a região compreendida entre os planos externo de Helmholtz e de Gouy é a chamada segunda camada difusa. É justamente devido à existência dessas duas camadas, a compacta e a difusa, que os capacitores que apresentam esses processos são chamados de capacitores de dupla camada elétrica (EDLC) (NETZ; ORTEGA, 2014).

O valor de capacitância fornecido por um eletrodo do tipo EDLC depende da quantidade de carga acumulada na região da dupla camada e da diferença de potencial aplicada. Desta forma, a capacitância pode ser determinada pela equação (4), reescrita sob a forma

$$C = \frac{Q}{V} \quad (9)$$

Como pode ser inferido a partir da explanação feita até o momento, a performance de um capacitor eletroquímico do tipo EDLC depende em grande parte de duas características: (1) a natureza do eletrólito, que leva em consideração o tipo e tamanho do íon, a concentração, o solvente, a interação íon/solvente, a interação solução/eletrodo e a janela de potencial permitida; e (2) a área de contato entre o material de eletrodo e a solução de eletrólito, pois quanto maior for a área disponível, maior será a quantidade de íons presentes na formação da dupla camada.

Diversos tipos de eletrólito são aplicados no desenvolvimento de capacitores, tanto líquidos quanto sólidos. Dentre os líquidos, os mais empregados comercialmente são os orgânicos, por apresentarem janelas de potencial estável maiores, permitindo que a operação chegue até 2,8 V (BURKE; MILLER, 2011). No entanto, os eletrólitos aquosos apresentam condutividades iônicas uma ordem de grandeza maiores do que os eletrólitos orgânicos e os líquidos iônicos (GALIŃSKI; LEWANDOWSKI; STEPNIAK, 2006). Os critérios de seleção de um eletrólito geralmente incluem os

tamanhos dos cátions e ânions naturais e hidratados, além da mobilidade dos íons, a qual interfere nos valores de capacitância.

Os eletrólitos aquosos ainda podem ser divididos entre ácidos, alcalinos e neutros, sendo que potenciais de operação se limitam a aproximadamente 1,0 V para os dois primeiros e pode chegar a 2,2 V para os neutros. O eletrólito ácido mais utilizado é o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e o alcalino é o hidróxido de potássio (KOH). Já os neutros são mais variados, sendo comum encontrar estudos com diferentes sulfatos, como de sódio, lítio e potássio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  e  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , respectivamente) e alguns nitratos e cloretos (ZHONG et al., 2015).

As células que empregam eletrólitos ácidos têm apresentado maiores valores de capacitância e menores valores de RSE do que os eletrólitos neutros, devido a suas maiores condutividades iônicas (JIMÉNEZ-CORDERO et al., 2014). Estudos indicaram que a capacitância específica ( $C_{\text{esp}}$ ) de carvões ativados aumenta com o aumento da condutividade do eletrólito (TORCHAŁA; KIERZEK; MACHNIKOWSKI, 2012). Apesar disso, os eletrólitos alcalinos, especialmente KOH, são os mais empregados dentre os eletrólitos aquosos, principalmente por permitirem a aplicação de mais variados tipos de materiais na construção dos coletores de correntes e células eletroquímicas (ZHONG et al., 2015).

Atualmente, muitos estudos têm buscado a aplicação de eletrólitos neutros, a despeito dos demais, devido a permitirem operação em janelas de potencial mais amplas, por apresentarem menor poder de corrosão e, especialmente, por serem mais seguros para quem manipula os dispositivos. O eletrólito neutro mais amplamente aplicado em EDLC é o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , que tem se mostrado promissor para diversos tipos de material de eletrodo, apesar de resultar em  $C_{\text{esp}}$  e RSE intermediárias comparadas a outros eletrólitos, especialmente por causa do tamanho do ânion sulfato (FIC et al., 2012; ZHONG et al., 2015). Um fator importante nos estudos com eletrólito neutro é a concentração do sal, pois maiores concentrações podem facilitar a formação da dupla camada elétrica (FIC et al., 2012; TSAY; ZHANG; ZHANG, 2012).

Geralmente, os EDLC estão intimamente ligados às ótimas propriedades dos materiais de carbono, que incluem boa estabilidade química, boa condutividade elétrica, alta disponibilidade e relativamente baixo custo. A adição de materiais de carbono em dispositivos de armazenamento de energia se deu, principalmente como aditivos eletrocondutores, suporte para materiais ativos, controle de porosidade e área

superficial, dentre outras funções (FRACKOWIAK; BÉGUIN, 2001; PANDOLFO; HOLLENKAMP, 2006).

Diferentes tipos de materiais de carbono têm sido aplicados em EDLC, sendo os mais relevantes os carvões ativados, o grafeno e os nanotubos de carbono. O carvão ativado é o material mais amplamente empregado, principalmente devido ao seu custo moderado e à alta área superficial alcançada (ZHANG; ZHAO, 2009). São normalmente produzidos a partir de ativação térmica e/ou química de vários tipos de materiais ricos em carbono, como madeira e biomassas residuais diversas. Apesar da altíssima área superficial, que pode alcançar patamares de  $3.000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , estudos têm mostrado que nem todos os poros conseguem ser ocupados pelo eletrólito para realizar armazenamento de carga (KIERZEK et al., 2004). Uma maneira de amenizar a questão e melhorar resultados de capacitância foi funcionalizar a superfície com grupos ácidos, os quais facilitam a utilização do carvão ativado tanto com eletrólitos aquosos, quanto com orgânicos (MOTCHELAHO et al., 2011). Raymundo-Pinero e colaboradores (2006) prepararam carvão ativado funcionalizado com baixa porosidade e área de superficial de  $270 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e obtiveram ótimos valores de E,  $10 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ , e P,  $10 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ , em eletrólito ácido. Além disso, o material demonstrou ótima retenção de capacitância mesmo após 10.000 ciclos de carga/descarga, o que demonstra o grande potencial de aplicação que esse material tem em EDLC.

O grafeno é outro material que tem demonstrado ótimo potencial de aplicação em EDLC. Sua estrutura é, resumidamente, uma folha de átomos de carbono  $\text{sp}^2$ , com um átomo de espessura, ligados entre si na forma de hexágonos. Sua área superficial, que está entre as maiores dos materiais de carbono, e altíssima condutividade elétrica, além de outras propriedades, o tornam muito atrativo para EDLC. Para otimizar sua aplicação podem ser alterados parâmetros como espaçamento interlaminar, empilhamento de lâminas e, até mesmo, a formação de estruturas 3D a partir do grafeno. Além disso, estudos também investigam a influência da funcionalização da superfície (ZHANG; ZHAO, 2009). Pesquisadores têm alcançado valores de  $85,6 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $154 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ) utilizando método de redução de grafeno com hidrazina,  $70 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $166 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ) com exfoliação por micro-ondas,  $1,36 \text{ mW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $276 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ) por gravação a laser e  $284 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  em eletrodos de grafeno tratado a  $150^\circ \text{C}$  em vácuo (KANNAPPAN et al., 2017).

Outro material de carbono bastante aplicado em EDLC são os CNT. Eles se destacam por apresentarem desempenho eletroquímico superior ao carvão ativado, ótimas propriedades mecânicas, área superficial elevada, além de boas estabilidades química e térmica. Essas propriedades fazem dos CNT bons candidatos a aplicações em EDLC (ZHANG et al., 2009b).

### 3.2 Nanotubos de carbono

Descobertos por Iijima (1991), os nanotubos de carbono são uma forma alotrópica do carbono. Os CNT são como uma folha de grafeno enrolada concentricamente, pois suas estruturas também são formadas por hexágonos em cujos vértices encontram-se carbonos  $sp^2$ . Em função da quantidade de folhas de carbono na estrutura, os CNT se apresentam com parede simples (SWCNT) ou com paredes múltiplas (MWCNT), como ilustrado na Figura 6.

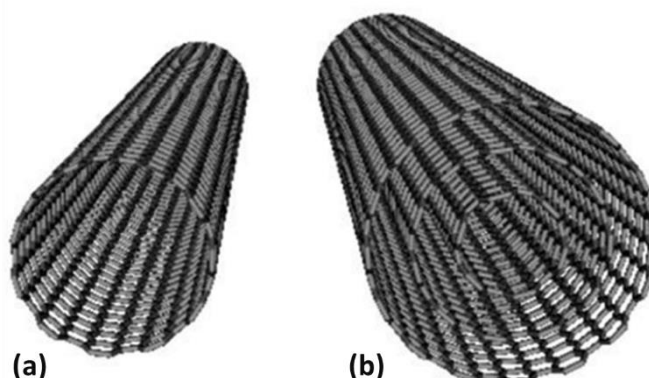


Figura 6 – Representação dos CNT de parede simples (a) e paredes múltiplas (b).  
Fonte: MADANI; MANDEL; SEIFALIAN, 2013.

Sua morfologia é definida, podendo alcançar comprimento de dezenas de micrômetros, mantendo o diâmetro na ordem nanométrica. Os SWCNT possuem diâmetro mínimo de até 2 nm, enquanto os MWCNT podem apresentar diâmetro externo de até 100 nm. Aliando a estrutura química do carbono com a sua geometria, os CNT fornecem propriedades interessantes como alta razão de aspecto, grande área superficial, rigidez (na direção do eixo) e flexibilidade (LEE et al., 2009). Outras propriedades de destaque são as elétricas, como a alta condutividade apresentada pelos CNT é devida ao mecanismo do transporte eletrônico no seu interior. Como a

estrutura é quase unidimensional, os elétrons tendem a fluir balisticamente, gerando alta eficiência e pouca geração de calor (BAUGHMAN; ZAKHIDOV; DE HEER, 2012).

Todas essas propriedades são devidas às ligações entre os átomos de carbono, que, por serem do tipo  $sp^2$ , são fortes e resistentes. Cada átomo de carbono se liga a outros três, o primeiro e o segundo formam ligações simples e o terceiro, ligação dupla. Das quatro ligações formadas, três são do tipo sigma ( $\sigma$ ) e a quarta ocorre pela deslocalização eletrônica na estrutura ( $\pi$ ). As ligações  $\sigma$  fornecem boas propriedades mecânicas e as  $\pi$ , térmicas e elétricas (RAI et al., 2007).

Uma dificuldade para aplicação dos CNT em diversos sistemas é a sua baixa dispersão, especialmente em sistemas aquosos, devido à sua superfície quase apolar. Além disso, sua grande razão de aspecto faz destacar as forças de interação de Van der Waals existentes entre as paredes dos tubos (SHEN et al., 2007). Para reduzir esse problema, muitas pesquisas têm buscado realizar e estudar os processos de funcionalização de sua superfície com grupos funcionais polares, capazes de promover melhores interações com diversos tipos de solventes (DE SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

### 3.2.1 Funcionalização

Os estudos envolvendo funcionalização de CNT tiveram início com Mickelson e colaboradores (1998) com a adsorção de flúor em SWCNT. A partir de então, pesquisas com adsorção de átomos e moléculas nas paredes, através de dopagens na estrutura dos tubos ou, ainda, por adsorção de grupos químicos orgânicos, vêm sendo desenvolvidas. Essas modificações na estrutura e/ou superfície dos CNT acabam por promover alterações nas propriedades elétricas e na reatividade química.

A funcionalização pode ocorrer por interações não-covalentes ou covalentes. No primeiro caso, são empregadas principalmente nanopartículas, de metais ou óxidos metálicos, que interagem por adsorção física. Por exemplo, Corio e colaboradores (2004) investigaram as alterações causadas por partículas de prata (Ag) adsorvidas em CNT e observaram que as partículas de Ag fisicamente adsorvidas se comportam como doadoras de carga, ampliando propriedades elétricas para o sistema SWCNT/Ag. No entanto, essa funcionalização não covalente não altera a estrutura química do CNT, visto que a estrutura  $sp^2$  e a conjugação dos átomos de



carbono são conservadas, mantendo as propriedades eletrônicas. Outro exemplo dessa característica é a solubilização de CNT utilizando surfactantes, como dodecil sulfato de sódio. A região hidrofóbica dessas moléculas interage com a superfície dos nanotubos, destruindo a interação tubo-tubo, e permitindo que a fração hidrofílica interaja com solventes polares, dispersando os CNT em meios aquosos (DE SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

A funcionalização covalente se dá por transformações químicas na estrutura dos nanotubos. A utilização de fortes agentes oxidantes é a forma mais encontrada para modificação de superfície, permitindo a inserção de metais ou grupos funcionais ligados quimicamente às estruturas hexagonais. Dessa forma, boa parte dos estudos na linha de funcionalização de CNT se utilizam de ácidos fortes, como  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ou suas misturas, para inserção de grupos contendo oxigênio, especialmente o grupo carboxila, como ilustrado na Figura 7 (DE SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

Mombeshora (2017) investigou as propriedades físico-químicas e capacitivas de MWCNT modificados com grupos oxigenados. Os autores observaram que o tipo de ácido utilizado na funcionalização interfere diretamente na composição dos grupos funcionais e, conseqüentemente, nas propriedades. Foram observados mecanismos de armazenamento de carga de dupla camada, típico de materiais de carbono, mas também de pseudocapacitância, atribuídos aos grupos funcionais.

Outra vantagem da funcionalização dos CNT com grupos funcionais orgânicos é a possibilidade de esses grupos servirem como pontos de ancoramento de partículas, como no exemplo mostrado na Figura 7. Vatanpour e colaboradores, em 2012, sintetizaram MWCNT recobertos com partículas de  $\text{TiO}_2$ , utilizando reações de superfície a partir dos grupos carboxila oriundos da funcionalização.

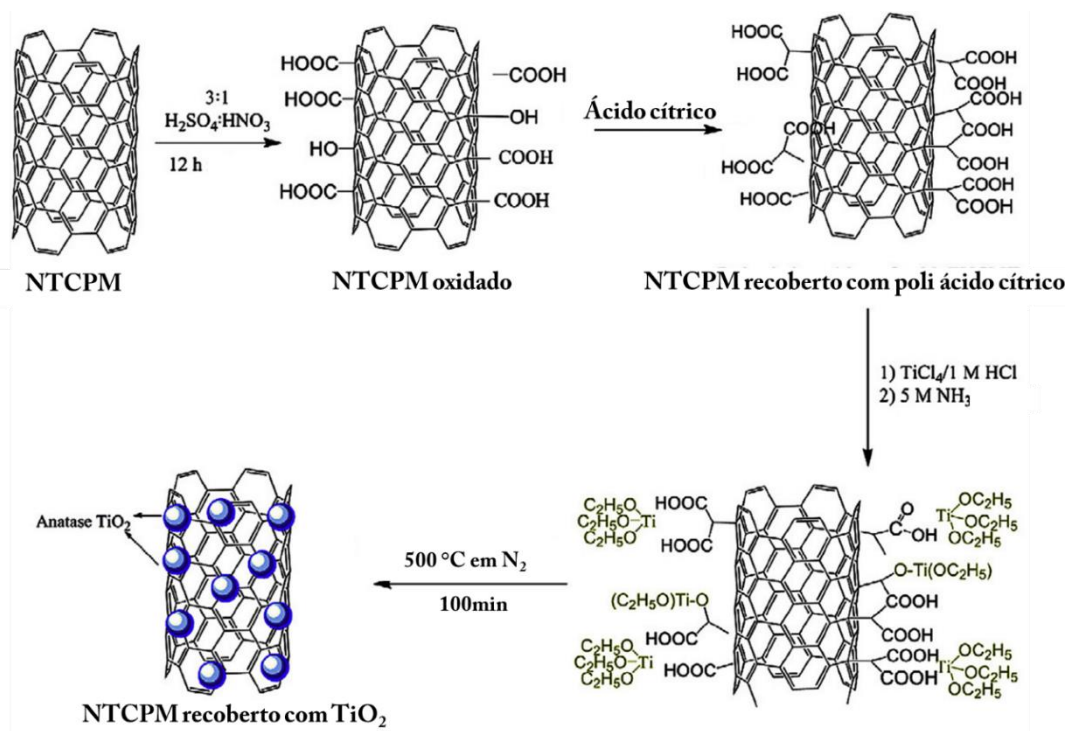


Figura 7 – Representação de CNT com grupos funcionais na superfície.  
Fonte: VATANPOUR et al., 2012.

O grupo de pesquisa Novonano vem realizando algumas pesquisas utilizando CNT funcionalizados com aplicações capacitivas.

### 3.3 Óxido de índio-estanho

O óxido de índio-estanho, conhecido como ITO, é formado pela solubilização de um material sólido em outro,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ . O termo ITO é utilizado para caracterizar tanto o óxido de índio dopado com estanho, quanto o óxido de estanho dopado com índio. Na formação desses óxidos dopados, o número de oxidação dos elementos metálicos e a proporção entre eles é extremamente importante e varia de acordo com o método de síntese empregado, bem como de suas condições (temperatura, pressão e fração molar das espécies) (AYDIN; SEZGINTÜRK, 2017).

O ITO já é um material bastante conhecido e de vasta aplicação, sendo alvo de pesquisas há mais de 50 anos, o que torna suas propriedades bem conhecidas. Todo esse interesse é devido à ótima combinação entre propriedades como altas condutividade elétrica ( $10^4 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) e transparência óptica (>80%) na região visível do espectro eletromagnético, as quais fazem do ITO um dos melhores óxidos condutores transparentes, com aplicação em telas eletrocromáticas, diodos emissores

de luz, telas de cristal líquido e sensíveis ao toque, dentre outras (OLIVEIRA; VARELA; ORLANDI, 2018).

Os bons valores de condutividade apresentados pelo ITO estão relacionados com a presença de níveis doadores de elétrons próximos à banda de condução do  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Esses doadores são produzidos quimicamente pela substituição de íons  $\text{In}^{3+}$  por  $\text{Sn}^{4+}$  ou pela formação de vacâncias de oxigênio. Porém, para atingir essas características, o limite de dopagem com estanho varia de 5 a 10%. Caso contrário os íons de estanho, apesar de fornecerem elétrons, reduzem a mobilidade eletrônica dos mesmos (EDWARDS et al., 2004).

O óxido de índio é um semicondutor, apresentando propriedades elétricas intermediárias entre metais e isolantes. O número de portadores de carga pode ser alterado com a adição de um elemento de raio atômico próximo ao do índio ou com o controle das vacâncias. É exatamente essa adição de elemento semelhante que caracteriza a dopagem do  $\text{In}_2\text{O}_3$  com Sn. Na matriz, o índio se encontra na forma  $\text{In}^{3+}$ , mas o dopante pode ter carga maior ( $\text{Sn}^{4+}$ ) ou menor ( $\text{Sn}^{2+}$ ), formando na solução sólida  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{SnO}$ , respectivamente; o primeiro é doador de elétrons e o segundo, acceptor. Para frações molares de estanho de até 8%, a presença de  $\text{Sn}^{4+}$  é dominante, havendo crescimento de uma fase secundária em frações maiores (ELFALLAL; PILKINGTON; HILL, 1993).

### 3.3.1 Métodos de síntese

As aplicações dadas ao ITO em grande maioria o utilizam na forma de partículas em filmes finos. Por isso, as rotas mais comuns de obtenção são diretamente na forma de filme, tais como *magnetron sputtering*, posição por laser pulsado, deposição química de vapor (CVD) e *spray pyrolysis* (FIRMIANO, 2011).

No entanto, nos últimos anos têm sido demonstrados vários métodos para obtenção de nanoestruturas de ITO. Dentre esses métodos, destacam-se a coprecipitação de precursores metálicos, a redução carbotérmica, sol-gel, hidrotérmico e solvotérmico, tanto convencionais quanto assistidos radiação por micro-ondas. A escolha do método interfere diretamente na morfologia dos materiais produzidos, que podem estar na forma de nanopartículas, nanobastões, nanofios, dentre outras (DELACY et al., 2014; OLIVEIRA; VARELA; ORLANDI, 2018).

A síntese hidrotérmica, ou solvotérmica, assistida por radiação micro-ondas (SHM), em especial, tem atraído a atenção dos pesquisadores para obtenção de óxidos em geral, por ser um método considerado eficiente, rápido, de custo relativamente baixo, que opera em temperaturas baixas (até 300 °C) e que permite obtenção de nanoestruturas bem definidas e com morfologia controlável. O aquecimento convencional das reações em meio aquoso se dá na direção do recipiente para a solução, por meio dos processos de condução, convecção e radiação do calor. Já na SHM, o aquecimento ocorre diretamente na solução, no sentido da solução para o recipiente (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007; GODINHO et al., 2008).

A Figura 8 ilustra os mecanismos de aquecimento na SHM.

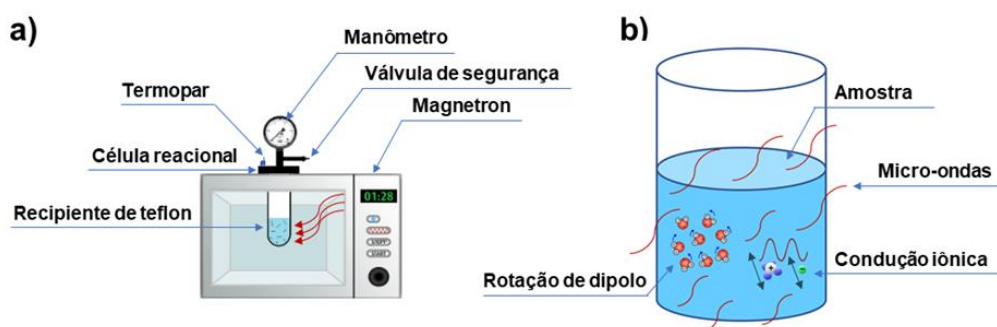
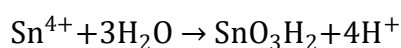
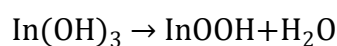
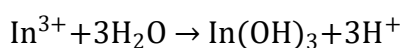


Figura 8 – Representações de: (a) forno micro-ondas doméstico adaptado; e (b) mecanismos de aquecimento na SHM.  
 Fonte: SILVA, 2019.

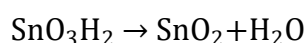
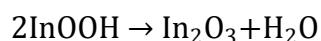
Os mecanismos de aquecimento presentes na SHM são a condução iônica e a rotação de dipolo. O primeiro ocorre devido à migração dos íons dissolvidos quando submetidos à ação do campo eletromagnético, o que causa fricção e, conseqüentemente, aquecimento. Já a rotação de dipolo ocorre devido ao alinhamento das moléculas com o campo elétrico aplicado. Esse processo ocorre com moléculas que apresentam dipolos permanentes ou induzidos, as quais, ao se movimentarem para se alinhar ao campo, geram colisões moleculares, responsáveis pelo aquecimento (BRAGA et al., 2012).

Partículas de ITO também têm sido obtidas com auxílio de radiação micro-ondas. Em 2009, ZHU e colaboradores obtiveram nanopartículas de ITO com diferentes morfologias, utilizando o método de coprecipitação em fase aquosa assistida por micro-ondas. Os autores utilizaram temperaturas de até 100 °C, por até

1 hora, com posterior calcinação a 800 °C por 1 hora, e obtiveram morfologias de nanobastões e nanoesferas. Mais recentemente, Delacy e colaboradores (2014) produziram nanobastões e cubos de ITO, por síntese hidrotérmica convencional, utilizando cloretos de índio (III) e de estanho (IV) como precursores metálicos, NaOH para precipitação dos intermediários de reação e PEG-400 para auxiliar no controle do crescimento dos cristais. Segundo os pesquisadores, no mecanismo de formação da solução sólida  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ , o NaOH proporciona um ambiente alcalino, o qual influencia diretamente na formação dos precursores dos óxidos de índio e de estanho. Os autores do estudo sugeriram o seguinte mecanismo para a formação de ITO:



No tratamento térmico posterior, ocorre a desidratação dos intermediários:



Já em 2018, Oliveira e colaboradores usaram os mesmos precursores de Delacy para produzir partículas de ITO pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas, empregando etilenoglicol como solvente e hidróxido de tetrametilamônio como agente de precipitação. Dessa forma, os autores conseguiram obter nanopartículas diretamente na etapa de micro-ondas, a 200 °C por 30 min.

O grupo de pesquisa Novonano apresenta experiência na síntese de óxidos e outros materiais através da SHM. Em um dos estudos foi preparado um compósito de fibras de carbono recoberto com  $\text{TiO}_2$ . Os autores observaram que foi possível produzir um compósito de forma rápida e limpa, com alto controle de tamanho e forma das nanopartículas, resultando em controle, também, da espessura da camada de  $\text{TiO}_2$  (SILVA et al., 2017). No mesmo ano, foi desenvolvido um estudo acerca das propriedades mecânicas de compósitos formados com MWCNT funcionalizados e

ZnS. A síntese do material, via SHM, foi realizada a 150 °C por 25 min e resultou em partículas de ZnS com formato homogêneo recobrindo os nanotubos de carbono (MARON et al., 2017).

Outra pesquisa foi realizada utilizando SHM para a síntese de compósitos MWCNT/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com aplicações capacitivas. Os nanotubos foram previamente funcionalizados em meio ácido e, posteriormente, submetidos à SHM com o precursor metálico por 30 min, à 160 °C. Após calcinado, o material os nanotubos ficaram recobertos com nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Análises eletroquímicas do compósito foram realizadas em células de três eletrodos, utilizando Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como eletrólito, e acusaram capacitância na ordem de 0,11 F·cm<sup>-2</sup> (SILVA et al., 2019).

## 4 Materiais e Métodos

### 4.1 Materiais

Para a realização das sínteses de MWCNT decorados com ITO foram utilizados os seguintes reagentes químicos: nitrato de índio (III) ( $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 99,9%, Sigma-Aldrich, Brasil), cloreto de estanho (IV) ( $\text{SnCl}_4$ , 99,995%, Sigma-Aldrich, Brasil) e ureia (Synth, Brasil). As características dos nanotubos empregados estão descritas no quadro da Figura 9, conforme informações fornecidas pelos fabricantes.

| <b>Nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com grupos hidroxila</b> | <b>Nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com grupos carboxila</b> |
|---|---|
| Marca: NanoAmor (E.U.A.).   | Marca: Sigma-Aldrich (E.U.A.)   |
| Pureza: > 95 %  | Teor de carbono: > 80%  |
| Teor de -OH: 0.67-0.75% em massa  | Teor de -COOH (por XPS): > 8%   |
| Diâmetro externo: 50-80 nm  | Diâmetro médio: 9,5 nm  |
| Diâmetro interno: 5-15 nm   | Comprimento médio: 1,5 $\mu\text{m}$  |
| Comprimento: 10-20 $\mu\text{m}$  |   |
| Área superficial específica: > 40 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$                    |   |

Figura 9 – Características dos MWCNT utilizados na pesquisa informadas pelos fabricantes.

Para a dispersão dos materiais ativos de eletrodo foram aplicados álcool etílico absoluto (Synth, Brasil) e Nafion<sup>®</sup> (Sigma-Aldrich, Brasil). A solução de eletrólito foi produzida com sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Synth, Brasil).

### 4.2 Métodos

#### 4.2.1 Síntese de ITO

A rota de síntese para este trabalho foi adaptada da literatura (DELACY et al., 2014; HAMMARBERG; PRODI-SCHWAB; FELDMANN, 2008). Para a síntese do ITO, 2 mmol de  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  foram dispersos em 60 mL de água destilada. À mistura foram adicionados 0,2 mmol de  $\text{SnCl}_4$  e o sistema foi mantido em agitação até completa dissolução dos sais. Na sequência, 3 g de ureia foram adicionados à mistura, que foi submetida à agitação magnética até completa dissolução do reagente. A mistura foi

transferida para um frasco de politetrafluoretileno (PTFE), o qual foi selado no reator e submetida a 160 °C por 20 min, em forno de radiação micro-ondas doméstico adaptado (Figura 10), com potência máxima nominal de 1000 W.



Figura 10 – Fotografias do forno de micro-ondas doméstico adaptado (A) e do reator de PTFE (B).

Após a síntese em micro-ondas, o pó branco formado foi isolado por centrifugação, lavado com água até neutralização do sobrenadante e, após, com etanol. Na sequência, o pó foi seco em estufa por 24 horas e submetido a tratamento térmico em forno tubular com fluxo de nitrogênio (menor que 1 L·min<sup>-1</sup>) e rampa de aquecimento de 10 °C·min<sup>-1</sup>. Foram avaliadas temperaturas entre 300 °C e 600 °C (ZHANG et al., 2009a).

O procedimento de síntese está resumido no fluxograma da Figura 11.

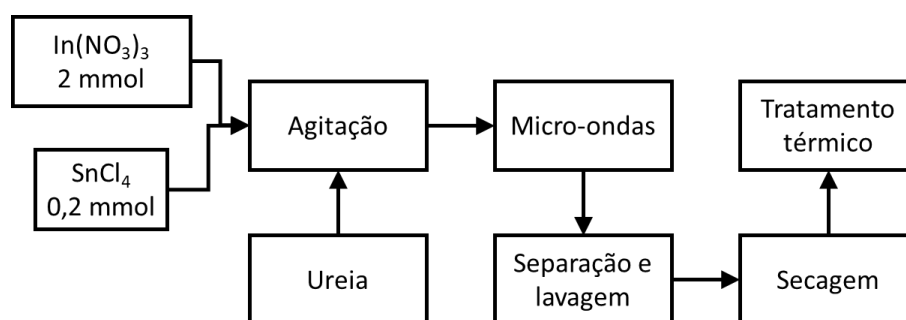


Figura 11 – Fluxograma do procedimento de síntese utilizado na produção de ITO puro.

O ITO em pó obtido nessa primeira etapa do trabalho serviu para caracterização e para identificação dos parâmetros de síntese a serem utilizados na fabricação dos compósitos. Além disso, essas sínteses iniciais serviram para verificar, de forma aproximada, o rendimento mássico do processo, visto que essa informação



é importante para determinar a quantidade de sais de partida na síntese dos compósitos.

#### 4.2.2 Obtenção dos CNT decorados

Para a síntese dos MWCNT decorados com ITO, foram utilizados os dois tipos de MWCNT funcionalizados comerciais e demais reagentes como adquiridos, sem tratamentos prévios.

A metodologia de obtenção dos compósitos se baseou em referenciais da literatura, nos quais foram obtidos nanocompósitos semelhantes (CHEN et al., 2007; SEO et al., 2006; ZHANG et al., 2009a). Uma forma resumida do procedimento está mostrada no fluxograma da Figura 12.

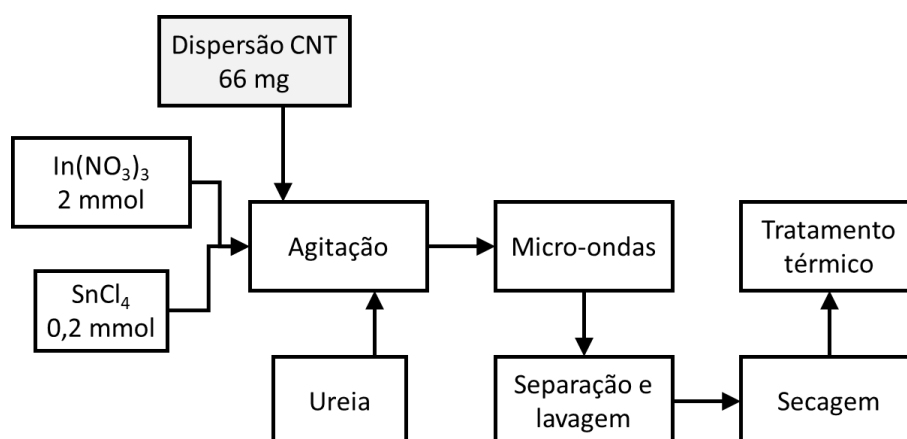


Figura 12 – Esquema do procedimento de obtenção dos MWCNT decorados com ITO.

O método escolhido para obtenção dos CNT decorados foi a SHM, a mesma utilizada para os óxidos iniciais. O procedimento adotado foi basicamente o mesmo, porém com a adição de dispersão do MWCNT funcionalizado na parte inicial do processo.

Desta forma, inicialmente foi preparada a dispersão de 66 mg de MWCNT em 30 mL de água destilada, utilizando banho de ultrassom por 24 horas. Esse valor foi determinado a fim de se utilizar 30% de MWCNT em relação à massa de ITO que se esperava formar durante a síntese. Em seguida, foram dissolvidos 2 mmol de  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  e 0,2 mmol de  $\text{SnCl}_4$  em 30 mL de água destilada, sob agitação magnética. Após completa dissolução, a solução dos sais precursores e a dispersão de MWCNT foram misturadas em um béquer, sob agitação, ao qual ainda foram adicionados 3 g de ureia.

Após completa dissolução desta, a mistura foi transferida para um frasco de Teflon, o qual foi selado no reator e submetida a 160 °C por 20 min, em forno micro-ondas adaptado.

Após a SHM, o pó formado foi isolado por centrifugação, lavado com água até neutralização do sobrenadante e, após, com etanol. Na sequência, o pó foi seco em estufa a 60 °C, por 24 horas e submetido a tratamento térmico nas temperaturas de 400 e 600 °C, em forno tubular com fluxo de nitrogênio, menor que 1 L·min<sup>-1</sup>, e rampa de aquecimento de 10 °C·min<sup>-1</sup>.

Ao final da síntese, as amostras obtidas foram nomeadas conforme indicado na Tabela 1.

Tabela 1 – Descrição das amostras sintetizadas e seus respectivos nomes.

| Tratamento térmico | Composição       | Nome da Amostra |
|--------------------|------------------|-----------------|
| 400 °C             | MWCNT-OH e ITO   | HI4             |
|                    | MWCNT-COOH e ITO | CI4             |
|                    | MWCNT-OH         | Hp4             |
|                    | MWCNT-COOH       | Cp4             |
|                    | ITO              | Ip4             |
| 600 °C             | MWCNT-OH e ITO   | HI6             |
|                    | MWCNT-COOH e ITO | CI6             |
|                    | MWCNT-OH         | Hp6             |
|                    | MWCNT-COOH       | Cp6             |
|                    | ITO              | Ip6             |
| Sem tratamento     | MWCNT-OH         | Hp              |
|                    | MWCNT-COOH       | Cp              |

Os nomes das amostras foram construídos seguindo a sequência: MWCNT utilizado (*H* ou *C*) – Presença ou não de ITO (*I*) – Temperatura de tratamento (4 ou 6). As letras e números nos nomes indicam: H: MWCNT-OH; C: MWCNT-COOH; 4: 400 °C; 6: 600 °C; I: ITO; p: puro.

### **4.3 Caracterização dos materiais**

#### **4.3.1 Difração de raios X (DRX)**

As análises de DRX foram realizadas nas dependências do próprio grupo de pesquisa Novonano, em difratômetro da marca Shimadzu (Japão), modelo DRX-600, com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  de 0,1542 nm e aceleração a 30 kV e 30 mA. Foi feita varredura dos ângulos  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , à velocidade de  $1^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### **4.3.2 Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)**

As análises qualitativas de EDX foram realizadas em instrumento Shimadzu, modelo EDX-720, utilizando rotinas de duas varreduras para análise de metais, nas faixas de 0 a 4 keV e 0 a 40 keV, sem utilização de vácuo, no laboratório do grupo de pesquisa Novonano.

#### **4.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)**

A obtenção dos espectros de FTIR foi realizada em equipamento IR-Affinity, da marca Shimadzu. A análise foi realizada com 80 varreduras por espectro e a amostra foi preparada na forma de pastilha com KBr, na proporção de 200 mg de KBr para 2 mg de amostra. As medidas foram realizadas na Central Analítica – Módulo Química, na UFPEl, utilizando janela espectral de 500 a  $4000\text{ cm}^{-1}$  e resolução de 4,0.

#### **4.3.4 Espectroscopia Raman**

As análises foram realizadas em um Espectrômetro Raman T64000 (Horiba Jobin-Yvon) com Laser Verdi G5 (Coherent Inc.) operando em 532 nm, 25 mW, em janela espectral de 1100 a  $1770\text{ cm}^{-1}$ , nas dependências da Central Experimental Multiusuário da Universidade Federal do ABC – Câmpus Santo André.

#### 4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV e MEV-FEG)

A morfologia dos materiais estudados foi investigada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por meio de microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG, do inglês *field emission gun*). As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio SSX-550 Superscan – Shimadzu Scientific Instruments, utilizando aceleração de 12 kV, nas dependências do grupo Novonano (UFPEL). Já as imagens de MEV-FEG foram obtidas em um microscópio da marca JEOL, modelo JSM-7500F, com EDS da marca Thermo Scientific, modelo Ultra Dry, com aceleração de 2 kV, no Laboratório de Microscopia Avançada do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Câmpus de Araraquara. Em ambos os casos, as amostras foram preparadas por meio da dispersão em álcool isopropílico com auxílio de banho ultrassônico, seguida de deposição sobre substrato de silício e fixação no porta-amostra do equipamento.

#### 4.3.6 Medidas de ângulo de contato

Os ângulos de contato entre os materiais de eletrodo estudados e a solução de eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  foram medidos em um Tensiômetro Óptico modelo Theta Lite TL100, da marca Biolin Scientific (Suécia). Uma gota com volume de  $5 \mu\text{L}$  da solução foi dispensado sobre a superfície do material de eletrodo e, então, a leitura dinâmica dos ângulos de contato em tempo real foi realizada pelo software One Attension (Biolin Scientific), com registro de 30 quadros por segundo, durante 60 s. A análise foi realizada no laboratório do Centro de Desenvolvimento e Controle de Biomateriais, na Faculdade de Odontologia da UFPEL.

#### 4.4 Preparo dos eletrodos e da célula eletroquímica

Os eletrodos de trabalho foram formados pelos materiais ativos depositados sobre um coletor de corrente de aço inox, ocupando uma área circular de  $1 \text{ cm}^2$ . Para o preparo dos eletrodos, 15 mg de amostra foram dispersos em 10 mL de etanol absoluto com auxílio de, no mínimo, 6 horas de banho de ultrassom (UltraCleaner 1400A). Após, foi adicionado Nafion®, um agente ligante para trazer mais aderência

da dispersão no coletor de corrente, e a dispersão foi submetida ao banho ultrassônico por mais 1 hora.

Com a dispersão pronta, o material foi depositado sobre os coletores utilizando-se um aerógrafo, o qual faz o carregamento da dispersão com gás nitrogênio comercial. A fim de delimitar a área do material de eletrodo, foi utilizada uma máscara de PTFE, com um orifício redondo de 1 cm<sup>2</sup> de área, através da qual a amostra alcançou o coletor de corrente. A Figura 13 ilustra a forma de deposição das amostras no coletor de corrente.

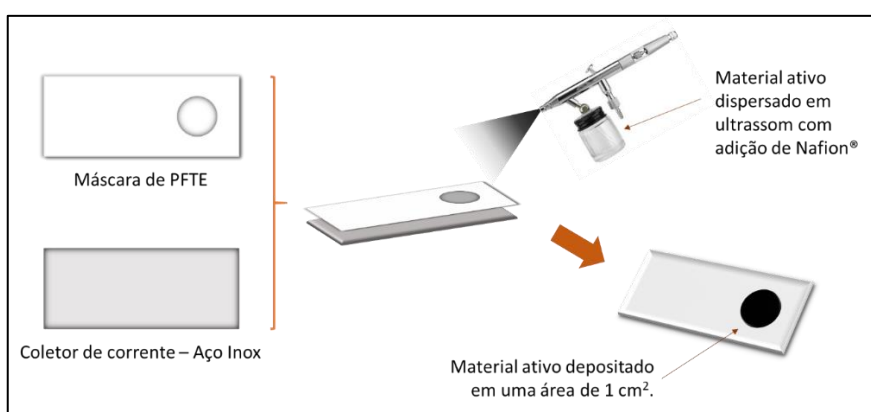


Figura 13 – Esquema ilustrativo do processo de deposição das amostras sobre o coletor de corrente.

A adaptação montada para deposição do material está apresentada na Figura 14, onde é possível observar o material ativo depositado sobre o coletor de corrente.

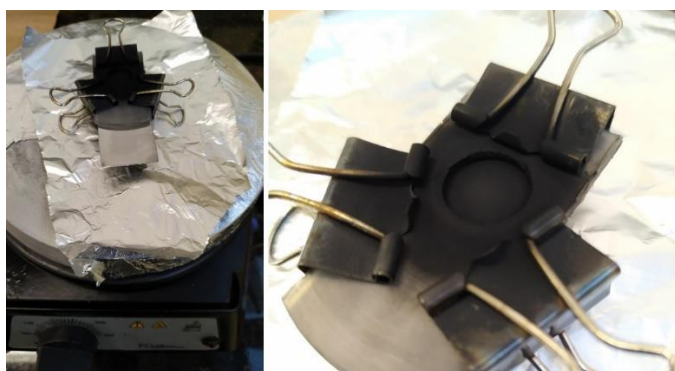


Figura 14 – Material ativo depositado sobre o coletor de corrente.

Após a deposição das amostras, o eletrodo foi fixado na célula eletroquímica para realização das medidas eletroquímicas, conforme a ilustração da Figura 15.

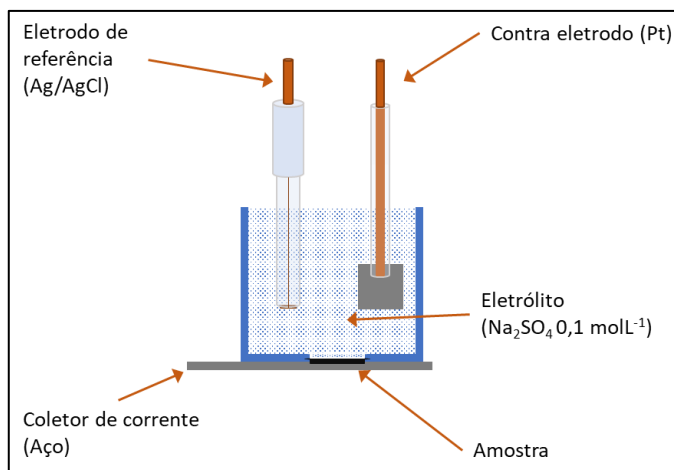


Figura 15 - Esquema ilustrativo da célula eletroquímica utilizada nos experimentos.

Nas caracterizações eletroquímicas foi utilizada célula eletroquímica com arranjo de três eletrodos. O eletrodo de referência foi o de Ag/AgCl (KCl saturado), o contra-eletródo foi uma placa de platina (Pt) com 1 cm<sup>2</sup> de área e o eletrodo de trabalho foi composto do material ativo depositado sobre um coletor de corrente de aço inox, com 0,5 mm de espessura. Como eletrólito, foi utilizada solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). A célula utilizada e a montagem com os eletrodos podem ser visualizadas na Figura 16.

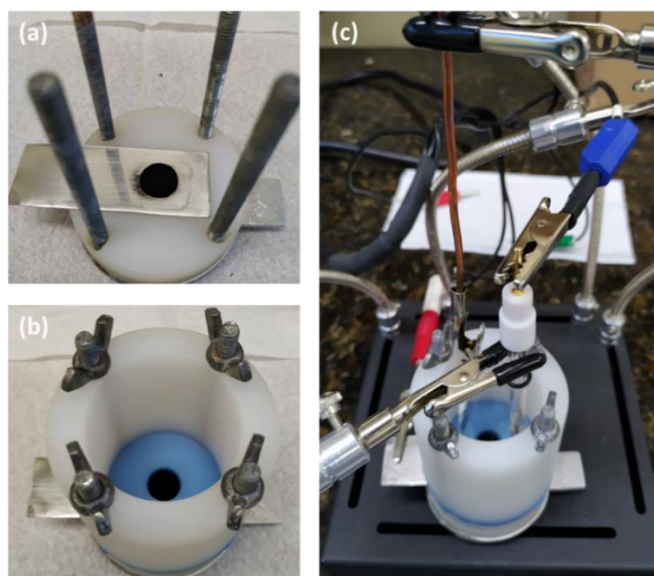


Figura 16 – Fotografia da montagem da célula eletroquímica utilizada nas medidas deste trabalho.

Os materiais testados como materiais ativos de eletrodo foram as amostras listadas na Tabela 1, conforme adquiridas ou sintetizadas, com razão CNT:ITO de 3:7. Além desses, outro grupo de amostras, formado pela mistura física em ultrassom dos

CNT puros com amostras de ITO puro, de forma que os CNT não fossem submetidos a tratamento térmico, evitando a degradação dos mesmos. Para esse grupo foi utilizado o mesmo procedimento já citado, porém foram usados 10 mg de CNT e a quantidade de ITO relativa às porcentagens de interesse, como indicado na Tabela 2.

Tabela 2 – Eletrodos preparados com CNT sem tratamento térmico.

| Composição | Teor de ITO em massa | Nome da Amostra |
|------------|----------------------|-----------------|
| Hp + Ip4   | 20%                  | Hp+Ip4(20%)     |
| Cp + Ip4   | 10%                  | Cp+Ip4(10%)     |
| Cp + Ip4   | 30%                  | Cp+Ip4(30%)     |
| Cp + Ip6   | 10%                  | Cp+Ip6(10%)     |

## 4.5 Medidas de capacitância

### 4.5.1 Voltametria cíclica (CV)

Os voltamogramas foram obtidos em um potenciostato/galvanostato AUTLAB - PGSTAT 302N, AUT 85833 nas instalações do Grupo de Filmes Finos e Novos Materiais – LAFFIMAT (UFPEL). As curvas foram obtidas com a célula eletroquímica descrita anteriormente, com velocidades de varredura variando de  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  a  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , em uma janela de potencial de 0,0 a 0,4 V.

Os valores de capacitância a partir das curvas de CV foram calculados pela seguinte equação (WANG et al., 2018):

$$C_{\text{esp}} = \frac{\int IdV}{v m \Delta V} \quad (9)$$

onde  $m$  é a massa do material eletroativo (g),  $v$  é a taxa de varredura ( $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $\Delta V$  é a faixa de potencial (V), e a área integrada sob a curva de CV é a resposta de corrente (A).

### 4.5.2 Carga/descarga galvanostática (GCD)

As curvas de GCD foram obtidas no mesmo equipamento utilizado para voltametria cíclica, através do mesmo sistema eletroquímico. O potencial máximo

determinado foi de 0,4 V. Foram utilizados dois tipos de densidade de corrente: (1) cinco valores entre 0,2 a 0,04 A·g<sup>-1</sup>, baseado nos primeiros testes realizados com as amostras à base de MWCNT-COOH; e (2) densidades determinadas a partir da corrente anódica do ponto de potencial 0,2V.

A  $C_{\text{esp}}$ , a densidade de energia (E, W·h·kg<sup>-1</sup>) e a densidade de potência (P, W·kg<sup>-1</sup>) dos materiais eletroativos a partir das curvas de GCD foram calculados usando as seguintes equações (GROVER et al., 2014):

$$C_{\text{esp}} = \frac{i \Delta t}{m \Delta V} \quad (10)$$

$$E = \frac{C \Delta V^2}{7,2} \quad (11)$$

$$P = \frac{3600 E}{t} \quad (12)$$

onde  $i$  é a corrente de descarga (A),  $\Delta t$  é o tempo de descarga (s),  $m$  é a massa de material eletroativo e  $\Delta V$  é a faixa de potencial (V) após a queda ôhmica,  $IR_{\text{drop}}$ . Os fatores 7,2 e 3600 presentes nas equações (11) e (12), respectivamente, são responsáveis pelas conversões de unidades.

#### 4.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

As medidas de EIE foram realizadas em um potenciostato/galvanostato CompactStat (Ivium Technologies B.V., Holanda), utilizando a mesma célula eletroquímica utilizada para voltametria cíclica. Os dados foram obtidos impondo um sinal de 10 mV AC em um potencial de 0,0 V DC, na faixa de frequência de 10 mHz a 100 kHz, com 10 pontos por década. O ajuste das curvas e o estudo acerca do modelo de circuito equivalente e seus parâmetros foram calculados no software Nova 2.1.



## 5 Resultados e discussão

### 5.1 Síntese de ITO

#### 5.1.1 Difração de raios X

A identificação das estruturas cristalinas formadas na síntese do ITO foi realizada por DRX, como mostrado na Figura 17.

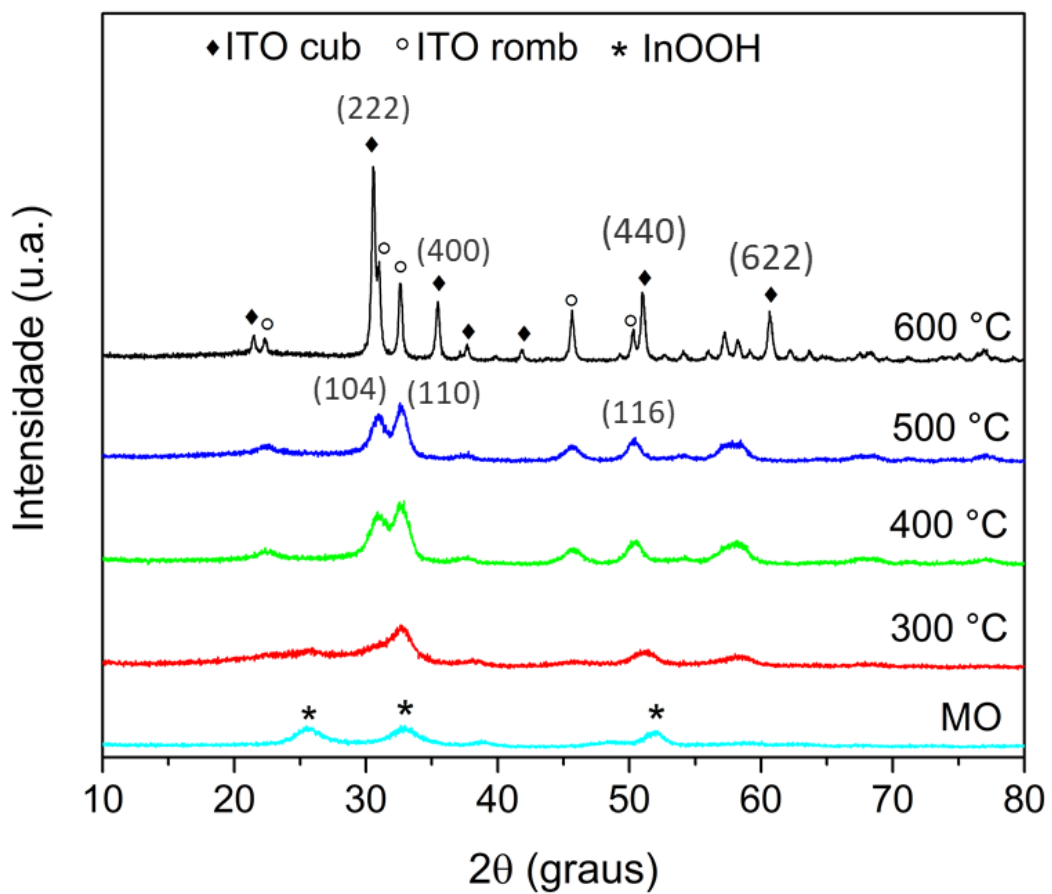


Figura 17 – Difratomogramas das amostras de ITO sintetizadas.

De acordo com os difratogramas da Figura 17, a amostra retirada na etapa de SHM (MO) e a que passou por tratamento a 300 °C não apresentam picos intensos, o que indica baixa cristalinidade. Os picos largos presentes são atribuídos ao InOOH (JCPDS 17-0549), o qual é o precursor da formação do óxido de índio. Nas amostras tratadas a 400 °C e 500 °C são observados picos típicos da fase romboédrica do ITO

(JCPDS 22-0336), ao passo que a amostra tratada a 600 °C apresenta picos característicos da fase cúbica do ITO (JCPDS 6-0416). No entanto, ainda é presente a fase romboédrica, indicando a formação de uma mistura das duas fases do óxido. Em virtude da concentração de estanho dopante ser muito pequena, os picos coincidem com as fases do óxido de índio, com pequenos deslocamentos em  $2\theta$ , o que sugere que a substituição dos átomos de In por Sn ocorreu da forma esperada (DUNLOP; KURSUMOVIC; MACMANUS-DRISCOLL, 2010).

### 5.1.2 Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva

A partir dos difratogramas de ITO puro ficaram estabelecidas as amostras obtidas a 400 °C e 600 °C para continuidade dos estudos de obtenção dos CNT decorados. Na sequência, foi realizada análise de EDX das duas amostras, conforme Figura 18.

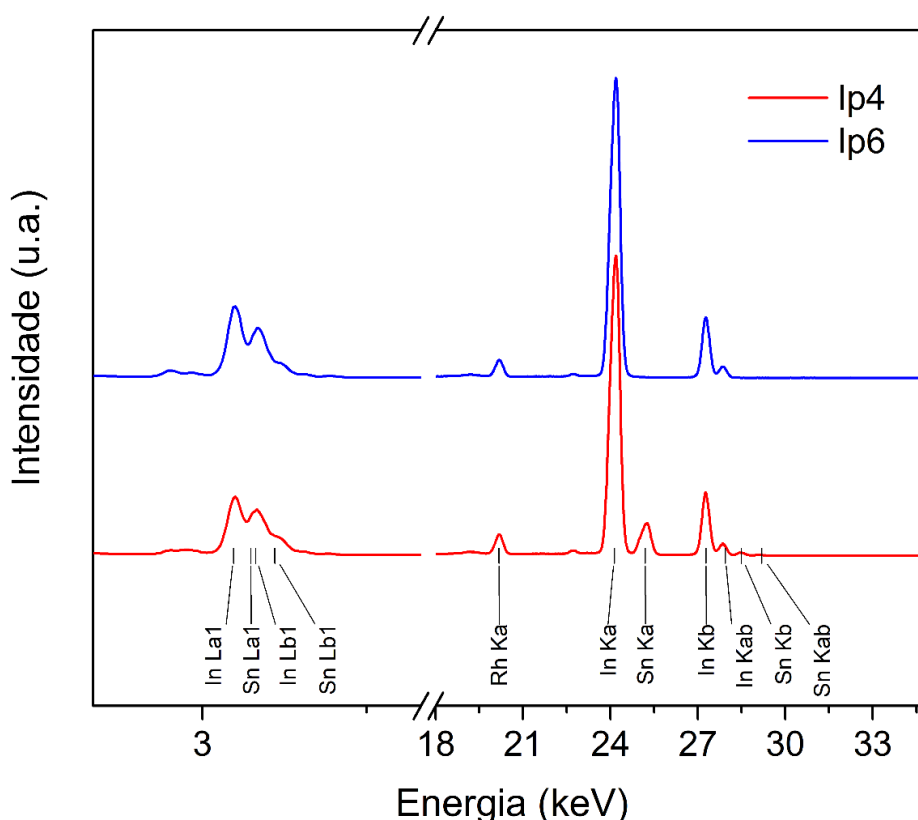


Figura 18 – Espectros de EDX das amostras Ip4 e Ip6.

A análise elementar das amostras Ip4 e Ip6, realizada por EDX, confirmam a presença dos elementos índio e estanho. No espectro da amostra Ip4 (Figura 18) são observados, por exemplo, picos nas energias de transição Ka e Kb de índio (24,18 e

27,28) e do estanho (25,26 e 28,50). No entanto, na amostra Ip6 só observada a presença dos picos de índio. Isso pode ocorrer em função da pequena fração de estanho em relação ao índio.

### 5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV e MEV-FEG)

As amostras Ip4 e Ip6 foram também caracterizados por MEV e MEV-FEG, apresentadas na Figura 19.

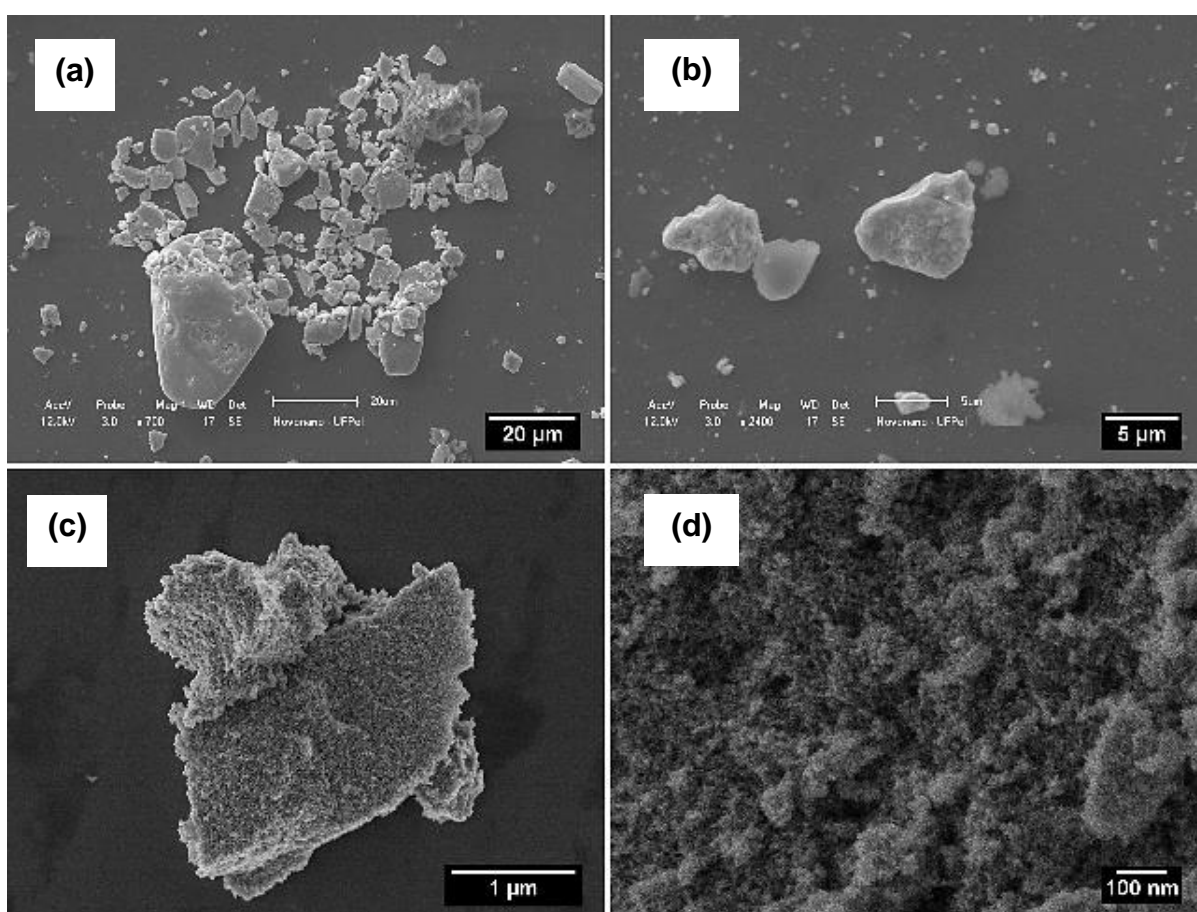


Figura 19 – Imagens de MEV (a-b) e MEV-FEG (c-d) da amostra Ip4.

A Figura 19 apresenta microscopias da amostra Ip4, nas quais é possível observar grandes agregados de partículas de ITO, que em menor aproximação (a – b) parecem ser partículas grandes. No entanto, em aproximações maiores (c – d), é possível notar que a superfície é bastante irregular, podendo ser formada por partículas muito pequenas, na ordem de poucos nanômetros.

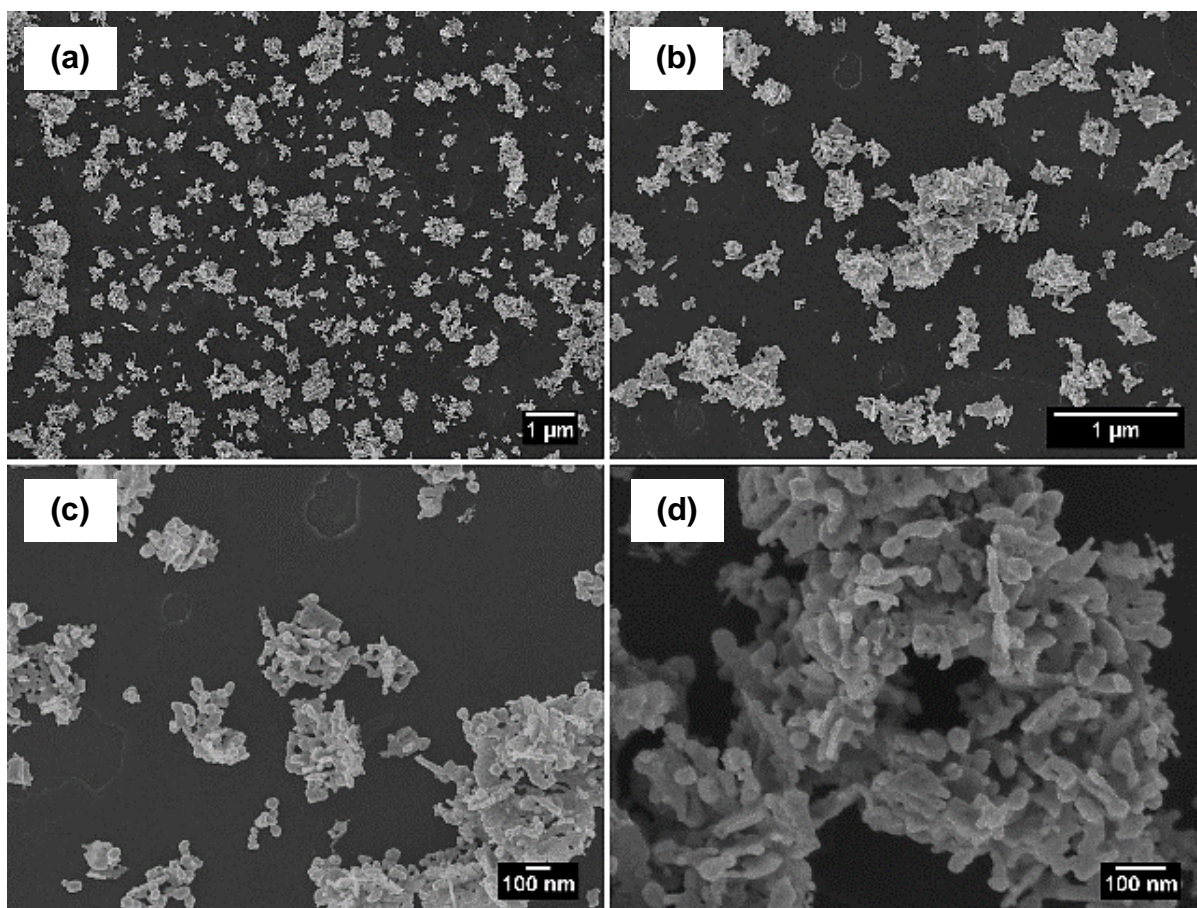


Figura 20 – Imagens de MEV-FEG da amostra Ip6.

A Figura 20 apresenta micrografias da amostra Ip6, nas quais é possível observar a formação de pequenas partículas de ITO, com diâmetros bastante menores do que 100 nm. Esses resultados indicam que o método de síntese utilizado, SHM, permite a obtenção de nanopartículas de ITO nas condições utilizadas.

## 5.2 Obtenção dos MWCNT decorados com ITO

### 5.2.1 Difração de raios X

Os difratogramas das amostras de MWCNT puras e decorados com ITO estão apresentados na Figura 21.

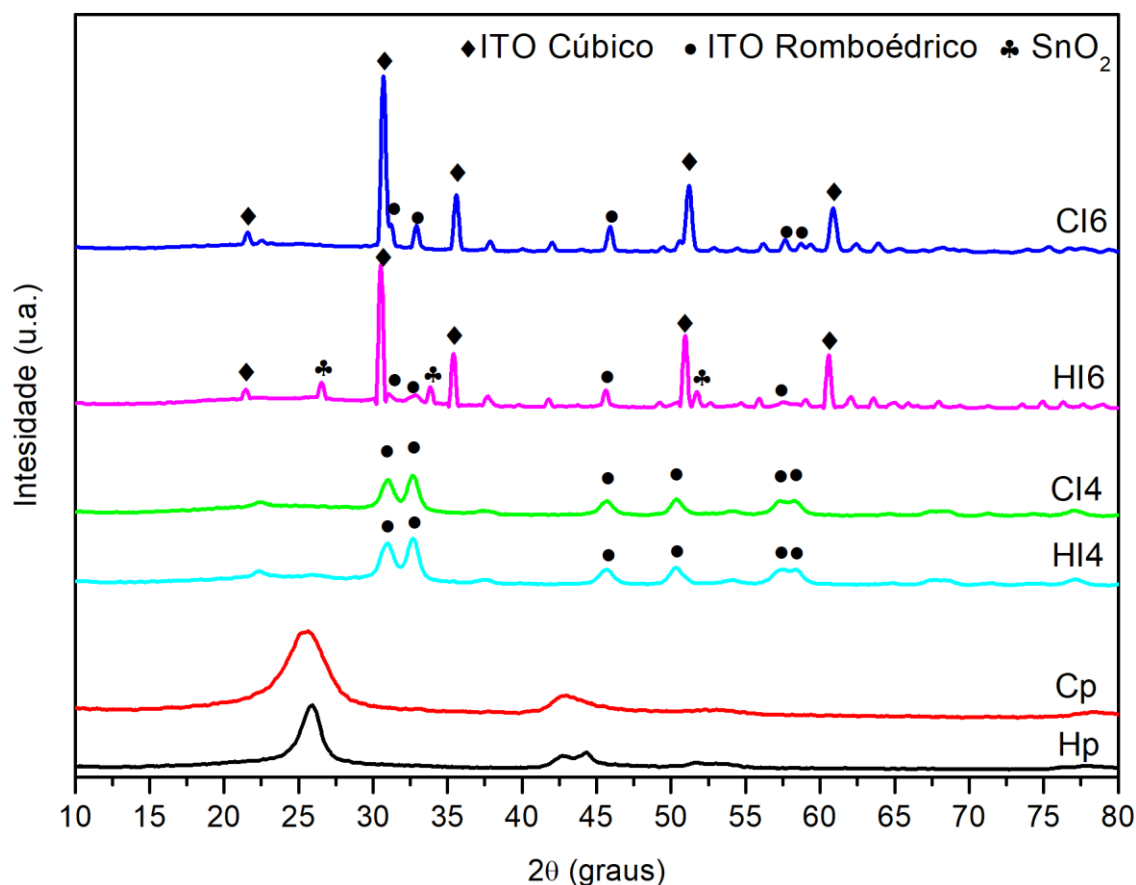


Figura 21 – Difratogramas dos CNT puros (Cp e Hp) e decorados com ITO (CI6, HI6, CI4 e HI4).

Os difratogramas das amostras Cp e Hp mostram pico característico de MWCNT em  $25,64^\circ$ . Já os difratogramas dos MWCNT decorados não mostram esse pico, o que pode ocorrer em função da baixa cristalinidade dos nanotubos se comparados com o ITO, além da menor massa de MWCNT se comparada à do óxido. Os compósitos tratados a  $400^\circ\text{C}$  (CI4 e HI4), mostraram os picos característicos do ITO romboédrico, enquanto os tratados a  $600^\circ\text{C}$  (CI6 e HI6), mostram um padrão de ITO cúbico, mas ainda com mistura de fases com a romboédrica, como esperado, baseado nos resultados mostrados no item 5.1.1. É necessário destacar a amostra HI6, que apresentou picos característicos de  $\text{SnO}_2$  (JCPDS 41-1445), com plano principal (110), indicando uma separação de fases entre  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{SnO}_2$ .

### 5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG)

Na Figura 22 são mostradas micrografias de alta resolução dos MWCNT-OH decorados com ITO.

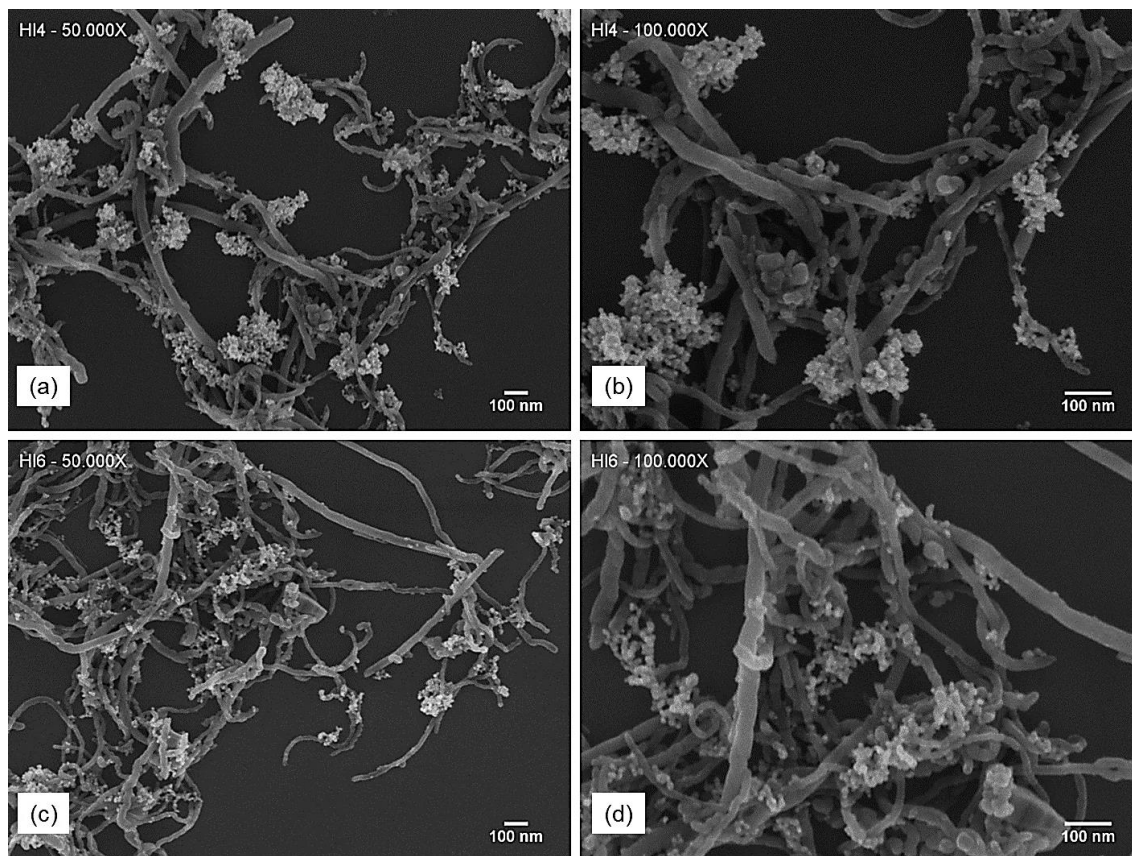


Figura 22 – Imagens de MEV-FEG das amostras HI4 (a e b) e HI6 (c e d).

Nas imagens de MEV (Figura 22) é possível observar que o crescimento das partículas de ITO na superfície dos MWCNT-OH ocorreu de forma bastante efetiva, estando elas bastante distribuídas sobre os nanotubos. Através das imagens de maior magnificação pode-se verificar que as partículas de ITO crescidas sobre os nanotubos apresentam dimensões nanométricas, porém, decoram os MWCNT-OH na forma de pequenos aglomerados. Também é possível confirmar a informação do fabricante com relação ao diâmetro dos nanotubos, que deveria estar entre 50 e 80 nm. No entanto, a partir das diversas pontas de nanotubos observadas nas imagens de menor magnificação, é possível inferir que ocorre diminuição no comprimento dos CNT, que, segundo as especificações, deveria ser de 10 a 20  $\mu\text{m}$ . Isso indica de que os tratamentos hidrotérmico e térmico, aos quais os CNT foram submetidos, podem estar alterando sua morfologia. Apesar disso, não se nota grande diferença entre a amostra tratada a 400  $^{\circ}\text{C}$  e a 600  $^{\circ}\text{C}$ .

Nas imagens da Figura 23, observam-se os MWCNT-COOH decorados com ITO.

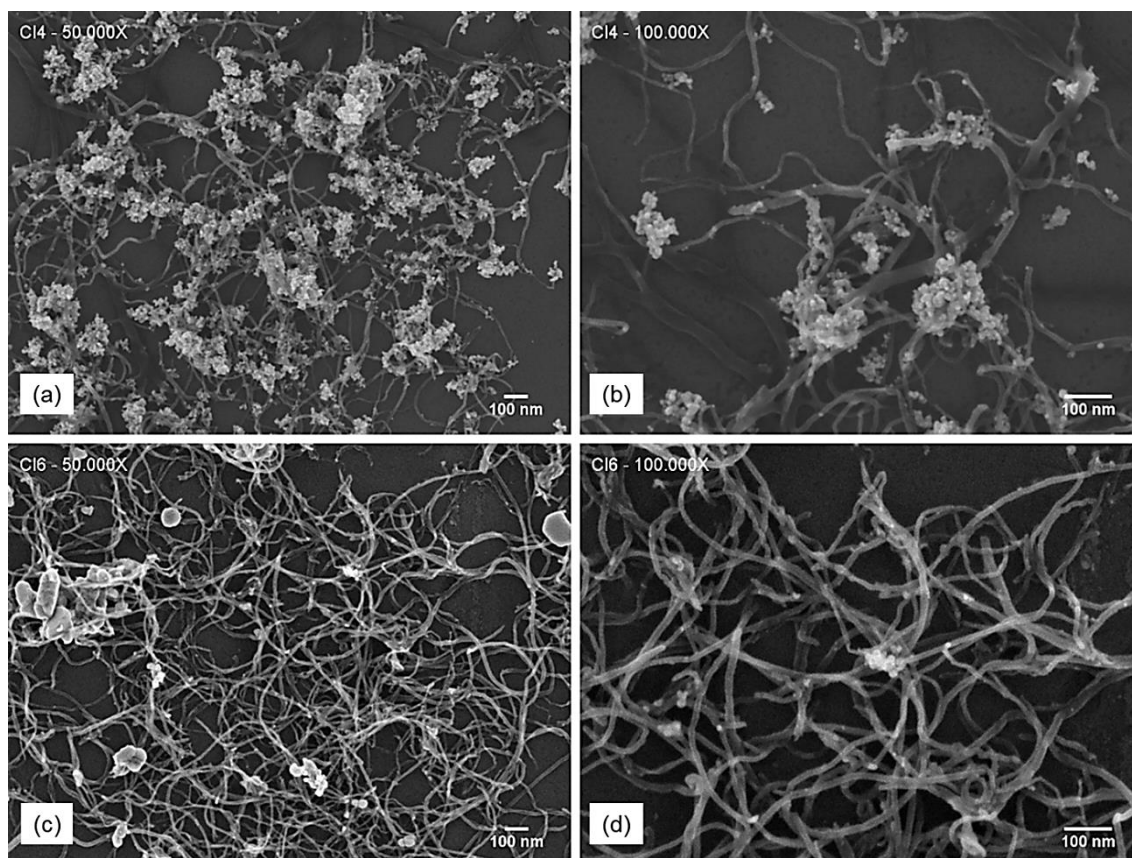


Figura 23 – Imagens de MEV-FEG das amostras CI4 (a e b) e CI6 (c e d)

Nas imagens de maior magnitude (Figura 23) é possível confirmar o diâmetro esperado para os CNTPM-COOH e as dimensões nanométricas das partículas de ITO formadas. Diferentemente das outras amostras, é possível perceber que a amostra CI4 (Figura 18a) apresenta maior quantidade de partículas decorando sua superfície, novamente na forma de aglomerados. Já a amostra CI6 (Figura 23c) apresenta poucas partículas crescidas sobre os nanotubos. Essas diferenças na quantidade de óxido crescido sobre os nanotubos pode acarretar pequenas diferenças nas demais técnicas de caracterização e medidas capacitivas.

### 5.2.3 Espectroscopia Raman

A Figura 24 mostra os espectros Raman para as amostras de MWCNT puros e decorados com ITO.

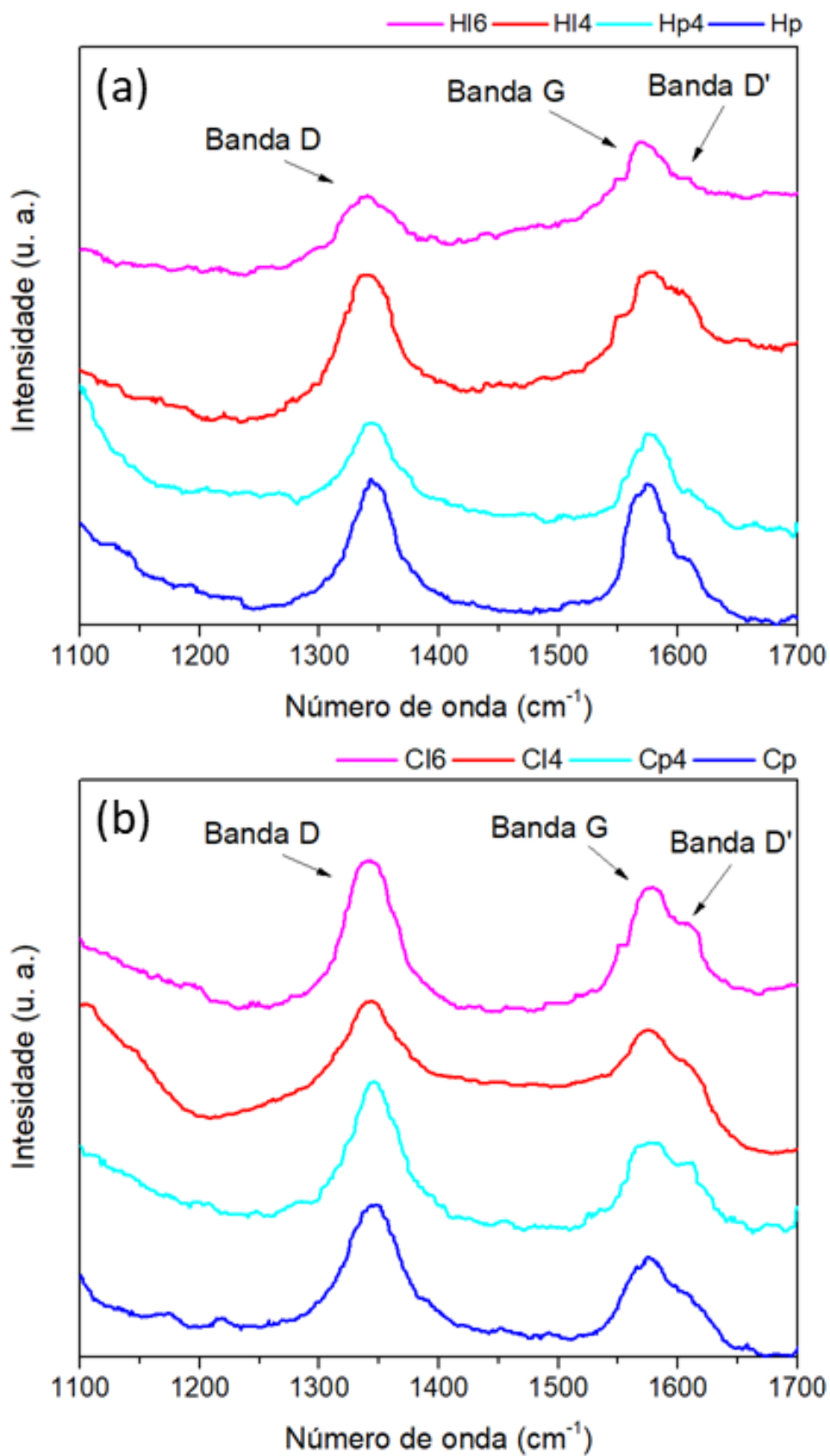


Figura 24 – Espectros Raman para amostras contendo (a) MWCNT-OH e (b) MWCNT-COOH.



Nos espectros da Figura 24 é possível observar as bandas D, em  $1345\text{ cm}^{-1}$ , G, em  $1575\text{ cm}^{-1}$ , e D', em  $1610\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente. Esses modos vibracionais são típicos de nanotubos de carbono. A banda G é um modo de vibração de primeira ordem, atribuído à rede de carbono grafítico ( $sp_2$ ). Já as bandas D e D' surgem de processos de segunda ordem, podendo sofrer variação de posição no espectro conforme o comprimento de onda do laser utilizado, e são atribuídas às desordens induzidas na rede, defeitos ou, até mesmo, intercalação iônica entre as paredes gráficas (DRESSELHAUS et al., 2010; LOBO et al., 2005; OSSWALD; HAVEL; GOGOTSI, 2007; YANG et al., 2010).

A partir da razão entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ), é possível extrair informações sobre a organização estrutural de CNT puros e funcionalizados (MARON et al., 2017). Os valores de  $I_D/I_G$  obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Razões  $I_D/I_G$  para as amostras caracterizadas por Raman.

| Amostra | $I_D/I_G$ | Amostra | $I_D/I_G$ |
|---------|-----------|---------|-----------|
| CI6     | 1,08      | HI6     | 0,93      |
| CI4     | 1,15      | HI4     | 0,99      |
| Cp4     | 1,02      | Hp4     | 1,00      |
| Cp      | 1,02      | Hp      | 1,00      |

Os valores determinados pelo quociente entre as intensidades das bandas D e G são bastante próximos. Quanto menor for essa razão, maior a chance de nanotubos mais cristalinos, com a rede de carbonos gráficas mais preservadas. Com essa tendência, destaca-se a amostra HI6, com  $I_D/I_G$  de 0,93. No sentido contrário, destaca-se a amostra CI4, com  $I_D/I_G$  de 1,15, indicando predomínio da banda relativa ao espalhamento para carbonos desordenados (SREEKANTH et al., 2016). Entretanto, é importante ressaltar que quando a técnica de Raman é utilizada com laser de comprimentos de onda menores, como neste estudo (532 nm), há maior tendência equilíbrio entre as intensidades das bandas D e G (LOBO et al., 2005).

#### 5.2.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os CNTPM-OH e CNTPM-COOH foram analisados por FTIR antes e após o procedimento de decoração com nanopartículas de ITO, conforme os espectros mostrados na Figura 25.

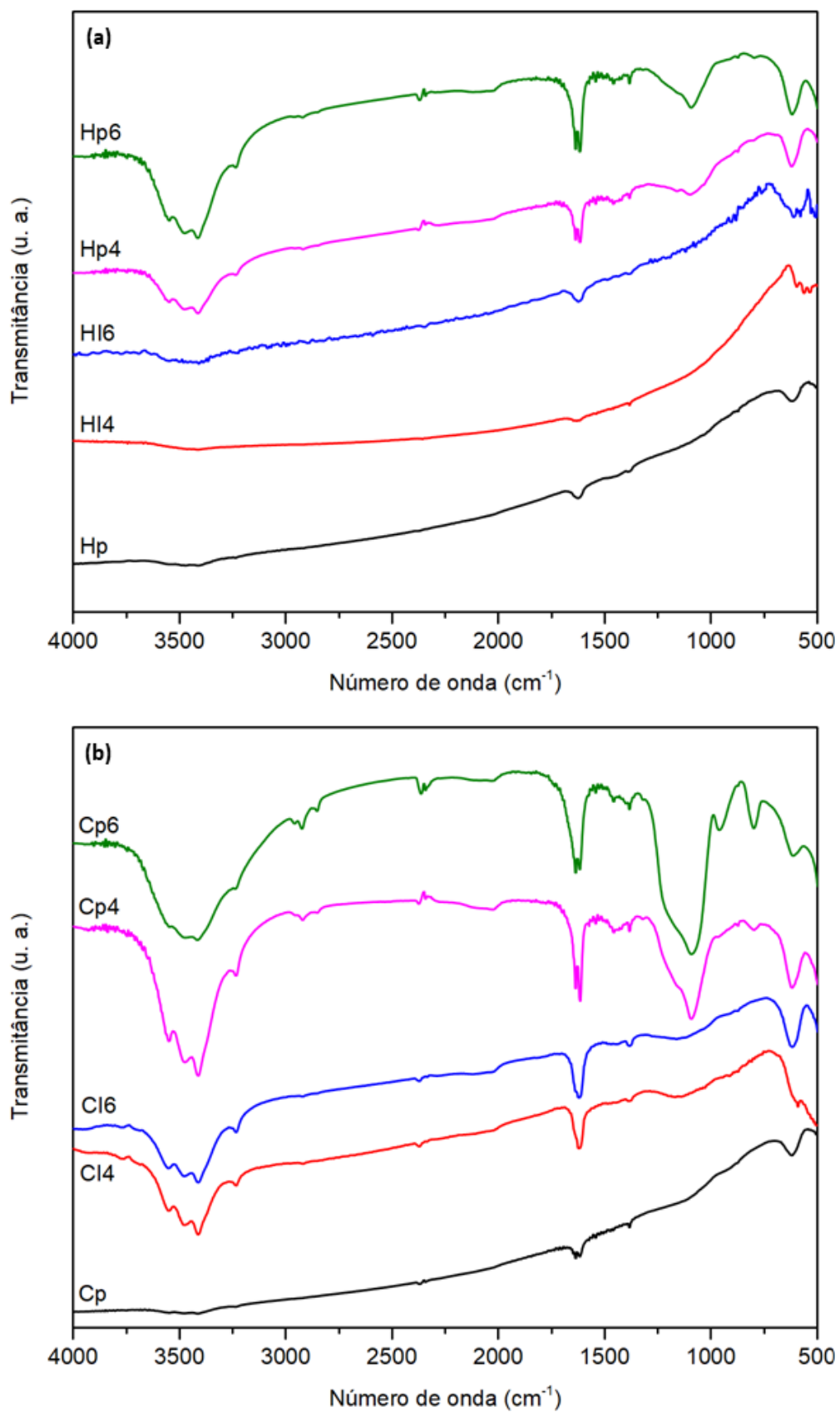


Figura 25 – Espectros de FTIR das amostras contendo MWCNT-OH (a) e CNT-COOH (b).

Nos espectros da Figura 25, é possível observar três classes de comportamento diferentes, relativos aos CNT puros, com quase nenhuma intensidade de transmitância, aos CNT tratados termicamente, com as maiores intensidades, e aos CNT decorados com ITO, com pequenas intensidades. Diversos trabalhos indicam que os espectros de CNT puros praticamente não apresentam bandas nos espectros de infravermelho. Já quando sofrem processos de funcionalização em laboratório, como tratamento térmico ou refluxo ácido por exemplo, os defeitos criados e os grupos adicionados se mostram através dos espectros. No entanto, a funcionalização em laboratório, em geral, não garante controle sobre o grau de funcionalização, que se for pequeno demais, pode prejudicar a visualização das bandas no infravermelho (BEHLER et al., 2006; LAU et al., 2008; OSORIO et al., 2008).

Assim, de forma geral, nos espectros de FTIR foi possível observar a presença de uma banda larga na região de  $3400$  a  $3550\text{ cm}^{-1}$ , a qual é comumente atribuída ao estiramento dos grupos  $\text{-OH}$  componentes de carboxilas (PAJOOTAN; ARAMI, 2013). O pequeno pico logo em sequência, em aproximadamente  $3240\text{ cm}^{-1}$ , também indica presença de grupo  $\text{-OH}$ , mas relacionado a composição de álcoois (WULANDARI et al., 2018). O pico em  $2360\text{ cm}^{-1}$ , presente apenas nos espectros das amostras feitas com MWCNT-COOH, pode ser associado ao estiramento de O-H ligado fortemente a COOH por ligações de hidrogênio. Também é possível notar a existência de dois picos quase sobrepostos, em  $1620$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$ , os quais podem ser atribuídos ao estiramento de ligações  $\text{C=C}$  (AHMED; HAIDER; MOHAMMAD, 2013) e à deformação das ligações  $\text{C=O}$  dos grupos carboxílicos, respectivamente (PREMALATHA; JEEVARAJ, 2018; YAN et al., 2013). Nos espectros das amostras contendo MWCNT-COOH, ainda pode ser visto um pico em aproximadamente  $1380\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuído à deformação angular das hidroxilas que compõem os grupos carboxílicos (AHMED; HAIDER; MOHAMMAD, 2013).

De forma resumida, a partir da análise dos espectros acima, foi possível confirmar a presença dos grupos funcionais hidroxila e carbonila, tanto nos nanotubos funcionalizados puros quanto nos decorados com ITO. No entanto, chama a atenção que mesmo para os nanotubos que, de acordo com o fabricante, são funcionalizados com hidroxila, o espectro apresenta picos característicos de outros grupos orgânicos. Tal fato pode ser decorrente do tratamento de purificação que o fabricante utiliza para eliminar os catalisadores do processo de síntese por CVD (CUI et al., 2017).

### 5.2.5 Medidas de ângulo de contato

Para avaliar a interação entre CNT decorados e a solução de eletrólito utilizada nas análises eletroquímicas ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), foram realizadas medidas de ângulo de contato. As medidas foram realizadas apenas para as amostras puras e tratadas a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Fotografias da gota de solução de eletrólito depositada sobre os materiais de eletrodo são exibidas na Figura 21.

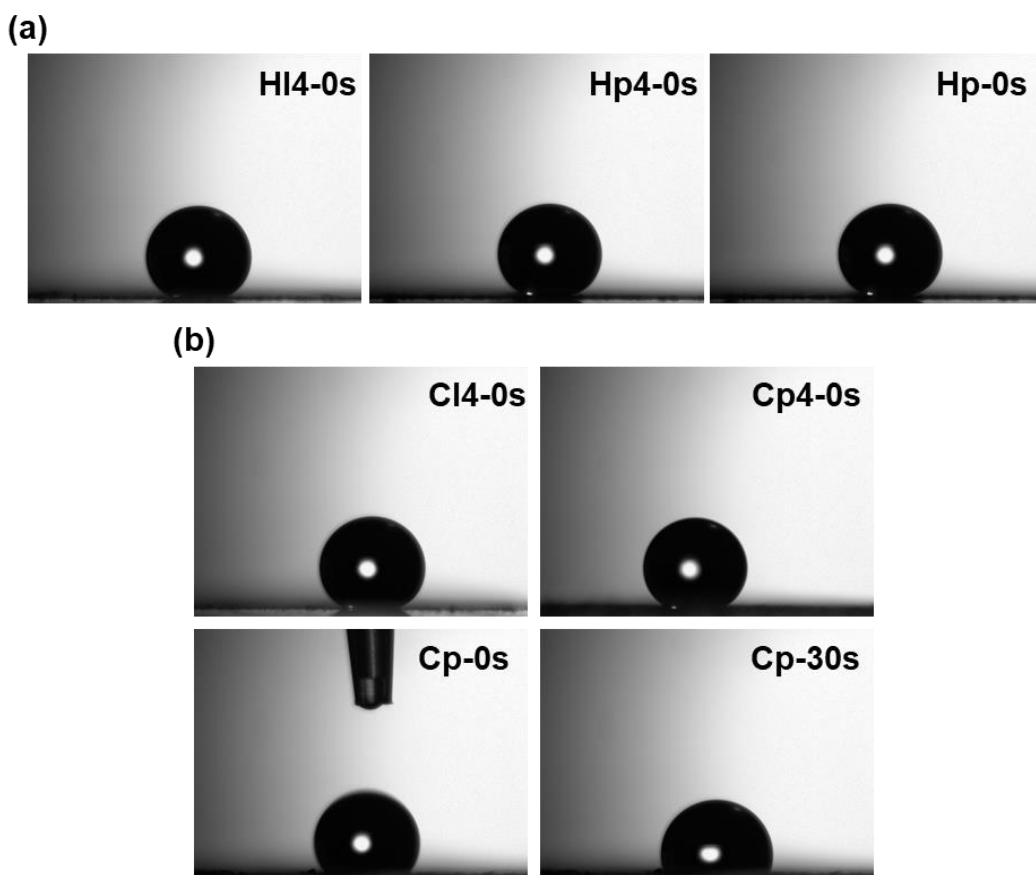


Figura 26 – Fotografias dos ângulos de contato entre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e amostras à base de (a) MWCNT-OH e (b) MWCNT-COOH.

É possível notar que as gotas apresentaram formato quase esférico para as amostras contendo MWCNT-OH (Figura 26a), denunciando a baixa molhabilidade da solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nos materiais. Essa característica já era esperada em função do baixo grau de funcionalização indicado pelo fabricante dos CNT. Já para as amostras à base de CNTPM-COOH (Figura 26b), observa-se o formato de esfera quase perfeita nas amostras CI4 e Cp4, justamente as que passaram por tratamento térmico. No entanto, a amostra Cp mostra uma forma mais achatada na base do substrato logo

após a deposição da gota, formato que se acentuou após 30 s de permanência da gota. Esse comportamento sugere que o MWCNT-COOH, que segundo o fabricante tem 8% de funcionalização com grupos carboxila, apresenta maior interação com a solução de eletrólito.

Os ângulos de contato medidos no tempo zero, estão indicados no gráfico da Figura 27.

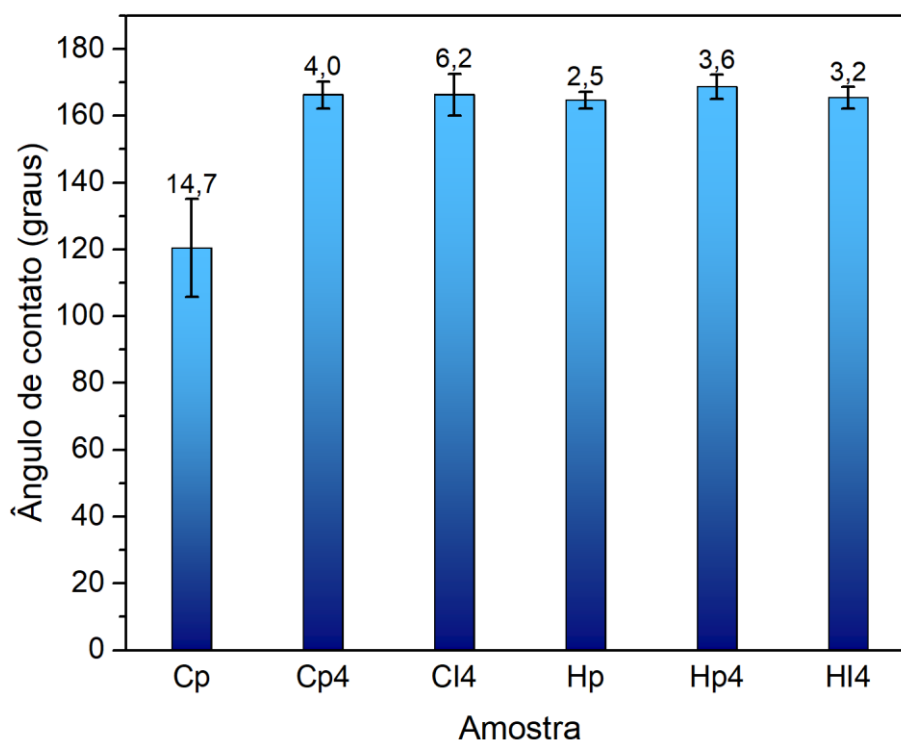


Figura 27 – Gráfico dos valores dos ângulos de contato entre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e as amostras produzidas, medidos no tempo zero.

O gráfico da Figura 27 revela que todas as amostras apresentam altos valores de ângulos de contato, com ângulo mínimo de  $120,4^\circ$  para a amostra Cp, que se destaca como a menos hidrofóbica. Cp4 e Cl4 apresentaram ângulos de aproximadamente  $166^\circ$ , ficando a diferença entre elas dentro do erro calculado. As amostras Hp, Hp4, e HI4 apresentaram ângulos de  $164,6^\circ$ ,  $168,7^\circ$  e  $165,4^\circ$ , respectivamente. À exceção da amostra Cp, a diferença entre os valores dos ângulos das demais amostras se encontra dentro do erro calculado, apresentando características extremamente hidrofóbicas (PARK et al., 2013).

Os resultados de CNT decorados indicam baixa interação eletrólito-eletrodo, o que pode prejudicar as propriedades capacitivas. Isso ocorre porque um material eletroativo com alta molhabilidade, ou seja, menores ângulos de contato, tende a

apresentar maiores valores de capacitância, por favorecem a troca de cargas na interface eletrodo-eletrólito (CUI et al., 2011; DUBAL et al., 2009).

### 5.3 Propriedades capacitivas

Os CNT decorados estudados neste trabalho têm como materiais de partida CNT muito diferentes. Dessa forma, espera-se que os resultados sejam bastante distintos, conforme algumas referências apresentadas na sequência. Diversos fatores fazem com os diferentes materiais não possam ser comparados de forma simples e direta.

Dentre esses fatores, os principais são de antemão determinados pelos fabricantes dos CNT de partida, pois MWCNT-COOH apresenta diâmetro médio de 9,5 nm, enquanto os MWCNT-OH possuem diâmetro aproximado de 50 nm. Segundo González e colaboradores (2016), o diâmetro e o número de paredes dos CNT influenciam diretamente na sua aplicação como capacitor, pois com maiores diâmetros e mais paredes, o mesmo volume de CNT apresenta menor área superficial disponível para formação da dupla camada elétrica, o que pode reduzir as propriedades capacitivas.

Outro ponto importante são os comprimentos dos CNT de partida, que também são bastante diferentes: 10-20  $\mu\text{m}$  para MWCNT-OH e 1,5  $\mu\text{m}$  para MWCNT-COOH. É sabido que o maior comprimento permite melhor condutividade e, conseqüentemente, melhor capacitância. Essa característica pode ter sido prejudicada no presente estudo, pois as etapas de micro-ondas e tratamento térmico podem reduzir o comprimento dos nanotubos. Em contrapartida, permite a criação de irregularidades na superfície, que, por sua vez, podem melhorar as propriedades capacitivas.

O grau e o tipo de funcionalização dos nanotubos também provê notáveis diferenças nas propriedades capacitivas. Mombeshora e colaboradores (2017) estudaram o comportamento capacitivo de CNT funcionalizados por diversos métodos e em vários eletrólitos. Eles observaram que quanto maior a inserção superficial de grupos contendo oxigênio, como hidroxila e carboxila, maior é a capacitância, inclusive utilizando  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito. Como os CNT utilizados neste trabalho apresentam graus de funcionalização muito distintos (0,8% para MWCNT-OH e 8% para MWCNT-

COOH), essa característica se mostra mais um dificultador para as comparações de valores de capacitância.

Um último parâmetro importante, que é indicado pelo fabricante do MWCNT-OH ( $42 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e não é indicado pelo do MWCNT-COOH é a área superficial. Em capacitores eletroquímicos, a formação da dupla camada eletrônica depende da área superficial disponível para interação com o eletrólito, sendo assim o conhecimento dessa propriedade é muito relevante (WANG et al., 2015). Como ela não foi verificada neste estudo, a comparação entre os tipos de CNT funcionalizados se torna inviável.

Com base no descrito acima, para facilitar a exposição e a discussão dos resultados, estes serão inicialmente separados entre: materiais de partida, amostras sintetizadas com nanotubos de carbono funcionalizados com grupos hidroxila (MWCNT-OH) e amostras com nanotubos de carbono funcionalizados com carboxila (MWCNT-COOH).

### 5.3.1 Massa dos materiais eletroativos

Antes de realizar quaisquer das análises eletroquímicas, os materiais eletroativos foram depositados, conforme metodologia já comentada, e a massa de material de eletrodo depositada foi determinada pela diferença entre a massa do coletor de corrente após a deposição e a massa do coletor limpo, antes da deposição.

Os valores de massa de material ativo depositada nos eletrodos estudados estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Massa de material ativo depositada nos eletrodos.

| Amostra     | Massa (mg) | Amostra     | Massa (mg) |
|-------------|------------|-------------|------------|
| HI4         | 1,33       | CI4         | 1,18       |
| HI6         | 1,80       | CI6         | 0,84       |
| Hp4         | 1,03       | Cp4         | 0,45       |
| Hp6         | 0,82       | Cp6         | 0,97       |
| Hp          | 1,07       | Cp          | 0,76       |
| Hp+Ip4(20%) | 0,88       | Cp+Ip4(10%) | 1,02       |
| Ip4         | 8,69       | Cp+Ip4(30%) | 0,92       |
| Ip6         | 5,40       | Cp+Ip6(10%) | 0,56       |

As propriedades eletroquímicas foram investigadas nas amostras de compósitos sintetizados, bem como nos nanotubos de carbono funcionalizados, como adquiridos, nanotubos de carbono funcionalizados tratados termicamente nas mesmas temperaturas dos compósitos e no ITO sintetizado nas duas temperaturas. O estudo foi realizado utilizando as técnicas de voltametria cíclica (CV), carga/descarga galvanostática (GCD) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), conforme descrito no capítulo anterior.

### 5.3.2 Materiais de partida para a síntese dos MWCNT decorados com ITO

Primeiramente foram realizadas medidas de CV nos MWCNT funcionalizados comerciais, sem tratamento, e das amostras de ITO sintetizadas, a fim de observar o seu comportamento. A Figura 28 mostra os voltamogramas obtidos para os MWCNT funcionalizados, como adquiridos.

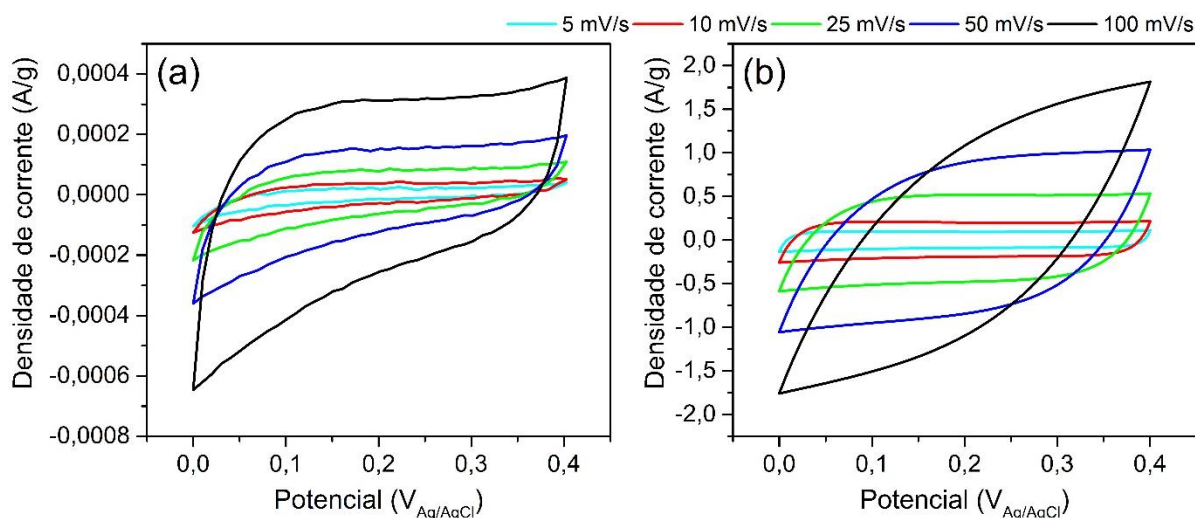


Figura 28 – Voltamogramas dos MWCNT funcionalizados: (a) Hp e (b) Cp.

As curvas apresentadas na Figura 28 mostram comportamentos bastante distintos para os MWCNT-OH (Hp) e MWCNT-COOH (Cp). A amostra Cp apresenta curvas bastante retangulares para as taxas de  $5 \text{ m}\cdot\text{Vs}^{-1}$  a  $25 \text{ m}\cdot\text{Vs}^{-1}$ , com pequenas alterações no formato para as taxas maiores. Já Hp apresenta curvas não retangulares desde as taxas menores. No entanto, o que mais chama atenção é a diferença entre as densidades de corrente alcançadas pelos dois materiais, pois enquanto Cp chega próximo a  $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ , Hp atinge no máximo  $0,4 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ . Em estudo



recente, Mombeshora e colaboradores (2017) investigaram o efeito da funcionalização de CNT com grupos oxigenados e observaram que os CNT com maior fração de grupos mais complexos, como carboxílicos e lactonas apresentaram maiores capacidades de armazenamento de energia. Essas informações corroboram com o presente resultado apresentado, em que a amostra Cp, que apresenta grupos carboxila em maior grau de funcionalização, mostra comportamento mais capacitivo, em detrimento de Hp, funcionalizado com hidroxila e em menor grau.

Os voltamogramas obtidos das amostras de ITO puro, tratadas a 400 °C e 600 °C (Figura 29), mostram curvas que se tornam mais biconvexas (em formato de lente) à medida que a taxa de varredura aumenta, sendo esse comportamento especialmente mais notado para taxas acima de 25 mV·s<sup>-1</sup>. Esse comportamento está de acordo com relatos de outros pesquisadores, para essa janela de potencial. Segundo dados encontrados na literatura, em estudos sobre o comportamento eletroquímico de NP de ITO comerciais, o aumento da massa ativa do eletrodo ocasiona a distorção do formato da curva para biconvexo, bem como o aumento da densidade de corrente obtida para o eletrodo (AZIZ; ALMADI; YAMANI, 2018; BELLANI et al., 2017).

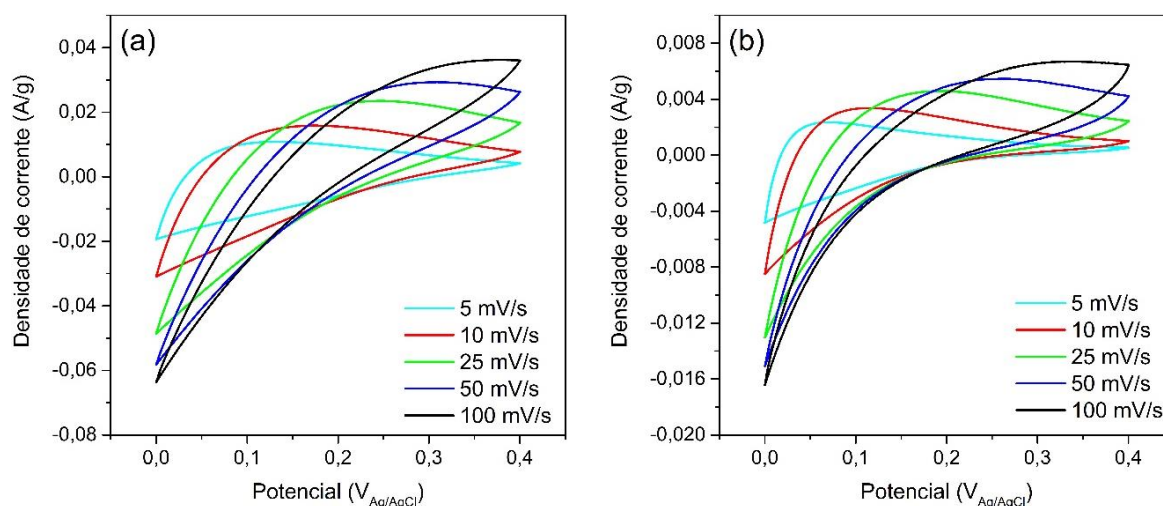


Figura 29 – Voltamogramas das amostras de ITO sintetizadas: (a) Ip4 e (b) Ip6.

A Tabela 5 mostra os valores de capacitância dos materiais de partida para os compósitos, em diferentes taxas de varredura.

Tabela 5 –  $C_{esp}$  dos materiais de partida calculadas a partir das curvas de CV.

| Taxa de varredura<br>( $mV \cdot s^{-1}$ ) | $C_{sp}$ ( $F \cdot g^{-1}$ ) |         |      |      |
|--|-------------------------------|---------|------|------|
|  | Cp                            | Hp      | Ip4  | Ip6  |
| 5  | 10,71                         | 0,00315 | 1,34 | 0,24 |
| 10   | 11,23                         | 0,00285 | 0,94 | 0,18 |
| 25   | 12,87                         | 0,00250 | 0,48 | 0,10 |
| 50   | 11,93                         | 0,00242 | 0,23 | 0,05 |
| 100  | 10,23                         | 0,00257 | 0,10 | 0,03 |

Como observado na Tabela 5, os valores  $C_{esp}$  de Cp são quatro ordens de grandeza maiores do que os de Hp. A diferença nos valores já era esperada, devido às diferenças de estrutura entre os dois MWCNT utilizados, como por exemplo menor diâmetro e comprimento e maior funcionalização de Cp comparado a Hp (GUO et al., 2014; MOMBESHORA et al., 2017). Em se tratando das capacitâncias específicas das amostras de ITO particulado, também foi observada diferença, com valores para Ip4 quase cinco vezes maiores do que para Ip6, o que sugere que a mistura de fases presente em Ip6 reduz a capacidade de armazenamento de carga.

### 5.3.2 MWCNT-OH decorados com ITO

Inicialmente, foram realizadas medidas de CV com diferentes taxas de varredura para as amostras contendo MWCNT-OH, a Figura 30. Os voltamogramas mostram curvas com comportamento capacitivo para todas as amostras, sem picos de oxidação e redução. Os compósitos (curvas a e b) apresentam curvas simétricas e com formatos bem próximos do retangular, o que indica comportamento de EDLC. Já os voltamogramas dos chamados brancos (curvas c e d) mostram comportamento bastante inferior em relação ao formato das curvas, que fogem da forma retangular. Chama atenção as densidades de corrente alcançadas pelas amostras, onde é possível observar que o compósito HI4, que foi tratado termicamente a 400 °C, apresenta densidades de corrente maiores do que o HI6, tratado a 600 °C, e ainda maiores do que os brancos em ambas as temperaturas.

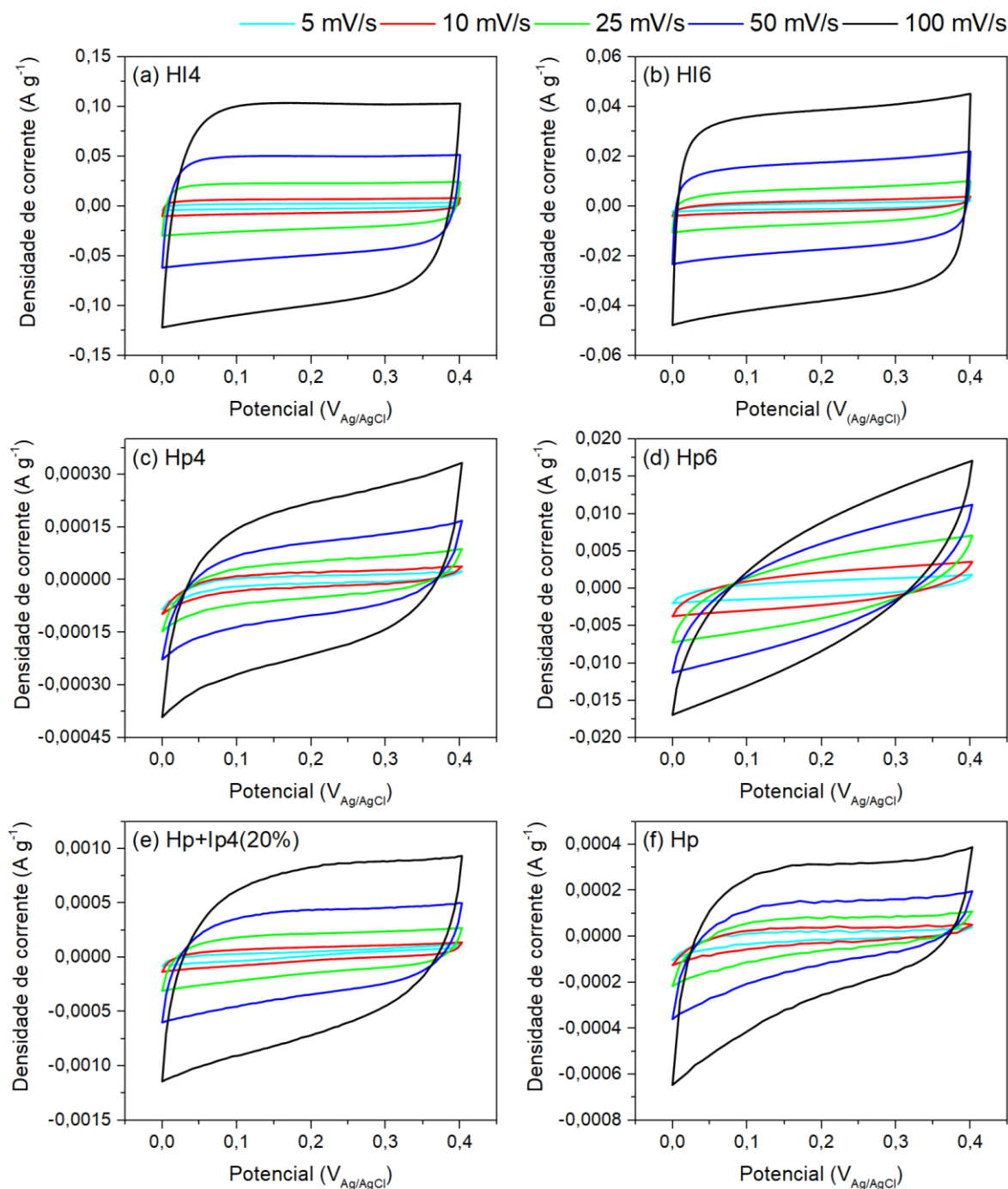


Figura 30 – Curvas de voltametria cíclica das amostras à base de MWCNT-OH.

Os valores de capacitância específica ( $C_{esp}$ ) calculados pela equação (9), a partir dos voltamogramas, estão listados na Tabela 6.

Tabela 6 –  $C_{esp}$  das amostras à base de MWCNT-OH, calculadas a partir das curvas de CV.

| Taxa de varredura<br>( $mV \cdot s^{-1}$ ) | $C_{esp}$ ( $F \cdot g^{-1}$ ) |      |         |      |             |         |
|--|--------------------------------|------|---------|------|-------------|---------|
|  | HI4                            | HI6  | Hp4     | Hp6  | Hp+Ip4(20%) | Hp      |
| 5  | 0,47                           | 0,20 | 0,00178 | 0,17 | 0,00542     | 0,00315 |
| 10   | 0,66                           | 0,19 | 0,00172 | 0,17 | 0,00783     | 0,00285 |
| 25   | 0,87                           | 0,27 | 0,00175 | 0,13 | 0,00763     | 0,00250 |
| 50   | 0,94                           | 0,33 | 0,00178 | 0,09 | 0,00733     | 0,00242 |
| 100  | 0,91                           | 0,36 | 0,00187 | 0,07 | 0,00673     | 0,00257 |

A partir dos dados da Tabela 6, pode-se observar que os dois compósitos apresentam tendência de aumento da  $C_{esp}$  com a elevação da taxa de varredura, enquanto os brancos (Hp4 e Hp6) não seguem a mesma tendência crescente. Além disso, os brancos têm  $C_{esp}$  com duas ordens de grandeza abaixo dos compósitos, que por sua vez apresentam valores que variam de 0,19 a 0,36  $F \cdot g^{-1}$  (HI6) e de 0,47 a 0,91  $F \cdot g^{-1}$  (HI4).

Os dados da Tabela 5 estão apresentados graficamente na Figura 31, a seguir.

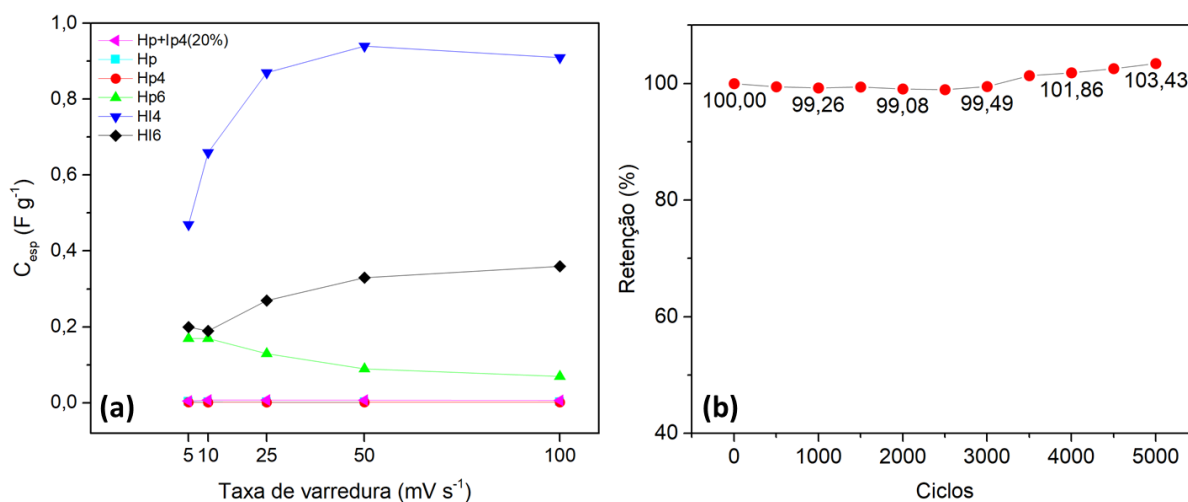


Figura 31 – Gráfico indicando: (a) variação de  $C_{esp}$  das amostras à base de MWCNT-OH em função da taxa de varredura da CV; e (b) retenção de capacitância da amostra HI4.

Através do gráfico da Figura 31, é notável a discrepante diferença entre os valores de capacitância da amostra HI4 e as demais amostras, o que sugere que, para o CNTPM-OH, o crescimento das nanopartículas de ITO por SHM seguido de tratamento térmico amplia suas propriedades capacitivas. Uma avaliação da estabilidade da amostra HI4 foi realizada por voltametria cíclica, utilizando cinco mil

ciclos, com taxa de varredura de  $75 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Os valores mostrados no gráfico (Figura 27), mostram que a capacitância reduz levemente até nos primeiros 2 mil ciclos e, após se eleva, ultrapassando o valor inicial.

Em seguida foram realizadas medidas de GCD, mostradas na Figura 32, utilizando diferentes densidades de corrente.

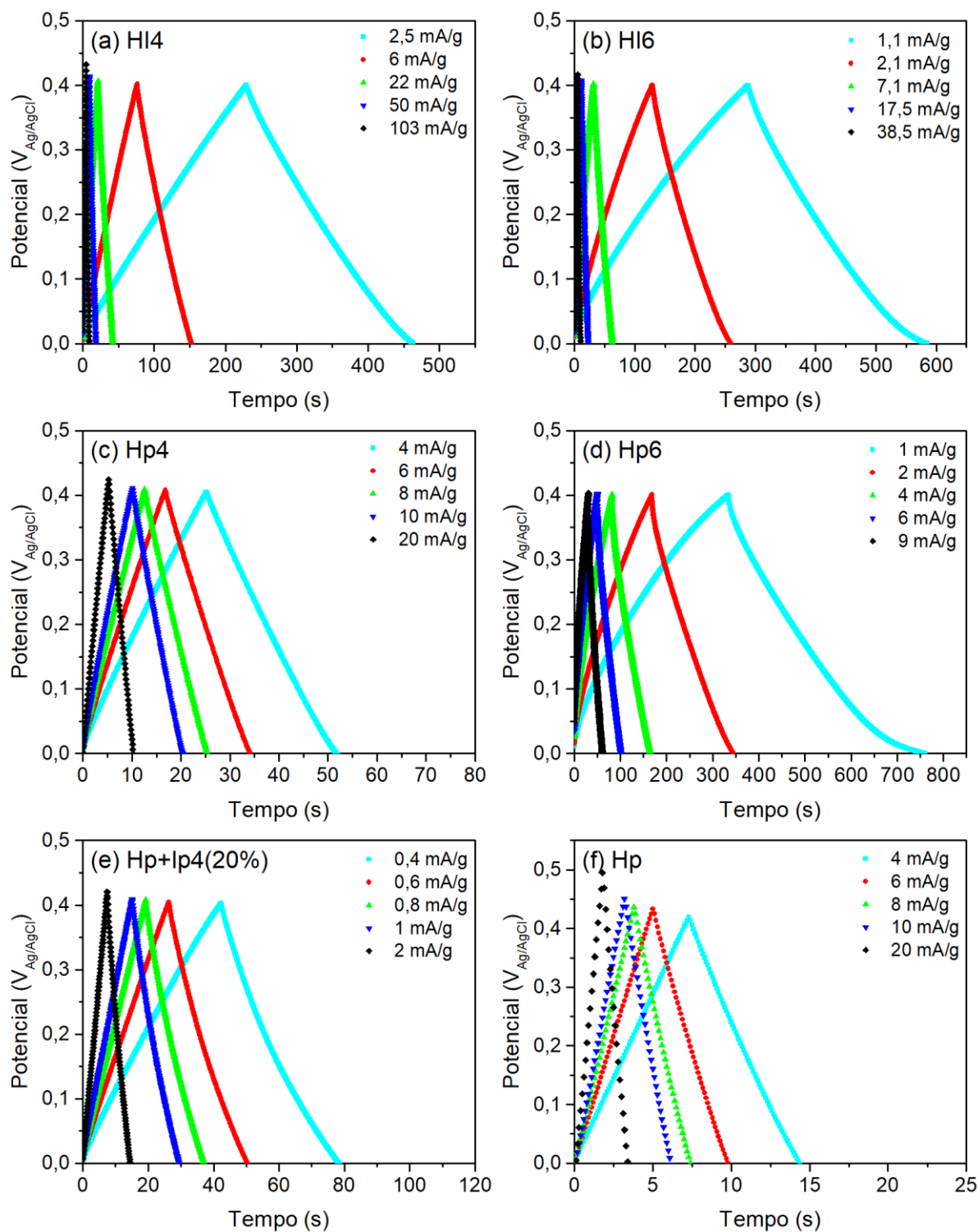


Figura 32 – Curvas de GCD das amostras à base de MWCNT-OH.

A partir das curvas de GCD mostradas na Figura 32 é possível observar o formato triangular, característico de materiais que apresentam capacitância de dupla camada elétrica. Esse formato triangular é ainda mais perceptível para as amostras HI4, Hp4 e Hp, enquanto as amostras HI6, Hp6 e Hp+Ip4(20%) apresentam pequena variação, evidenciando efeitos resistivos no eletrodo, os quais estão relacionados com a queda ôhmica ( $IR_{drop}$ ) e a resistência do material (RSE).

A Tabela 7, a seguir, mostra os valores de propriedades eletroquímicas para os MWCNT-OH decorados com ITO, calculados a partir das curvas de descarga. O primeiro parâmetro indicado na Tabela, a densidade de corrente, não foi o mesmo para todas as medidas, visto que, em virtude da diferença entre o comportamento dos materiais, o tempo de resposta de carga e descarga foi muito pequeno, o que dificulta a aquisição de dados e interpretação desses resultados. Todas as demais propriedades foram obtidas a partir das densidades de corrente utilizadas.

A segunda propriedade indicada na Tabela 6 é a capacitância específica ( $C_{sp}$ ). A amostra de MWCNT-OH puro (Hp) apresentou  $C_{esp}$  de  $68 \text{ mF}\cdot\text{g}^{-1}$  a uma densidade de corrente de  $4 \text{ m}\cdot\text{Ag}^{-1}$ . Esse valor foi diminuído na amostra Hp+Ip4(20%), o que evidencia que a presença das partículas misturadas fisicamente aos nanotubos não melhorou suas propriedades, como era desejado. Já as amostras Hp4 e Hp6, que sofreram tratamento térmico, tiveram suas  $C_{esp}$  aumentadas para  $0,26$  e  $0,94 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente, na mesma densidade de corrente. Na temperatura de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , ocorre a perda de grupos funcionais (PREMALATHA; JEEVARAJ, 2018), o que pode neste caso permitir maior organização da estrutura superficial dos MWCNT-OH, que são pouco funcionalizados. Já as amostras de nanotubos decorados, HI4 e HI6, apresentaram capacitâncias de  $1,34$  e  $0,57$ , respectivamente, a  $7 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ . No caso da HI4, houve aumento expressivo em relação a Hp4, o que era esperado devido à inserção de nanopartículas condutoras. Em contrapartida, a capacitância da HI6 foi aproximadamente metade da Hp6. Esse decaimento está relacionado com o tipo de ITO adicionado na amostra HI6, já que, como discutido anteriormente, o ITO formado a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  apresentou propriedades capacitivas piores do que o formado a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Outras propriedades eletroquímicas dos materiais contendo MWCNT-OH estudados estão, também, indicados na Tabela 6. Conforme esperado, os valores de  $IR_{drop}$  aumentam com a densidade de corrente, contrariando o que ocorre com a resistência em série equivalente (RSE), que é maior em menores densidades de

corrente. Como poderia se esperar, em função das baixas capacitâncias e altas resistências encontradas, os valores obtidos para densidade de energia (E) e densidade de potência (P) são baixos.

Tabela 7 – Resultados de características eletroquímicas obtidas a partir das curvas de GCD para as amostras à base de MWCNT-OH.

| Amostra     | Densidade de corrente (A·g <sup>-1</sup> ) <sub>1</sub> | C <sub>sp</sub> (F·g <sup>-1</sup> ) | IR <sub>drop</sub> (mV) | RSE (Ω) | E <sub>sp</sub> (Wh/kg) | P <sub>sp</sub> (W/kg) |
|-------------|---|--------------------------------------|-------------------------|---------|-------------------------|------------------------|
| HI4         | 0,002   | 1,468                                | 0,98                    | 194     | 0,03255                 | 0,49999                |
|             | 0,007   | 1,345                                | 2,62                    | 187     | 0,02976                 | 1,40215                |
|             | 0,022   | 1,228                                | 8,51                    | 183     | 0,02708                 | 4,59868                |
|             | 0,050   | 1,168                                | 18,43                   | 181     | 0,02538                 | 9,82659                |
|             | 0,103   | 1,124                                | 37,58                   | 179     | 0,02428                 | 19,42626               |
| HI6         | 0,001   | 0,842                                | 0,52                    | 260     | 0,01869                 | 0,22623                |
|             | 0,002   | 0,705                                | 0,97                    | 255     | 0,01564                 | 0,43202                |
|             | 0,007   | 0,573                                | 3,11                    | 244     | 0,01269                 | 1,43461                |
|             | 0,017   | 0,511                                | 7,41                    | 235     | 0,01138                 | 3,50683                |
|             | 0,038   | 0,478                                | 15,77                   | 227     | 0,01069                 | 7,51856                |
| Hp4         | 0,004   | 0,262                                | 1,50                    | 363     | 0,00592                 | 0,79518                |
|             | 0,006   | 0,256                                | 2,20                    | 356     | 0,00583                 | 1,20004                |
|             | 0,008   | 0,252                                | 2,90                    | 352     | 0,00579                 | 1,59063                |
|             | 0,01  | 0,250                                | 3,57                    | 347     | 0,00576                 | 1,99429                |
|             | 0,02  | 0,243                                | 7,02                    | 341     | 0,00585                 | 3,97604                |
| Hp6         | 0,001   | 1,138                                | 2,07                    | 2440    | 0,02504                 | 0,21159                |
|             | 0,002   | 1,020                                | 4,12                    | 2334    | 0,02225                 | 0,45363                |
|             | 0,004   | 0,944                                | 7,63                    | 2302    | 0,02031                 | 0,87552                |
|             | 0,006   | 0,884                                | 11,32                   | 2289    | 0,01873                 | 1,32767                |
|             | 0,009   | 0,807                                | 16,51                   | 897     | 0,01761                 | 2,07885                |
| Hp+Ip4(20%) | 0,0004  | 0,037                                | 1,92                    | 5463    | 0,00084                 | 0,08287                |
|             | 0,0006  | 0,037                                | 2,68                    | 5085    | 0,00083                 | 0,12293                |
|             | 0,0008  | 0,037                                | 3,45                    | 4898    | 0,00083                 | 0,16426                |
|             | 0,001   | 0,036                                | 4,27                    | 4856    | 0,00083                 | 0,20512                |
|             | 0,002   | 0,035                                | 8,09                    | 4595    | 0,00083                 | 0,40904                |
| Hp          | 0,004   | 0,068                                | 5,46                    | 1276    | 0,00162                 | 0,79883                |
|             | 0,006   | 0,067                                | 8,15                    | 1269    | 0,00169                 | 1,19655                |
|             | 0,008   | 0,067                                | 10,74                   | 1255    | 0,00169                 | 1,56071                |
|             | 0,01  | 0,067                                | 13,37                   | 1249    | 0,00178                 | 2,00622                |
|             | 0,02  | 0,067                                | 26,09                   | 1219    | 0,00206                 | 3,89760                |

A fim de comparar de forma mais adequada os tempos de descarga e os potenciais  $IR_{drop}$ , a Figura 33 mostra curvas de carga e descarga para os diferentes materiais à densidade de corrente de  $6 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ .

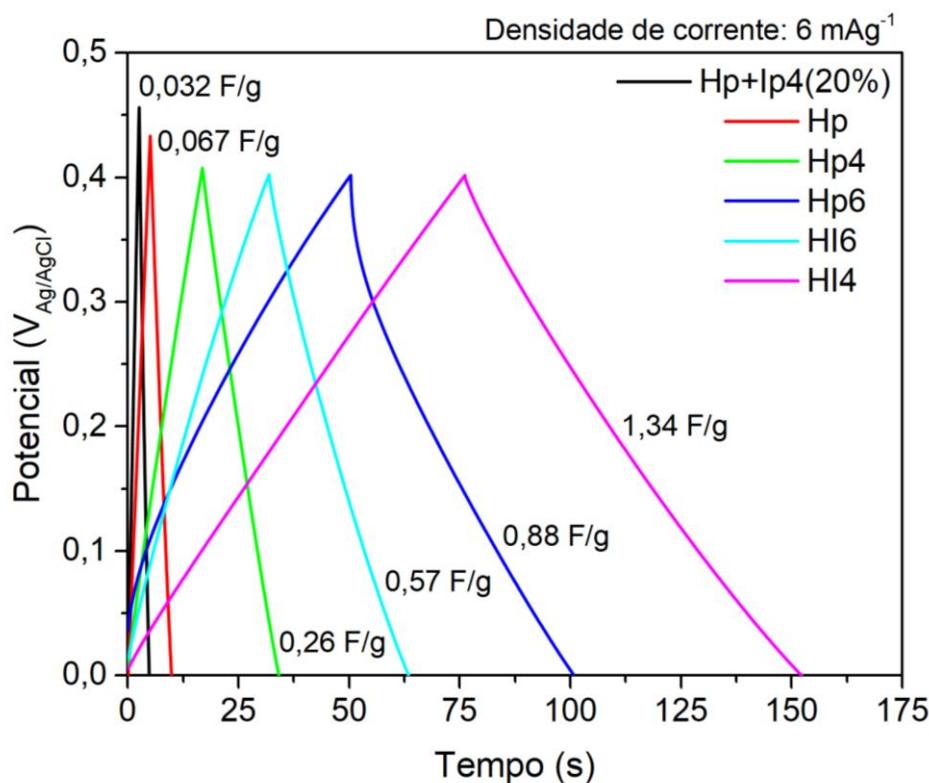


Figura 33 – Curvas de GCD das amostras à base de MWCNT-OH, com densidade de corrente de  $6 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Na Figura 33 é mais fácil observar que, na mesma densidade de corrente, a amostra HI4 apresenta tempo de descarga consideravelmente maior do que as demais, bem como a capacitância específica, chamando atenção também para seu excelente comportamento capacitivo do tipo dupla camada, com curva triangular simétrica e pequeno valor de  $IR_{drop}$ ,  $0,00262 \text{ V}$ , quando comparado com os demais.

Ao comparar os valores de capacitância obtidos por voltametria cíclica com os obtidos a partir das curvas de carga e descarga, observa-se que a maior capacitância específica por CV é da amostra HI4, seguida por HI6 e por Hp6. Já por GCD, tem-se mesma amostra com maior valor, HI4, porém seguida por Hp6 e HI6. De acordo com Premalatha (2018), quando submetidos ao aquecimento em temperaturas de até  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , há perda de carbono amorfo presente nos CNT. Já em temperaturas próximas de  $580 \text{ }^\circ\text{C}$  ocorre a perda dos grupos hidroxila superficiais e alterações na estrutura gráfica dos CNT. Isso sugere que as amostras HI4 podem apresentar melhor



propriedades elétricas, visto que nelas ocorre apenas o primeiro processo, que torna o material mais condutor. Já em HI6 e Hp6, ocorre a perda dos poucos grupos funcionais presentes e alteração na estrutura dos tubos, reduzindo sua condutividade e, conseqüentemente, aumentando sua resistência.

Um caso que se destaca na comparação é o da amostra Hp+Ip4(20%), que na voltametria apresenta capacitância específica maior do que Hp, porém, quando analisado por GCD, demonstra comportamento inverso. Essa inversão pode ser atribuída ao fato de que a voltametria indica possibilidade de acúmulo de carga através da análise do perfil da curva, mas não dá informações a respeito da resistividade do material que, aparentemente, quando submetido à corrente constante, revela maior resistência e, portanto, menor capacitância.

As curvas de descarga também permitem determinar a densidade de energia, em Wh/kg, e a densidade de potência, em  $W \cdot kg^{-1}$ . Essas propriedades são muito importantes no estudo de capacitores, pois estão diretamente relacionadas com a capacidade de entrega de carga que o dispositivo pode apresentar. Os diagramas de Ragone, mostrados na Figura 34, relacionam essas duas propriedades.

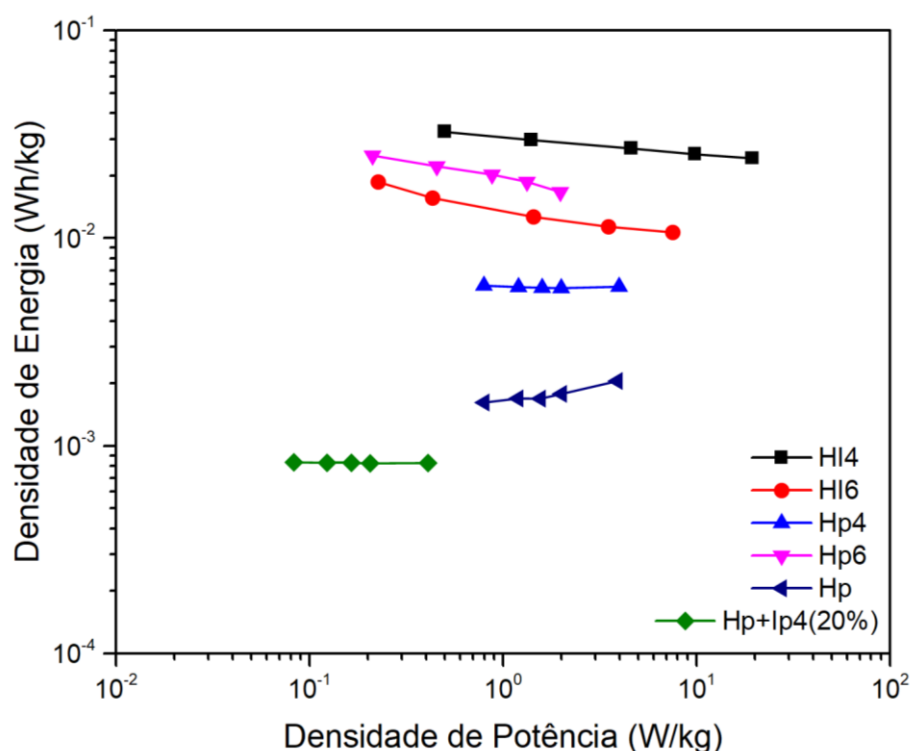


Figura 34 – Diagramas de Ragone das amostras à base de MWCNT-OH.

Na Figura 34, é possível observar o comportamento típico de materiais com comportamento de dupla camada. A densidade de energia máxima obtida foi de  $32,5 \text{ mW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$  com densidade de potência de  $0,5 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$  para a amostra HI4. Quando a densidade de potência aumenta para  $19,4 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ , o material pode fornecer densidade de energia de  $24,3 \text{ mW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Dentre os MWCNT-OH decorados com ITO, a amostra HI4 é a que apresenta as melhores características relacionadas a energia e potência.

As amostras formadas por MWCNT-OH de maior interesse (HI4, HI6 e Hp) foram estudadas pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), que permitiu a obtenção dos diagramas de Nyquist, mostrados na Figura 35. As medidas foram realizadas na faixa de frequência de 0,01 Hz a 100 kHz, totalizando 71 pontos adquiridos. Porém, a década de maiores frequências, de 10 a 100 kHz, foi desconsiderada na construção e análise dos gráficos, por demonstrar limitação instrumental.

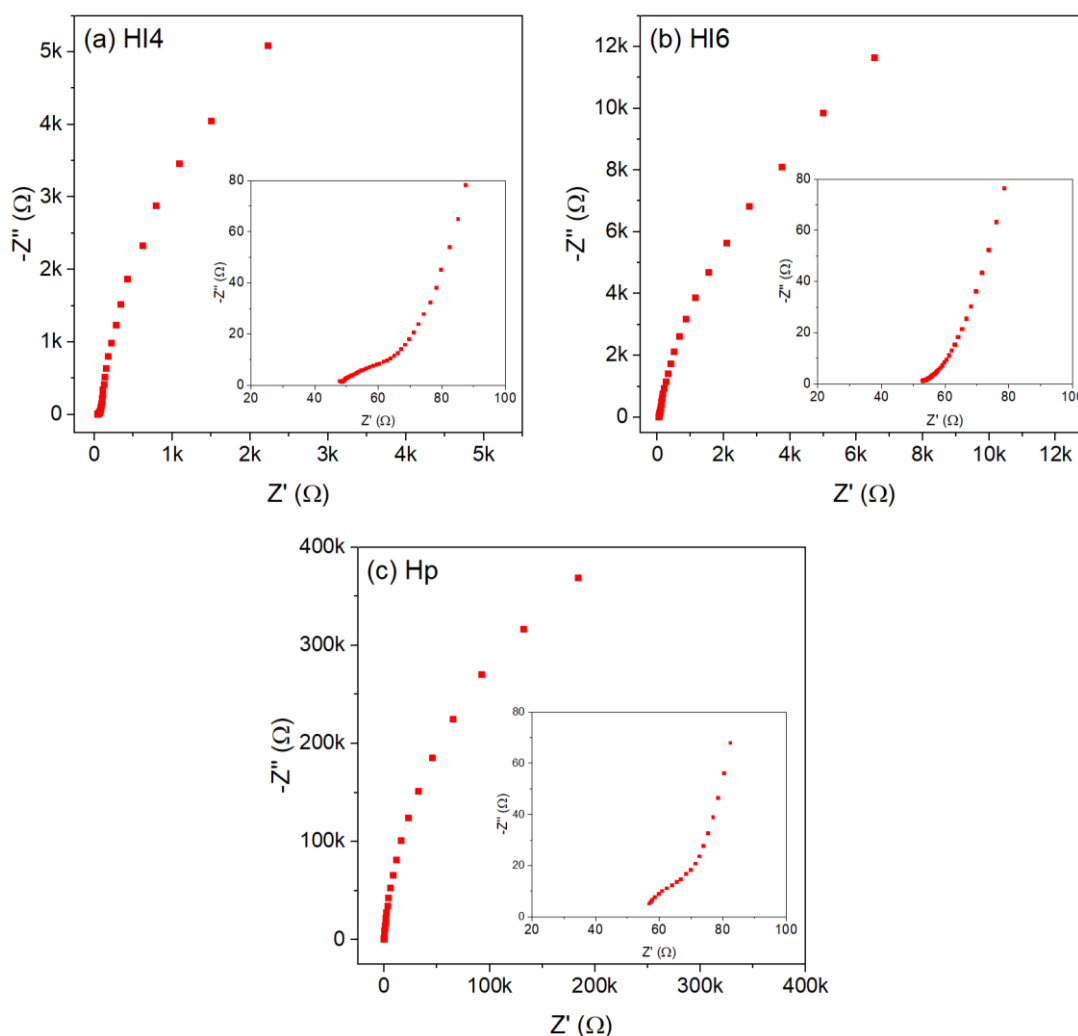


Figura 35 – Diagramas de Nyquist das amostras HI4 (a), HI6 (b) e Hp (c).

Qualitativamente, os diagramas da Figura 30 indicam materiais com alta impedância, tanto real quanto imaginária, com destaque para a amostra Hp. Além disso, como não há formação de semicírculo na região de alta frequência, infere-se que há pouca resistência à transferência de carga.

A fim de se obter dados quantitativos a partir dos diagramas de Nyquist, foi realizado o ajuste dos dados para o circuito elétrico equivalente (CEE) da Figura 36.

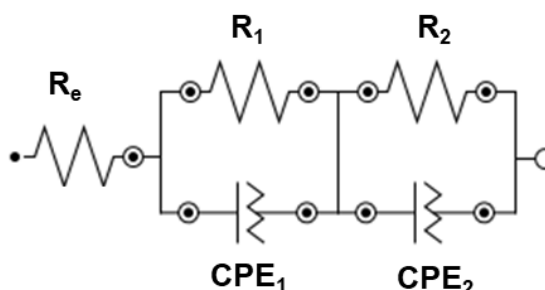


Figura 36 – Circuito elétrico equivalente utilizado no ajuste dos diagramas de Nyquist das amostras HI4, HI6 e Hp.

O CEE sugerido, representa uma célula eletroquímica em que ocorrem dois processos capacitivos distintos, representados por uma resistência em série com dois conjuntos formados por um elemento de fase constante (CPE) e um resistor, cada. A resistência  $R_e$  é devida à natureza do eletrólito utilizado na célula. O primeiro conjunto ( $CPE_1$  paralelo a  $R_1$ ) representa os processos eletroquímicos que ocorrem em altas frequências e o segundo ( $CPE_2$  paralelo a  $R_2$ ) os processos em baixas frequências. Os CPEs agem como capacitores de dupla camada, levando em conta a não idealidade do capacitor. Eles são formados por um componente  $Y_0$ , com unidade de capacitância, e por um fator “n”, que permite realizar correções no comportamento, necessárias devido à presença de defeitos na superfície do eletrodo, rugosidade, distribuição heterogênea dos poros, dentre outros. Quanto mais perto de 1 for o valor de “n”, mais capacitivo será o comportamento e quanto mais próximo de 0, mais resistivo é o elemento (ABOUTALEBI et al., 2011).

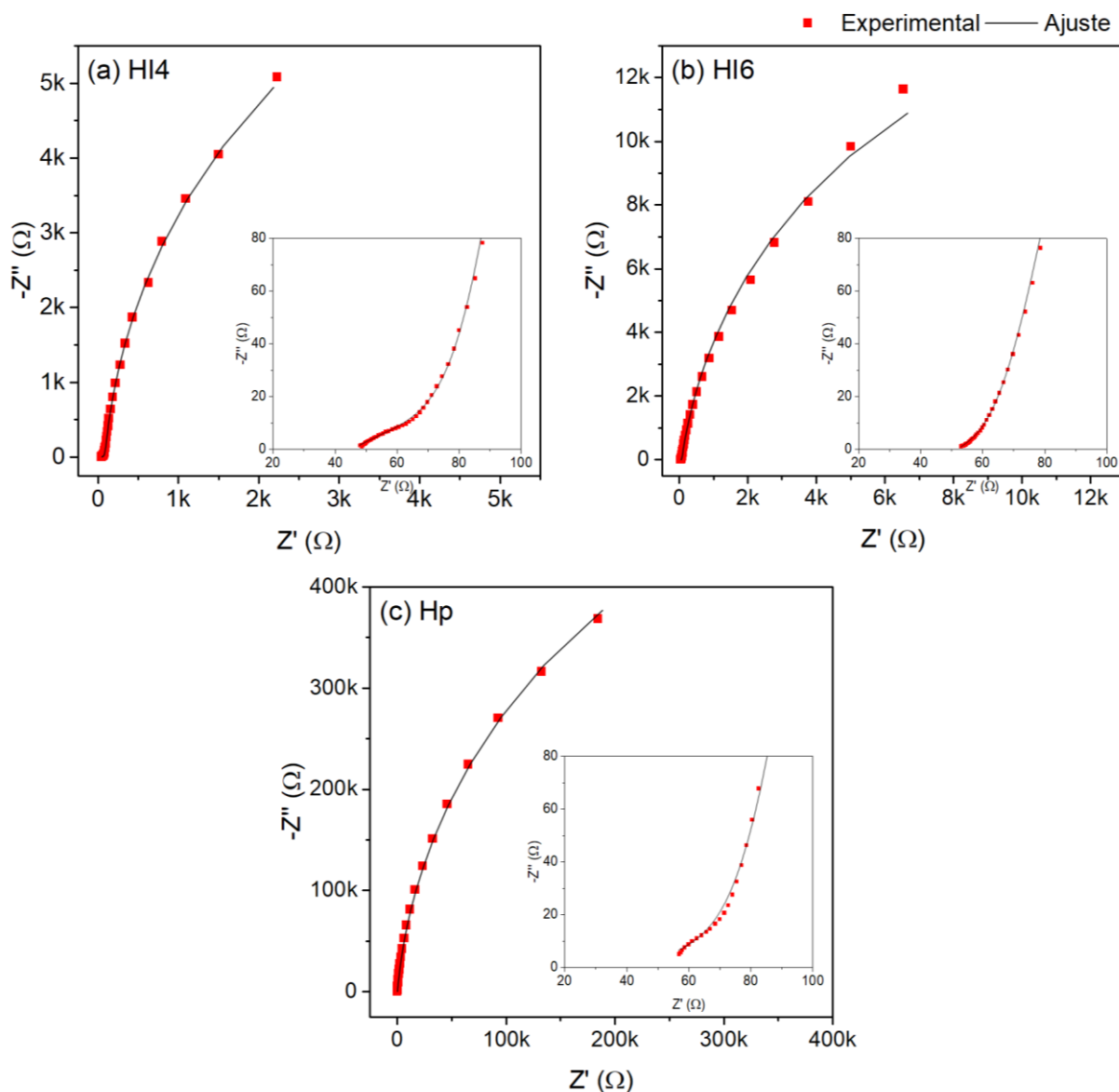


Figura 37 – Ajuste dos digramas de Nyquist das amostras HI4, HI6 e Hp para o CEE da Figura 36.

Os resultados quantitativos dos ajustes feitos pelo CEE da Figura 36 estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros de EIE estimados para as amostras HI4, HI6 e Hp, a partir do CEE da Figura 36.

| Amostra | $R_e$<br>( $\Omega$ ) | $R_1$<br>( $\Omega$ ) | $Y_{01}$              | $n_1$ | $R_2$<br>( $\Omega$ ) | $Y_{02}$              | $n_2$ | $\chi^2$ |
|---------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------|-----------------------|-----------------------|-------|----------|
| HI4     | 45,77                 | 58,57                 | $5,33 \times 10^{-3}$ | 0,38  | $1,63 \times 10^4$    | $2,45 \times 10^{-3}$ | 0,96  | 0,0054   |
| HI6     | 52,07                 | 30,31                 | $7,30 \times 10^{-3}$ | 0,42  | $3,07 \times 10^4$    | $8,72 \times 10^{-4}$ | 0,92  | 0,0094   |
| Hp      | 45,67                 | 61,26                 | $1,31 \times 10^{-3}$ | 0,36  | $1,12 \times 10^6$    | $2,95 \times 10^{-5}$ | 0,95  | 0,0073   |

Os dados da Tabela 8 indicam valores próximos para a resistência do eletrólito em todas as amostras. As resistências R1 e R2 são maiores na amostra Hp, que, conforme já discutido, apresenta comportamento muito mais resistivo que as demais.

Avaliando-se o conjunto (RC)1 para todas as amostras, nota-se que HI6 apresenta melhor comportamento capacitivo, com menor R1 e maiores Y0 e n. Essas informações sugerem que, na região de maiores frequências, o estabelecimento da dupla camada elétrica é melhor em HI6. Analisando-se o conjunto (RC)2, verifica-se que HI4 apresenta menor R2 e maiores Y0 e n. Isso indica que nas frequências menores, em que a regência do sistema se dá pela capacidade de difusão dos íons do eletrólito no material de eletrodo, a amostra HI4 apresenta melhor desempenho.

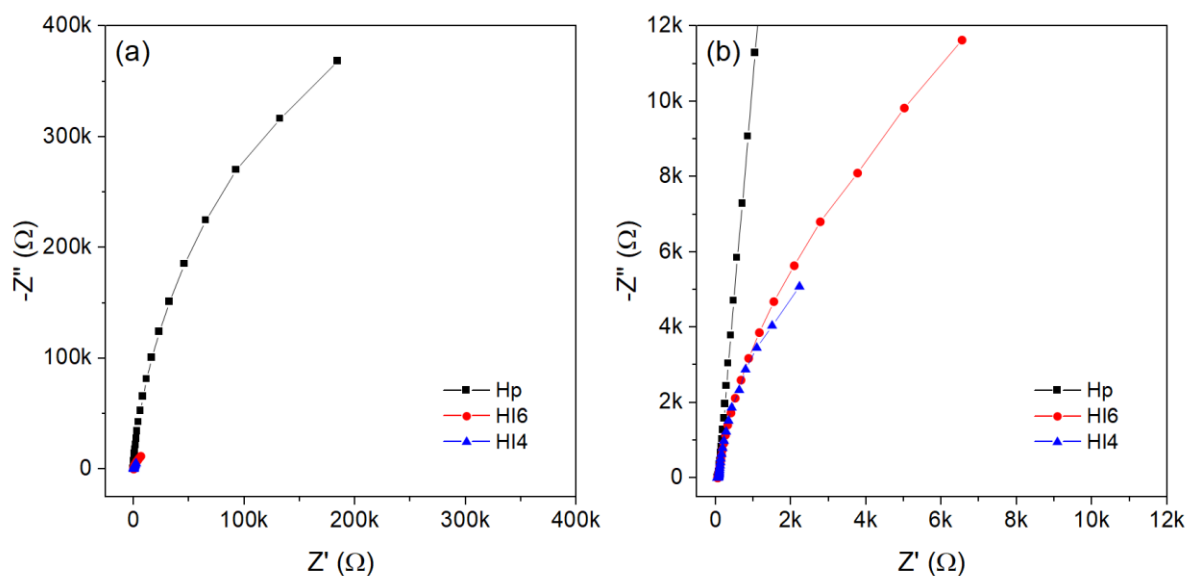


Figura 38 – Diagramas de Nyquist sobrepostos das amostras contendo MWCNT-OH. (a) Escala total e (b) escala reduzida.

A Figura 38 traz os diagramas de Nyquist das amostras Hp, HI6 e HI4 sobrepostos, a fim de facilitar a comparação entre eles. A amostra Hp, nanotubos hidroxilados puros, apresentou impedâncias real e imaginária extremamente altas, se comparado às demais amostras, que praticamente não aparecem no gráfico em função da larga escala (Figura 38a). Como pode ser observado, a amostra Hp apresenta inclinação da curva quase perpendicular ao eixo  $Z'$ . No entanto, a curva se estende para impedâncias extremamente altas, principalmente na parte imaginária, mas na parte real também. Esse comportamento denuncia um material muito resistivo.

Já na Figura 38b, a escala foi reduzida para que se possa verificar o comportamento das amostras HI4 e HI6. É notável que as amostras contendo ITO apresentam um comportamento similar a Hp, no entanto com valores de impedância muito menores. Esse resultado está de acordo com o esperado, visto que as MWCNT-OH decorados com ITO apresentaram valores de capacitância consideravelmente maiores do que Hp.

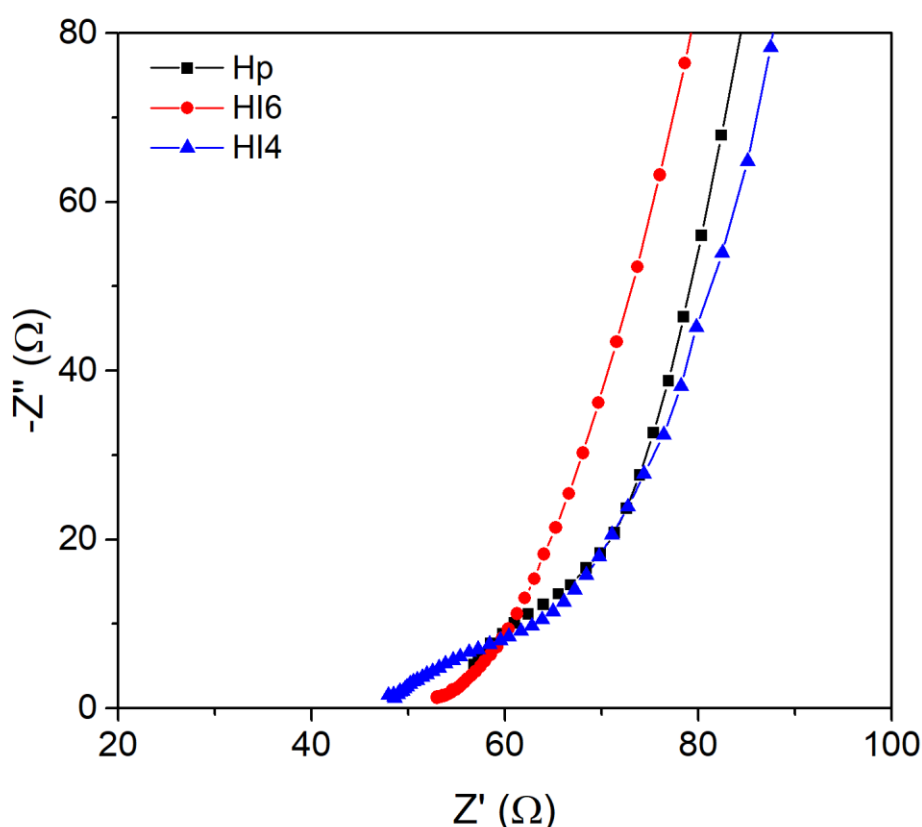


Figura 39 – Diagramas de Nyquist das amostras contendo CNT-OH na região de alta frequência.

Observando a região de alta frequência do diagrama de Nyquist (Figura 39), é possível observar que as três amostras apresentam leve formação de semicírculo, seguido de um aumento bastante vertical da curva, o que é característico de comportamento capacitivo (CHAUDHARI; CHAUDHARI; YU, 2016). A análise comparativa dos diagramas de Nyquist confirma os dados obtidos pelo ajuste feito com o CEE sugerido, confirmando a amostra HI4 é menos resistiva e deve, de fato, apresentar capacitâncias maiores do que as demais.

A Tabela 9 apresenta uma comparação entre os valores de capacitância obtidos pelas diferentes técnicas, para as amostras contendo CNT-OH.

Tabela 9 – Valores de capacitância obtidos para as amostras contendo CNT-OH.

| Amostra     | Capacitância específica (F·g <sup>-1</sup> ) |                           |               |
|-------------|--|---------------------------|---------------|
|             | CV a 50 mVs <sup>-1</sup>                    | GCC a 6 mAg <sup>-1</sup> | EIE a 0,01 Hz |
| HI4         | 0,94   | 1,34                      | 1,54          |
| HI6         | 0,33   | 0,57                      | 0,76          |
| Hp4         | 0,00178                                      | 0,26                      | -             |
| Hp6         | 0,09   | 0,88                      | -             |
| Hp+Ip4(20%) | 0,00733                                      | 0,032                     | -             |
| Hp          | 0,00242                                      | 0,067                     | 0,04          |

A partir das informações da Tabela 9 é possível verificar que, em todas técnicas utilizadas, a amostra HI4 apresentou o maior valor de capacitância específica, com valor máximo de 1,54 F·g<sup>-1</sup> na espectroscopia de impedância eletroquímica. É importante ressaltar que este valor é mais de 30 vezes maior do que o obtido para o nanotubos puro, Hp. Além disso, nota-se que todas as modificações dos CNT-OH com nanopartículas de ITO acarretaram aumento de capacitância. Essa constatação abre espaço para investigações futuras mais detalhadas acerca dessas possibilidades de modificação desses nanotubos.

#### 5.3.4 MWCNT-COOH decorados com ITO

Da mesma forma que os materiais à base de nanotubos funcionalizados com hidroxila, os materiais contendo MWCNT-COOH foram caracterizados inicialmente por CV.

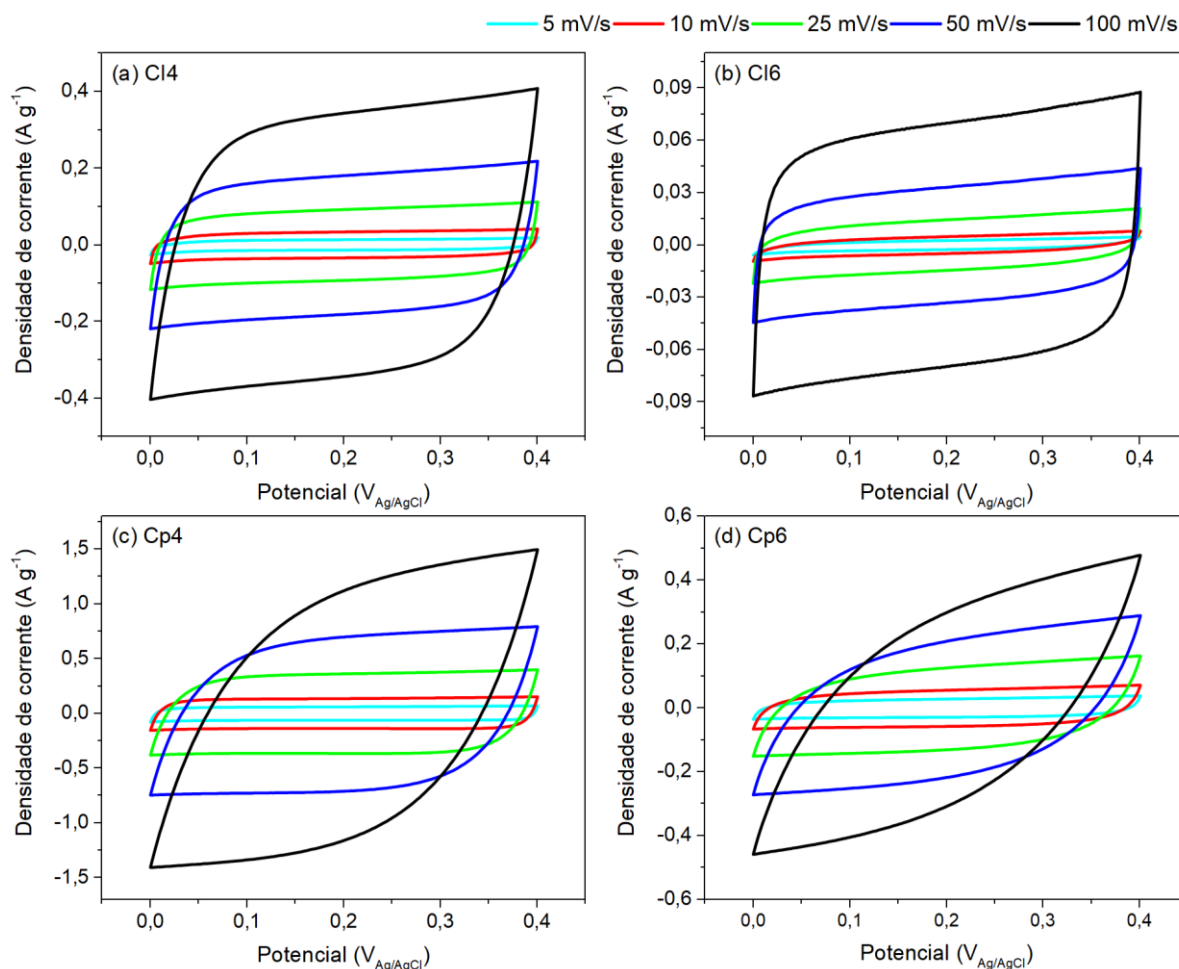


Figura 40 – Curvas de CV das amostras à base de MWCNT-COOH, tratadas termicamente.

Os voltamogramas cíclicos das amostras tratadas termicamente, mostrados na Figura 40, mostram comportamento capacitivo para todas as amostras, sem picos de oxidação e redução. Os CNT decorados com ITO (curvas a e b) apresentam curvas bastante simétricas e retangulares, indicando formação de dupla camada elétrica, pela retenção eletrostática de carga na superfície do material ativo (LI et al., 2012). Já os voltamogramas dos (curvas c e d) mostram formato diferente, mais elíptico. Também é notável que nas taxas de varredura maiores, de 50 e 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , as amostras decoradas com ITO mantém a forma retangular, de forma contrária ao que ocorre com os CNT puros tratados termicamente, que, apesar de maiores densidades de corrente, sofrem maior deformação nas curvas. Isso indicar que os CCNTOO-OH decorados com ITO tendem a manter melhor as propriedades capacitivas, mesmo com o aumento da taxa de varredura.

As densidades de corrente alcançadas são maiores para os CNT puros do que para os decorados, assim como são maiores para o tratamento de 400 °C e menores



para o tratamento de 600 °C. Essa diferença, especialmente maior para a amostra Cl6, sugere que os MWCNT-COOH decorados com ITO apresentam menores valores de capacitância do que os nanotubos puros que passaram pelo mesmo tratamento térmico. Esse comportamento pode estar relacionado com dois fatores: a quantidade de partículas decorando os nanotubos e a fase cristalina do ITO formado.

Segundo Chaudhari e colaboradores (2016), que estudaram a performance capacitiva de CNT decorados com partículas de ouro, existe um teor ideal de partículas que podem ser crescidas na superfície dos nanotubos para aumentar sua capacitância, a partir desse máximo, a propriedade capacitiva é prejudicada. Com relação à fase de ITO formada no tratamento a 600 °C e retomando os dados da Figura 29 e da Tabela 4, percebem-se valores de capacitância menores para o Ip6 do que para Ip4, mesmo comportamento verificado nos CNT decorados.

A Figura 41 apresenta os voltamogramas cíclicos das amostras que não passaram por tratamento térmico. Neste caso, o comportamento de todas é bastante semelhante, apresentando formato retangular até 25  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , um pouco elipsado aos 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , chegando as 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  bastante elipsado. Esse comportamento indica que as melhores propriedades capacitivas estão nas menores taxas de varredura. Nesta figura, apenas uma amostra destoa das demais em termos de densidade de corrente, a Cp+Ip6(10%), que apresenta menores valores. Isso está de acordo com o que ocorre com a amostra Cl6 (Figura 40b), composta por ITO de mesma estrutura.

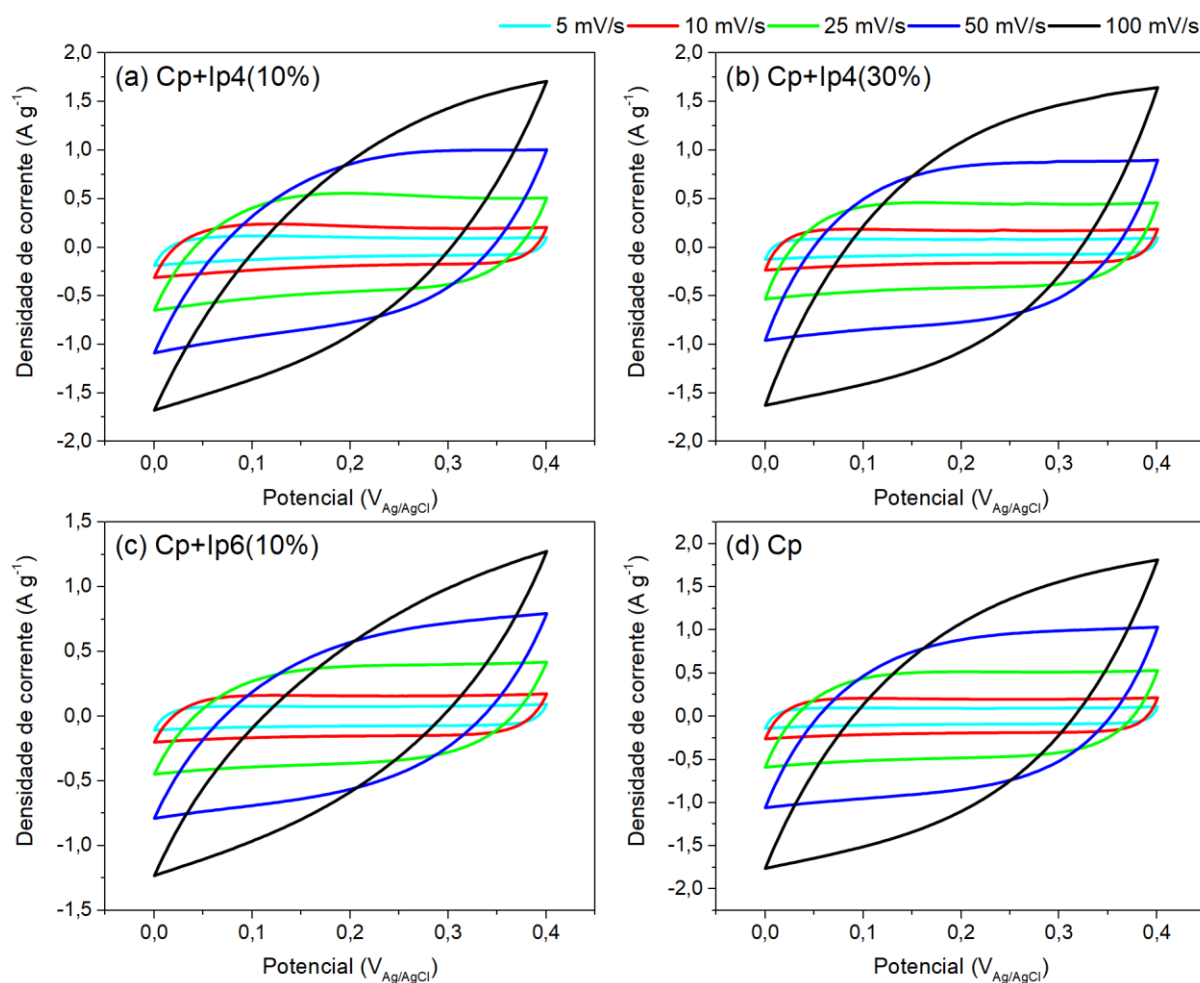


Figura 41 – Curvas de CV das amostras à base de MWCNT-COOH, sem tratamento térmico.

Comparando-se os voltamogramas das Figuras 40 e 41, pode-se perceber nas menores taxas de varredura, o comportamento de todas as amostras é similar, enquanto em taxas maiores, apenas as amostras em que o ITO foi crescido na superfície do MWCNT-COOH, durante o tratamento térmico, apresentam comportamento de EDLC. Devido a essa característica, a amostra C14 foi analisada em taxas de varredura de voltametria cíclica mais altas (Figura 42). Essas medidas foram realizadas apenas para a amostra C14 devido à baixa densidade de corrente apresentada pela amostra C16.

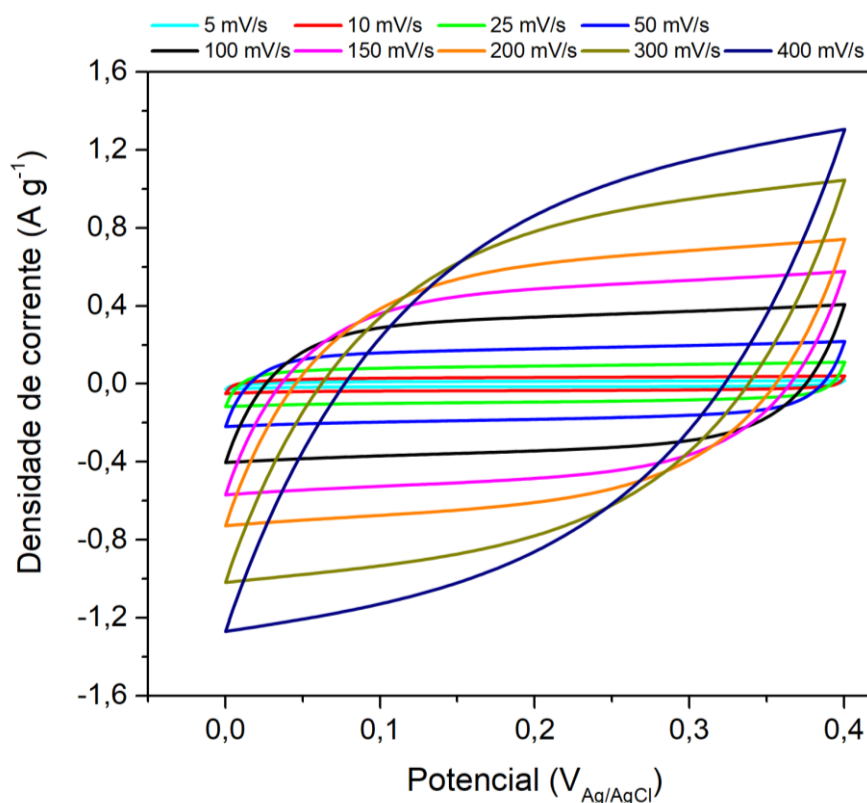


Figura 42 – Voltamogramas cíclicos da amostra CI4 com taxas de varredura entre 5 e 400  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Observando os voltamogramas mostrados na Figura 42, nota-se que o comportamento retangular da curva é mantido até  $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , se tornando elipsado de forma mais consistente a partir de  $300 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Essa característica sinaliza que o comportamento de EDLC se estende a taxas de varredura maiores, o que é muito interessante para aplicação em capacitores eletrolíticos.

As curvas de CV foram utilizadas para calcular a  $C_{\text{esp}}$  dos materiais estudados. Os valores de  $C_{\text{esp}}$  obtidos estão exibidos na Tabela 10.

Tabela 10 –  $C_{\text{esp}}$  das amostras à base de CNTPM-COOH, calculadas a partir das curvas de CV.

| Taxa de varredura ( $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) | $C_{\text{esp}}$ ( $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ ) |      |       |      |             |             |             |       |
|---|---|------|-------|------|-------------|-------------|-------------|-------|
|   | CI4   | CI6  | Cp4   | Cp6  | Cp+Ip4(10%) | Cp+Ip4(30%) | Cp+Ip6(10%) | Cp    |
| 5   | 2,55  | 0,44 | 11,82 | 5,21 | 19,02       | 16,00       | 14,81       | 18,41 |
| 10  | 3,17  | 0,42 | 12,99 | 4,99 | 18,92       | 16,36       | 14,29       | 18,60 |
| 25  | 3,44  | 0,54 | 12,84 | 4,23 | 16,38       | 15,02       | 11,85       | 16,68 |
| 50  | 3,29  | 0,63 | 11,26 | 3,29 | 11,99       | 12,19       | 8,19        | 12,98 |
| 100   | 2,93  | 0,66 | 8,24  | 2,20 | 6,24        | 7,57        | 4,04        | 7,60  |

Analisando os dados da Tabela 10, nota-se uma tendência de aumento da  $C_{esp}$  com o aumento da taxa de varredura para os compósitos. No entanto, nas taxas de 50 e 100  $mV \cdot s^{-1}$  há uma pequena redução no valor da capacitância específica da amostra CI4, enquanto CI6 praticamente estabiliza, sugerindo a existência de um ponto máximo de taxa de varredura para otimização da  $C_{esp}$ . Diferentemente das amostras hidroxiladas, os MWCNT-COOH puros tratados termicamente (Cp4 e CP6) têm  $C_{esp}$  com uma ordem de grandeza acima dos MWCNT-COOH decorados com ITO tratados termicamente. Apesar disso, os nanotubos puros apresentam comportamento típico de capacitores EDLC à base de carbono de reduzir drasticamente a capacitância com o aumento das taxas de varredura, o que não ocorre nos compósitos contendo ITO.

Os dados da Tabela 8 estão apresentados graficamente na Figura 43, a fim de facilitar sua visualização.

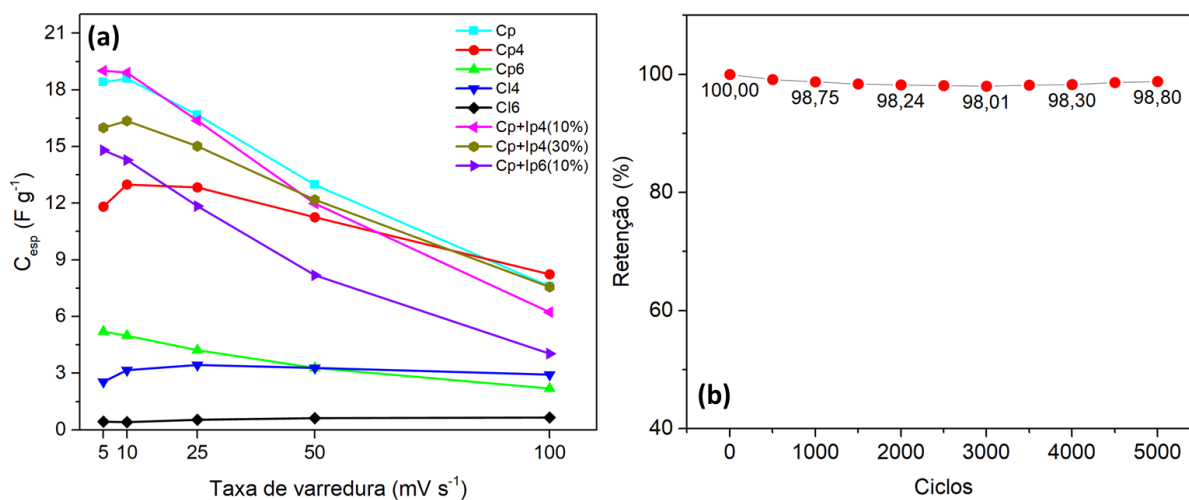


Figura 43 – Gráfico indicando: (a) variação de  $C_{esp}$  das amostras à base CNTMP-COOH em função da taxa de varredura da CV; e (b) retenção de capacitância da amostra CI4.

A Figura 43a apresenta de forma ilustrada a variação da  $C_{esp}$  de todas as amostras à base de MWCNT-COOH, a qual é negativa para todas as amostras, exceto para aquelas em que as partículas de ITO foram crescidas diretamente sobre os CNT durante o processo de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas seguida de tratamento térmico. A avaliação da estabilidade da amostra CI4 foi realizada por voltametria cíclica, utilizando cinco mil ciclos, com taxa de varredura de  $75 mV \cdot s^{-1}$ . Os valores mostrados no gráfico (Figura 43b), mostram que a capacitância reduz levemente até 3 mil ciclos e, após se eleva, gradualmente.

A Tabela 11 mostra os valores de  $C_{\text{esp}}$  calculados para a amostra CI4 até a taxa de varredura de  $400 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Tabela 11 –  $C_{\text{esp}}$  da amostra CI4, calculadas a partir das curvas de CV, em diferentes taxas de varredura.

| CI4   | Taxa de varredura ( $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
|   | 5   | 10   | 25   | 50   | 100  | 150  | 200  | 300  | 400  |
| $C_{\text{esp}} (\text{F}\cdot\text{g}^{-1})$                             | 2,55  | 3,17 | 3,44 | 3,29 | 2,93 | 2,60 | 2,34 | 1,89 | 1,52 |
| Varição da $C_{\text{esp}}$ em relação a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ | -   | +24% | +35% | +29% | +15% | +2%  | -8%  | -26% | -60% |

Segundo a Tabela 11, à taxa de  $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , a  $C_{\text{esp}}$  é  $2,34 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ , valor muito próximo dos  $2,55 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  calculados para a taxa de  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Esse comportamento não é observado em nenhuma outra amostra. A amostra CI4 apresenta redução de 26% a uma taxa de  $300 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e de 60% de sua  $C_{\text{esp}}$ , somente a  $400 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Enquanto isso, o MWCNT-COOH puro ( $C_p$ ), sofre redução de 41% de sua  $C_{\text{esp}}$  já em  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , quando CI4 ainda apresente aumento de 15%. Desta forma, é possível confirmar que, apesar do baixo valor de capacitância apresentada pelos nanotubos decorados, eles apresentam bom comportamento para aplicação como capacitores em altas taxas de varredura.

Os materiais produzidos a partir de MWCNT-COOH também foram estudados através de GCD. A Figura 44 apresenta curvas de GCD das amostras contendo MWCNT-COOH tratadas termicamente, com ciclos de carga e descarga realizados com densidades de corrente variando de 0,2 a  $0,04 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ .

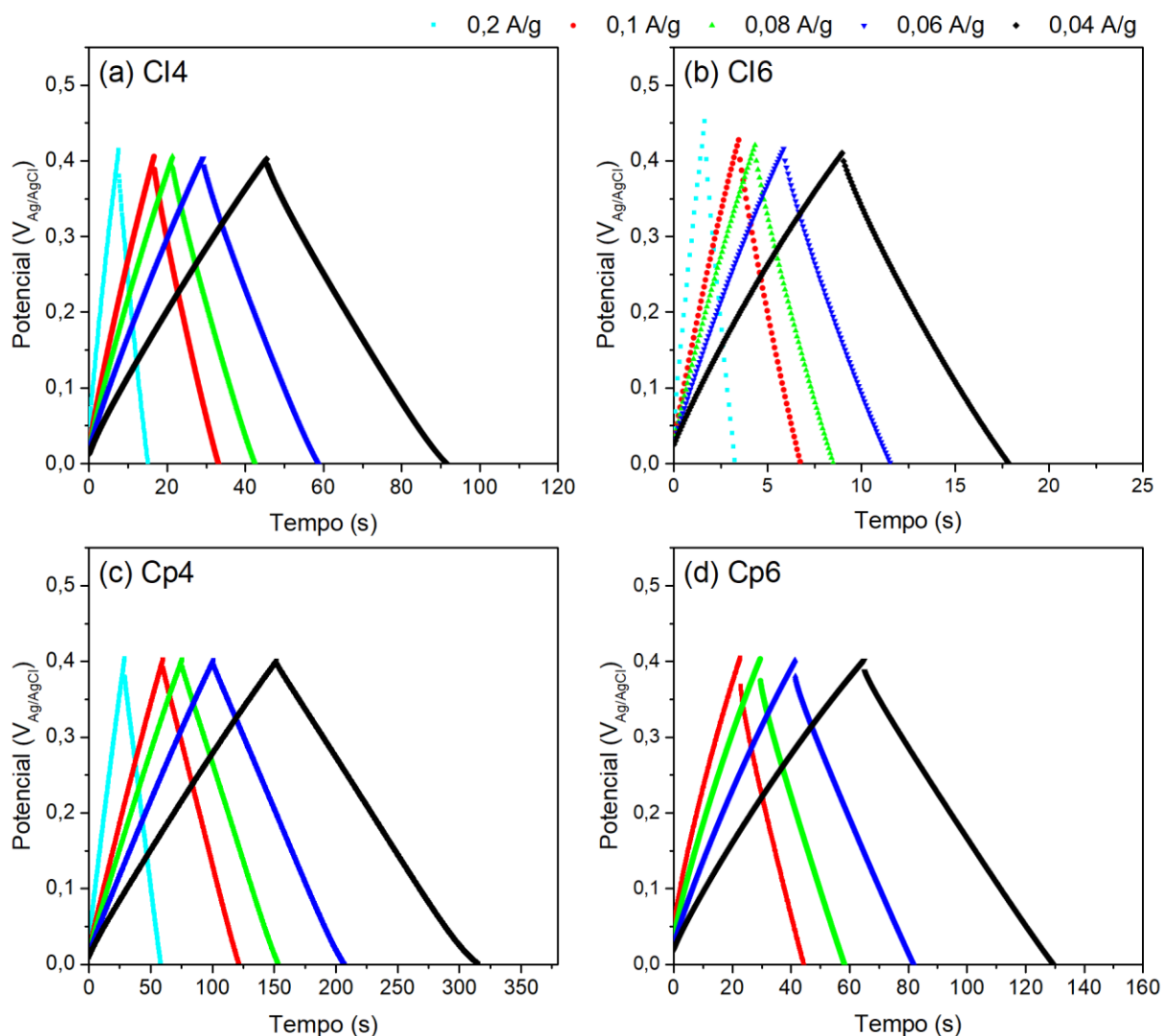


Figura 44 – Curvas de GCD das amostras à base de MWCNT-COOH, tratadas termicamente.

A partir das curvas de GCD mostradas na Figura 44 é possível observar o formato triangular, característicos de eletrodos EDLC. Apesar das quatro amostras apresentarem características semelhantes, deve-se destacar a diferença nos tempos de descarga que, para a amostra CI6, foram extremamente menores do que os demais, nas mesmas densidades de corrente. Dentre as demais, a ordem crescente de tempos de descarga foi CI4, Cp6 e Cp4. Vale ressaltar que o tempo de descarga para a amostra Cp4 (MWCNT-COOH tratado termicamente a 400 °C sem ITO), nas mesmas densidades de corrente, foi mais do que o dobro do tempo da amostra CI4, sugerindo que CI4 é menos resistivo do que Cp4. Além disso, é notável que o  $IR_{drop}$  desta última é maior do que para as amostras sem partículas de ITO.

A Tabela 12 mostra os valores de propriedades eletroquímicas para as amostras à base de MWCNT-COOH tratados termicamente, decorados ou não com

partículas de ITO, calculados a partir das curvas de descarga, utilizando as mesmas densidades de corrente para todos os materiais.

Tabela 12 – Resultados de características eletroquímicas obtidas a partir das curvas de GCD para as amostras à base de MWCNT-COOH, tratadas termicamente.

| Amostra | Densidade de corrente (A·g <sup>-1</sup> ) | C <sub>sp</sub> (F·g <sup>-1</sup> ) | IR <sub>drop</sub> (mV) | RSE (Ω) | E <sub>sp</sub> (Wh/kg) | P <sub>sp</sub> (W/kg) |
|---------|--|--------------------------------------|-------------------------|---------|-------------------------|------------------------|
| Cl4     | 0,2  | 3,07                                 | 51,9                    | 161     | 0,0575                  | 35,06                  |
|         | 0,1  | 3,22                                 | 26,0                    | 161     | 0,0656                  | 18,75                  |
|         | 0,08                                       | 3,28                                 | 20,9                    | 162     | 0,0677                  | 15,23                  |
|         | 0,06                                       | 3,37                                 | 15,7                    | 163     | 0,0710                  | 11,62                  |
|         | 0,04                                       | 3,50                                 | 10,6                    | 165     | 0,0750                  | 7,83                   |
| Cl6     | 0,2  | 0,80                                 | 50,0                    | 298     | 0,0179                  | 34,99                  |
|         | 0,1  | 0,83                                 | 25,7                    | 306     | 0,01,86                 | 18,99                  |
|         | 0,08                                       | 0,84                                 | 20,7                    | 308     | 0,0187                  | 15,33                  |
|         | 0,06                                       | 0,87                                 | 15,7                    | 312     | 0,0193                  | 11,73                  |
|         | 0,04                                       | 0,91                                 | 10,6                    | 315     | 0,0201                  | 7,94                   |
| Cp4     | 0,2  | 15,36                                | 24,2                    | 269     | 0,307                   | 35,79                  |
|         | 0,1  | 15,58                                | 12,0                    | 267     | 0,329                   | 18,40                  |
|         | 0,08                                       | 15,69                                | 9,6                     | 267     | 0,335                   | 14,78                  |
|         | 0,06                                       | 15,79                                | 7,1                     | 263     | 0,341                   | 11,00                  |
|         | 0,04                                       | 16,00                                | 4,8                     | 267     | 0,348                   | 7,30                   |
| Cp6     | 0,2  | ND                                   | ND                      | ND      | ND                      | ND                     |
|         | 0,1  | 6,11                                 | 36,8                    | 379     | 0,114                   | 18,80                  |
|         | 0,08                                       | 6,31                                 | 28,9                    | 372     | 0,123                   | 15,30                  |
|         | 0,06                                       | 6,54                                 | 21,3                    | 366     | 0,132                   | 11,61                  |
|         | 0,04                                       | 6,73                                 | 14,4                    | 363     | 0,141                   | 7,83                   |

ND = não determinado por limite instrumental.

Como esperado, os valores de C<sub>esp</sub> aumentam conforme a densidade de corrente diminui. Dentre as amostras que sofreram tratamento térmico, é destaque o MWCNT-COOH puro tratado a 400 °C, com C<sub>esp</sub> máxima de 16 F·g<sup>-1</sup>, enquanto a melhor amostra decorada com ITO foi Cl4, com 3,5 F·g<sup>-1</sup>. Esse resultado está em acordo com os valores encontrados através da voltametria, que indicavam a mesma situação.

Apesar dos valores de capacitância para amostra Cl4 terem sido menores do que para o nanotubos puro tratado na mesma temperatura, seus valores de

resistência em série equivalente são os menores deste grupo de amostras. Esse resultado é um indício de que as partículas de ITO crescidas na superfície dos nanotubos aumentam a sua condutividade, reduzindo a resistência do material de eletrodo.

As amostras obtidas a partir de MWCNT-COOH sem tratamento também foram analisadas por GCD, conforme mostrado na Figura 45.

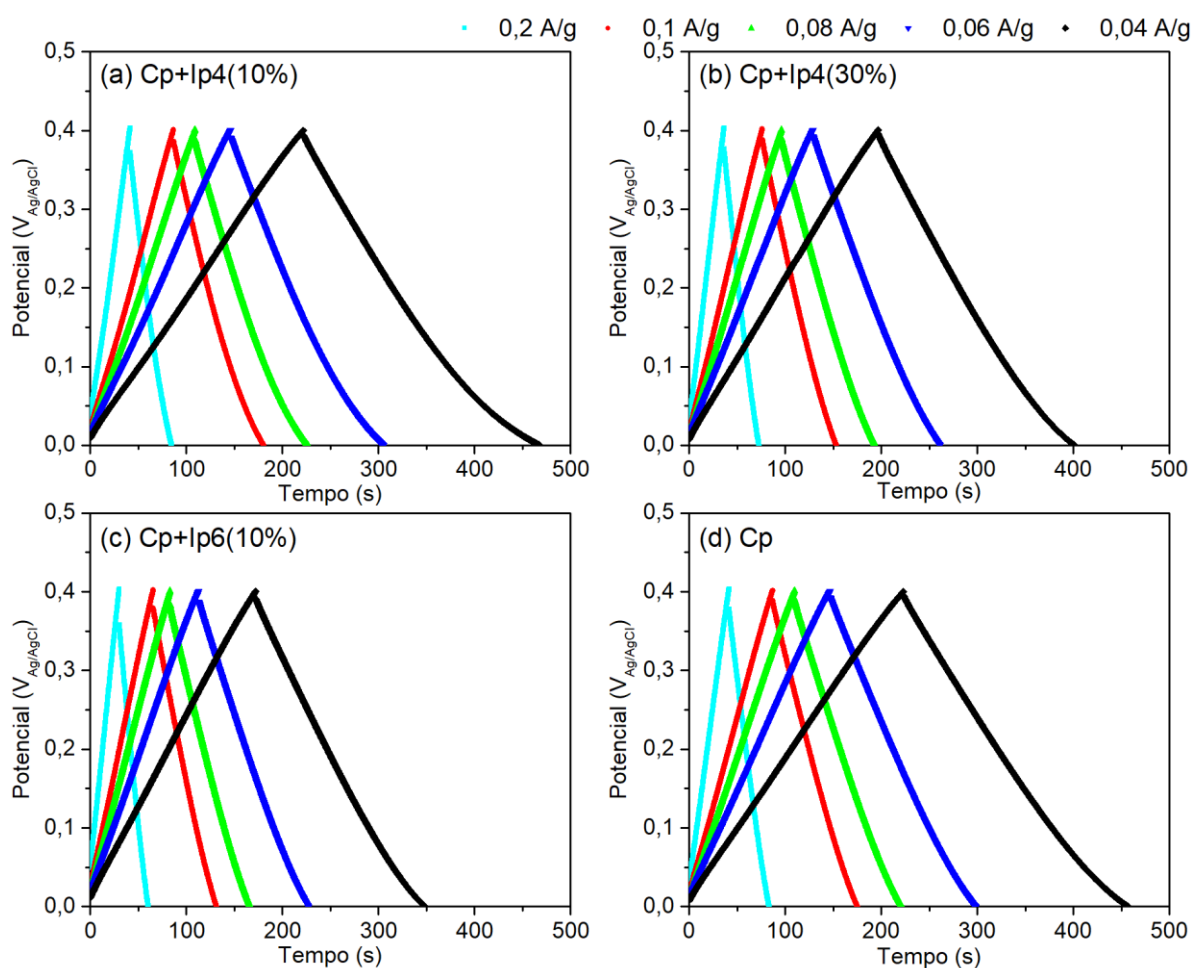


Figura 45 – Curvas de GCD das amostras à base de MWCNT-COOH, sem tratamento térmico.

Da mesma forma do que para os materiais tratados termicamente, na Figura 45 observa-se o formato triangular das curvas de GCD para os materiais que não sofreram tratamento térmico. Aqui é percebido que os tempos de descarga das amostras Cp e Cp+Ip4(10%) são muito próximos (234 s e 246 s, respectivamente, à densidade de  $0,04 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Já as variações no  $\text{IR}_{\text{drop}}$  não são nitidamente percebidas através das curvas, exceto pela amostra que contém ITO sintetizado a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . O mesmo comportamento mais resistivo que já fora indicado pela voltametria cíclica.



Propriedades eletroquímicas dos materiais contendo MWCNT-COOH que não passaram por tratamento térmico também foram determinadas a partir das curvas GCD, nas mesmas condições das amostras anteriores. Os resultados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Resultados de características eletroquímicas obtidas a partir das curvas de GCD para as amostras à base MWCNT-COOH, sem tratamento térmico.

| Amostra     | Densidade de corrente (A·g <sup>-1</sup> ) | C <sub>sp</sub> (F·g <sup>-1</sup> ) | IR <sub>drop</sub> (mV) | RSE (Ω) | E <sub>sp</sub> (Wh/kg) | P <sub>sp</sub> (W/kg) |
|-------------|--|--------------------------------------|-------------------------|---------|-------------------------|------------------------|
| Cp+Ip4(10%) | 0,2  | 22,99                                | 31,1                    | 152     | 0,441                   | 36,59                  |
|             | 0,1  | 23,92                                | 15,6                    | 153     | 0,494                   | 18,97                  |
|             | 0,08                                       | 23,74                                | 12,5                    | 153     | 0,498                   | 15,22                  |
|             | 0,06                                       | 23,90                                | 9,5                     | 155     | 0,509                   | 11,50                  |
|             | 0,04                                       | 24,39                                | 6,4                     | 157     | 0,526                   | 7,70                   |
| Cp+Ip4(30%) | 0,2  | 19,01                                | 26,0                    | 141     | 0,375                   | 37,00                  |
|             | 0,1  | 19,53                                | 13,0                    | 141     | 0,409                   | 19,09                  |
|             | 0,08                                       | 19,66                                | 10,5                    | 143     | 0,417                   | 15,34                  |
|             | 0,06                                       | 19,80                                | 8,0                     | 145     | 0,424                   | 11,55                  |
|             | 0,04                                       | 20,20                                | 5,3                     | 144     | 0,438                   | 7,73                   |
| Cp+Ip6(10%) | 0,2  | 16,68                                | 45,6                    | 407     | 0,297                   | 35,18                  |
|             | 0,1  | 17,09                                | 29,9                    | 534     | 0,329                   | 17,93                  |
|             | 0,08                                       | 17,17                                | 18,2                    | 406     | 0,350                   | 15,04                  |
|             | 0,06                                       | 17,34                                | 13,7                    | 408     | 0,361                   | 11,38                  |
|             | 0,04                                       | 17,62                                | 9,2                     | 411     | 0,375                   | 7,66                   |
| Cp          | 0,2  | 21,79                                | 25,1                    | 165     | 0,433                   | 37,17                  |
|             | 0,1  | 22,32                                | 12,6                    | 166     | 0,468                   | 19,08                  |
|             | 0,08                                       | 22,47                                | 10,1                    | 166     | 0,477                   | 15,35                  |
|             | 0,06                                       | 22,64                                | 7,5                     | 164     | 0,486                   | 11,56                  |
|             | 0,04                                       | 23,12                                | 5,0                     | 164     | 0,502                   | 7,72                   |

Dos dados apresentados na Tabela 13, é importante destacar os maiores de valores de C<sub>esp</sub>, que foram para a amostra Cp+Ip4(10%), 24,39 F·g<sup>-1</sup>, seguido de Cp, 23,12 F·g<sup>-1</sup>, ambos a 0,04 A·g<sup>-1</sup>. Os valores IR<sub>drop</sub> para essas amostras ficaram bastante próximos, assim como os valores de RSE que foram levemente menores para a amostra contendo nanopartículas de ITO.

Ao verificar as informações da Tabela, os valores de RSE se destacam, tanto pelos altos valores apresentados pela amostra contendo ITO sintetizado a 600 °C, quanto pelos menores valores encontrados, que foram para a amostra Cp+Ip4(30%),

que continha maior quantidade de partículas de ITO adicionada ao material de eletrodo. Isso indica que, de fato, a adição de partículas de ITO reduz a resistência do material, apesar de isso não se refletir em melhorias em termos de capacitância.

A fim de comparar de forma mais adequada os tempos de descarga e os potenciais  $IR_{drop}$ , a Figura 46 mostra curvas de carga e descarga para os diferentes materiais, à densidade de corrente de  $0,04 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ .

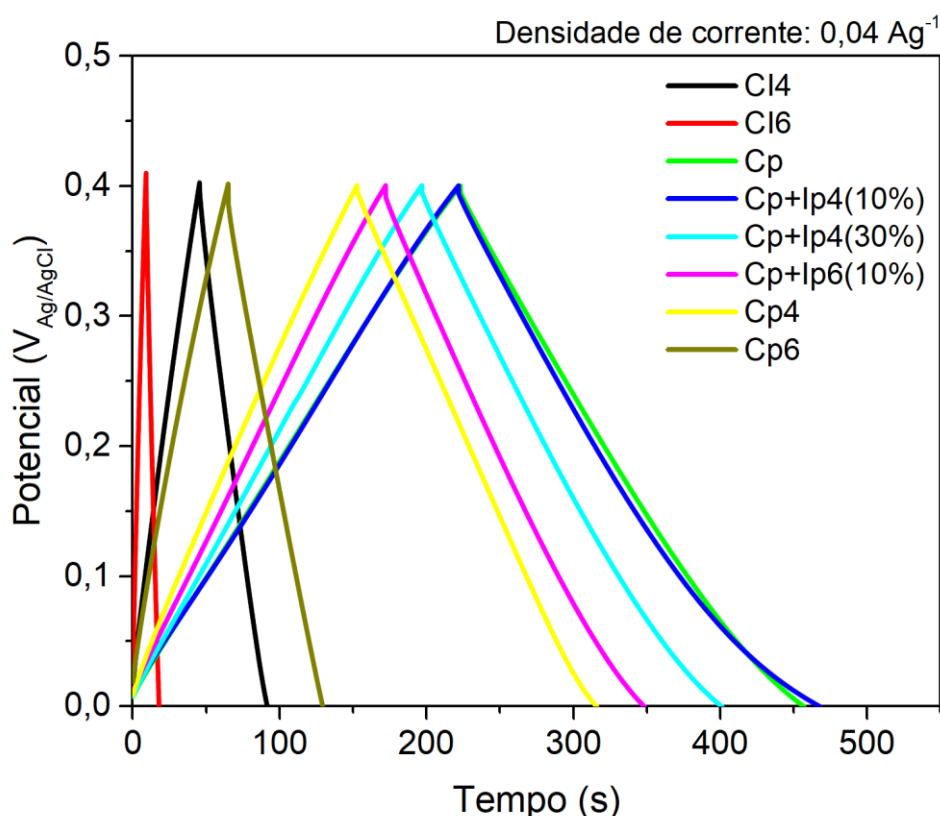


Figura 46 – Curvas de GCD das amostras à base de MWCNT-COOH a  $0,04 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Na Figura 46 é mais fácil observar que, na mesma densidade de corrente, as amostras Cp e Cp+Ip4(10%) apresentam tempos de descarga maiores do que as demais, seguidas das amostras Cp+Ip4(30%), Cp+Ip6(10%) e Cp4. Essa sequência pode ser explicada pela ação que as elevadas temperaturas têm sobre a degradação dos nanotubos de carbono, reduzindo suas propriedades capacitivas, o que pode ser verificado pela redução do tempo de descarga do eletrodo (PREMALATHA; JEEVARAJ, 2018). Ao comparar os valores de capacitância obtidos por voltametria

cíclica com os obtidos a partir das curvas de carga e descarga, observa-se, novamente, que estes últimos são um pouco maiores do que os primeiros.

Os valores de E e P calculados a partir das curvas de GCD foram arranjados na forma do diagrama de Ragone, conforme Figura 47.

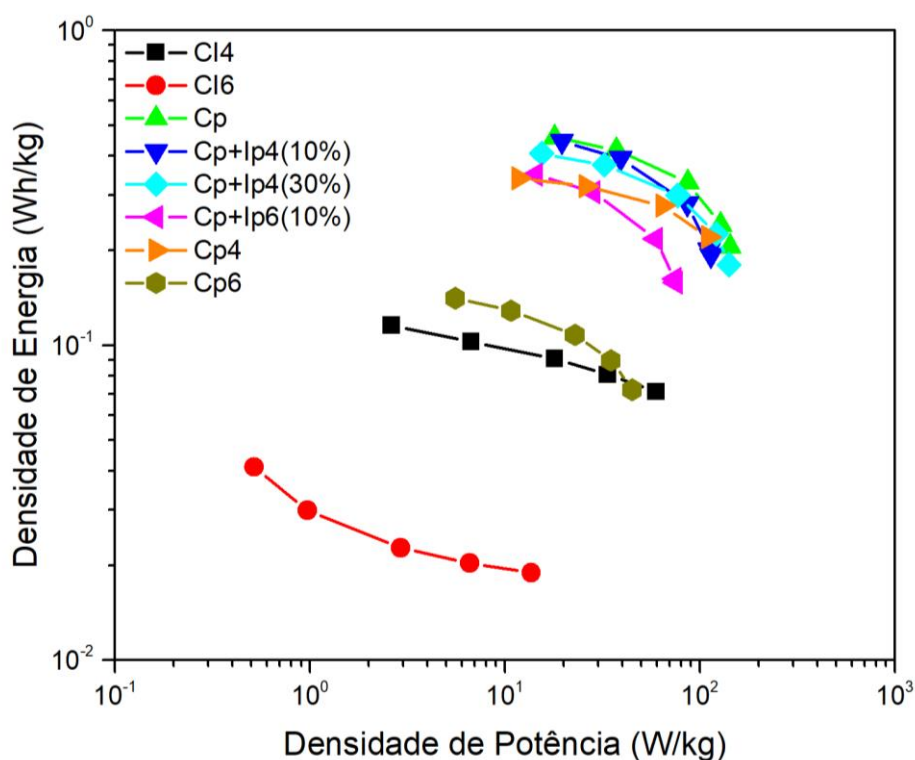


Figura 47 – Diagramas de Ragone das amostras à base de MWCNT-COOH.

O comportamento dos diagramas de Ragone das amostras (Figura 47) é condizente com o esperado para materiais de eletrodo com comportamento de dupla camada, onde maiores densidades de potência implicam em queda na densidade de energia entregue pelo material. Comparando os valores obtidos com a Figura 2, que mostra as regiões de operação de E e P de capacitores eletroquímicos, percebe-se que os materiais aqui estudados se localizam na borda inferior esquerda.

A técnica de EIE foi utilizada para avaliar as amostras mais significativas até esta etapa do trabalho, sendo descartadas as amostras Cp6, Cp+Ip6(10%) e Cl6. Os diagramas de Nyquist obtidos por EIE estão mostrados na Figura 48.

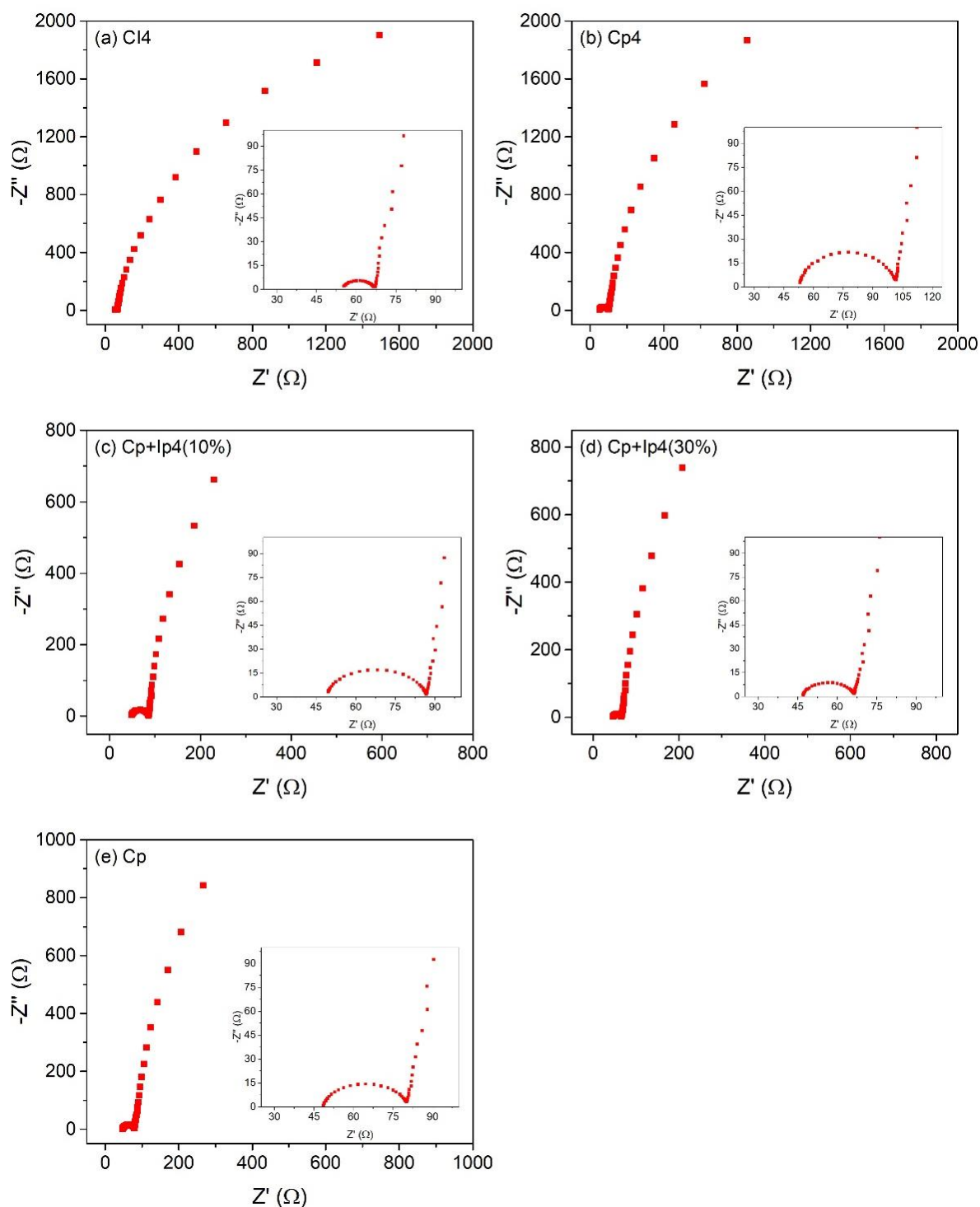


Figura 48 – Diagramas de Nyquist das amostras CI4, Cp4, Cp+Ip4(10%), Cp+Ip4(30%) e Cp.

O comportamento de impedância (Figura 48) das amostras que sofreram tratamento térmico é semelhante, apresentando dois processos distintos, ocorrendo nas regiões de alta e baixa frequência. Na primeira região, de altas frequências, observa-se a formação de semicírculo, relacionado aos processos de transferência de carga.

Na região de baixas frequências, para um capacitor ideal, espera-se que a curva tenha um aumento drástico na parte imaginária da impedância ( $-Z''$ ). No entanto, as amostras tratadas termicamente apresentam comportamento diferente do esperado. Principalmente as amostras contendo partículas de ITO, CI4 e CI6, mostraram aumento pronunciado na parte real da impedância. Isso indica que o processo de difusão está sendo dificultado no interior do material de eletrodo e que o maior tempo entre a alternância dos ciclos de corrente alternada não é suficiente para que a difusão ocorra de forma adequada. Esse comportamento pode estar relacionado com o excesso de partículas decorando os MWCNT-COOH, que acabam por reduzir a quantidade de grupos funcionais disponíveis para interação com o eletrólito, dificultando, assim, o processo de difusão (CHAUDHARI; CHAUDHARI; YU, 2016).

Já as amostras que não passaram por tratamento térmico (Figura 48), apresentaram diagramas de Nyquist com comportamentos mais condizentes com capacitores eletroquímicos, apresentando semicírculo bem definido na região de altas frequências e aumento acentuado na parte imaginária da impedância. A exceção foi a amostra Cp+Ip6(10%), que mostrou a curva levemente decaída na região das frequências mais baixas.

A fim de se obter dados quantitativos a partir dos diagramas de Nyquist, foi realizado ajuste dos dados para o circuito elétrico equivalente da Figura 49.

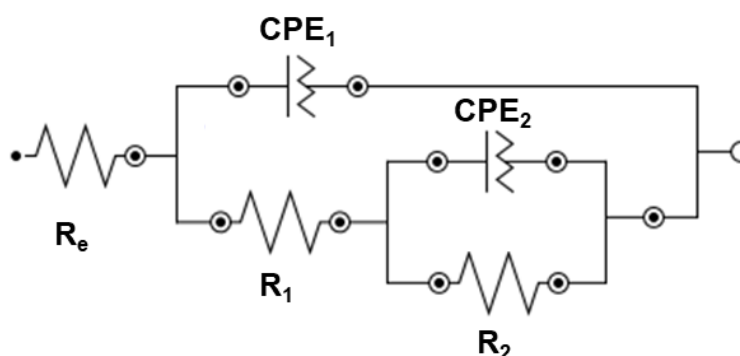


Figura 49 – Circuito elétrico equivalente utilizado para ajuste das curvas obtidas a partir de EIE para as amostras à base de MWCNT-COOH.

As curvas ajustadas pelo CEE da Figura 49 para as amostras à base de MWCNT-COOH estão apresentadas na Figura 50. Como é possível observar, os ajustes foram bastante fiéis aos dados experimentais, mostrando que o CEE utilizado pode ser aplicado na interpretação dos processos estudados.

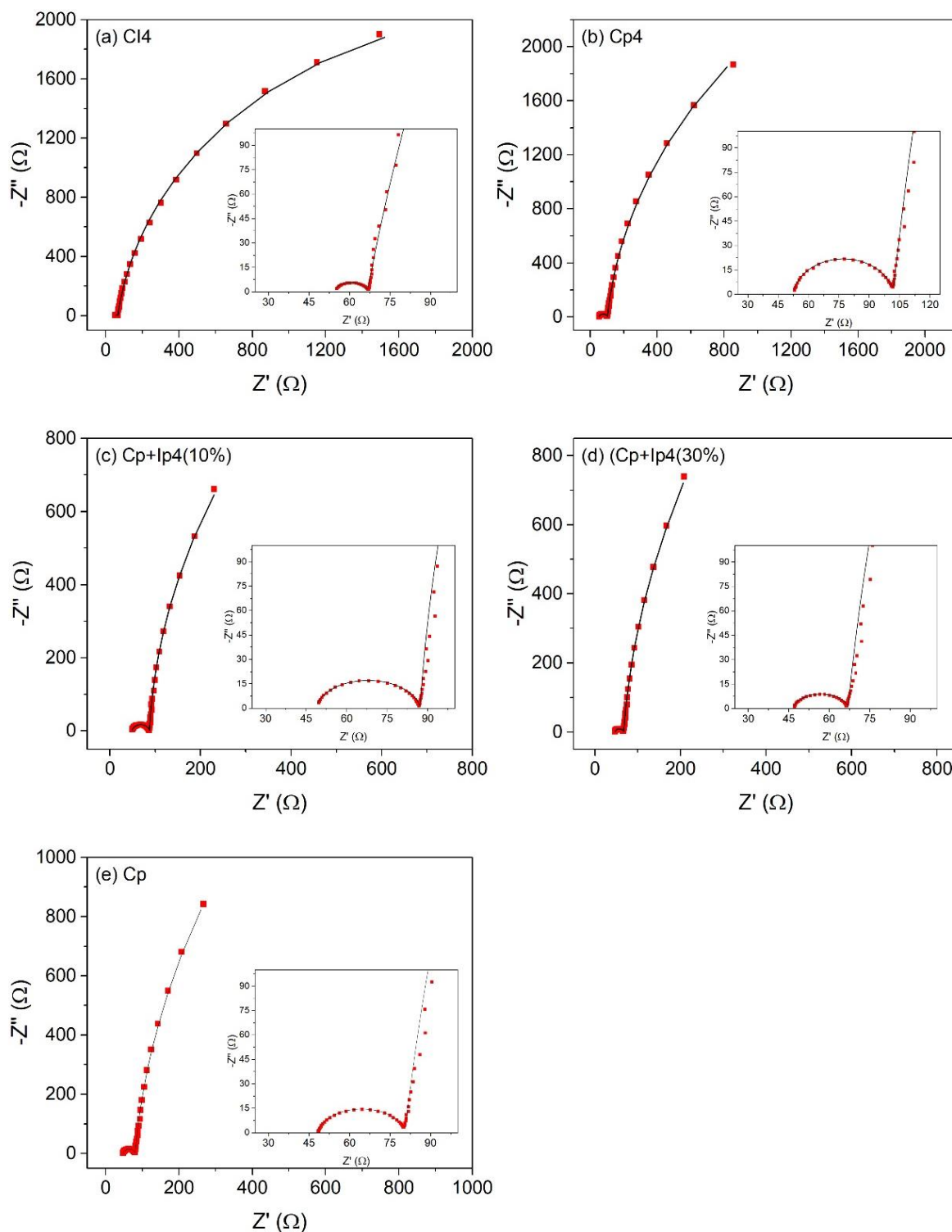


Figura 50 – Ajuste dos diagramas de Nyquist das amostras CI4, Cp4, Cp+Ip4(10%), Cp+Ip4(30%) e Cp. Para o CEE da Figura 49.

No circuito da Figura 49,  $R_e$  representa a resistência da solução de eletrólito e  $R_1$ , a resistência à transferência de carga na interface solução/eletrodo. O  $CPE_1$  age como um capacitor de dupla camada, corrigindo o funcionamento não ideal em função da presença de defeitos na superfície do eletrodo, rugosidade, distribuição

heterogênea dos poros, dentre outros. O conjunto formado por  $CPE_2$  e  $R_2$  é referente ao processo eletroquímico dominado pela difusão dos íons (ABOUTALEBI et al., 2011).

A seguir, na Tabela 14, estão apresentados os resultados quantitativos dos ajustes feitos pelo CEE da Figura 49.

Tabela 14 – Parâmetros de EIE estimados para as amostras à base de MWCNT-COOH, a partir do CEE da Figura 49.

| Amostra     | $R_e$ | $Q_{dc}$              | $n_1$ | $R_1$ | $Q_2$                 | $n_2$ | $R_2$ | $\chi^2$ |
|-------------|-------|-----------------------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|----------|
| CI4         | 54,68 | $1,71 \times 10^{-5}$ | 0,93  | 12,23 | $4,37 \times 10^{-3}$ | 0,93  | 4539  | 0,0047   |
| Cp4         | 52,44 | $1,59 \times 10^{-5}$ | 0,91  | 49,75 | $6,46 \times 10^{-3}$ | 0,95  | 7030  | 0,0030   |
| Cp+Ip4(10%) | 48,66 | $1,31 \times 10^{-5}$ | 0,91  | 38,67 | $2,19 \times 10^{-2}$ | 0,97  | 3733  | 0,0038   |
| Cp+Ip4(30%) | 46,77 | $5,77 \times 10^{-5}$ | 0,90  | 20,39 | $1,92 \times 10^{-2}$ | 0,96  | 5557  | 0,0063   |
| Cp          | 48,36 | $5,39 \times 10^{-5}$ | 0,92  | 32,50 | $1,64 \times 10^{-2}$ | 0,96  | 5745  | 0,0043   |

Os valores encontrados pelo ajuste das curvas demonstram que CI4 apresenta a menor resistência à transferência de carga, provavelmente pela interação química existente entre as nanopartículas de ITO e os CNT, que reduz a  $R_1$ . No entanto, na região dominada pela difusão, as amostras que não sofrem tratamento térmico apresentam capacitâncias muito maiores, indicando melhores resultados para aplicações capacitivas.

Com o intuito de comparar de forma clara as diferenças no perfil das curvas de EIE das amostras contendo MWCNT-COOH, os diagramas de Nyquist foram sobrepostos, como mostrado na Figura 51.

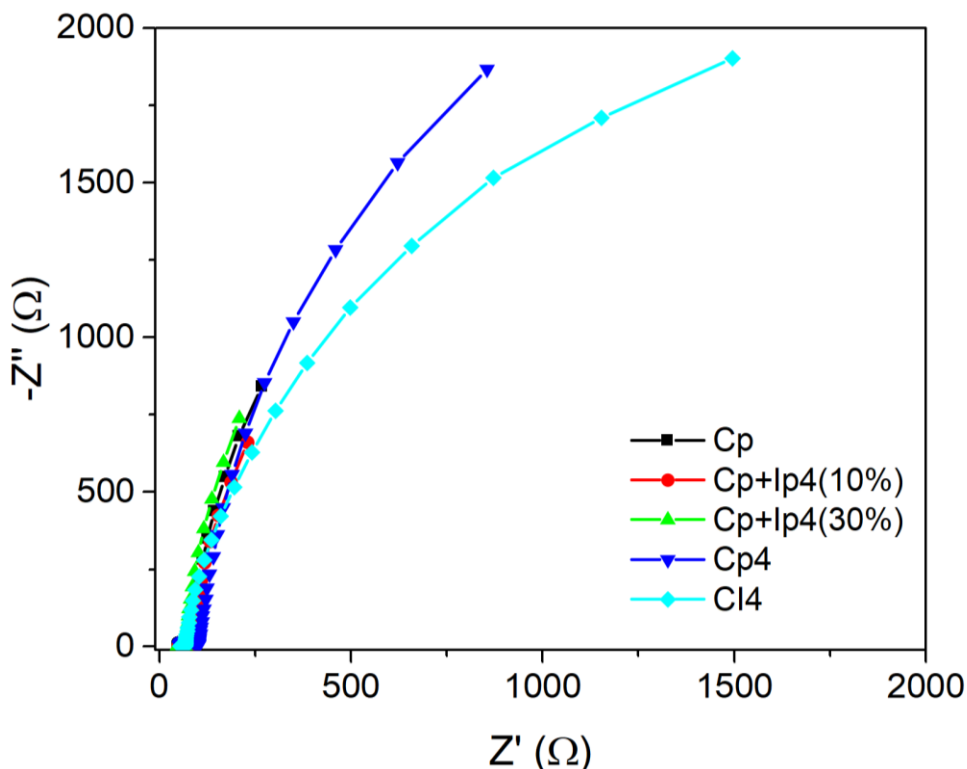


Figura 51 - Diagramas de Nyquist sobrepostos das amostras contendo MWCNT-COOH.

Analisando os diagramas da Figura 51, em amplo espectro de frequência, destacam-se as amostras Cl4 e Cp4, que alcançam altos valores de impedância, tanto no eixo imaginário quanto no real. Entre as demais amostras, que não foram termicamente tratadas, não há diferenças notáveis. Elas apresentam comportamento mais inclinado, sem alongamento da curva para aumentos de impedância em baixas frequências. Esse comportamento está completamente de acordo com os resultados obtidos por CV e GCD, nos quais as amostras que não passam por tratamento térmico apresentam maiores valores de capacitância.

As amostras também foram analisadas na região de alta frequência, conforme as curvas apresentadas na Figura 52. As variações entre os semicírculos denotam comportamentos diferentes para as amostras. As amostras com maior teor de ITO, apresentam curvas deslocadas para a esquerda em relação à amostra Cp, sendo a menor resistência à transferência de carga relativa à amostra Cl4, seguida de Cp+Ip4(30%). Enquanto isso, à direita de Cp, com semicírculos de diâmetros maiores, estão Cp+Ip4(10%), seguido de Cp4, indicando que a maior resistência à transferência de carga se encontra na amostra que sofreu tratamento térmico e não contém ITO.



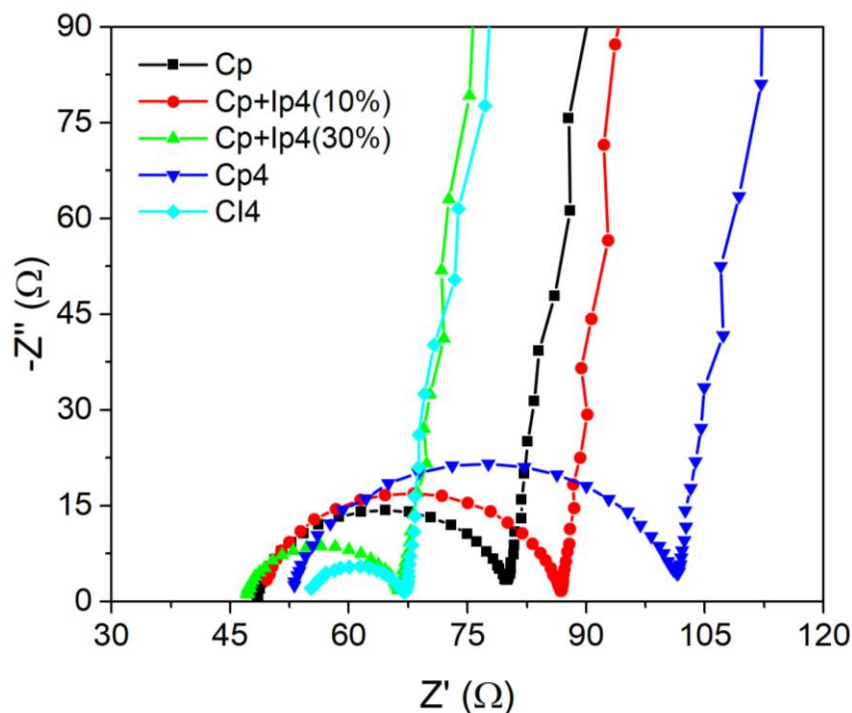


Figura 52 – Diagramas de Nyquist das amostras contendo MWCNT-COOH na região de alta frequência.

Dessa forma, é possível perceber que a presença das partículas de ITO decorando os MWCNT-COOH pode propiciar menores valores de transferência de carga em relação aos nanotubos puros. No entanto, para determinar com precisão em que situação isso é possível são necessários estudos complementares que se dediquem a investigar, por exemplo, o teor de ITO na síntese dos materiais.

A Tabela 15 apresenta um comparativo entre os valores de capacitância obtidos para as amostras contendo CNT-COOH através das diferentes técnicas utilizadas.

Tabela 15 - Valores de capacitância obtidos para as amostras contendo CNT-COOH.

| Amostra     | Capacitância específica ( $F \cdot g^{-1}$ ) |                               |                         |
|-------------|--|-------------------------------|-------------------------|
|             | CV a $25 \text{ mV s}^{-1}$                  | GCD a $0,04 \text{ A g}^{-1}$ | EIE a $0,01 \text{ Hz}$ |
| Cl4         | 3,44   | 3,50                          | 7,09                    |
| Cl6         | 0,54   | 0,91                          | -                       |
| Cp4         | 12,84  | 16,00                         | 18,95                   |
| Cp6         | 4,23   | 6,73                          | -                       |
| Cp+Ip4(10%) | 16,38  | 24,39                         | 23,59                   |
| Cp+Ip4(30%) | 15,02  | 20,20                         | 23,42                   |
| Cp+Ip6(10%) | 11,85  | 17,62                         | -                       |
| Cp          | 16,68  | 23,12                         | 24,88                   |

Analisando a Tabela 15, nota-se que nenhum dos materiais decorados apresentou valor de capacitância específica maior o CNT-COOH puro, com exceção da amostra Cp+Ip4(10%), na análise de GCD. Possivelmente, um estudo estatístico indicaria valores variação de valores dentro da faixa de erro. No entanto, chama atenção o desempenho das amostras que passaram apenas por mistura física das nanopartículas de ITO com os nanotubos, o que permite vislumbrar possibilidades de estudos complementares futuros.

## 6 Conclusões

Neste trabalho foi estudado o comportamento capacitivo de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) funcionalizados decorados com nanopartículas de ITO, obtidos através da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas. Os CNT utilizados já foram adquiridos funcionalizados, um com grupos hidroxila e outro com grupos carboxila.

A partir dos objetivos propostos, pode-se concluir que o método de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (SHM) é viável para obtenção dos intermediários de formação do ITO que, após tratamento térmico, produzem nanopartículas de ITO com diferentes morfologias e fases cristalinas (cúbica e romboédrica). Assim também, a SHM permitiu a obtenção dos CNT decorados com ITO de forma bastante satisfatória. As caracterizações mostraram que as nanopartículas de ITO crescidas nos CNT apresentam as mesmas características das obtidas isoladamente.

Foi observada grande diferença de comportamento entre os dois tipos de nanotubos de carbono utilizados. A caracterização dos MWCNT-OH indicou baixo grau de funcionalização, o que reduz a interação do material com o eletrólito nos estudos eletroquímicos. Os MWCNT-OH apresentam comportamento muito resistivo, provavelmente devido ao tipo de grupo funcional e ao baixo grau de funcionalização. Desta forma, os MWCNT-OH puros tratados termicamente alcançaram melhora nas propriedades capacitivas, com redução da resistência. Já os MWCNT-OH decorados com ITO pelos processos de SHM seguido de tratamento térmico apresentaram aumentos muito consideráveis em valores de capacitância específica, elevação de  $67 \text{ mF}\cdot\text{g}^{-1}$  para  $1,34 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ , com altíssima estabilidade após cinco mil ciclos de voltametria.

Já a caracterização dos MWCNT-COOH indicou que esses nanotubos, como adquiridos, apresentam melhor grau de funcionalização e, provavelmente em decorrência disso, bons resultados em termos de capacitância e resistência. Quando submetidos ao tratamento térmico até  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  não houve grande perda de propriedades, mas a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  o material apresentou perda de grupos funcionais, mostrando indícios de degradação da estrutura dos CNT, relacionada com os altos valores de resistência encontrados. Nesse caso, as partículas de ITO crescidas a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  crescidas nos MWCNT-COOH reduziram a resistência e permitiram a permanência

de propriedades capacitivas interessantes até elevadas taxas de varredura de voltametria cíclica, de  $300 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

De forma oposta ao que se observou quanto ao comportamento capacitivo, em termos de valores absolutos os MWCNT-COOH com partículas de ITO crescidas em sua superfície apresentaram apenas  $3,50 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ . Apesar disso, vale ressaltar a altíssima retenção de carga mesmo após cinco mil ciclos de voltametria, obtidos para esse material, além das menores perdas de capacitância devida ao aumento das velocidades de varredura.

Dentre todas as amostras sintetizadas e analisadas, conclui-se que a amostra Hp4, contendo CNT-OH decorado com nanopartículas de ITO via SHM e tratamento térmico a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  apresentou o maior aumento de desempenho em relação ao nanotubos puro. Desta forma, é aberto espaço para investigações mais profundas sobre seu comportamento e propriedades, além de modificações criadas a partir dela.

## Referências

- ABOUTALEBI, S. H. et al. Comparison of GO, GO/MWCNTs composite and MWCNTs as potential electrode materials for supercapacitors. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 5, p. 1855–1865, 2011.
- AHMED, D. S.; HAIDER, A. J.; MOHAMMAD, M. R. Comparison of functionalization of multi-walled carbon nanotubes treated by oil olive and nitric acid and their characterization. **Energy Procedia**, v. 36, p. 1111–1118, 2013.
- AYDIN, E. B.; SEZGINTÜRK, M. K. Indium tin oxide (ITO): A promising material in biosensing technology. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 97, p. 309–315, 1 dez. 2017.
- AZIZ, M. A.; ALMADI, R.; YAMANI, Z. H. Indium tin oxide nanoparticle-modified glassy carbon electrode for electrochemical sulfide detection in alcoholic medium. **Analytical Sciences**, v. 34, n. 5, p. 599–604, 2018.
- BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; DE HEER, W. A. Carbon Nanotubes — the Route Toward. **Science**, v. 787, n. 2002, p. 787–792, 2012.
- BEHLER, K. et al. Effect of thermal treatment on the structure of multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 8, n. 5, p. 615–625, 2006.
- BELLANI, S. et al. ITO nanoparticles break optical transparency/high-area capacitance trade-off for advanced aqueous supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 48, p. 25177–25186, 2017.
- BRAGA, A. N. S. et al. Síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico assistido por microondas : Uma revisão da literatura. **Revista Eletronica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 3, p. 215–220, 2012.
- BURKE, A.; MILLER, M. The power capability of ultracapacitors and lithium batteries for electric and hybrid vehicle applications. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 1, p. 514–522, 2011.
- BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 53, n. 2, p. 117–166, 2007.
- CHAUDHARI, K. N.; CHAUDHARI, S.; YU, J. S. Synthesis and supercapacitor performance of Au-nanoparticle decorated MWCNT. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 761, p. 98–105, 2016.
- CHEE, W. K. et al. Flexible Graphene-Based Supercapacitors: A Review. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 8, p. 4153–4172, 2016.
- CHEN, S. G. et al. Sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)-aid hydrothermal synthesis of indium-tin oxide (ITO) precursor intersecting-rods. **Materials Letters**, v. 61, n. 8–9, p. 1937–1942, 2007.

CHEN, X.; PAUL, R.; DAI, L. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage. **National Science Review**, v. 4, n. 3, p. 453–489, 2017.

CORIO, P. et al. Characterization of single wall carbon nanotubes filled with silver and with chromium compounds. **Chemical Physics Letters**, v. 383, n. 5–6, p. 475–480, 2004.

CUI, H. et al. Effects of Various Surfactants on the Dispersion of MWCNTs–OH in Aqueous Solution. **Nanomaterials**, v. 7, n. 9, p. 262, 2017.

CUI, X. et al. Dense and long carbon nanotube arrays decorated with  $Mn_3O_4$  nanoparticles for electrodes of electrochemical supercapacitors. **Carbon**, v. 49, n. 4, p. 1225–1234, 2011.

DE SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1695–1703, 2007.

DELACY, B. G. et al. Controlling the morphology of indium tin oxide using PEG-assisted hydrothermal synthesis. **Materials Letters**, v. 117, p. 108–111, 2014.

DRESSELHAUS, M. S. et al. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. **Nano Letters**, v. 10, n. 3, p. 751–758, 2010.

DUBAL, D. P. et al. A novel chemical synthesis of interlocked cubes of hausmannite  $Mn_3O_4$  thin films for supercapacitor application. **Journal of Alloys and Compounds**, 2009.

DUNLOP, L. A.; KURSUMOVIC, A.; MACMANUS-DRISCOLL, J. L. Highly Conducting, Transparent Rhombic/Cubic Indium Tin Oxide Nanocomposite Thin Films. **Crystal Growth & Design**, v. 10, n. 4, p. 1730–1735, 2010.

EDWARDS, P. P. et al. Basic materials physics of transparent conducting oxides. **Dalton Transactions**, n. 19, p. 2995–3002, 2004.

ELFALLAL, I.; PILKINGTON, R. D.; HILL, A. E. Formulation of a statistical thermodynamic model for the electron concentration in heavily doped metal oxide semiconductors applied to the tin-doped indium oxide system. **Thin Solid Films**, v. 223, n. 2, p. 303–310, 1993.

FIC, K. et al. Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors. **Energy and Environmental Science**, v. 5, n. 2, p. 5842–5850, 2012.

FIRMIANO, Edney Geraldo da Silveira. **Synthesis, characterization and deposition on graphene oxide of indium tin oxide (ITO) nanoparticles**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

FRACKOWIAK, E. Supercapacitors based on carbon materials and ionic liquids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 6, p. 1074–1082, 2006.

FRACKOWIAK, E.; BEGUIN, F. **Supercapacitors: Materials, Systems and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.

FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. **Carbon**, v. 39, n. 6, p. 937–950, 2001.

GALIŃSKI, M.; LEWANDOWSKI, A.; STEPNIAK, I. Ionic liquids as electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 26, p. 5567–5580, 2006.

GODINHO, M. et al. Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods. **Crystal Growth and Design**, v. 8, n. 2, p. 384–386, 2008.

GONZÁLEZ, A. et al. Review on supercapacitors: Technologies and materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1189–1206, 2016.

GROVER, S. et al. Multiwalled carbon nanotube supported polypyrrole manganese oxide composite supercapacitor electrode: Role of manganese oxide dispersion in performance evolution. **Electrochimica Acta**, v. 116, p. 137–145, 2014.

GUO, J. et al. Aspect ratio effects of multi-walled carbon nanotubes on electrical, mechanical, and thermal properties of polycarbonate/MWCNT composites. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 52, n. 1, p. 73–83, 2014.

HAMMARBERG, E.; PRODI-SCHWAB, A.; FELDMANN, C. Microwave-assisted synthesis of indium tin oxide nanocrystals in polyol media and transparent, conductive layers thereof. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 21, p. 7437–7442, 2008.

HAO, L.; LI, X.; ZHI, L. Carbonaceous electrode materials for supercapacitors. **Advanced Materials**, v. 25, n. 28, p. 3899–3904, 2013.

HEMASIRI, B. W. N. H.; KIM, J. K.; LEE, J. M. Synthesis and Characterization of Graphene/ITO Nanoparticle Hybrid Transparent Conducting Electrode. **Nano-Micro Letters**, v. 10, n. 1, 2018.

JIMÉNEZ-CORDERO, D. et al. Grape seed carbons for studying the influence of texture on supercapacitor behaviour in aqueous electrolytes. **Carbon**, v. 71, p. 127–138, 2014.

KANNAPPAN, S. et al. Graphene supercapacitor with both high power and energy density. **Nanotechnology**, v. 28, n. 44, p. 445401, 2017.

KIERZEK, K. et al. Electrochemical capacitors based on highly porous carbons prepared by KOH activation. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 4, p. 515–523, 15 fev. 2004.

LAU, C. H. et al. The effect of functionalization on structure and electrical conductivity of multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 10, n. SUPPL. 1, p. 77–88, 2008.

- LEE, S. DO et al. Effects of mechanical strain on the electric conductivity of multiwalled carbon nanotube (MWCNT)/polyurethane (PU) composites. **Fibers and Polymers**, v. 10, n. 1, p. 71–76, 2009.
- LI, J. et al. Review of Electrochemical Capacitors Based on Carbon Nanotubes and Graphene. **Graphene**, v. 01, n. 01, p. 1–13, 2012.
- LOBO, A. O. et al. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia raman. **Ceramics**, v. 24, n. 2, p. 98–103, 2005.
- MADANI, S. Y.; MANDEL, A.; SEIFALIAN, A. M. A concise review of carbon nanotube's toxicology. v. 1, p. 1–14, 2013.
- MALLAKPOUR, S.; KHADEM, E. Carbon nanotube–metal oxide nanocomposites: Fabrication, properties and applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 302, p. 344–367, 2016.
- MALLAKPOUR, S.; SOLTANIAN, S. Surface functionalization of carbon nanotubes: Fabrication and applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 111, p. 109916–109935, 2016.
- MARON, G. K. et al. Carbon fiber/epoxy composites: effect of zinc sulphide coated carbon nanotube on thermal and mechanical properties. **Polymer Bulletin**, v. 75, n. 4, p. 1619–1633, 2017.
- MICKELSON, E. T. et al. Fluorination of single-wall carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 296, n. 1–2, p. 188–194, 1998.
- MOMBESHORA, E. T. et al. Oxygen-modified multiwalled carbon nanotubes: physicochemical properties and capacitor functionality. **International Journal of Energy Research**, v. 41, n. 8, p. 1182–1201, 2017.
- MOTCHELAHO, M. A. M. et al. Effect of acid treatment on the surface of multiwalled carbon nanotubes prepared from Fe-Co supported on CaCO<sub>3</sub>: Correlation with Fischer-Tropsch catalyst activity. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 2011.
- NETZ, P. A.; ORTEGA, G. G. **Fundamentos de Físico-Química: uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas**. Porto Alegre: Artmed, 2014.
- OLIVEIRA, F. M. B. DE; VARELA, J. A.; ORLANDI, M. O. Influence of pH in Obtaining Indium Tin Oxide Nanoparticles by Microwave Assisted Solvothermal Method. **Materials Research**, v. 21, n. 2, 2018.
- OSORIO, A. G. et al. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>/HCl-Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5, p. 2485–2489, 2008.
- OSSWALD, S.; HAVEL, M.; GOGOTSI, Y. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, n. 6, p. 728–736, 2007.



PAJOOTAN, E.; ARAMI, M. Structural and electrochemical characterization of carbon electrode modified by multi-walled carbon nanotubes and surfactant. **Electrochimica Acta**, v. 112, p. 505–514, 1 dez. 2013.

PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 11–27, 2006.

PARK, J. M. et al. Interfacial durability and electrical properties of CNT or ITO/PVDF nanocomposites for self-sensor and micro actuator applications. **Applied Surface Science**, v. 287, p. 75–83, 15 dez. 2013.

PREMALATHA, M.; JEEVARAJ, A. K. S. Preparation and characterization of hydroxyl (–OH) functionalized multi-walled carbon nanotube (MWCNT)–Dowtherm A nanofluids. **Particulate Science and Technology**, v. 36, n. 5, p. 523–528, 2018.

RAI, P. K. et al. Dispersions of Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes in Strong Acids: Solubility and Rheology. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 7, n. 10, p. 3378–3385, 2007.

RAYMUNDO-PIÑERO, E.; LEROUX, F.; BÉGUIN, F. A high-performance carbon for supercapacitors obtained by carbonization of a seaweed biopolymer. **Advanced Materials**, v. 18, n. 14, p. 1877–1882, 2006.

SEO, K.-H. et al. Synthesis and Electrical Characterization of the Polymorphic Indium Tin Oxide Nanocrystalline Powders. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 89, p. 3431, 2006.

SHEN, J. et al. Study on amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering A**, v. 464, n. 1–2, p. 151–156, 2007.

SHUKLA, A. K. et al. **Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets** *Electrochimica Acta*, 2012.

SILVA, R. M. et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and electrochemical characterization of niobium pentoxide/carbon nanotubes composites. **Journal of Materials Research**, v. 34, n. 4, p. 592–599, 2019.

SILVA, R. M. **Obtenção de compósitos à base de carbono recobertos com diferentes partículas cerâmicas (PZT e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e suas propriedades capacitivas**. 2019. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Desenvolvimento tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

SILVA, R. M. E. et al. Flexible composite via rapid titania coating by microwave-assisted hydrothermal synthesis. **Bulletin of Materials Science**, v. 40, n. 3, p. 499–504, 2017.

SREEKANTH, M. et al. Improved field emission from indium decorated multi-walled carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 383, p. 84–89, 2016.

SUMLO IIJIMA. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 354, p. 56–58, 1991.

- TORCHAŁA, K.; KIERZEK, K.; MACHNIKOWSKI, J. Capacitance behavior of KOH activated mesocarbon microbeads in different aqueous electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 86, p. 260–267, 2012.
- TSAY, K. C.; ZHANG, L.; ZHANG, J. Effects of electrode layer composition/thickness and electrolyte concentration on both specific capacitance and energy density of supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 60, p. 428–436, 2012.
- VATANPOUR, V. et al. Novel antibifouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO<sub>2</sub> coated multiwalled carbon nanotubes. **Separation and Purification Technology**, v. 90, p. 69–82, 2012.
- WANG, C.-M. et al. The Influence of Specific Surface Area on the Capacitance of the Carbon Electrodes Supercapacitor. **Proceedings of the 3rd International Conference on Industrial Application Engineering 2015**, n. 3, p. 439–442, 2015.
- WANG, P.-H. et al. Enhanced Supercapacitor Performance Using Electropolymerization of Self-Doped Polyaniline on Carbon Film. **Nanomaterials**, v. 8, n. 4, p. 214, 2018.
- WULANDARI, S. A. et al. Synthesis and characterization carboxyl functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT-COOH) and NH<sub>2</sub> functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT-NH<sub>2</sub>). **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1025, p. 12005, 2018.
- YAN, L. et al. Cytotoxicity and genotoxicity of multi-walled carbon nanotubes with human ocular cells. **Chinese Science Bulletin**, v. 58, n. 19, p. 2347–2352, 2013.
- YANG, S. Y. et al. Effect of functionalized carbon nanotubes on the thermal conductivity of epoxy composites. **Carbon**, v. 48, n. 3, p. 592–603, 2010.
- YOUNG, H.; FREEDMAN, R. **Física III Eletromagnetismo**. 12. ed. São Paulo: Pearson, 2009.
- ZHANG, L. L.; ZHAO, X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 9, p. 2520–2531, 2009.
- ZHANG, Q. et al. Fabrication and characterization of indium tin oxide-carbon nanotube nanocomposites. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 35, p. 15538–15543, 2009a.
- ZHANG, Y. et al. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 11, p. 4889–4899, 2009b.
- ZHONG, C. et al. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 21, p. 7484–7539, 2015.
- ZHU, X. BIN et al. ITO nano-powders prepared by microwave-assisted co-precipitation in aqueous phase. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 19, n. SUPPL. 3, p. s752–s756, 2009.