



Ministério da  
**Ciência, Tecnologia  
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/03.15.00.49-TDI

## ESTUDO DA APLICAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO PARA SUPERCAPACITORES

Marina Borgert Moraes

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Evaldo José Corat, aprovada em 31 de julho de 2013.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DNBE7S>>

INPE  
São José dos Campos  
2013

## **PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

## **CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):**

### **Presidente:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **Membros:**

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr<sup>a</sup> Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

### **BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

### **REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Luciana Manacero - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da  
**Ciência, Tecnologia  
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/03.15.00.49-TDI

## ESTUDO DA APLICAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO PARA SUPERCAPACITORES

Marina Borgert Moraes

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Evaldo José Corat, aprovada em 31 de julho de 2013.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DNBE7S>>

INPE  
São José dos Campos  
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Moraes, Marina Borgert.  
B644e      Estudo da aplicação de nanotubos de carbono para supercapacitores / Marina Borgert Moraes. – São José dos Campos : INPE, 2013.  
              xxvi + 89 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/03.15.00.49-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013.

Orientador : Dr. Evaldo José Corat.

1. nanotubos de carbono. 2. capacitores eletroquímicos. 3. eletroquímica. I.Título.

CDU 620.3

---

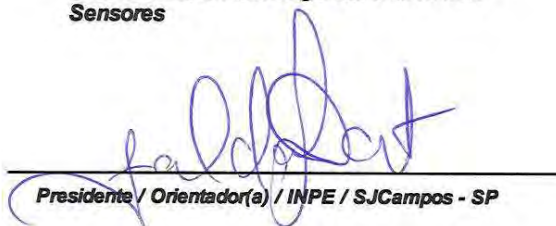


Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

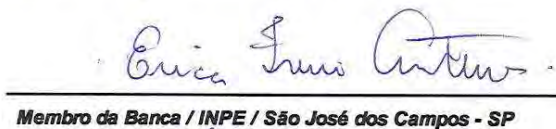
Aprovado (a) pela Banca Examinadora  
em cumprimento ao requisito exigido para  
obtenção do Título de **Mestre** em  
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e  
Sensores**

Dr. Evaldo José Corat



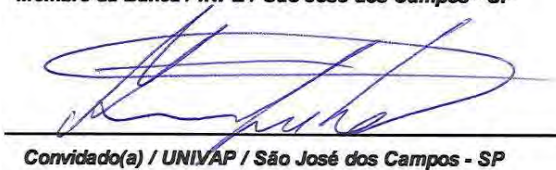
Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dra. Érica Freire Antunes



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Anderson de Oliveira Lobo



Convidado(a) / UNIVAP / São José dos Campos - SP

**Este trabalho foi aprovado por:**

maioria simples

unanimidade

Aluno (a): **Marina Borgert Moraes**

**São José dos Campos, 31 de Julho de 2013**



*“Educação não é o quanto você tem guardado na memória, nem mesmo o quanto você sabe. É ser capaz de diferenciar entre o que você sabe e o que você não sabe.”*

Anatole France





À minha família.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, que sempre me apoiou nesta jornada, e em especial à minha mãe, Miriam, meu exemplo de vida e minha guia. Agradeço também à minha avó, Olanda Oenning Borgert, minha segunda mãe.

Agradeço aos meus amigos e grandes companheiros do INPE, Mildred Caroline Elis Ribeiro, Guilherme Faria da Silva, Valerie Cecile Corcuera, Lays Ribeiro Dias, Cíntia Macedo de Lima e Vagner Eduardo Caetano Marques por todos os momentos pelos quais passamos juntos; por todo o conhecimento que compartilharam comigo e por toda a ajuda que sempre me dispuseram.

Agradeço às minhas amigas Sara Fernanda Fissmer e Marluce da Cruz Scarabello, pela companhia e pelas longas conversas, pelas histórias e risadas divididas, pelos desabafos e apoio nos momentos difíceis.

Agradeço ao meu orientador Dr. Evaldo José Corat, pelo conhecimento e confiança, pelas discussões sobre o caminho a tomar e os resultados obtidos; pela oportunidade de crescimento, pela enorme paciência e compreensão, e por suas críticas construtivas.

Agradeço aos meus grandes colegas Eduardo Saito e Hudson Zanin, por todo o auxílio que me deram com o crescimento das amostras e as análises eletroquímicas, pela manutenção do reator, pela criatividade na busca de soluções e inovações, e por tantos artigos que comigo compartilharam e discutiram.

Agradeço ao Dr. Antonio Fernando Beloto, pelas deposições de níquel e ferro, à Maria Lucia Brison, pelas imagens de microscopia eletrônica, à Wanderlene Oliveira pelo auxílio com as análises eletroquímicas, à Kênya Aparecida, pelo auxílio com as deposições eletroquímicas de cromo, e à Renata pelas pesagens com a microbalança.

Agradeço também aos colaboradores externos Dr. Anderson de Oliveira Lobo e Dra. Fernanda Roberta Marciano pela disponibilidade de uso do seu laboratório na UNIVAP.

A todos os demais colegas do Grupo DIMARE e do Laboratório Associado de Materiais e Sensores/LAS.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior/CAPES, pelo suporte financeiro.

## RESUMO

Com a crescente busca da sociedade por fontes de energia renováveis e sustentáveis, surge também a necessidade de dispositivos mais eficientes para o seu armazenamento, e as pesquisas nesta área assumem uma importância cada vez maior. A utilização de materiais inovadores como eletrodos visa aumentar a densidade de energia e a vida útil destes dispositivos. Nanomateriais, em especial nanotubos de carbono, apresentam-se muito promissores neste contexto. Esta dissertação de mestrado trata do estudo de nanotubos de carbono verticalmente alinhados, funcionalizados por plasma de oxigênio, para utilização como eletrodo de um capacitor eletroquímico. A caracterização dos filmes de nanotubos foi feita através de espectroscopias Raman e imagens de microscopia de varredura eletrônica. Para avaliar a capacidade de armazenamento de energia elétrica e o comportamento, foram realizados testes de voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e rotinas de carga e descarga. Foram obtidas amostras com capacitâncias específicas de até  $192,71 \text{ F.g}^{-1}$  através da avaliação do voltamograma e de  $201,23 \text{ F.g}^{-1}$  pelo ciclo de descarga. Para algumas amostras, foi observada a contribuição de pseudocapacitância. Do gráfico de Nyquist, foi possível estimar a resistência do eletrólito, a resistência da transferência de carga e a capacitância da dupla camada.



## STUDY OF CARBON NANOTUBE APLICATION FOR SUPERCAPACITORS

### ABSTRACT

As the search for renewable energy sources rises, there's also a growing need for more efficient energy storage devices, and researches on this field become more and more important. The use of innovative electrode materials seeks to improve energy density and lifetime span of such devices. In this context, nanomaterials, especially carbon nanotubes, appear very promising. This master thesis focuses on the study of vertically aligned carbon nanotubes, functionalized by oxygen plasma, for utilization as an electrochemical capacitor electrode. Characterization analysis of the samples consisted of Raman spectroscopy and scanning electron microscopy images. To evaluate electric energy storage capacity and behavior, cyclic voltametry, electrochemical impedance spectroscopy and charge/discharge routines were employed. Samples presented specific capacitance up to  $192,71 \text{ F.g}^{-1}$  for voltametry evaluation and a value of  $201,23 \text{ F.g}^{-1}$  was obtained through discharge curves. For some samples, it was noted the contribution of pseudocapacitance. From the Nyquist plot, it was possible to estimate electrolyte resistance, charge transfer resistance and double layer capacitance.





## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 – Representação das formas alotrópicas mais comuns do carbono: (a) diamante, (b) grafeno, (c) grafite, (d) nanotubos de carbono e (e) fulereno.....	5
Figura 2.2 – Representação dos nanotubos de carbono e suas extremidades fechadas. ....	7
Figura 2.3 – Representação esquemática de nanotubos de carbono de parede única (à esquerda) e de paredes múltiplas (à direita).....	8
Figura 2.4 – Representação dos diferentes vetores quirais $Ch$ numa rede hexagonal infinita de grafeno. Nas linhas tracejadas estão representadas as orientações zigzag e armchair, no sentido em que a folha de grafeno é enrolada, e na área destacada pelo retângulo cinza está representada uma orientação do tipo quiral. $E$ indica o eixo do tubo, e $a_1$ e $a_2$ são os vetores unitários do grafeno no espaço. ....	9
Figura 2.5 – Representação esquemática de nanotubos de carbono com diferentes vetores quirais, e suas extremidades enclausuradas por hemisférios de meia molécula de fulereno.....	10
Figura 2.6 – Imagem de microscopia de corrente de tunelamento com resolução atômica mostrando um nanotubo quiral. ....	11
Figura 2.7 – Esquema de reator de descarga por arco elétrico: na atmosfera inerte, produz-se uma descarga entre os eletrodos de grafite, de modo que o plasma gerado vaporize os átomos do catodo, que por sua vez depositam-se no catodo e nas paredes da câmara. ....	14
Figura 2.8 – Diagrama esquemático do processo de ablação a laser: o alvo de grafite é vaporizado pelo laser de Nd:YAG (cristal de óxido de ítrio e alumínio dopado com neodímio) e arrastado por argônio até o condensador de cobre. ....	15
Figura 2.9 – Diagrama esquemático de um reator CVD assistido por plasma de microondas: o plasma gerado realiza a decomposição térmica dos precursores voláteis (fontes de carbono e hidrogênio), que se depositam sobre o substrato formando nanotubos de carbono. ....	17
Figura 2.10 – À esquerda, solução sólida formada pela dissolução de átomos de carbono diretamente sobre o substrato ou suporte. Ao centro, carbono amorfo e demais estruturas indesejadas que se formam devido à distância das partículas catalisadoras. À direita, obtém-se o crescimento apropriado dos nanotubos de carbono.....	18
Figura 2.11 – Esquema do mecanismo de crescimento “via raiz” para nanotubos de paredes múltiplas. ....	19
Figura 2.12 – Esquema do mecanismo de crescimento “via ponta” para nanotubos de paredes múltiplas. ....	20
Figura 3.1 – À esquerda, diagrama esquemático da pilha voltaica de cobre e zinco: os discos são separados por papelão ou feltro encharcados com o eletrólito. À direita, pilha voltaica em exibição no Tempio Voltiano, museu dedicado a Volta (Como, Itália). ....	22

Figura 3.2 – À esquerda, desenho esquemático de 1902 do jarro de Leyden seccionado longitudinalmente: (a) cobertura metálica externa, (b) cobertura metálica interna. Ao centro, eletrodo em contato com a cobertura interna através do líquido. À direita, uma “bateria” de quatro jarros de Leyden conectados em paralelo, de 1775. ....	23
Figura 3.3 – Desenho esquemático de um capacitor eletrostático. ....	25
Figura 3.4 – Esquema de funcionamento de um capacitor eletrolítico. ....	26
Figura 3.5 – Esquema de um capacitor eletroquímico de dupla camada: no carregamento, cargas positivas no eletrólito são atraídas para o eletrodo negativo, e cargas negativas são atraídas para o eletrodo positivo, acumulando-se nas superfícies dos eletrodos. ....	27
Figura 3.6 – O gráfico de Ragone (potência específica vs. energia específica) para diferentes dispositivos de armazenamento de energia. Os valores de tempo exibidos são as constantes de tempo para os dispositivos, obtidas através da divisão da densidade de energia pela potência. ....	28
Figura 4.1 – Esquema de uma célula eletroquímica de três eletrodos. ....	34
Figura 4.2 – Circuito equivalente para a célula de Randles simplificada. ....	39
Figura 4.3 – Representação de um gráfico de Nyquist ideal para uma ampla faixa de frequência: é possível observar um semicírculo, onde estão evidenciados o comportamento controlado pela transferência de cargas, e uma reta com inclinação igual a 1, mostrando o controle dos processos difusionais. ....	40
Figura 5.1 – Evaporadora EB3 Multihearth Electron Beam Source, localizada no Laboratório de Células Solares. ....	44
Figura 5.2 – À esquerda, a solução de ácidos sulfúrico, nítrico e acético empregada para a limpeza química dos substratos, e à direita, amostras com o filme de cromo já depositado. ....	46
Figura 5.3 – Aspecto dourado observado nas amostras de Ti-6Al-4V após a formação da camada de TiN/TiO <sub>2</sub> . ....	47
Figura 5.4 – Fotografia do reator MWCVD, localizado no Laboratório de Diamantes e Nanotubos. No canto inferior direito encontra-se a fonte de microondas e sobre ela, o transformador que regula o aquecimento do porta-amostras através da resistência. ....	48
Figura 5.5 – Fotografia do reator utilizado para o processo de CVD térmico, localizado no Laboratório de Diamantes e Nanotubos. ....	49
Figura 5.6 – Fotografia do reator de plasma DC pulsado, localizado no Laboratório de Diamantes e Nanotubos. ....	51
Figura 5.7 – Fotografia da microbalança analítica eletrônica, localizada no Laboratório de Integração e Testes. ....	53
Figura 6.1 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras com substrato de grafite crescidas com diferentes espessuras do filme de níquel: (a) 10 nm, (b) 25 nm, (c) 50 nm, (d) 100 nm. Ampliação de 20000 x. ....	56
Figura 6.2 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de substrato de cobre crescidas no reator de CVD térmico. Em (a), amostra com filme de	

cromo depositado durante 45 segundos, e em (b), amostra com filme de cromo depositado durante 90 segundos. Ampliação de 1000x. ....	57
Figura 6.3 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostra com substrato de liga de titânio crescida com catalisador de ferro. Em (a), pode-se observar um filme homogêneo de nanotubos de carbono verticalmente alinhados; em (b), observa-se que o filme de NTCVA tem aproximadamente 25 µm de espessura. Ampliação de 500x em (a) e de 3500x em (b). ....	58
Figura 6.4 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostra com filme de NTCVA conforme crescida sobre substrato de liga de titânio: o efeito gerado pela interação com a água cria um micro-padrão irregular. Ampliação de 100x em (a) e de 500x em (b). ....	59
Figura 6.5 – Espectro Raman estendido para amostra conforme crescida e após tratamento de plasma de O <sub>2</sub> por 2 minutos. ....	60
Figura 6.6 – Espectros Raman de primeira ordem para três amostras distintas: (a) conforme crescida; (b) tratada por plasma de O <sub>2</sub> durante 1 minuto; (c) tratada por plasma de O <sub>2</sub> durante 2 minutos. ....	62
Figura 6.7 – Voltamograma cíclico para o eletrodo de NTCVA-O <sub>2</sub> em diferentes velocidades de varredura (amostra 066). ....	66
Figura 6.8 – Voltamograma cíclico para o eletrodo de NTCVA-O <sub>2</sub> em diferentes velocidades de varredura (amostra 069). ....	67
Figura 6.9 – Voltamograma cíclico para o eletrodo de NTCVA-O <sub>2</sub> em diferentes velocidades de varredura (amostra 052). ....	68
Figura 6.10 – Curvas de carga e descarga para o eletrodo de NTCVA <i>versus</i> Ag/AgCl em meio 0,5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , com densidade de corrente 100 µA.cm <sup>-2</sup> . No detalhe está evidenciada a queda ôhmica sofrida no início dos ciclos de descarga. ....	71
Figura 6.11 – À esquerda, gráfico de Nyquist obtido para o eletrodo de NTCVA funcionalizado por plasma de O <sub>2</sub> (1 minuto de tratamento) em eletrólito de solução 0,5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . À direita, detalhe ampliado do gráfico para a região de altas frequências. ....	73



## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 5.1 – Composição da solução de limpeza.....	45
Tabela 5.2 – Composição da solução do banho eletrolítico. ....	45
Tabela 6.1 – Parâmetros do espectro Raman das amostras analisadas. ....	60
Tabela 6.2 – Parâmetros dos ajustes realizados ao espectro Raman das amostras analisadas. ....	61
Tabela 6.3 – Valores de massa para um conjunto de 10 amostras de NTCVA.....	65
Tabela 6.4 – Comparação entre valores de capacitância específica obtidos através das equações apresentadas por Shah <i>et al.</i> (2009) e Niu <i>et al.</i> (2011) e Chen <i>et al.</i> (2010). ....	69
Tabela 6.5 – Comparação entre os valores de capacitância específica obtidos neste trabalho e os principais valores encontrados na literatura.....	72



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AC	<i>Alternating current</i> (corrente alternada)
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CE	<i>Counter Electrode</i> (contra-eletrodo)
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (deposição química a vapor)
DC	<i>Direct Current</i> (corrente direta)
DIMARE	Grupo de Diamantes e Materiais Relacionados
DRX	Difração de Raios X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (calorimetria diferencial de varredura)
FWHM	<i>Full width at half maximum</i> (largura à meia altura)
HFCVD	<i>Hot Metal Filament Chemical Vapor Deposition</i> (deposição química a vapor assistida por filamento quente)
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LIT	Laboratório de Integração e Testes
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MWCVD	<i>Microwave Assisted Chemical Vapor Deposition</i> (deposição química a vapor assistida por plasma de microondas)
NTC	Nanotubos de carbono
NTCVA	Nanotubos de carbono verticalmente alinhados
RE	<i>Reference Electrode</i> (eletrodo de referência)
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i> (microscopia de corrente de tunelamento)
TGA	<i>Termogravimetric Analysis</i> (análise termogravimétrica)
UNIVAP	Universidade do Vale do Paraíba
WE	<i>Working Electrode</i> (eletrodo de trabalho)





## LISTA DE SÍMBOLOS

Ag/AgCl	Prata/cloreto de prata
$a_1, a_2$	Vetores de base da rede do grafeno
C	Carbono
$C_{dc}$	Capacitância da dupla camada
$C_e$	Capacitância específica
$Ch$	Vetor quiral
CH <sub>3</sub> COOH	Ácido acético
CH <sub>4</sub>	Metano
Co	Cobalto
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CrO <sub>3</sub>	Trióxido de cromo (ácido crômico)
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	Cânfora
$E$	Potencial
$E_i$	Potencial inicial da varredura
$E_{inv}$	Potencial de inversão da varredura
$E_f$	Potencial final da varredura
$f$	Frequência de relaxação
Fe	Ferro
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de ferro (II,III)
Fe(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Ferroceno
H	Hidrogênio
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
H <sub>2</sub>	Hidrogênio gasoso
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido fosfórico
$I$	Corrente
$I_D$	Intensidade da banda D
$I_G$	Intensidade da banda G
LaB <sub>6</sub>	Hexaboreto de lantânio
MnO <sub>2</sub>	Dióxido de manganês
Nd	Neodímio
Nd:YAG	<i>Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet</i> (cristal de óxido de ítrio e alumínio dopado com neodímio)
Ni	Níquel
N <sub>2</sub>	Nitrogênio gasoso
O <sub>2</sub>	Oxigênio
$R$	Resistência
$R_e$	Resistência do eletrólito
$R_L$	Resistência limite do eletrodo
$R_{tc}$	Resistência de transferência de carga
RuO <sub>2</sub>	Óxido de rutênio (IV)
sccm	<i>Standard cubic centimeters per minute</i> (centímetros cúbicos por

	minuto)
sp, sp <sup>2</sup> , sp <sup>3</sup>	Hibridizações do elemento carbono
Ti-6Al-4V	Liga de titânio
TiN/TiO <sub>2</sub>	Nitreto de titânio/óxido de titânio
TPa	Terapascal
v	Velocidade de varredura
ZrO <sub>2</sub>	Dióxido de zircônio
Z'	Parte real da impedância
Z''	Parte imaginária da impedância
ε <sub>r</sub>	Constante dielétrica do eletrólito
ε <sub>0</sub>	Constante dielétrica do vácuo
θ	Ângulo quiral

## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 NANOTUBOS DE CARBONO</b> .....	5
<b>2.1 Introdução histórica</b> .....	5
<b>2.2 Estrutura</b> .....	7
<b>2.3 Síntese</b> .....	12
<b>3 CAPACITORES</b> .....	21
<b>3.1 Introdução histórica</b> .....	21
<b>3.2 Capacitores eletrostáticos</b> .....	24
<b>3.3 Capacitores eletrolíticos</b> .....	25
<b>3.4 Capacitores eletroquímicos</b> .....	26
3.4.1 O efeito de dupla camada .....	29
<b>4 TÉCNICAS UTILIZADAS</b> .....	31
<b>4.1 Espectroscopia Raman</b> .....	31
<b>4.2 Microscopia de varredura eletrônica</b> .....	32
<b>4.3 Voltametria cíclica</b> .....	33
<b>4.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica</b> .....	37
<b>5 METODOLOGIA</b> .....	43
<b>5.1 Preparação das amostras</b> .....	43
5.1.1 Amostras de grafite .....	43
5.1.2 Amostras de cobre .....	44
5.1.3 Amostras de liga de titânio.....	46
5.1.4 Crescimento e funcionalização dos filmes de NTCVA .....	47
<b>5.2 Caracterização</b> .....	51
5.2.1 Caracterização morfológica e estrutural.....	51
5.2.2 Caracterização eletroquímica.....	52

<b>6</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	55
6.1	<i>Caracterização morfológica e estrutural</i> .....	55
6.2	<i>Caracterização eletroquímica</i> .....	64
6.2.1	<i>Voltametria cíclica</i> .....	65
6.2.2	<i>Ciclos de carga e descarga</i> .....	70
6.2.3	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i> .....	73
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	77
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	79
	<b>GLOSSÁRIO</b> .....	89

## 1 INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas e a redução da disponibilidade de combustíveis fósseis tem compelido a sociedade na busca de fontes de energia renováveis e sustentáveis. Como resultado, observa-se um aumento na produção de energia renovável a partir do sol e do vento, bem como o desenvolvimento de veículos elétricos ou híbridos com baixas emissões de CO<sub>2</sub>.

Como não é possível controlar as fontes de energias renováveis para produzir sob demanda, surge a necessidade de armazenar a energia gerada. Além disso, é necessário também melhorar a autonomia dos veículos híbridos e elétricos. Conseqüentemente, os sistemas de armazenamento de energia passam a exercer um papel cada vez mais importante para a sociedade, garantindo o desempenho e a autonomia de equipamentos portáteis e veículos (SIMON; GOGOTSI, 2008).

Na vanguarda dos sistemas de armazenamento de energia elétrica estão as baterias e os capacitores eletroquímicos (CONWAY, 1999). Entretanto, é necessário melhorar seu desempenho substancialmente para atender aos requisitos mais elevados dos sistemas futuros através do desenvolvimento de novos materiais e do avanço na compreensão das interfaces eletroquímicas a nível nanométrico.

Atualmente, as baterias de íon-lítio, embora onerosas, são as melhores em termos de desempenho; sua densidade de energia pode atingir até 180 Wh.kg<sup>-1</sup>. Entretanto estas baterias ainda apresentam uma resposta de descarga lenta, fazendo com que, para várias aplicações, seja necessário o uso de capacitores eletroquímicos (MILLER *et al.*, 2008). Estes capacitores podem ser completamente carregados ou descarregados em segundos – caracteristicamente, sua densidade de energia (cerca de 5 Wh.kg<sup>-1</sup>) é inferior àquela das baterias, mas sua densidade de potência elevada (aproximadamente 10 kW.kg<sup>-1</sup>) permite um fornecimento muito maior de energia durante um intervalo de poucos segundos (SIMON E GOGOTSI, 2008). Ainda, apresentam um ciclo de vida útil superior (de até milhões de ciclos de carga e

descarga), e seu desempenho mantém-se estável em temperaturas extremas (PANDOLFO *et al.*, 2006, *apud* ERVIN *et al.*, 2012).

Existe um grande esforço na literatura para o desenvolvimento de capacitores eletroquímicos de dupla camada, também chamados de supercapacitores. As principais linhas de pesquisa envolvem o uso de polímeros condutores (NJUGUNA *et al.*, 2003). No entanto, devido a sua elevada área superficial acessível, baixa resistência e alta estabilidade (THOSTENSON *et al.*, 2001), os nanotubos de carbono são materiais diretamente capazes de serem usados como eletrodos em supercapacitores, e tem sido extensivamente estudados (MONIRUZZAMAN *et al.*, 2006).

Este trabalho teve como objetivo principal estudar a aplicação direta de nanotubos de carbono em capacitores eletroquímicos de dupla camada. O crescimento de nanotubos de carbono verticalmente alinhados (NTCVA) foi realizado através da técnica de deposição química a partir da fase vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*), em reator a plasma de microondas, seguido pelo tratamento superficial por oxidação para maximizar sua capacitância específica. Os objetivos específicos foram definidos em:

- estudar a melhor forma de incorporar o catalisador para o crescimento dos NTCVA para garantir baixa resistência ôhmica na interface com os NTCVA;
- estabelecer processos de oxidação da superfície dos NTCVA que forneçam a ativação necessária à superfície para maximizar a capacitância específica;
- produzir filmes de NTCVA funcionalizados com caráter superhidrofílico e sua caracterização;
- determinar a caracterização eletroquímica do filme de NTCVA funcionalizado.

O trabalho foi desenvolvido no Grupo de Diamantes e Materiais Relacionados (DIMARE), do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em São José dos Campos/SP. Contou ainda com

o apoio da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), Campus Urbanova, para a realização dos estudos de eletroquímica.

Esta dissertação de mestrado foi estruturada em sete capítulos. Os capítulos 2, 3 e 4 trazem, respectivamente, os conceitos e revisões da literatura acerca dos nanotubos de carbono, dos capacitores eletroquímicos e das técnicas e análises utilizadas neste trabalho. No capítulo 5 é exposta a metodologia empregada para o processo de preparação das amostras e para a realização de cada análise de caracterização. O capítulo 6 apresenta os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento deste projeto e suas discussões. O capítulo 7 discorre sobre as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.





## 2 NANOTUBOS DE CARBONO

Este capítulo visa abordar um breve histórico dos nanotubos de carbono, assim como os principais conceitos empregados pela literatura e os métodos de síntese.

### 2.1 Introdução histórica

O carbono possui três formas de hibridização ( $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ ) que podem originar inúmeros compostos, além de diversas formas alotrópicas, como diamante, grafite, grafeno, fulerenos e nanotubos (SOUZA FILHO, 2005), conforme a representação na Figura 2.1.

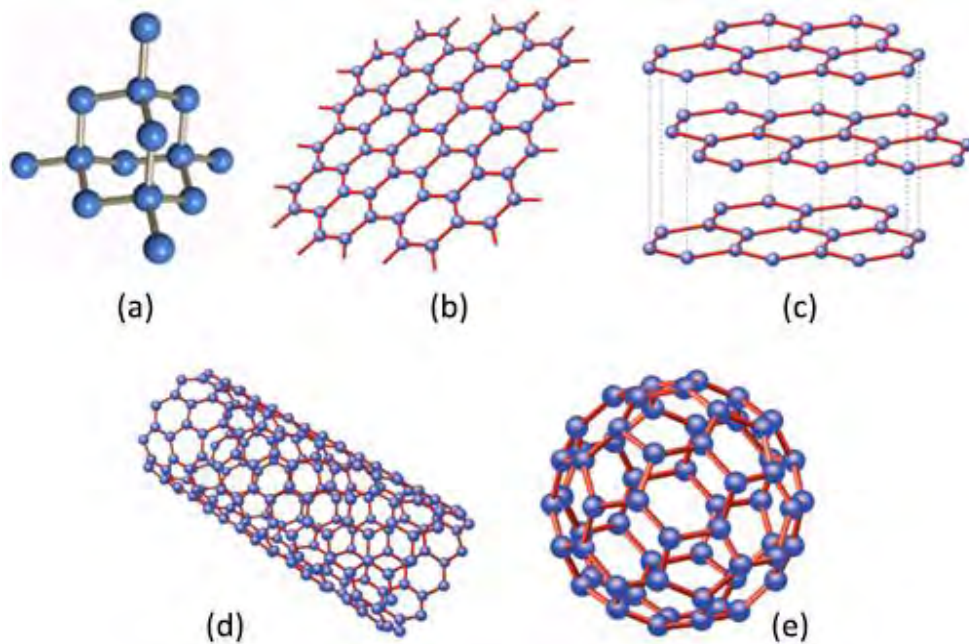


Figura 2.1 – Representação das formas alotrópicas mais comuns do carbono: (a) diamante, (b) grafeno, (c) grafite, (d) nanotubos de carbono e (e) fulereno.

Fonte: Adaptado de Neto (2010).

Diamante e grafite são as formas alotrópicas do carbono que ocorrem naturalmente. A descoberta das demais formas necessitou de todo o desenvolvimento tecnológico que

possibilitou a invenção dos microscópios e outras ferramentas capazes de operar em escala nanométrica.

Em 1952, L. V. Radushkevich e V. M. Lukyanovich publicaram no *Journal of Physical Chemistry* soviético imagens nítidas de tubos de 50 nanômetros de diâmetro feitos de carbono (RADUSHKEVICH e LUKYANOVICH, 1952). Esta descoberta passou despercebida, visto que o artigo foi publicado em russo e o acesso dos cientistas ocidentais à imprensa soviética era limitado durante a Guerra Fria. Além disto, apesar de mostrarem que os nanotubos de carbono existiam à época, ainda não se conhecia um processo de fabricação que levasse à obtenção de quantidades macroscópicas. É provável que os nanotubos de carbono tenham sido produzidos antes mesmo desta data, porém só com a invenção do microscópio eletrônico de transmissão conseguiu-se a visualização direta desta estrutura (MONTHIOUX, 2006).

Em 1991, o físico Sumio Iijima estudava a produção de fulerenos através da evaporação da grafite por arco voltaico. Ao analisar o conteúdo depositado no cilindro do catodo, percebeu um novo tipo de estrutura finita de carbono, sintetizada através da pirólise de grafite em plasma, sob atmosfera controlada de hélio, a qual chamou de nanotubos, devido à sua morfologia tubular com dimensões nanométricas (IJIJIMA, 1991). Embora os nanotubos tenham sido observados anteriormente, o artigo de Iijima gerou um interesse sem precedentes sobre nanoestruturas de carbono e sobre o campo da nanotecnologia.

Os nanotubos de carbono são estruturas únicas com propriedades mecânicas e eletrônicas notáveis – são as moléculas mais rígidas, flexíveis e resistentes a tensões já produzidas. Mecanicamente, eles apresentam um alto módulo de Young (aproximadamente 1 TPa) e são potencialmente de 30 a 100 vezes mais fortes que o aço (KRISHNAN *et al.*, 1998; GAO *et al.*, 1997). Além disso, podem ser simultaneamente os melhores condutores possíveis tanto de calor como de eletricidade.

Desde sua descoberta, os nanotubos tem despertado grande interesse em pesquisas, o que aumentou exponencialmente o número de publicações científicas anuais. Atualmente, estudos sobre os nanotubos atravessam as fronteiras da Física, da Química, da Ciência de Materiais e até mesmo da Biologia, desenvolvendo-se em ampla diversidade de aplicações; para tanto, o conhecimento da constituição dos nanotubos e o domínio dos processos de funcionalização faz-se primordial (KUZMANY *et al.*, 2004).

## 2.2 Estrutura

Nanotubos apresentam morfologia tubular, com arranjos hexagonais de carbono. Suas extremidades são naturalmente fechadas por hemisférios equivalentes a meia molécula de fulereno (Figura 2.2). De forma análoga, pode-se visualizar sua formação como o enrolar de uma folha de grafeno em um cilindro, originando tubos de dezenas de angstroms de diâmetro e dezenas de nanômetros ou até mesmo milímetros de comprimento (HERBST *et al.*, 2004).

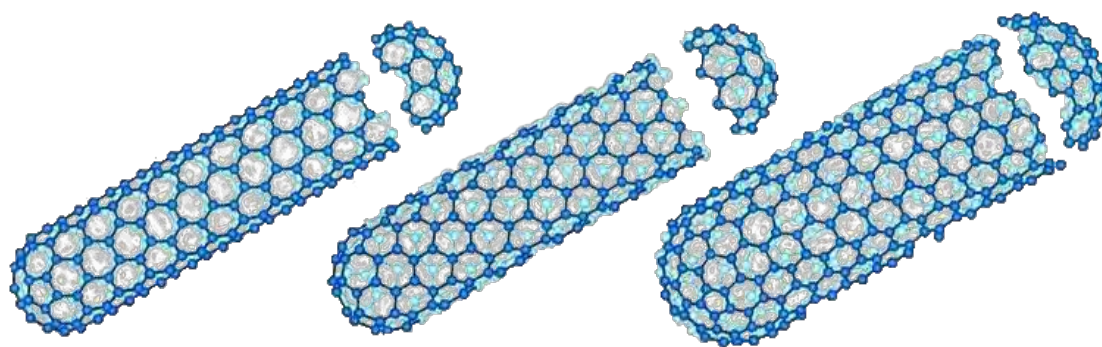


Figura 2.2 – Representação dos nanotubos de carbono e suas extremidades fechadas.

Fonte: Adaptado de Ávila e Lacerda (2008).

Em termos de estrutura, nanotubos podem ser classificados como sendo de parede única ou de paredes múltiplas (Figura 2.3). Os nanotubos de paredes múltiplas

consistem em uma série de cilindros concêntricos, em conjuntos de 2 a 40 nanotubos ocos, fechados e separados por uma distância de aproximadamente 3,45 Å, ligeiramente maior que o espaçamento da intercamada da grafite, que é de aproximadamente 3,39 Å (HERBST *et al.*, 2004; ZARBIN, 2007). Isto se deve ao fato do número de carbonos aumentar à medida que passamos de um cilindro mais interno para outro mais externo, sendo conseqüentemente impossível manter um empilhamento perfeito, assim como na grafite (EBBESEN *et al.*, 1992). Entre os vários cilindros de um nanotubo de paredes múltiplas atuam forças de Van der Waals, que aumentam conforme o comprimento do nanotubo (SINNOTT *et al.*, 1999).

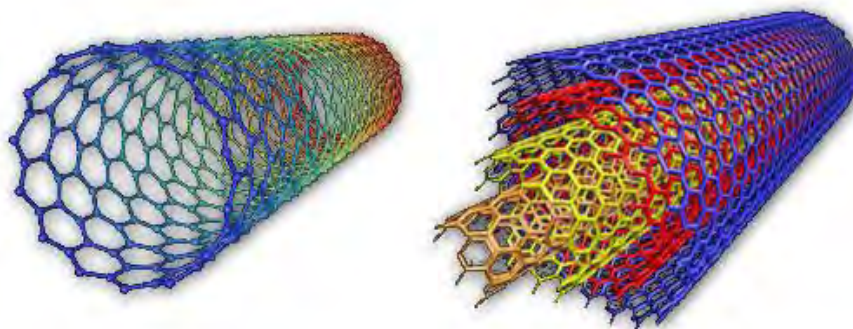


Figura 2.3 – Representação esquemática de nanotubos de carbono de parede única (à esquerda) e de paredes múltiplas (à direita).

Fonte: Adaptado de Kang *et al.* (2006).

Os parâmetros estruturais mais relevantes para o estudo dos nanotubos de carbono são o diâmetro e o ângulo quiral (também conhecido como quiralidade ou helicidade) (HARRIS, 1999). Para compreender melhor o que é o ângulo quiral, retornamos ao exemplo do enrolar da folha de grafeno.

Uma folha de grafeno é constituída por átomos de carbono que apresentam ligações simples e duplas, formando uma rede hexagonal bidimensional na qual a menor distância entre os átomos é de 0,14 nm. A orientação de como esta folha de grafeno enrola-se gera diferentes estruturas de nanotubos. Tais estruturas podem ser descritas

através do vetor quiral  $Ch$ . Este vetor é definido como uma combinação dos vetores de base da rede do grafeno ( $a_1$  e  $a_2$ ), conectando dois pontos cristalograficamente equivalentes da rede hexagonal, de modo que numa primeira aproximação tem-se:

$$Ch = na_1 + ma_2 \quad (2.1)$$

Onde, segundo a notação de Hamada *et al.* (1992) os índices  $n$  e  $m$  são números inteiros. Cada par de índices especifica o enrolamento da folha de grafeno (Figura 2.4). Para o caso em que  $n = m \neq 0$ , o nanotubo assim formado é denominado **armchair**. Já para o caso em que  $n \neq 0$  e  $m = 0$ , o nanotubo é denominado **zigzag**. Para as demais combinações de  $n$  e  $m$ , denomina-se o nanotubo como **quiral**.

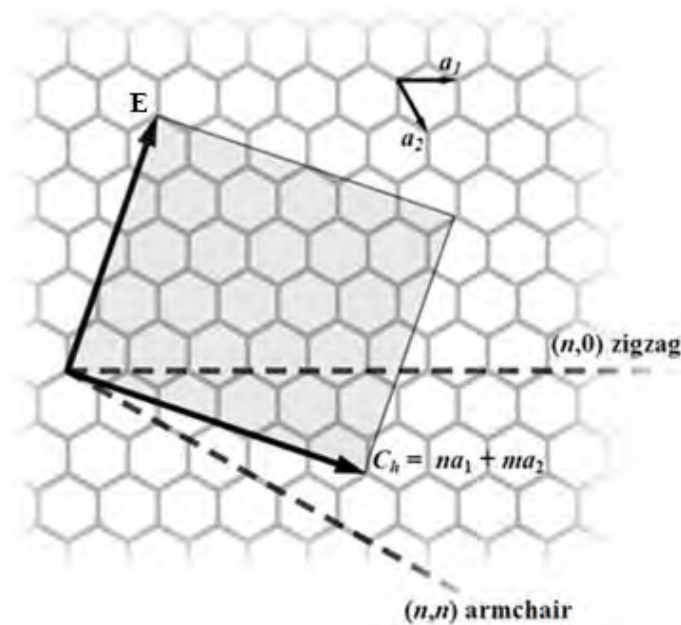


Figura 2.4 – Representação dos diferentes vetores quirais  $Ch$  numa rede hexagonal infinita de grafeno. Nas linhas tracejadas estão representadas as orientações zigzag e armchair, no sentido em que a folha de grafeno é enrolada, e na área destacada pelo retângulo cinza está representada uma orientação do tipo quiral.  $E$  indica o eixo do tubo, e  $a_1$  e  $a_2$  são os vetores unitários do grafeno no espaço.

Fonte: Adaptado de Lu e Chen (2005).

Índices maiores indicam que o nanotubo tem mais unidades hexagonais perpendiculares ao eixo. Por exemplo, um nanotubo zigzag (9,0) apresenta um diâmetro menor do que um nanotubo (10,5). Desprezando-se efeitos de curvatura no comprimento das ligações, o diâmetro do nanotubo pode ser obtido a partir do módulo do vetor quiral  $Ch$  e o ângulo quiral  $\theta$ , que pode ser definido como:

$$\theta = \arctan\left(\frac{-\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad (2.2)$$

Onde  $0 < \theta < 30^\circ$  (Ramos, 2011). Na Figura 2.5 a seguir tem-se a representação dos nanotubos de carbono com as diferentes orientações.

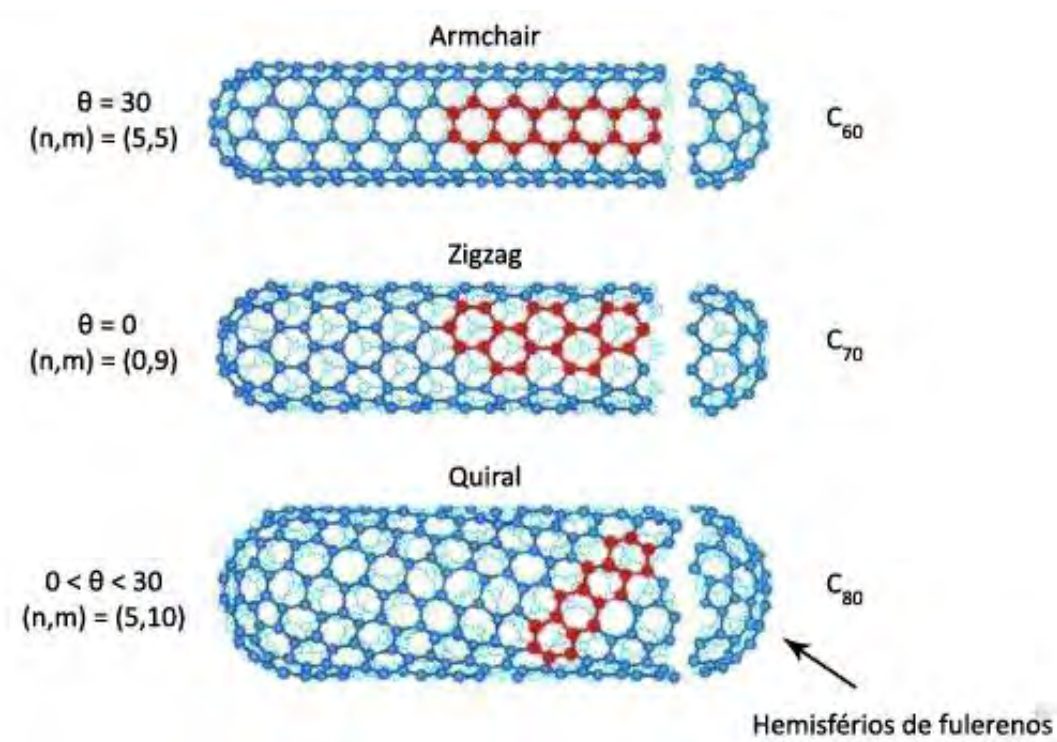


Figura 2.5 – Representação esquemática de nanotubos de carbono com diferentes vetores quirais, e suas extremidades enclausuradas por hemisférios de meia molécula de fulereno.

Fonte: Adaptado de Dresselhaus *et al.* (1995).

A Figura 2.6 mostra uma imagem real de resolução atômica obtida por microscopia de corrente de tunelamento (STM, do inglês *Scanning Tunneling Microscopy*).

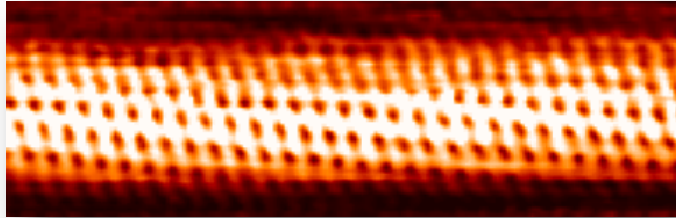


Figura 2.6 – Imagem de microscopia de corrente de tunelamento com resolução atômica mostrando um nanotubo quiral.

Fonte: Yildirim (2010).

A orientação estrutural dos nanotubos influencia diretamente na posição das bandas de valência e de condução das nanoestruturas (FILHO *et al.*, 2003), de modo que os nanotubos podem apresentar comportamento metálico ou semicondutor. Para um dado nanotubo  $(n,m)$ , se  $n = m$ , o nanotubo é metálico; se  $n - m$  é múltiplo de 3, o nanotubo é um semicondutor de *gap* muito pequeno; nos demais casos, é um semicondutor moderado. Assim sendo, os tubos do tipo *armchair* são metálicos, e nanotubos com configuração  $(6,3)$  e  $(9,1)$  são semicondutores. Ainda, para o caso dos nanotubos de paredes múltiplas, cada parede pode ter um vetor quiral diferente, e devido aos maiores diâmetros dos tubos mais externos (índices quirais altos), apresentam propriedades metálicas (LU e CHEN, 2005).

Entretanto, esta regra possui exceções. Efeitos de curvatura em nanotubos de pequeno diâmetro podem influenciar fortemente as propriedades elétricas. Um nanotubo  $(5,0)$  que, de acordo com os cálculos, deveria comportar-se como semicondutor, atua de fato como metálico. Da mesma forma, nanotubos *quirais* e *zigzag* com pequenos diâmetros deveriam ser metálicos, e acabam apresentando um *gap* finito. Nanotubos do tipo *armchair* permanecem inalterados (TANG *et al.*, 2001).

Além do caráter metálico ou semicondutor, as demais propriedades dos nanotubos dependem principalmente da quiralidade e do diâmetro dos nanotubos, que são estabelecidos durante sua síntese e podem ser modificados posteriormente através de processos de tratamento e de purificação.

Nanotubos são compostos por carbono de hibridização  $sp^2$ , tal como a grafite, e podem alinhar seus tubos uns aos outros por meio de fortes interações de Van der Waals (SEETHARAMAPPA *et al.*, 2006), formando filmes de nanotubos de carbono verticalmente alinhados. Apresentam, também, um caráter hidrofóbico inerente, com um ângulo de contato com a água geralmente superior a  $130^\circ$  (DUJARDIN *et al.*, 1994). Este aspecto pode ser atribuído às suas características de material grafitico e pelas terminações C-H em sua superfície (SHAFRIN e ZISMAN, 1960).

Muitas aplicações envolvendo o uso de nanotubos dependem fortemente da molhabilidade de sua superfície. Atualmente, os métodos mais desenvolvidos para mudar sua molhabilidade dão-se pela funcionalização da superfície. Através de modificações químicas, a molhabilidade pode ser ajustada desde superhidrofílico até superhidrofóbico (LIU, 2006). Outra solução possível é promover a funcionalização dos nanotubos durante o processo de crescimento, mas esta alternativa apresenta limitações (CI *et al.*, 2007).

Dentre os métodos de funcionalização de nanotubos de carbono, destaca-se o tratamento a plasma de oxigênio. Durante o processo de oxidação, grupos funcionais oxigenados tais como carbonilas, carboxilas, fenóis, lactóis e hidroxilas são formados na superfície dos nanotubos de carbono (PENG e LIU, 2006; NASEH *et al.*, 2009; RAMOS, 2010).

### **2.3 Síntese**

Embora muitos avanços tenham sido alcançados para o aprimoramento dos diversos métodos de síntese dos NTC, a compreensão do processo de crescimento ainda não é



tal que possibilite exercer um controle sobre sua estrutura. Pesquisas de formas mais eficazes de produção e de purificação ou tratamento superficial dos pós e filmes de NTC estão ainda em plena fase de desenvolvimento (DAI, 2000).

Atualmente, os métodos de síntese mais comuns são a descarga por arco (EBBSEN, 1992; JOURNET, 1997; ANDO, 2006), a ablação a laser (ZHANG, 1998; KOCABAS, 2004), a tocha de plasma (KIM *et al.*, 2007) e a deposição química a vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*) (SEE, 2007), geralmente utilizados numa atmosfera de hélio e a baixas pressões, dos quais este último é o mais utilizado, pois possui parâmetros mais fáceis de serem controlados (ROMERO *et al.*, 2002) e relativo baixo custo (TERRANOVA *et al.*, 2006).

O método de descarga por arco elétrico ou arco voltaico baseia-se na produção de uma intensa descarga elétrica entre dois eletrodos de grafite numa atmosfera inerte (argônio ou hélio). O plasma assim gerado apresenta uma temperatura extremamente alta, de cerca de 4000 °C, fazendo com que os átomos de carbono no anodo sublimem e fiquem depositados no catodo e nas paredes da câmara (Figura 2.7).

Este método apresenta um rendimento usual de até 30% em massa, e produz nanotubos de parede única e de paredes múltiplas com comprimentos de até 50 µm com poucos defeitos estruturais (COLLINS *et al.*, 2000). No caso da produção de nanotubos, os eletrodos de grafite podem ser carregados de metais catalisadores, que por sua vez influenciam no rendimento do processo. Quando se dá a sublimação da grafite pura, ocorre uma maior produção de fulerenos (JOURNET *et al.*, 1998).

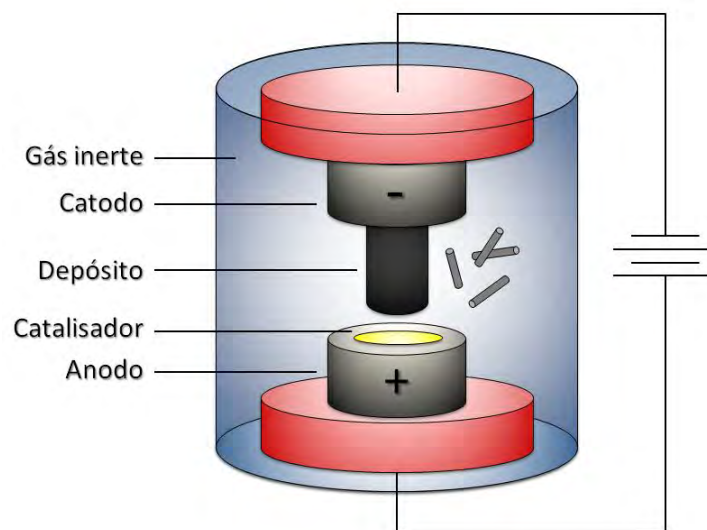


Figura 2.7 – Esquema de reator de descarga por arco elétrico: na atmosfera inerte, produz-se uma descarga entre os eletrodos de grafite, de modo que o plasma gerado vaporize os átomos do catodo, que por sua vez depositam-se no catodo e nas paredes da câmara.

Fonte: Adaptado de Kundrapu *et al.* (2012).

No processo de ablação a laser, um laser pulsado (Nd, Nd:YAG ou CO<sub>2</sub>) vaporiza um alvo de grafite em um reator sob alta temperatura, comumente em torno de 1200 °C, enquanto um gás inerte (hélio ou argônio) circula através da câmara. O vapor de carbono é arrastado pelo gás até uma estrutura condensadora, em geral feita de cobre e resfriada à água, e ao condensar-se os nanotubos e fulerenos são formados (Figura 2.8).

De forma similar ao método de descarga por arco voltaico, é possível fazer uso de catalisadores metálicos para determinar o produto final. O rendimento desta técnica é de cerca de 70%, e produz primariamente nanotubos de parede única com um diâmetro controlável pela temperatura reacional (GUO *et al.*, 1995). A eficiência deste método também está ligada ao catalisador escolhido, e conforme reportado por Ebbesen *et al.* (1992) os metais mais eficientes são o níquel e o cobalto bem como suas

misturas e ligas. Deve-se ressaltar ainda que a quantidade de carbono amorfo gerado é pequena, mas que este processo é mais custoso do que a descarga por arco voltaico ou a deposição química a vapor (COLLINS *et al.*, 2000).

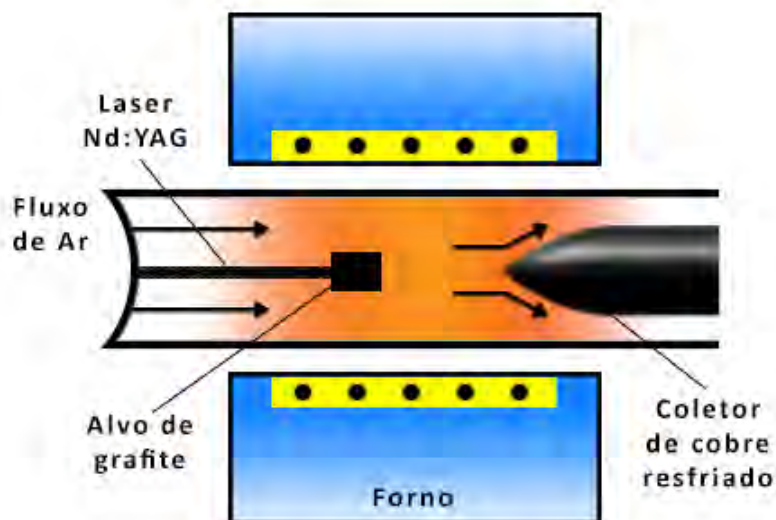


Figura 2.8 – Diagrama esquemático do processo de ablação a laser: o alvo de grafite é vaporizado pelo laser de Nd:YAG (cristal de óxido de ítrio e alumínio dopado com neodímio) e arrastado por argônio até o condensador de cobre.

Fonte: Arquivo da autora (2013).

No método da tocha de plasma (ou plasma induzido), nanotubos são formados de forma similar ao processo de descarga por arco voltaico, sendo que ambos empregam gás ionizado para atingir a alta temperatura necessária para sublimar a grafite e os metais catalisadores. O plasma é induzido por correntes de alta frequência oscilando em uma bobina, mantido em um fluxo de gás inerte. O vapor produzido é resfriado para formar nanotubos de parede única, e diferentes distribuições de diâmetro podem ser sintetizadas. Este método pode produzir até 2 gramas de nanotubos por minuto, uma taxa superior aos processos de descarga por arco voltaico e ablação a laser (KIM *et al.*, 2007).

O método CVD produz nanotubos através da decomposição térmica de precursores voláteis, tais como metano, etileno, tolueno, xileno, cânfora, acetileno e benzeno, que atuam como fonte de carbono para a síntese em temperaturas relativamente baixas, de 500 a 1000°C (ENDO *et al.*, 1993; QIN *et al.*, 1998; TERRANOVA *et al.*, 2006). Os catalisadores empregados neste método são, geralmente, partículas nanométricas de metais de transição, dos quais se destacam o Ni, Fe e Co por sua atividade catalítica para a decomposição de compostos voláteis de carbono, por formarem carbetos metaestáveis e, ainda, pelo fato do carbono ser capaz de difundir-se de forma extremamente rápida através destes metais (LEE *et al.*, 1999; SINNOTT *et al.*, 1999). Este método apresenta a melhor relação de custo/benefício para a produção de nanotubos de carbono (THOSTENSON *et al.*, 2001).

Outra grande vantagem do emprego do método CVD é a possibilidade de produzir nanotubos ordenados sobre um substrato, formando um filme. Os nanotubos obtidos por esta técnica possuem baixa concentração de carbono amorfo, porém podem apresentar muitos defeitos estruturais, e ainda serem preenchidos parcialmente por partículas do catalisador empregado. Tais defeitos são atribuídos às baixas temperaturas do processo, que não promovem o crescimento de nanotubos bem grafitados. O uso de temperaturas mais elevadas no processo acaba por inviabilizar a utilização da maioria dos substratos (DAI, 2000).

Há variantes do método CVD, tais como CVD assistido por filamento quente (HFCVD, do inglês *Hot Metal Filament Chemical Vapor Deposition*) (GAN *et al.*, 2000) ou ainda CVD assistido por plasma de microondas (MWCVD, do inglês *Microwave Assisted Chemical Vapor Deposition*) conforme esquema na Figura 2.9. A técnica MWCVD, em particular, é muito eficiente para a produção de NTC com elevado grau de pureza e com baixa quantidade de carbono amorfo. Produz caracteristicamente nanotubos de paredes múltiplas, verticalmente alinhados, organizados em feixes (ANTUNES, 2006).

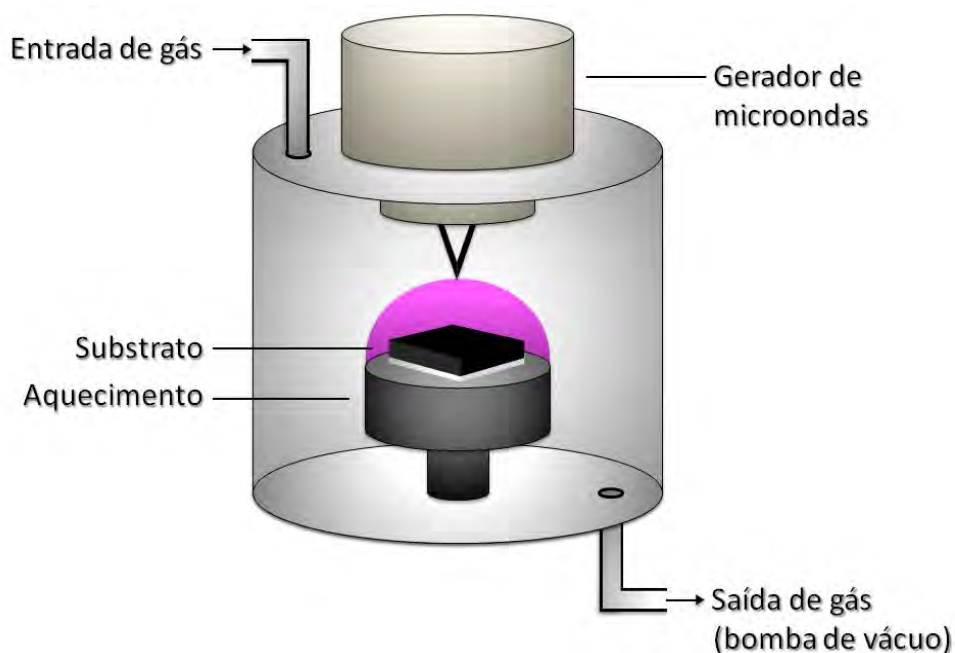


Figura 2.9 – Diagrama esquemático de um reator CVD assistido por plasma de microondas: o plasma gerado realiza a decomposição térmica dos precursores voláteis (fontes de carbono e hidrogênio), que se depositam sobre o substrato formando nanotubos de carbono.

Fonte: Arquivo da autora (2013).

Neste método, uma vez que o nanotubo inicia seu crescimento, seu diâmetro é definido e não se modificará ao longo do processo. Ainda, as partículas de catalisador no início do processo e os nanotubos formados posteriormente apresentam tamanho similar, de forma que fica implícito que uma partícula gera um único nanotubo durante o processo de crescimento (SINNOTT *et al.*, 1999).

Com relação à formação e o crescimento dos nanotubos através de métodos CVD, postula-se que seja uma extensão de outros processos conhecidos, nos quais estruturas gráficas são formadas sobre superfícies metálicas, em temperaturas abaixo de 1100 °C, a partir da decomposição de precursores de carbono. É proposto, também, que a forma da estrutura produzida está fortemente relacionada às dimensões físicas das partículas metálicas catalisadoras, e que estas estruturas se

formam somente nas proximidades da superfície metálica. Se houver reações significantes distanciadas das partículas catalisadoras, outras formas indesejáveis de carbono (usualmente carbono amorfo) serão co-produzidas. Sobre o substrato metálico puro, o carbono se dissolve formando uma solução sólida (SINNOTT; ANDREWS, 2001). A Figura 2.10 ilustra estes conceitos.

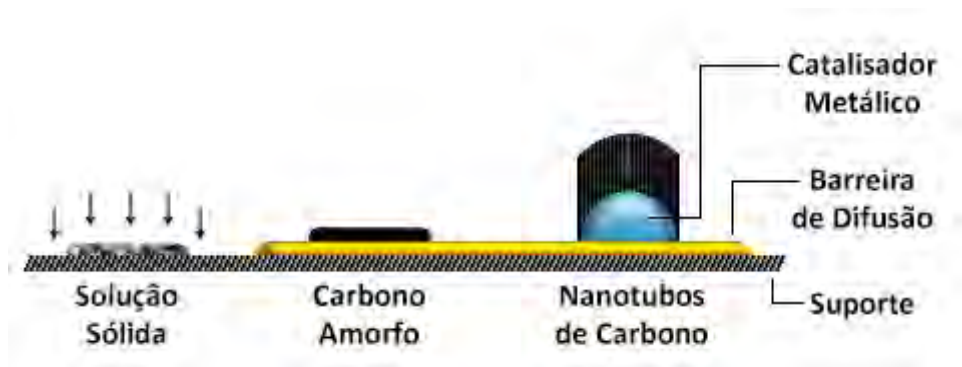


Figura 2.10 – À esquerda, solução sólida formada pela dissolução de átomos de carbono diretamente sobre o substrato ou suporte. Ao centro, carbono amorfo e demais estruturas indesejadas que se formam devido à distância das partículas catalisadoras. À direita, obtém-se o crescimento apropriado dos nanotubos de carbono.

Fonte: Arquivo da autora (2012).

Para o crescimento de nanotubos sobre substratos metálicos pelo método CVD, considera-se que as partículas catalisadoras apresentam forma esférica ou de pêra, e que a deposição de carbono acontece em uma metade da superfície (no caso da forma de pêra, na face de menor curvatura). Os átomos de carbono difundem-se ao longo do gradiente de concentração na partícula metálica e precipitam-se na metade oposta, ao redor e abaixo do diâmetro bissecional. Entretanto, não se precipitam no ápice do hemisfério, o que leva ao centro oco característico dos nanotubos (SINNOTT *et al.*, 1999).

Devido à rápida difusão do carbono nas partículas catalisadoras, os nanotubos podem se formar por dois mecanismos distintos:

- quando a interação entre substrato e catalisador é forte, ocorre o crescimento “via raiz” ou “extrusão”, no qual o tubo cresce sobre a partícula metálica, que por sua vez permanece anexada, “enraizada” ao substrato ou suporte;
- ou ainda quando a interação entre substrato e catalisador é fraca, ocorre o crescimento “via ponta”, no qual a partícula metálica se solta do substrato e se mantém na cabeça do tubo, sendo carregada durante todo o processo (SINNOTT *et al.*, 1999).

No mecanismo de crescimento “via raiz”, considera-se que inicialmente o hidrocarboneto se decompõe sobre a superfície lateral da partícula metálica, e então os átomos de carbono acabam por difundir-se através dela, efetuando o crescimento dos NTC na parte superior da superfície do metal conforme ilustrado na Figura 2.11.

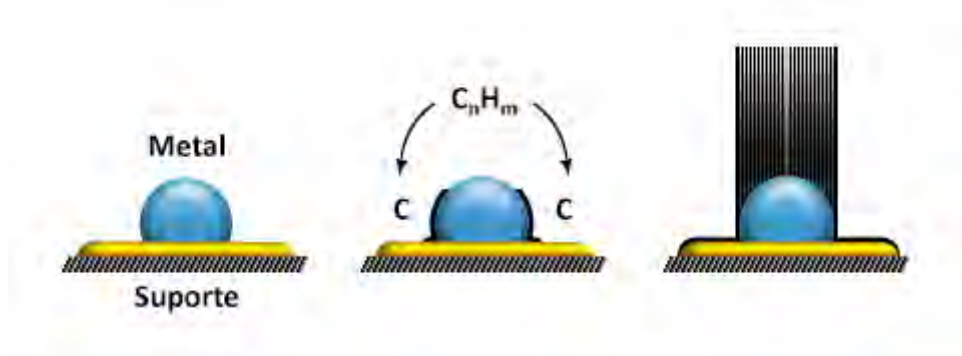


Figura 2.11 – Esquema do mecanismo de crescimento “via raiz” para nanotubos de paredes múltiplas.

Fonte: Arquivo da autora (2012).

Já no mecanismo de crescimento “via ponta”, é considerado que o hidrocarboneto decompõe-se sobre a superfície da partícula metálica deixando átomos de carbono

e hidrogênio, que por sua vez difundem-se através da partícula ou sobre sua superfície, até que por fim se depositam na superfície inferior. A Figura 2.12 ilustra este mecanismo.

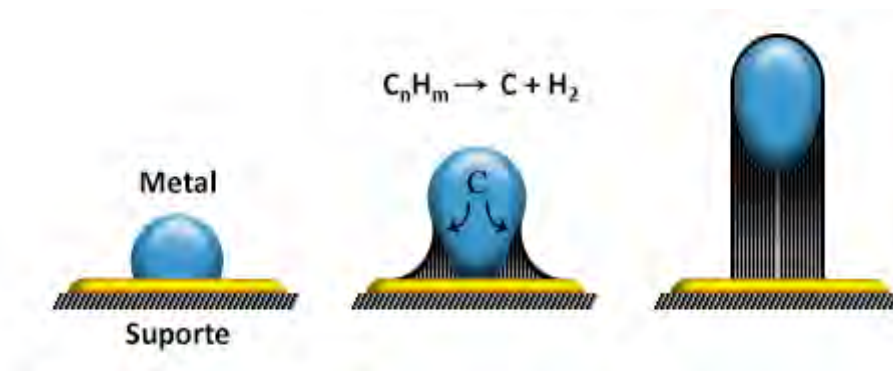


Figura 2.12 – Esquema do mecanismo de crescimento “via ponta” para nanotubos de paredes múltiplas.

Fonte: Arquivo da autora (2012).

Chen *et al.* (2004) observaram ainda que além destes dois mecanismos, a partícula metálica pode dividir-se em duas, permanecendo parte no substrato e parte na ponta do nanotubo.

De acordo com os métodos e os parâmetros de síntese utilizados, diferenças entre os nanotubos podem ser encontradas. Portanto, é essencial sua caracterização antes da aplicação. Quiralidade, diâmetro, comprimento, número de paredes e defeitos estruturais são informações importantes que exercem influência direta sobre suas propriedades, e podem ser medidas através de técnicas tais como microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman, difração de raios X (DRX), ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e técnicas térmicas, como análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) (ROCHA FILHO, 1996).



### 3 CAPACITORES

Este capítulo apresenta uma breve revisão histórica acerca do progresso dos sistemas de armazenamento de energia, assim como os principais conceitos que definem e diferenciam os tipos de capacitores. Um enfoque também foi dado aos estudos da dupla camada elétrica e à pseudocapacitância.

#### 3.1 Introdução histórica

Capacitores são dispositivos utilizados para armazenar energia elétrica temporariamente, sob a forma de cargas eletrostáticas em um campo elétrico. De acordo com o mecanismo de armazenamento de energia, capacitores podem ser classificados em até três tipos: eletrostáticos, eletrolíticos e eletroquímicos.

Para melhor descrever um capacitor eletroquímico e explicar seu funcionamento e suas aplicações, é necessário primeiro considerar a natureza de um capacitor eletrostático comum (ou condensador, como era chamado antigamente) e o significado do termo capacitância elétrica.

A compreensão da natureza da eletricidade deu-se ao longo de muitos anos. Os antigos gregos, por volta de 8000 a.C., já percebiam que pedaços de âmbar atraíam partículas leves após serem esfregados. A palavra em grego para âmbar é *electron*, e é a origem da palavra eletricidade. Porém os experimentos e descobertas mais significantes sobre a eletricidade só ocorreram a partir dos séculos 18 e 19 (PICCOLINO, 2006).

Em 1800, Volta desenvolveu a primeira bateria, que ficou conhecida como a pilha voltaica. Neste dispositivo, a eletricidade era gerada quimicamente. Constituíam-se de um conjunto de discos de zinco e prata alternadamente empilhados (daí o nome de *pilha*) que atuavam como eletrodos, separados por papelão ou feltro embebidos em solução salina ou ácida, o eletrólito (Figura 3.1). Quando os contatos do topo e do fundo eram conectados por um fio, uma corrente elétrica surgia (MOTTELAY, 2008).

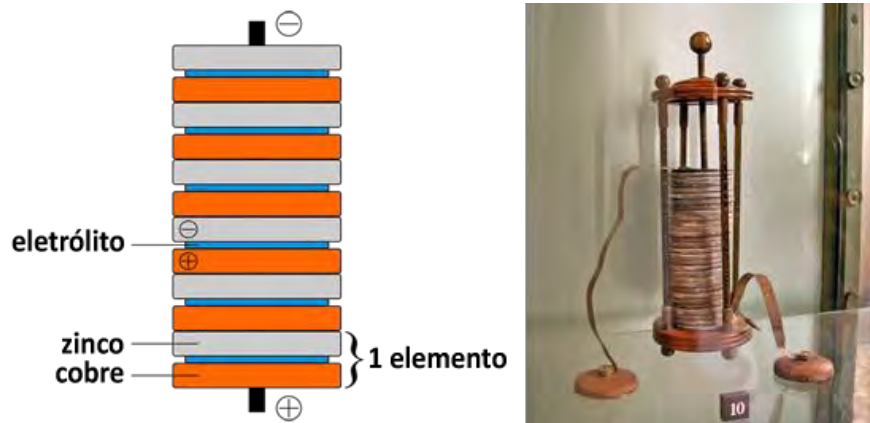


Figura 3.1 – À esquerda, diagrama esquemático da pilha voltaica de cobre e zinco: os discos são separados por papelão ou feltro encharcados com o eletrólito. À direita, pilha voltaica em exibição no Tempio Voltiano, museu dedicado a Volta (Como, Itália).  
 Fonte: Adaptado de Mottelay (2008).

A pilha voltaica foi a primeira bateria elétrica que provia corrente continuamente para um circuito. Toda a indústria elétrica do século 19 foi abastecida por diferentes baterias relacionadas à pilha de Volta até a invenção do dínamo, acerca de 1870 (DIBNER *et al.*, 1964; DECKER, 2005).

Outras pesquisas surgiam acerca da eletricidade eletrostática gerada por máquinas de Wimshurst, um gerador de corrente desenvolvido por volta de 1880 pelo britânico James Wimshurst (ARTURO; MARLIO, 2004). Estes geradores causaram a ascensão do jarro de Leyden, um dos primeiros dispositivos para armazenamento de cargas elétricas, inventado anteriormente em 1745. O jarro de Leyden era considerado um condensador elétrico, e apresentava uma “capacidade”, de acordo com suas dimensões e materiais, de guardar carga elétrica, condensando-a nas superfícies do jarro com uma densidade de carga bidimensional (CONWAY, 2003).

Neste dispositivo, dois eletrodos de superfícies metálicas são separados por uma pequena distância, seja em ar ou vácuo ou ainda em cada lado de um filme sólido ou

líquido. Este meio de separação das placas foi denominado dielétrico, termo usado primeiramente por Michael Faraday (KEITHLEY, 1999). O próprio material do jarro (usualmente vidro) serve como um meio dielétrico e as placas de contato são folhas de metal condutor, enroladas por dentro e por fora do jarro. O contato elétrico com a folha da superfície interna ocorre por meio da solução condutora de eletrólitos (originalmente água), na qual fica imerso um eletrodo de metal condutor em forma de bastão, de modo que parte dele mantenha-se do lado de fora do jarro (Figura 3.2).



Figura 3.2 – À esquerda, desenho esquemático de 1902 do jarro de Leyden seccionado longitudinalmente: (a) cobertura metálica externa, (b) cobertura metálica interna. Ao centro, eletrodo em contato com a cobertura interna através do líquido. À direita, uma “bateria” de quatro jarros de Leyden conectados em paralelo, de 1775.

Fonte: Adaptado do arquivo online do Museum Boerhaave (2013).

O jarro de Leyden era carregado através do contato do eletrodo interno com uma máquina de Wimshurst ou pilhas voltaicas, enquanto que a camada metálica externa era mantida aterrada. Em experimentos posteriores, foram montados conjuntos de jarros combinados, para aumentar a capacitância. Esta foi a primeira geração de capacitores para armazenamento de carga elétrica.

Originalmente, a capacitância era medida em números de jarros de um dado tamanho, ou ainda pela área coberta total, admitindo-se uma espessura razoavelmente padronizada e a composição do vidro. Anos mais tarde, em homenagem aos feitos de Faraday no campo da eletricidade, a unidade de medida da capacitância foi nomeada de farad (F). A capacitância de um jarro de Leyden equivalia a cerca de 1 nanofarad.

Benjamim Franklin também investigou o jarro de Leyden e adotou o termo “bateria”, denotando o aumento da capacitância pelo uso de várias unidades do jarro assim como em baterias (fileiras) de canhões.

O jarro de Leyden e dispositivos similares foram empregados até 1900, quando a invenção do rádio criou uma demanda para capacitores padronizados. A partir desta época um modelo mais compacto começou a ser usado, com uma folha de material dielétrico flexível (tal como papel embebido em óleo) entre as folhas metálicas, com uma estrutura enrolada ou dobrada.

Atualmente, capacitores são utilizados nas mais diversas aplicações: em circuitos eletrônicos, para bloquear a corrente direta e permitir a passagem de corrente alternada; em filtros de redes, para suavizar a saída de fontes de alimentação; em circuitos ressonantes, que sintonizam rádios para frequências particulares; em sistemas de transmissão de energia elétrica, para estabilizar a tensão e o fluxo de energia; em telas capacitivas sensíveis ao toque (BIRD, 2010). Podemos ainda visualizar o emprego de capacitores nos dispositivos eletrônicos que exigem um grande fornecimento de energia abruptamente, como um *flash* de uma câmera fotográfica, ou ainda como um veículo elétrico ou híbrido ao subir uma inclinação.

### **3.2 Capacitores eletrostáticos**

Um capacitor convencional, também conhecido como capacitor eletrostático, consiste basicamente em duas placas condutoras separadas e isoladas por um dielétrico (Figura 3.3), que pode ser de materiais como ar, mica, cerâmica ou filmes poliméricos. Quando

uma diferença de potencial é aplicada entre os condutores, um campo elétrico estático surge no dielétrico, fazendo com que as cargas positivas sejam coletadas em uma placa e uma quantidade igual de cargas negativas fique retida na placa oposta (SHUKLA *et al.*, 2012). Assim, a energia fica armazenada no campo eletrostático.



Figura 3.3 – Desenho esquemático de um capacitor eletrostático.

Fonte: Adaptado de Rajendran (2012).

Tais capacitores apresentam um tempo convencional de carga de aproximadamente  $10^{-9}$  s. Sua capacitância é proporcional à área das placas e à constante dielétrica do material entre elas, e é inversamente proporcional à distância de separação entre as placas.

### **3.3 Capacitores eletrolíticos**

Um capacitor eletrolítico, também designado como bateria, armazena energia quimicamente, por meio de reações redox que ocorrem na estrutura do eletrodo. O

processo se dá através da separação de cargas eletrônicas e iônicas na interface entre o eletrodo e a solução eletrolítica, conforme a Figura 3.4.

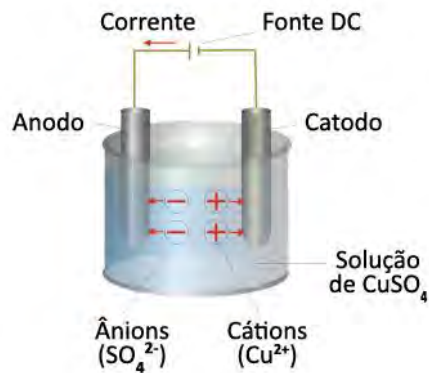


Figura 3.4 – Esquema de funcionamento de um capacitor eletrolítico.

Fonte: Adaptado de Brett (1996).

Estes capacitores podem armazenar até dez vezes mais energia do que um capacitor convencional, e podem ser utilizados na faixa de até aproximadamente 20 kHz. Os modelos mais utilizados empregam alumínio ou tântalo como eletrodo. Ao longo do tempo, perdem capacitância conforme a perda do eletrólito, especialmente em altas temperaturas, levando a um número limitado de ciclos de carga/descarga (usualmente da ordem de centenas).

### **3.4 Capacitores eletroquímicos**

Já os capacitores eletroquímicos, também chamados de capacitores de dupla camada ou supercapacitores, armazenam energia fisicamente, em uma dupla camada elétrica na interface entre um eletrodo de grande área superficial e um líquido eletrólito por meio de interação eletrostática (Figura 3.5). Este armazenamento de energia decorre, principalmente, da separação de cargas eletrônicas e iônicas na interface entre

eletrodos de materiais de alta área específica e a solução eletrolítica. São dispositivos únicos que apresentam alta densidade de potência e ciclo de vida longo.

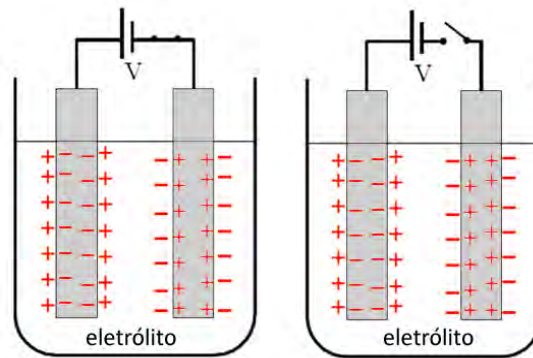


Figura 3.5 – Esquema de um capacitor eletroquímico de dupla camada: no carregamento, cargas positivas no eletrólito são atraídas para o eletrodo negativo, e cargas negativas são atraídas para o eletrodo positivo, acumulando-se nas superfícies dos eletrodos.

Fonte: Adaptado de Cantec Systems (2008).

Estes capacitores se assemelham muito a uma célula eletroquímica em sua estrutura, visto que ambos são formados por dois eletrodos separados por um eletrólito. A principal diferença está no fato de que a célula eletroquímica opera basicamente através de processos faradaicos (pseudocapacitância), enquanto que o capacitor eletroquímico opera através de processos não-faradaicos ou de carregamento rápido faradaico da dupla camada elétrica. Esta diferença se reflete nos valores de energia e densidade de potência de baterias e supercapacitores.

O gráfico de Ragone (Figura 3.6) pode ser utilizado para comparar o desempenho dos diversos sistemas de armazenamento. Conceitualmente, o eixo horizontal descreve quanta energia está disponível, enquanto o eixo vertical mostra a rapidez com que esta energia pode ser utilizada (também conhecido como potência), por unidade de massa.

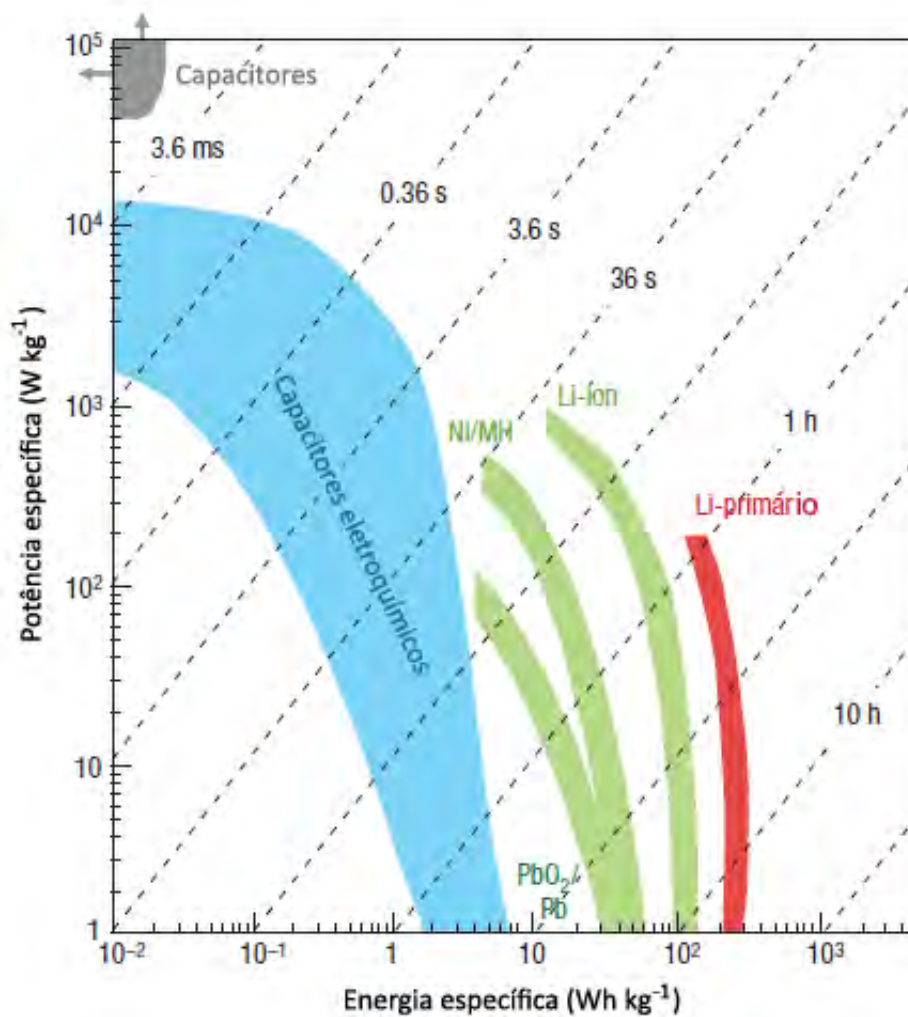


Figura 3.6 – O gráfico de Ragone (potência específica vs. energia específica) para diferentes dispositivos de armazenamento de energia. Os valores de tempo exibidos são as constantes de tempo para os dispositivos, obtidas através da divisão da densidade de energia pela potência.

Fonte: Adaptado de Simon e Gogotsi (2008).

Comparando os vários dispositivos de armazenamento de energia, se um supercapacitor é usado em um veículo elétrico, a potência específica mostra o quão rápido se pode ir, enquanto que a energia específica mostra o quão longe se pode chegar com um único carregamento (SIMON; GOGOTSI, 2008).



### 3.4.1 O efeito de dupla camada e pseudocapacitância

No carregamento de um capacitor eletroquímico, cargas positivas e negativas do eletrólito são atraídas para os eletrodos negativo e positivo, respectivamente. Esta separação de cargas ocorre com a polarização da interface eletrodo/eletrólito, produzindo o que Helmholtz descreveu em 1853 como a capacitância da dupla camada elétrica (Equação 3.1):

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (3.1)$$

Onde  $\epsilon_r$  é a constante dielétrica do eletrólito,  $\epsilon_0$  é a constante dielétrica do vácuo,  $d$  é a espessura efetiva da dupla camada (distância de separação das cargas) e  $A$  é a área da superfície do eletrodo (BIRD, 2010).

Este modelo de capacitância foi refinado por Gouy e Chapman, e Stern and Geary mais tarde, que sugeriram a presença de uma camada difusa no eletrólito devido à acumulação de íons próximo à superfície do eletrodo (SIMON; GOGOTSI, 2008). Porém o interesse na utilização da dupla camada elétrica para o desenvolvimento e comercialização de supercapacitores só cresceu mais recentemente, devido aos estudos de materiais carbonosos com grande área superficial (CONWAY *et al.*, 1997).

A espessura da dupla camada é usualmente determinada pela concentração do eletrólito e pelo tamanho dos íons, com valores de alguns angstroms (SIMON; BURKE, 2008). A capacitância específica obtida com soluções aquosas ácidas ou alcalinas é geralmente mais alta que aquela obtida através de eletrólitos orgânicos, porém estes últimos são capazes de suportar um maior potencial de operação (até aproximadamente 3 V). Assim, aplicações específicas podem aproveitar ambos os tipos de eletrólito: supercapacitores empregando sistemas aquosos são apropriados para aplicações pulsadas, e supercapacitores que empregam sistemas não-aquosos são apropriados para aplicações que demandam alta energia (GUITTET, 2011).

Alguns capacitores utilizam-se de reações redox rápidas e reversíveis na superfície de um material ativo, originando o que é chamado de comportamento pseudocapacitivo. Óxidos metálicos – tais como  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , e  $\text{MnO}_2$  – e polímeros eletricamente condutores tem sido amplamente estudados. A pseudocapacitância específica excede a capacitância dos materiais carbonosos em geral, porém devido ao uso de reações redox, sistemas que se utilizam de pseudocapacitância frequentemente sofrem de uma falta de estabilidade durante sua vida útil.

Os autores Simon e Gogotsi (2008) citam ainda que ferramentas computacionais e simulações atômicas são importantes para um melhor entendimento de como o mecanismo de armazenamento de carga e o transporte de íons funcionam para os poros de tamanho micro, nano e subnanométricos, e ajudarão a propor estratégias para projetar uma geração mais avançada de capacitores eletroquímicos de dupla camada.

## 4 TÉCNICAS UTILIZADAS

### 4.1 *Espectroscopia Raman*

A técnica de espectroscopia de espalhamento Raman é utilizada para observar modos vibracionais, rotacionais e de baixa frequência em um sistema. Baseia-se no espalhamento inelástico ou espalhamento Raman da luz monocromática, comumente de um laser no espectro visível, próximo ao infravermelho ou próximo ao ultravioleta.

Quando o feixe de laser é irradiado sobre um ponto da amostra, espalha-se em todas as direções. Uma pequena parcela desta radiação é espalhada inelasticamente, ou seja, com um determinado comprimento de onda diferente daquele que incide sobre a amostra. A diferença de energia entre as radiações incidente e espalhada corresponde à energia vibracional do meio, sejam vibrações moleculares, sejam vibrações de uma rede cristalina (FERRARO *et al.*, 2003).

É uma ferramenta essencial na caracterização de materiais carbonosos: trata-se de um recurso de grande importância em métodos qualitativos tais como estrutura e qualidade dos filmes (HUANG *et al.*, 2002). A análise Raman é uma técnica interessante, pois produz picos distintos para várias formas de carbono, devido a sua sensibilidade às diferentes microestruturas; é ideal na caracterização destes materiais, pois além de ser uma técnica não destrutiva é possível obter análises quanto à sua heterogeneidade e também quanto à sua forma estrutural (LOBO, 2005).

Para os nanotubos de carbono, a espectroscopia Raman proporciona importantes informações sobre a estrutura. A frequência dos modos de Raman permitidos depende do diâmetro do tubo e do ângulo quiral, sendo o número de modos independente do diâmetro (LOBO, 2004). Os espectros Raman de nanotubos de carbono têm sido amplamente estudados durante os últimos anos devido às importantes informações que podem ser obtidas através deles, tais como diâmetro dos tubos e características de condução elétrica (TSANG *et al.*, 1994; DELMOTTE *et al.*, 2002). No entanto, estes

estudos são mais desenvolvidos para os nanotubos de parede única devido à maior simplicidade de se desenvolver teoria quando há apenas uma folha de grafeno.

#### **4.2 Microscopia eletrônica de varredura**

A técnica de microscopia eletrônica de varredura permite a obtenção de imagens de alta ampliação e resolução da superfície de amostras. Através de um feixe de elétrons focalizado na amostra, são produzidos sinais que podem ser detectados e que apresentam informações sobre sua topografia. Estes sinais resultam da interação do feixe de elétrons com átomos da superfície ou em regiões próximas da amostra.

Tipicamente em um MEV, o feixe de elétrons é emitido termionicamente de um catodo de tungstênio (filamento), devido ao fato de que este material tem o mais alto ponto de fusão e a mais baixa pressão de vapor dentre todos os metais, e ainda apresenta a vantagem do seu baixo custo. Outros tipos de emissores de elétrons incluem catodos de hexaboreto de lantânio ( $\text{LaB}_6$ ) e até mesmo dióxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ), dependendo da configuração do sistema. O feixe de elétrons usualmente é emitido com uma energia no intervalo de 0,2 keV a 100 keV, e pode ser focalizado por uma ou duas lentes condensadoras em um ponto de 0,4 a 5 nm de diâmetro (REIMER, 1998).

Os tipos de sinais produzidos pela microscopia eletrônica de varredura incluem elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios-x característicos, raios-x Bremstrahlung e luz (catodoluminescência). O modo de detecção mais comum é por elétrons secundários. O número de elétrons secundários é uma função do ângulo entre a superfície da amostra e o feixe; numa superfície plana, a nuvem de elétrons secundários fica em sua maior parte contida pela amostra, mas em uma superfície inclinada a nuvem é parcialmente exposta e mais elétrons são emitidos.

Para a obtenção de uma imagem através desta técnica, a amostra deve ser eletricamente condutora ao menos na superfície. Espécies não condutoras tendem a

se carregar quando varridas pelo feixe de elétrons, causando, particularmente no modo de detecção por elétrons secundários, falhas e espaços vazios na transcodificação em imagem. Portanto, tais espécies são cobertas com uma camada ultrafina de material condutor elétrico, depositada por *sputtering* ou evaporação em alto vácuo, com espessura suficiente para formar um filme contínuo (usualmente de 1 a 10 nm). Os materiais condutores mais utilizados atualmente abrangem ouro, platina, ósmio, irídio, tungstênio, cromo, carbono e liga de ouro e paládio (FEI COMPANY, 2012).

As imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura são de caráter virtual, pois o que é visualizado é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons em variação de brilho, enquanto que uma imagem real é capturada pela radiação da luz.

### **4.3 Voltametria cíclica**

Dentre os métodos conhecidos para estudar os processos de eletrodo, os de varredura de potencial são provavelmente os mais usados (BRETT *et al.*, 1996). A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas entre corrente e potencial, em uma célula eletroquímica. A voltametria cíclica mostra-se particularmente eficiente quando se deseja conhecer a eletroatividade de compostos, investigar reações químicas acopladas e estudar superfícies de eletrodos (PLAMBECK, 1982).

Normalmente, utiliza-se uma célula convencional composta por um sistema de três eletrodos: um de trabalho (WE, do inglês *working electrode*), um de referência (RE, do inglês *reference electrode*) e um contra-eletoodo (CE, do inglês *counter electrode*), imersos em solução mantida em condição estacionária. A Figura 4.1 apresenta um esquema de célula eletroquímica.

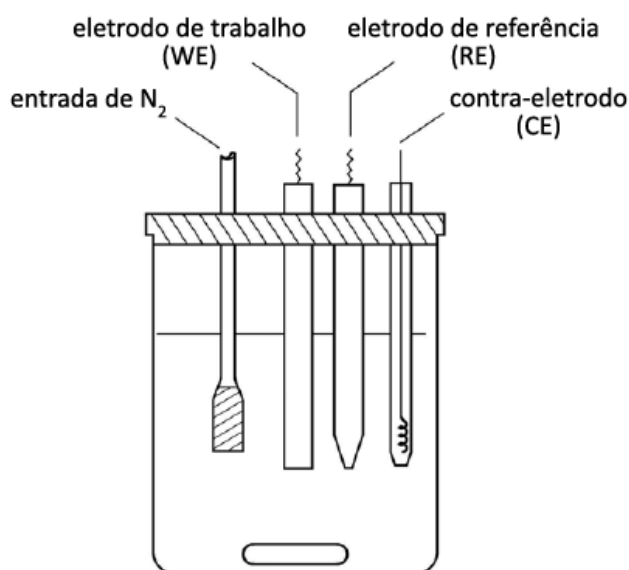


Figura 4.1 – Esquema de uma célula eletroquímica de três eletrodos.

Fonte: Adaptado de Aleixo (2003).

A amostra a ser analisada constitui o eletrodo de trabalho. A função do eletrodo de referência é permitir o monitoramento do potencial do eletrodo de trabalho. Observa-se ainda que na célula eletroquímica há uma entrada para a passagem de nitrogênio, com o objetivo de limpar a célula removendo moléculas de oxigênio dissolvido.

O método consiste basicamente em aplicar ao eletrodo de trabalho um potencial que varia continuamente com o tempo, levando à geração de um fluxo de corrente entre o contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho. Pode ser descrito pelo potencial inicial ( $E_i$ ), pelo potencial de inversão ( $E_{inv}$ ), pelo potencial final ( $E_f$ ) e pela velocidade de varredura ( $v$ ); o perfil de corrente em função do potencial resulta no voltamograma cíclico (ZOSKI, 2007).

A corrente elétrica registrada no eletrodo de trabalho pode prover da ocorrência de reações de oxidação e/ou de redução de espécies eletroativas na solução (reações faradaicas) que, por conseguinte, geram uma corrente faradaica. A corrente faradaica depende da cinética, do transporte por difusão das espécies eletroativas e da reação

de transferência de carga na interface (BIRD, 2010). Esta corrente também recebe a contribuição de uma corrente capacitiva, oriunda do carregamento da dupla camada elétrica. Esta contribuição aumenta para maiores velocidades de varredura.

Uma das principais limitações da voltametria cíclica em relação à sensibilidade é a corrente capacitiva, uma das componentes principais da corrente de fundo ou residual. A corrente faradaica também contribui com a corrente de fundo, e pode ocorrer devido a processos relacionados a diversos fatores, tais como impurezas no eletrólito de suporte ou em outro reagente empregado, ou ainda, ao oxigênio dissolvido no meio (ALEIXO, 2010).

Para os filmes de NTCVA, a capacitância específica  $C_e$  pode ser estimada a partir das curvas de voltametria cíclica de acordo com a Equação 4.1:

$$C_e = \frac{I}{v \cdot m} \quad (4.1)$$

Onde  $I$  é a corrente correspondente à tensão aplicada,  $v$  é a velocidade de varredura e  $m$  é a massa total do eletrodo de trabalho, conforme utilizado por Shah *et al.* (2009) e Niu *et al.* (2011).

Já os autores Chen *et al.* (2010) propõem que para melhor avaliar a capacitância específica através das curvas de voltametria cíclica é preciso considerar que os carregamentos voltamétricos catódicos e anódicos não apresentam comportamentos iguais, visto que as curvas não possuem simetria espelhada. Assim, empregam a relação entre a área integrada das curvas do voltamograma e a velocidade de varredura para representar a soma total dos carregamentos (Equação 4.2).

$$C_e = \frac{\int_{E_1}^{E_2} I(E) dE}{2 (E_2 - E_1) v \cdot m} \quad (4.2)$$

Onde  $\int_{E_1}^{E_2} I(E) dE$  é a carga voltamétrica total obtida por integração dos ciclos positivo e negativo da varredura,  $(E_2 - E_1)$  é a amplitude da janela de potencial,  $v$  é a velocidade de varredura em  $\text{mV.s}^{-1}$  (tipicamente entre 1 e  $200 \text{ mV.s}^{-1}$ ) e  $m$  é a massa total do eletrodo de trabalho.

Wei *et al.* (2008) analisaram a capacitância partir das curvas de voltametria cíclica em termos da área do eletrodo através da Equação 4.3:

$$C_e = \frac{I}{v \cdot A} \quad (4.3)$$

Onde  $I$  é a corrente capacitiva medida,  $v$  é a velocidade de varredura e  $A$  é a área do eletrodo.

Outro meio para avaliação da capacitância específica é calculá-la a partir dos ciclos de carga e descarga. Os autores Shah *et al.* (2009) e Niu *et al.* (2011) valeram-se da Equação 4.4:

$$C_e = \frac{I \cdot \Delta t}{(dV/dt) \cdot m} \quad (4.4)$$

Onde  $I$  é a corrente de descarga,  $\Delta t$  é o tempo do ciclo de descarga,  $dV/dt$  é a inclinação da curva de descarga e  $m$  é a massa total do filme de NTCVA no eletrodo.

Guittet (2011) discorre que as curvas de carga e descarga devem apresentar forma triangular para mostrar um comportamento capacitivo ideal (relação constante entre a variação do potencial e tempo), e que como os resultados obtidos não refletem este comportamento torna-se mais apropriado estimar a capacitância específica pela Equação 4.5:



$$C_e = \frac{I \Delta t^2}{2m \int_0^{\Delta t} V dt} \quad (4.5)$$

Onde  $I$  é a corrente aplicada,  $\Delta t$  é o tempo do ciclo de descarga,  $m$  é a massa do eletrodo de trabalho e  $\int_0^{\Delta t} V dt$  é a variação de potencial obtida por integração do ciclo de descarga.

#### **4.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica**

A lei de Ohm define a resistência em termos da razão entre potencial,  $E$  (em Volts), e corrente,  $I$  (em Ampères):

$$R = \frac{E}{I} \quad (4.6)$$

Entretanto, essa relação é válida apenas para resistores ideais, que são independentes de frequência e fase, e seguem a Equação 4.6 para qualquer valor de corrente e potencial, e não serve para explicar o comportamento de circuitos mais complexos. A impedância é então utilizada para substituir o conceito de resistência, medindo a capacidade de um circuito de suportar um fluxo de corrente, porém sem as limitações de frequência e fase (GAMRY, 2010).

A espectroscopia de impedância eletroquímica caracteriza a resposta do sistema quando um pequeno sinal AC periódico é aplicado à célula eletroquímica em diferentes frequências, variando de poucos mili hertz a centenas de quilo hertz. Então, a corrente que atravessa a célula eletroquímica é registrada. A análise da resposta do sistema proporciona informações úteis a respeito da interface do supercapacitor, sua estrutura e as reações químicas que podem ocorrer. Devido ao fato do sinal de

excitação ser pequeno, uma resposta linear ou pseudo-linear pode ser esperada, o que significa que em uma escala suficientemente pequena o comportamento aparenta ser linear. Ainda, se um potencial senoidal é aplicado, uma senóide com mesma frequência e com a fase deslocada será observada (GAMRY, 2012).

Ao realizar análises de espectroscopia de impedância eletroquímica, é preciso que o sistema esteja em estado estacionário durante todo o tempo necessário para a aquisição do espectro. Uma causa comum de problemas desta técnica é a ocorrência de flutuações no sistema observado. Na prática, pode ser muito difícil atingir o estado estacionário – a célula eletroquímica pode sofrer mudanças devido a vários fatores, tais como:

- adsorção de impurezas da solução;
- crescimento de camada de óxido;
- acúmulo de produtos de reações;
- degradação de filmes;
- mudanças de temperatura.

Os dados da espectroscopia de impedância eletroquímica são analisados adequando-os a um circuito elétrico equivalente. Este circuito equivalente pode ser extremamente complicado, mas é geralmente composto de elementos básicos como capacitores e resistores. Cada elemento do circuito deve explicar os comportamentos físico e químico do sistema ou parte dele, como condutividade iônica, resistência do eletrólito, capacitância da dupla camada e resistência de transferência de cargas (GUITTET, 2011).

A célula de Randles simplificada é usualmente empregada como base para o estudo do circuito elétrico equivalente. Ela apresenta três componentes: uma resistência da solução ( $R_e$ ), um capacitor para a dupla camada ( $C_{dc}$ ) e uma resistência de transferência de carga ( $R_{tc}$ ). A capacitância da dupla camada encontra-se em paralelo com a resistência de transferência de carga. Além de servir como um modelo útil para

o estudo da impedância, a célula de Randles simplificada é também o ponto de partida para a interpretação de modelos mais complexos. O circuito equivalente para esta célula está representado na Figura 4.2.

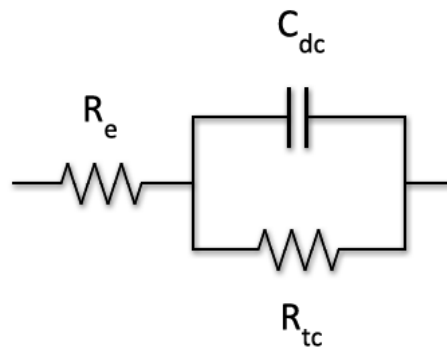


Figura 4.2 – Circuito equivalente para a célula de Randles simplificada.

Fonte: Adaptado de Gamry (2010).

Vale ressaltar que não há somente um único circuito capaz de descrever um espectro de impedância eletroquímica. Portanto, não se pode assumir que um circuito equivalente que produz um bom ajuste ao conjunto de dados representa um modelo físico preciso da célula.

A resistência da solução (eletrólito) é frequentemente um fator significativo na impedância de uma célula eletroquímica. Os potenciostatos modernos compensam a resistência entre o eletrodo de referência e o contra-eletrodo, porém a resistência entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho ainda exerce influência sobre as medidas coletadas, de modo que deve ser levada em consideração quando da busca por um circuito equivalente.

Para uma solução iônica, a resistência do eletrólito dependerá da concentração iônica, do tipo de íons, da temperatura e ainda da geometria da área na qual a corrente flui. Entretanto, a maioria das células eletroquímicas não apresenta uma distribuição de corrente uniforme na área definida entre o eletrodo de referência e o eletrodo de

trabalho, de modo que o grande problema em calcular a resistência do eletrólito está então na determinação do caminho por onde a corrente flui e a geometria desta área. Felizmente, estes dados podem ser obtidos através do ajuste matemático do espectro obtido.

Outro resultado proveniente da espectroscopia de impedância eletroquímica é o gráfico de Nyquist (Figura 4.3), no qual pode-se observar os valores da parte imaginária da impedância ( $Z''$ ) em função dos valores da parte real ( $Z'$ ).

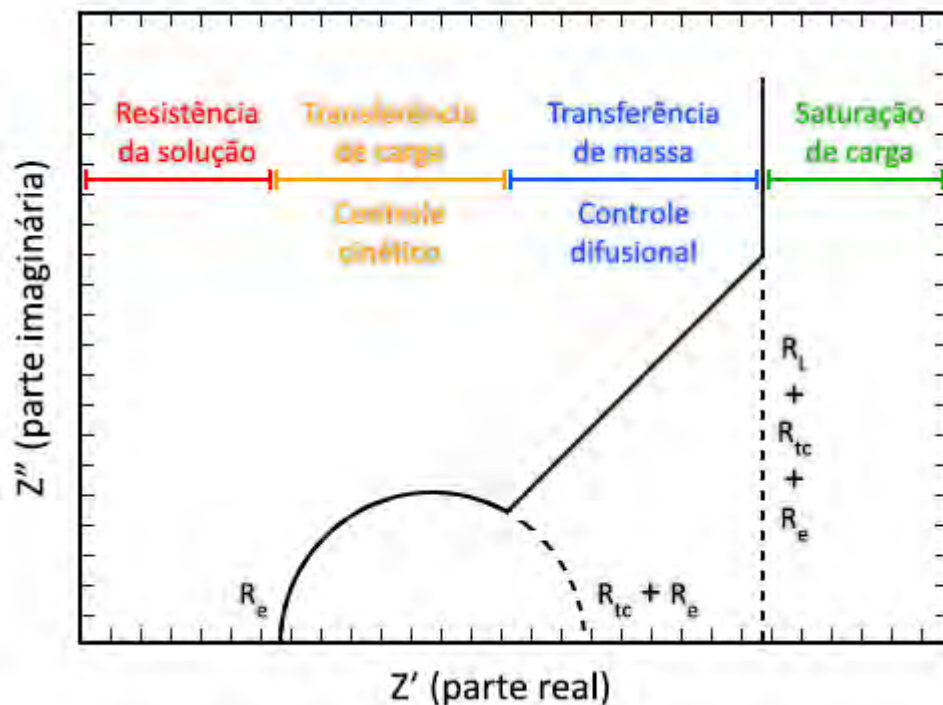


Figura 4.3 – Representação de um gráfico de Nyquist ideal para uma ampla faixa de frequência: é possível observar um semicírculo, onde estão evidenciados o comportamento controlado pela transferência de cargas, e uma reta com inclinação igual a 1, mostrando o controle dos processos difusionais.

Fonte: Arquivo da autora (2013).

Se esta análise é realizada em uma ampla faixa de frequência, é possível separar diferentes processos ocorridos no sistema: processos controlados pela cinética das reações redox, na região de altas frequências ( $\geq 10^4$  Hz), e processos controlados pelo transporte de massa, na região de baixas frequências ( $<10^{-1}$  Hz).

Na região de altas frequências (lado esquerdo do gráfico), observa-se o efeito da relaxação de transferência de carga. Através do semicírculo desta região é possível obter-se os valores das resistências do eletrólito ( $R_e$ ) e da transferência de carga ( $R_{tc}$ ): na primeira interseção do semicírculo com o eixo real, tem-se  $R_e$ , e na segunda,  $R_e + R_{tc}$ . Quando o semicírculo aparece de forma incompleta no gráfico, é necessário realizar um ajuste para encontrar estes valores (GIROTTO e PAOLI, 1999).

A capacitância da dupla camada ( $C_{dc}$ ), resultante do acúmulo de cargas na interface entre o eletrodo de trabalho e o eletrólito, pode ser obtida pela Equação 4.7:

$$C_{dc} = \frac{1}{2 \pi f R_{tc}} \quad (4.7)$$

Onde  $f$  é a frequência de relaxação, que ocorre no ponto máximo do semicírculo. Na região de baixas frequências, é possível perceber dois comportamentos distintos:

- a reta de inclinação igual a 1, que representa a dominância dos processos de difusão (região de difusão semi-infinita), onde se considera uma difusão irrestrita em um grande eletrodo planar, denominada como impedância de Warburg;
- e a reta perpendicular ao eixo real, para a região em que o transporte de massa é limitado em favor do acúmulo de carga, onde tem-se um comportamento puramente capacitivo.

A interseção desta reta perpendicular com o eixo real dá o valor de  $R_L + R_{tc} + R_e$ , permitindo a determinação do valor de  $R_L$ , que é a resistência limite do eletrodo.

Uma limitação do gráfico de Nyquist é a ausência dos valores de frequência utilizados para obter cada ponto.

## 5 METODOLOGIA

Nesta seção é abordada a metodologia empregada para a preparação das amostras, o crescimento dos filmes de NTCVA, o tratamento superficial e a posterior caracterização.

### 5.1 *Preparação das amostras*

Para o crescimento das amostras, foram empregados três substratos ao longo deste trabalho:

- inicialmente utilizou-se placas de grafite convencional (não-pirolítica), com medidas de aproximadamente 1,0 x 0,6 cm e espessura de 0,4 cm;
- num segundo momento empregou-se placas de cobre com baixo teor de oxigênio, com área de cerca de 4 cm<sup>2</sup> e espessura de 0,2 cm;
- posteriormente, foram usadas placas de liga de titânio Ti-6Al-4V, com área de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> e espessura de 0,05 cm.

#### 5.1.1 *Amostras de grafite*

A preparação das amostras de grafite envolveu dois processos – um conjunto de amostras inicialmente foi submetido a um banho de ultrassom com propanona por 10 minutos; outro conjunto foi lixado com lixa grano 1200 e polido com pasta de diamante de 0,1 micra, e foi também submetido ao banho de ultrassom nas mesmas condições.

Após a limpeza, foi depositado um filme fino de níquel através de uma evaporadora de feixe de elétrons (modelo EB3 Multihearth Electron Beam Source sobre uma base controladora Auto 306, ambas da Edwards), localizada no Laboratório de Células

Solares do LAS/INPE (Figura 5.1). As amostras receberam filmes de níquel com diferentes espessuras, sendo estas 10, 25, 50 e 100 nm.



Figura 5.1 – Evaporadora EB3 Multihearth Electron Beam Source, localizada no Laboratório de Células Solares.

Fonte: Arquivo da autora (2012).

### 5.1.2 Amostras de cobre

A preparação das amostras de cobre requereu inicialmente um lixamento com lixa grano 600 para uma limpeza superficial, com o intuito de remover óxidos que se formam espontaneamente na superfície das placas. A seguir as amostras foram



submetidas a um banho de ultrassom com álcool isopropílico por 10 minutos, e foram submersas numa solução de limpeza por 3 minutos para finalização da limpeza. A composição da solução utilizada é apresentada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Composição da solução de limpeza.

Reagente	Fórmula	Percentual volumétrico
ácido fosfórico concentrado	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	55%
ácido nítrico concentrado	HNO <sub>3</sub>	25%
ácido acético glacial	CH <sub>3</sub> COOH	20%

Fonte: Newby, 2001

Após este procedimento, as amostras foram lavadas com água deionizada para evitar contaminações. A seguir, receberam um filme de cromo depositado através de um banho eletrolítico (composição da solução informada na Tabela 5.2), sob temperatura de 60 °C, com corrente de 20 mA e 5 V de tensão, com tempos de deposição de aproximadamente 45 e 90 segundos (Figura 5.2). O objetivo da aplicação deste filme é sua atuação como barreira difusora, evitando que o catalisador empregado durante o crescimento difunda-se na amostra na etapa posterior de crescimento dos nanotubos de carbono.

Tabela 5.2 – Composição da solução do banho eletrolítico.

Reagente	Fórmula	Quantidade (g/L)
trióxido de cromo	CrO <sub>3</sub>	250
ácido sulfúrico concentrado	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5

Fonte: Newby, 2001.

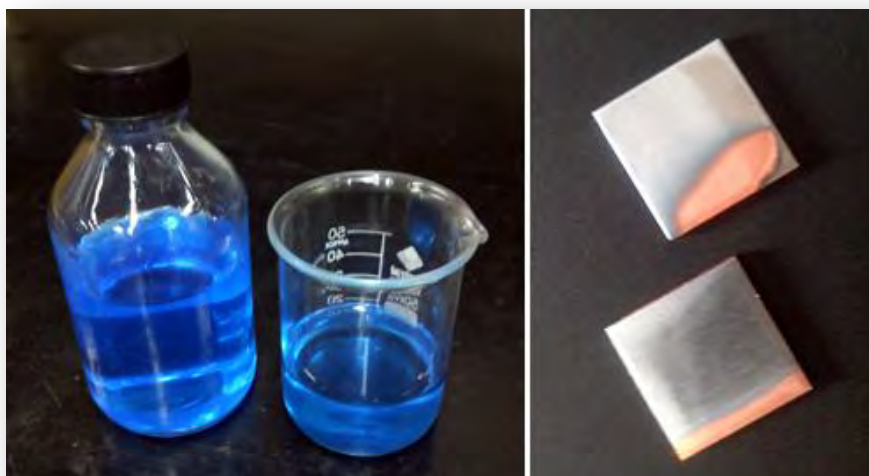


Figura 5.2 – À esquerda, a solução de ácidos sulfúrico, nítrico e acético empregada para a limpeza química dos substratos, e à direita, amostras com o filme de cromo já depositado.

Fonte: Arquivo da autora (2012).

### 5.1.3 Amostras de liga de titânio

Assim como as amostras de cobre, as amostras de liga de titânio também foram lixadas com lixa grano 600 e banhadas com álcool isopropílico em ultrassom por 10 minutos. Em seguida, as amostras foram aquecidas a aproximadamente 600°C em uma mufla para formar uma camada de nitreto e óxido de titânio (TiN/TiO<sub>2</sub>) sobre sua superfície (Figura 5.3). Esta camada apresenta um aspecto dourado e atua como uma barreira de difusão para suportar a deposição do catalisador e impedir que o mesmo difunda-se ao longo da espessura da amostra durante o processo de crescimento dos NTCVA.

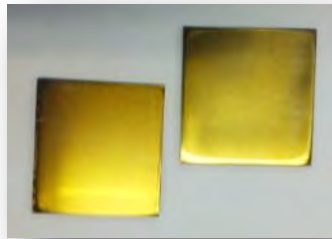


Figura 5.3 – Aspecto dourado observado nas amostras de Ti-6Al-4V após a formação da camada de TiN/TiO<sub>2</sub>.

Fonte: Arquivo da autora (2012).

Sobre esta camada de TiN/TiO<sub>2</sub> foi depositado um filme fino de cerca de 10 nm do catalisador metálico através da evaporadora de feixe de elétrons já mencionada. Os catalisadores empregados nestas amostras foram o níquel e também o ferro. Esta etapa seguiu a parametrização determinada por Antunes (2006).

#### 5.1.4 Crescimento e funcionalização dos filmes de NTCVA

Realizou-se o crescimento dos filmes diretamente sobre o substrato com o objetivo de minimizar a resistência de contato entre o filme e o substrato (CHEN *et al.*, 2002). Para as amostras de grafite e liga de titânio, a produção dos filmes de NTCVA foi realizada no reator de CVD assistido por plasma de microondas (Figura 5.4), que conta com uma câmara de alumínio anodizado. A pressão no reator foi monitorada por um sensor Barocel, e a entrada de gases foi medida por um controlador de fluxo de massa MKS-247C. Na altura do porta-amostra, há três janelas de quartzo para observação do experimento, e sob o porta-amostra há uma resistência de tungstênio para aquecimento. A temperatura é monitorada por um termopar localizado ao centro do porta-amostra, que se comunica com a câmara do reator por um pequeno orifício.



Figura 5.4 – Fotografia do reator MWCVD, localizado no Laboratório de Diamantes e Nanotubos. No canto inferior direito encontra-se a fonte de microondas e sobre ela, o transformador que regula o aquecimento do porta-amostras através da resistência.

Fonte: Arquivo da autora (2012).

O procedimento de síntese dos NTC envolveu dois estágios. No primeiro, a amostra foi aquecida até cerca de 300°C e então submetida a um plasma sob atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>, 10 sccm) e hidrogênio (H<sub>2</sub>, 90 sccm) a uma pressão de  $6 \times 10^3$  Pa por cinco minutos, chegando a atingir temperaturas de até 800°C no porta-amostra ao final deste estágio. Tal operação faz-se necessária para criar nanoilhas do catalisador metálico, para que possam nuclear os nanotubos.

Num segundo estágio, adicionou-se a alimentação de metano ( $\text{CH}_4$ , 14 sccm) como fonte de carbono por um período que variou de 1 a 2 minutos, no qual ocorreu o crescimento dos NTC alinhados verticalmente ao substrato. Estes parâmetros foram adaptados ao reator baseando-se nos melhores resultados observados por Antunes *et al.* (2006) e Ramos (2011).

Para as amostras de cobre, não se utilizou o reator MWCVD, pois devido à alta energização do plasma o substrato poderia derreter. Neste caso foi empregado o método CVD térmico através de um reator tubular de quartzo com um forno acoplado. Em uma das extremidades, o reator possui acoplada uma resistência externa que realiza a evaporação de materiais voláteis precursores. A outra extremidade conecta-se a uma bomba mecânica para fazer vácuo e conta ainda com um sistema de exaustão e refrigeração dos gases remanescentes do processo (Figura 5.5).



Figura 5.5 – Fotografia do reator utilizado para o processo de CVD térmico, localizado no Laboratório de Diamantes e Nanotubos.

Fonte: Arquivo da autora (2012).

Neste reator, o catalisador é evaporado junto ao precursor volátil através de uma resistência, e ambos são carregados pelo fluxo de gás inerte até o substrato. Empregou-se o ferroceno ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) como precursor de ferro para a catálise e a cânfora ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ) como fonte de carbono e hidrogênio, numa quantidade de 5 g, onde estavam misturados numa proporção de 16% de ferroceno para 84% de cânfora, em massa; ambos os reagentes são da marca Vetec.

Para a realização do crescimento, o reator foi inicialmente submetido a uma pressão de  $1 \times 10^{-2}$  bar para a remoção do oxigênio. Após o estabelecimento da pressão, abriu-se o fluxo de gás inerte (nitrogênio, 1000 sccm) e o sistema de vácuo foi desligado, permitindo que a pressão se igualasse à atmosférica. O forno foi então acionado, aquecendo o reator até 850 °C. Uma vez que a temperatura foi atingida, a resistência iniciou o aquecimento de até 200 °C dos precursores voláteis. Durante cerca de 40 minutos, estas condições são mantidas, e o fluxo de nitrogênio promove o arraste dos precursores volatilizados para os substratos posicionados ao longo do reator; os gases que não reagiram no processo de crescimento são exauridos. Encerrada esta etapa, o forno e o reator são desligados e aguarda-se o resfriamento do reator para retirada das amostras.

Após o crescimento das amostras foi necessário ainda funcionalizá-las através de plasma de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) para que pudessem assumir caráter superhidrofílico. Esta etapa utilizou um reator montado pelo grupo DIMARE para aplicar a técnica de plasma DC pulsado (Figura 5.6), através de uma fonte chaveada pulsada e bipolar. Esta fonte tem frequência de operação ajustável de 10 a 80 kHz com duração de pulso variando de 5 a 95% do ciclo total. Para obtenção das características desejadas neste trabalho, empregou-se a frequência de 20 kHz e uma duração de pulso de até 47% do período total. O fluxo de 1 sccm de  $\text{O}_2$  foi mantido através de controladores de fluxo mássico. Conforme utilizado por Ramos (2011), as amostras foram tratadas com 2 minutos de plasma a uma pressão de 80 mTorr, porém a tensão aplicada neste trabalho foi de 700 V.



Figura 5.6 – Fotografia do reator de plasma DC pulsado, localizado no Laboratório de Diamantes e Nanotubos.

Fonte: Arquivo da autora (2013).

## **5.2 Caracterização**

### *5.2.1 Caracterização morfológica e estrutural*

Para confirmar a morfologia e estrutura das amostras deste trabalho, as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman foram empregadas. As análises morfológicas foram realizadas com ampliações de 100 a 20.000 vezes através de um microscópio JEOL JSM 5310 VPI, localizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS)/INPE. Os espectros Raman foram obtidos utilizando um

sistema Renishaw, modelo 2000, também instalado no LAS/INPE, dotado de um laser de argônio para excitação no visível ( $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ ) com geometria de retroespalhamento. O deslocamento Raman foi calibrado usando o pico do diamante em  $1332 \text{ cm}^{-1}$ . Como parâmetro para aquisição selecionou-se a região de 500 a  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , com 3 acumulações e um tempo de exposição de 100 s. As medidas foram realizadas ao ar e à temperatura ambiente. Como a intensidade do laser pode consumir o filme de nanotubos, para a calibragem do foco admitiu-se até metade da potência, porém a mesma foi reduzida quase ao mínimo para a realização das análises.

### 5.2.2 *Caracterização eletroquímica*

As amostras foram caracterizadas do ponto de vista da capacitância específica, analisadas por voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e ciclos de carga e descarga.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em eletrólito aquoso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M à temperatura ambiente, preparado através da diluição do ácido comercial com água deionizada com resistividade mínima de  $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Um fio de platina atuou como contra-eletrodo. Os ensaios foram realizados numa célula eletroquímica padrão de três eletrodos, de vidro, com volume de 100 mL, da marca Metrohm.

O conjunto de equipamentos empregados foi composto por dois potenciostatos da linha Autolab da Metrohm, modelo PGSTAT 302, localizados no Laboratório de Eletroquímica do LAS/INPE e no Laboratório de Nanotecnologia Biomédica da UNIVAP. Ambos os equipamentos são operados via computador pelo software Nova 1.8, também da Metrohm.

Para a determinação da massa de nanotubos de carbono para os cálculos de capacitância, foram realizadas duas séries de pesagens em microbalança analítica eletrônica. Utilizou-se equipamento da marca Mettler, modelo MT5, com capacidade para até 5100 mg e sensibilidade de  $1 \text{ }\mu\text{g}$ , localizado no Laboratório de Integração e



Testes (LIT) do INPE. A primeira série de medidas foi realizada antes das amostras sofrerem a bateria de análises eletroquímicas e a segunda série foi tomada após a realização dos experimentos, tendo as amostras sido limpas e os nanotubos de carbono removidos. Pela subtração destes valores foi possível determinar a massa de nanotubos que estava presente nas amostras durante as análises eletroquímicas.



Figura 5.7 – Fotografia da microbalança analítica eletrônica, localizada no Laboratório de Integração e Testes.

Fonte: Arquivo da autora (2013).



## 6 RESULTADOS

Este capítulo apresenta as imagens e gráficos obtidos a partir das análises realizadas durante este estudo. Foram produzidas mais de 100 amostras, nas quais foram testadas diferentes condições de crescimento, com pequenas variações, e ainda diferentes materiais, conforme elencado no capítulo anterior.

### 6.1 *Caracterização morfológica e estrutural*

Após o crescimento dos filmes sobre as amostras de grafite, foi realizada uma análise por microscopia eletrônica de varredura para a observação da presença de nanotubos e do alinhamento do filme (Figura 6.1).

Conforme observado nas imagens obtidas, os nanotubos de carbono não cresceram alinhados sobre o substrato de grafite para nenhuma das diferentes espessuras do filme catalisador, devido à presença de poros na superfície. Os pontos brancos evidenciam as partículas de níquel que se desprenderam do substrato e participaram do mecanismo de crescimento “via ponta” dos nanotubos. Observou-se ainda, especialmente em (b) e em (d), o aparecimento de estruturas indesejadas, de caráter tubular, porém muito mais largas que os nanotubos.

Como o não-alinhamento dos nanotubos estava relacionado com a superfície defeituosa do substrato de grafite, cogitou-se que através do lixamento e polimento do substrato seria possível obter uma superfície mais adequada para o crescimento do filme alinhado. Entretanto, ao contrário das expectativas, os nanotubos cresceram novamente em não-alinhamento, levando à conclusão de que os defeitos (poros) da estrutura gráfica encontravam-se ao longo de todo o substrato, e que o processo de lixamento e polimento não contribuiu para uma melhora da superfície.

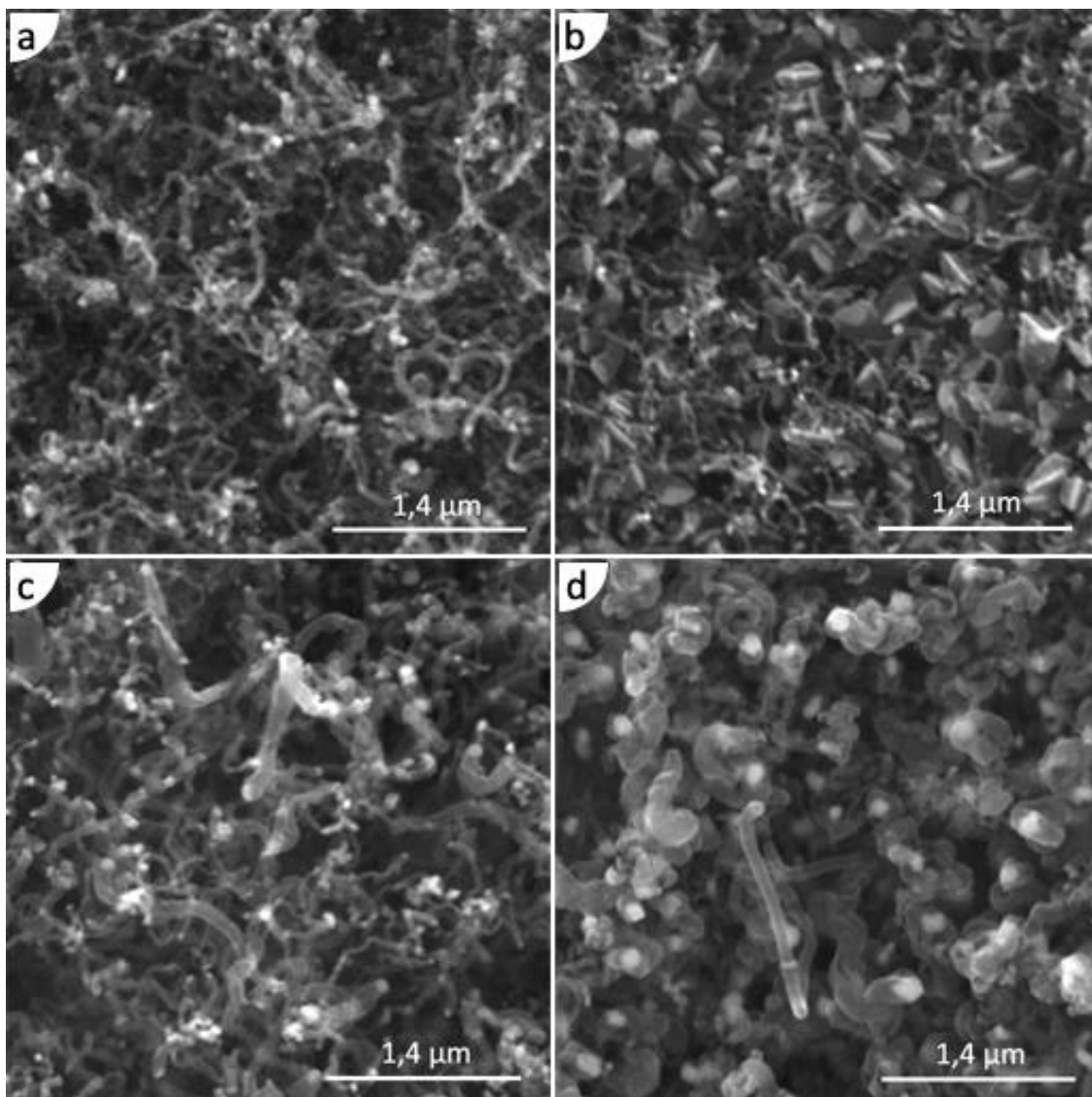


Figura 6.1 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras com substrato de grafite crescidas com diferentes espessuras do filme de níquel: (a) 10 nm, (b) 25 nm, (c) 50 nm, (d) 100 nm. Ampliação de 20000 x.

Buscando outro substrato para a aplicação em supercapacitores, o cobre pareceu uma alternativa interessante para o trabalho, pois apresenta uma baixa resistividade (de  $1,72 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$  à temperatura ambiente). Porém o cobre não favorece o crescimento de nanotubos de carbono: ele não é capaz de catalisar a decomposição dos hidrocarbonetos, visto que a interação da superfície de cobre com hidrocarbonetos não leva à ruptura das ligações carbono-carbono (RODRIGUEZ, 1993). Portanto, foi

necessário empregar um catalisador metálico (ferro) durante o processo de crescimento dos nanotubos, e, para evitar a difusão das partículas do catalisador pelo substrato, foi conferido às amostras uma barreira intermediária de cromo.

A verificação das imagens de microscopia das amostras de cobre (Figura 6.2) não revelou a presença de NTCVA, tanto para as amostras que receberam o filme de cromo por 45 segundos quanto para aquelas que foram tratadas por 90 segundos sob as mesmas condições do banho eletrolítico. Nas imagens destes grupos de amostras, também não se observou a presença de partículas metálicas do catalisador, e acredita-se que a barreira de cromo, nas condições de deposição e crescimento empregadas, não foi capaz de evitar a difusão do catalisador no substrato, causando sua depleção ou envenenamento.

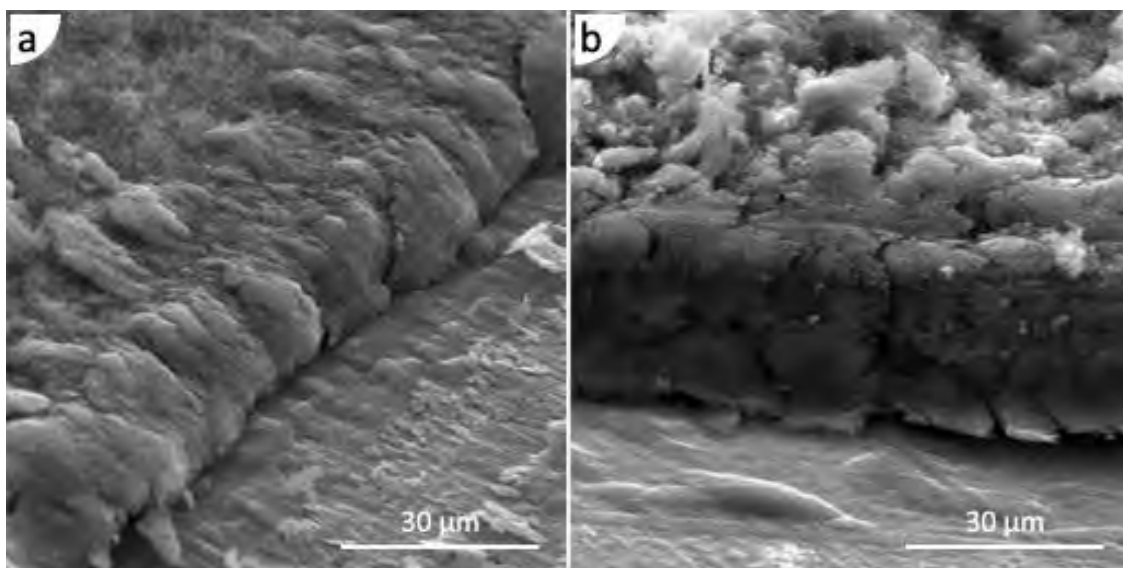


Figura 6.2 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de substrato de cobre crescidas no reator de CVD térmico. Em (a), amostra com filme de cromo depositado durante 45 segundos, e em (b), amostra com filme de cromo depositado durante 90 segundos. Ampliação de 1000x.

Outro argumento que reforça a suspeita da ineficiência da barreira de cromo e justifica a formação de carbono amorfo é dado por Rodriguez (1993): quando a superfície de cobre é exposta às partículas de ferro, o catalisador passa a ser uma mistura de ambos, capaz de decompor hidrocarbonetos, sem, no entanto, promover a formação de estruturas gráficas ordenadas.

Após testar os substratos de grafite e cobre sem conseguir obter um crescimento satisfatório de filmes de NTCVA, decidiu-se recorrer à liga de titânio. Este substrato já havia sido empregado em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa envolvendo NTCVA. Devido a mudanças sofridas pelo reator, as condições de crescimento sofreram pequenas variações ao longo deste trabalho. A Figura 6.3 apresenta duas imagens obtidas por MEV mostrando o filme de NTCVA crescido com catalisador de ferro, conforme obtido. É possível observar a homogeneidade do filme em (a) e em (b) estima-se que a espessura do filme crescido seja de cerca de 25  $\mu\text{m}$ .

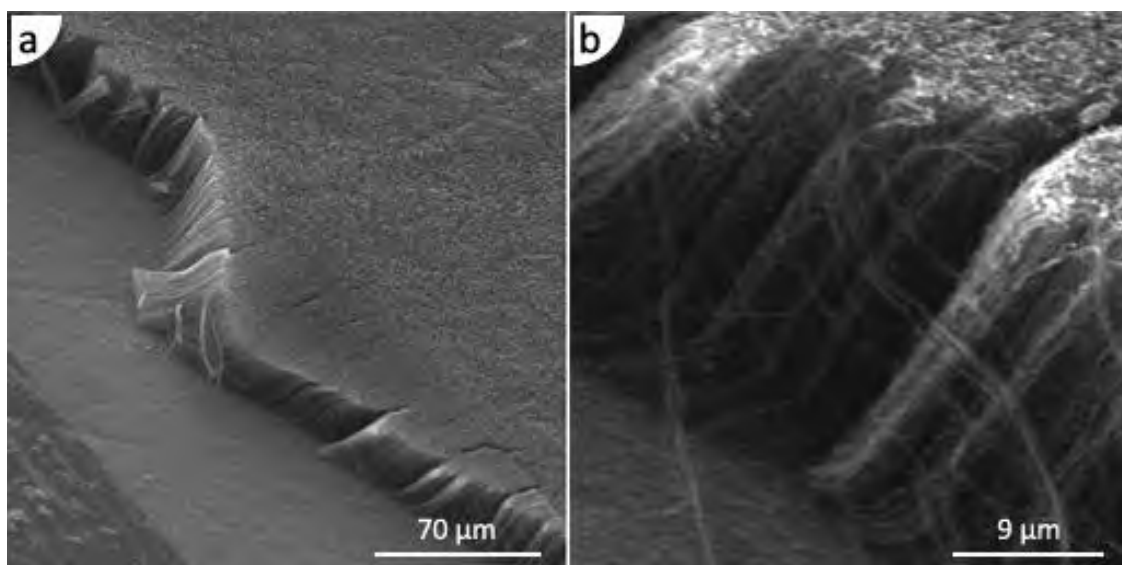


Figura 6.3 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostra com substrato de liga de titânio crescida com catalisador de ferro. Em (a), pode-se observar um filme homogêneo de nanotubos de carbono verticalmente alinhados; em (b), observa-se que o filme de NTCVA tem aproximadamente 25  $\mu\text{m}$  de espessura. Ampliação de 500x em (a) e de 3500x em (b).

A característica hidrofóbica instável do filme de NTCVA foi observada por imagens de microscopia eletrônica para uma amostra conforme crescida submetida à interação com a água por 10 minutos (Figura 6.4). Durante este intervalo de tempo, a água permeou a superfície por entre os espaços vazios, e após sua evaporação os tubos se agruparam formando micro-padrões irregulares e quebrando o alinhamento do filme.

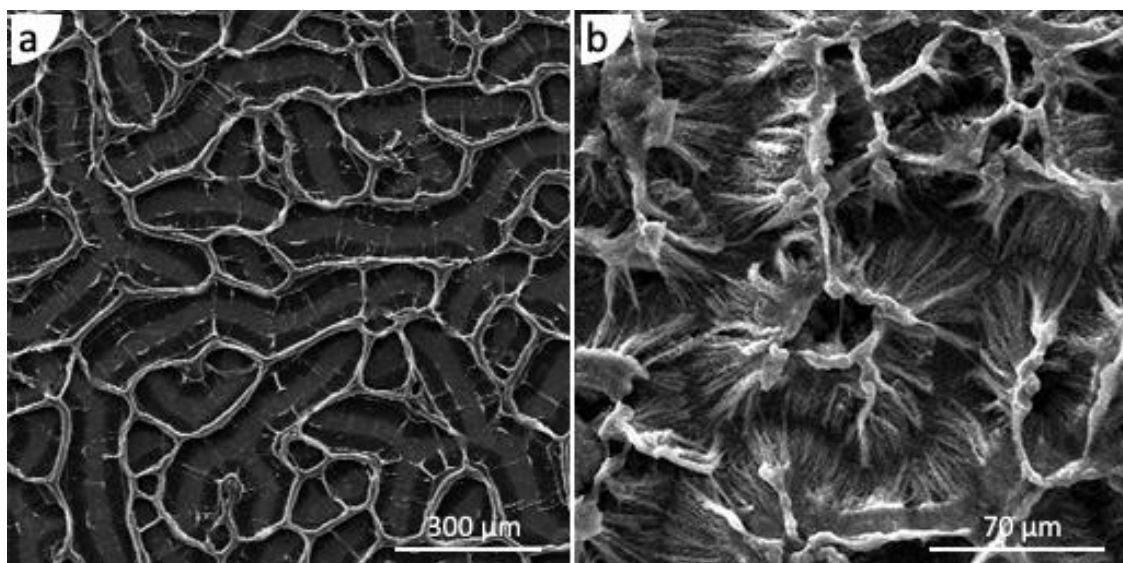


Figura 6.4 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostra com filme de NTCVA conforme crescida sobre substrato de liga de titânio: o efeito gerado pela interação com a água cria um micro-padrão irregular. Ampliação de 100x em (a) e de 500x em (b).

Com o processo de funcionalização por plasma de  $O_2$ , ocorreu uma modificação superficial nos NTCVA, adicionando grupos carboxílicos altamente polares sobre a superfície das amostras, o que conferiu-lhes o comportamento superhidrofílico estável.

Através da espectroscopia Raman buscou-se confirmar a presença dos nanotubos de carbono, bem como verificar a qualidade estrutural das amostras. Na Figura 6.5 é possível observar as bandas D, G, D', D+G e 2D' no espectro estendido da amostra

conforme crescida (NTCVA) e após o tratamento de plasma (NTCVA – O<sub>2</sub>) para funcionalização.

### Espectro Raman de NCTVA

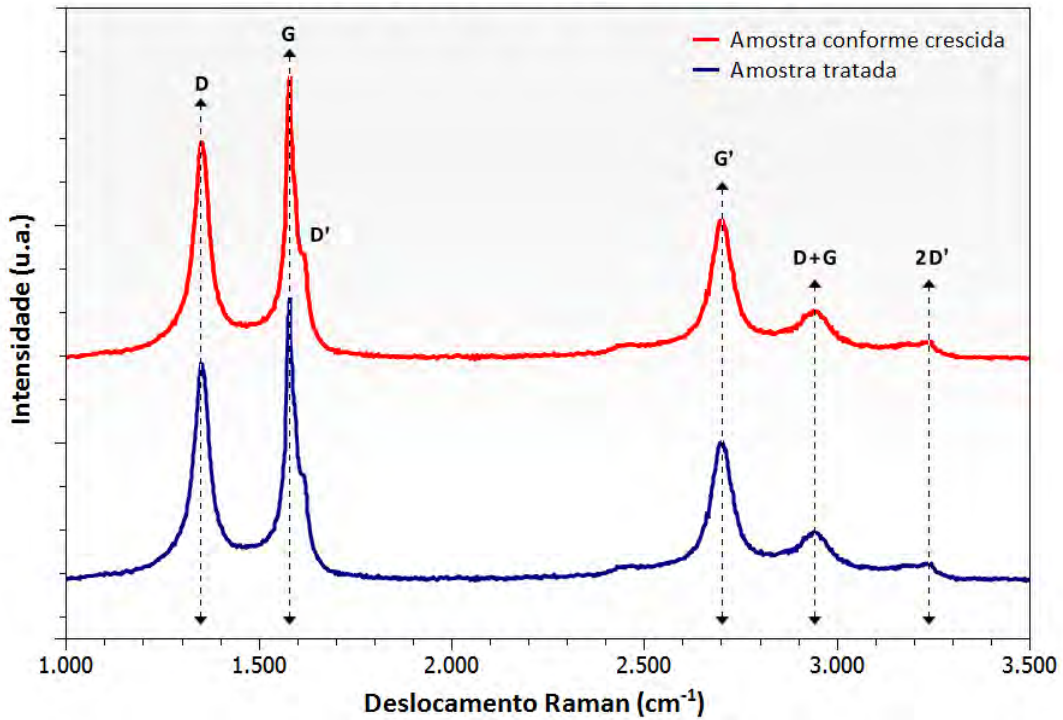


Figura 6.5 – Espectro Raman estendido para amostra conforme crescida e após tratamento de plasma de O<sub>2</sub> por 2 minutos.

A Tabela 6.1 traz os principais parâmetros dos espectros analisados: posição central e largura à meia altura (FWHM, do inglês *full width at half maximum*) das bandas D e G, bem como o índice I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>.

Tabela 6.1 – Parâmetros do espectro Raman das amostras analisadas.

Amostras	Banda D (cm <sup>-1</sup> )	Banda G (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
NTCVA	1355,61	1583,38	0,86
NTCVA – O <sub>2</sub>	1348,58	1579,16	0,71



Conforme o esperado para nanotubos de carbono de paredes múltiplas, pode-se observar as bandas D e G posicionadas em torno de 1350 e 1580  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Verifica-se ainda a presença da banda D' em torno de 1617  $\text{cm}^{-1}$ . No espectro Raman de segunda ordem, a banda G' encontra-se posicionada em aproximadamente 2703  $\text{cm}^{-1}$ , a banda D+G em 2945  $\text{cm}^{-1}$  e a banda 2D' em 3242  $\text{cm}^{-1}$ . Nota-se ainda a presença de um ombro a 2450  $\text{cm}^{-1}$ . A razão entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) para a amostra conforme crescida e após tratada por plasma variou pouco, e não houve nenhum deslocamento significativo das bandas observadas.

A Figura 6.6 ilustra o espectro Raman de primeira ordem de três diferentes amostras analisadas (uma amostra conforme crescida, uma amostra tratada a plasma de  $\text{O}_2$  durante 1 minuto e uma amostra tratada por 2 minutos), com a deconvolução das bandas D, G e D'. A Tabela 6.2 apresenta os valores referentes aos ajustes realizados para estes espectros: posição central e largura à meia altura (FWHM, do inglês *full width at half maximum*) das bandas D e G, além do índice  $I_D/I_G$ .

Tabela 6.2 – Parâmetros dos ajustes realizados ao espectro Raman das amostras analisadas.

Amostras	Banda D ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda G ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM (D)	FWHM (G)	$I_D/I_G$
NTCVA	1350,01	1581,27	44,79	28,91	1,05
NTCVA – $\text{O}_2$ [1]	1354,99	1580,37	47,34	31,07	0,91
NTCVA – $\text{O}_2$ [2]	1354,97	1580,44	61,52	44,20	0,86

Para a deconvolução das bandas D e G utilizou-se a curva de ajuste Lorentziana, e para a banda D' utilizou-se a curva Gaussiana (ANTUNES *et al.*, 2007). Para obter-se um melhor ajuste da curva, foi preciso acrescentar uma banda adicional em torno de 1500 a 1550  $\text{cm}^{-1}$ , através de uma curva Gaussiana. Segundo Osswald *et al.* (2005), esta banda surge devido a grupos polares incorporados à superfície dos nanotubos.

A banda G é uma característica típica das camadas gráficas e corresponde à vibração tangencial dos átomos de carbono; é levemente assimétrica, aparecendo próxima à frequência da grafite (COSTA *et al.*, 2008).

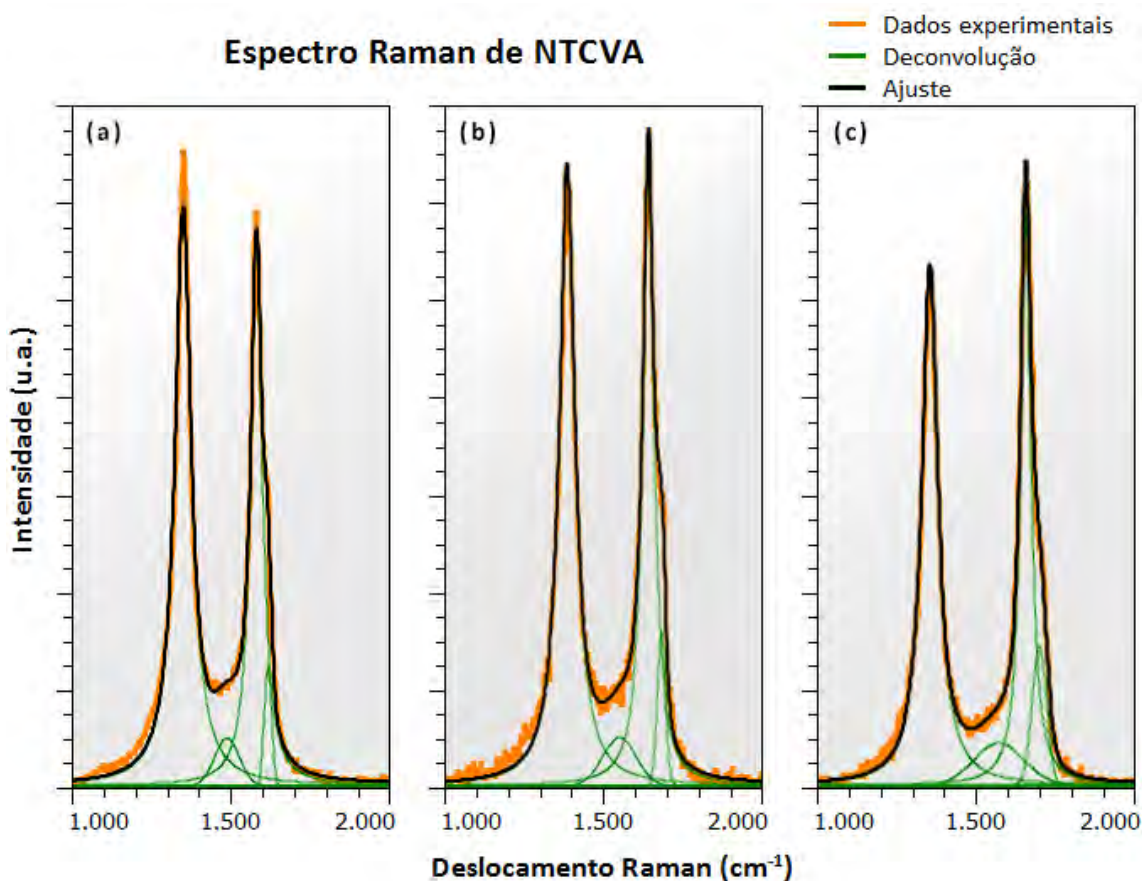


Figura 6.6 – Espectros Raman de primeira ordem para três amostras distintas: (a) conforme crescida; (b) tratada por plasma de  $O_2$  durante 1 minuto; (c) tratada por plasma de  $O_2$  durante 2 minutos.

A expressão da banda D em materiais carbonosos é usualmente atribuída a uma característica de desordem, gerada pelo efeito do tamanho finito das partículas na estrutura (distorção da rede cristalina). Para nanotubos de carbono, mudanças na banda D podem indicar alterações estruturais nas paredes devido à introdução e incorporação de diferentes espécies químicas. Assim, a banda D tem sido frequentemente empregada como um indicador da qualidade dos nanotubos há muitos anos (DRESSELHAUS *et al.*, 2005).

Osswald *et al.* (2005) afirmam, com relação à banda D, que sua presença não é necessariamente uma característica intrínseca dos nanotubos de carbono, visto que

pode se originar do carbono amorfo contido na amostra, e que a contribuição de defeitos e de outras formas de carbono (tais como anéis) para a banda D ainda não é integralmente compreendida. Entretanto, concordam que para o caso específico dos nanotubos de paredes múltiplas os defeitos nas paredes geram um sinal muito maior do que no caso de nanotubos de parede dupla ou única.

Devido à técnica utilizada para o crescimento dos nanotubos, estima-se que as amostras não continham quantidade considerável de carbono amorfo, pois no reator MWCVD há uma quantidade abundante de hidrogênio. Desta forma, a intensidade da banda D observada antes do tratamento de plasma dá-se em função das pontas fechadas dos nanotubos e das partículas de catalisador encapsuladas na superfície, visto que as análises foram realizadas no topo do filme de NTCVA (ANTUNES *et al.*, 2007).

A razão  $I_D/I_G$  é usualmente vista como um indicativo do nível de funcionalização dos nanotubos de carbono (RAO *et al.*, 2000). Neste caso, foi possível observar uma redução nos valores de  $I_D/I_G$ , o que pode indicar que ocorreu a abertura das pontas, dos hemisférios de fulereno que mantinham os nanotubos de carbono fechados. As variações observadas entre as bandas D e G podem ser atribuídas também a diferentes densidades do filme de NTCVA na área analisada de cada amostra, bem como à remoção das partículas metálicas catalisadoras que estavam presentes na superfície do filme devido ao mecanismo de crescimento via ponta.

As mudanças observadas para a largura e intensidade relativas das bandas D e G, segundo Ramos (2011), tem relação com a quebra de simetria da estrutura hexagonal ordenada das paredes dos nanotubos. Esta quebra de simetria ocasiona a alteração das ligações de hibridização  $sp^2$  em  $sp^3$ , e pode advir dos processos oxidativos do tratamento de funcionalização.

Além da modificação do caráter hidrofóbico para hidrofílico, a inserção dos grupos oxigenados e a abertura das pontas dos nanotubos de carbono pelo processo de funcionalização são de grande importância para este trabalho. De acordo com o

estudo realizado por Holloway *et al.* (2008), nanotubos de parede múltipla com pontas oxidadas (muito defeituosas) apresentam uma maior taxa de transferência de elétrons do que nanotubos com pouco ou nenhum defeito, indicando que nas pontas (região com maior quantidade de defeitos e ligações livres) localizam-se seus sítios eletroativos.

## **6.2 Caracterização eletroquímica**

Nesta seção, as propriedades eletroquímicas dos eletrodos de nanotubos de carbono crescidos sobre o substrato de liga de titânio foram investigadas através de voltametria cíclica, ciclos de carga e descarga e espectroscopia de impedância. Em cada análise realizada, buscou-se posicionar o eletrodo de referência o mais próximo possível do eletrodo de trabalho, com o objetivo de reduzir o efeito da resistência da solução, bem como manter a mesma distância entre os eletrodos da célula, para efeito de comparação entre os dados obtidos, conforme observado em Zoski (2007).

Inicialmente, são apresentados na Tabela 6.3 os valores de massa obtidos através da pesagem de um conjunto de 10 amostras em microbalança analítica. Para esta etapa do trabalho, as amostras foram pesadas após sua preparação, e, depois de utilizadas nas análises eletroquímicas, a camada de nanotubos de carbono foi removida e realizou-se a pesagem final. Através da diferença entre os valores finais e iniciais obteve-se a massa de nanotubos de carbono presente em toda a superfície das amostras.

Entretanto, nos ensaios eletroquímicos, apenas parte desta massa é utilizada, pois o aparato que permite mergulhar a amostra na célula eletroquímica e conectá-la ao sensor do potenciostato enclausura suas extremidades. Assim sendo, é necessário admitir que a massa de nanotubos de carbono está uniformemente distribuída sobre a superfície da amostra, e com base na área disponível pelo aparato calculou-se a massa proporcional. Estes valores foram empregados posteriormente para o cálculo da capacitância específica.

Tabela 6.3 – Valores de massa para um conjunto de 10 amostras de NTCVA.

<b>Amostras</b>	<b>Peso inicial (mg)</b>	<b>Peso final (mg)</b>	<b>Massa total de nanotubos (mg)</b>	<b>Massa utilizada nas análises (mg)</b>
141	121,269	121,145	0,124	0,039
142	112,156	112,048	0,108	0,034
143	111,386	111,304	0,082	0,026
144	107,861	107,742	0,119	0,038
145	125,158	125,099	0,059	0,019
146	103,027	102,859	0,168	0,053
147	127,827	127,720	0,107	0,034
148	101,333	101,249	0,084	0,027
149	123,975	123,793	0,182	0,058
150	121,656	121,621	0,035	0,011

Considerando os valores de massa determinados, calculou-se um valor médio de 0,107 mg por amostra de NTCVA e um valor médio de massa efetivamente utilizada (massa total do eletrodo de trabalho) de 0,034 mg, para um eletrodo com área de contato igual a 0,317 cm<sup>2</sup>.

### 6.2.1 Voltametria cíclica

A técnica de voltametria cíclica foi empregada para avaliar o comportamento e o valor da capacitância específica das amostras de NTCVA crescidos sobre substrato de liga de titânio e funcionalizadas por plasma de O<sub>2</sub>. Dos vários voltamogramas obtidos, foram selecionados os mais pertinentes à discussão neste capítulo. As Figuras 6.7, 6.8 e 6.9 trazem as respostas mais características dos ensaios realizados para diferentes amostras. O eletrólito utilizado em todas as análises foi a solução de ácido sulfúrico 0,5 M, e o intervalo de potencial investigado foi de 0 a 1 V, limitado pelo potencial de eletrólise da água. As análises foram conduzidas em ambiente condicionado a 24 °C.

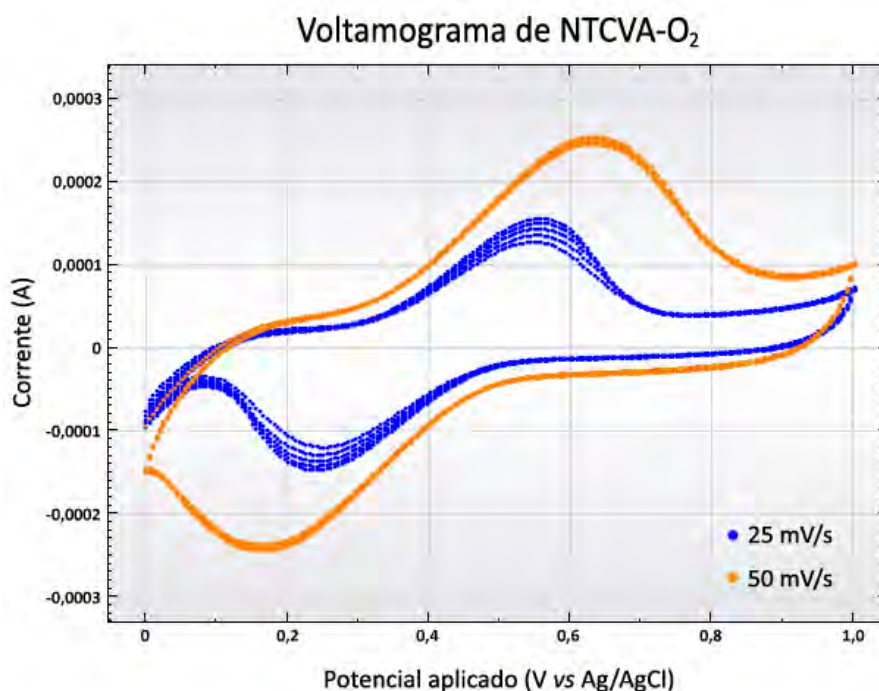


Figura 6.7 – Voltamograma cíclico para o eletrodo de NTCVA-O<sub>2</sub> em diferentes velocidades de varredura (amostra 066).

Para a amostra 066, segundo a equação utilizada por Shah *et al.* (2009) e Niu *et al.* (2011), estimou-se a capacitância específica em 164,40 F.g<sup>-1</sup> para a velocidade de varredura de 25 mV.s<sup>-1</sup> e em 109,09 F.g<sup>-1</sup> para a velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>.

Já pela equação mostrada por Chen *et al.* (2010), calculou-se o valor de 49,92 F.g<sup>-1</sup> para a velocidade de varredura de 25 mV.s<sup>-1</sup> e 25,07 F.g<sup>-1</sup> para a velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>.

A capacitância por área foi estimada de acordo com Wei *et al.* (2008) em 1,76 mF.cm<sup>-2</sup> para a velocidade de varredura de 25 mV.s<sup>-1</sup> e em 1,17 mF.cm<sup>-2</sup> para a velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>.

A presença de pseudocapacitância é mostrada pelos picos redox no meio do voltamograma da Figura 6.7, que são relacionados a processos faradaicos, e não à capacitância da dupla camada elétrica. Os valores de capacitância específica, portanto,

receberam uma contribuição da pseudocapacitância. Kim e colaboradores (2010) alegam que a pseudocapacitância pode ser induzida pelos grupos oxigenados produzidos por tratamentos oxidativos, que introduzem processos faradaicos.

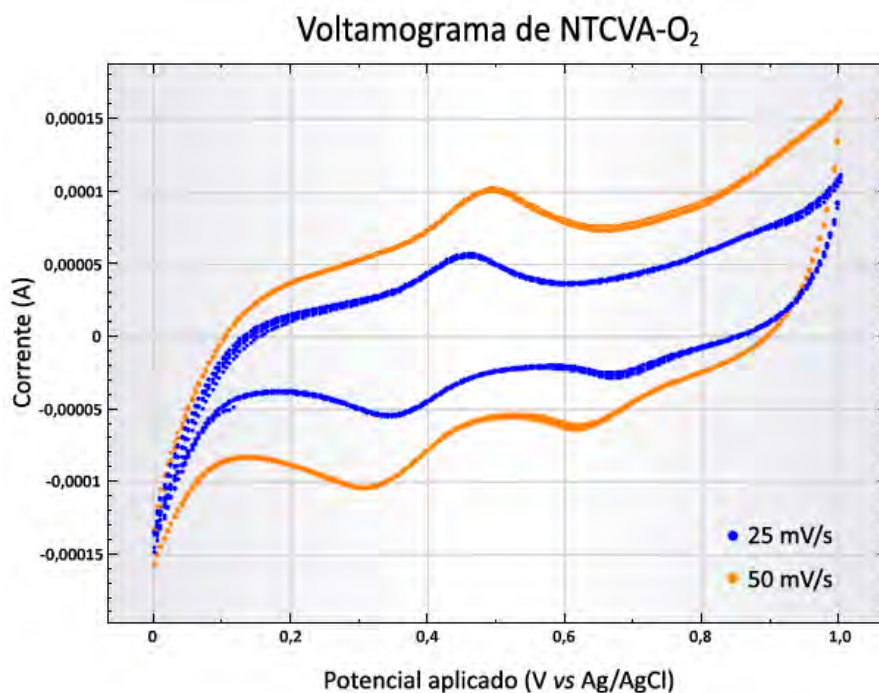


Figura 6.8 – Voltamograma cíclico para o eletrodo de NTCVA-O<sub>2</sub> em diferentes velocidades de varredura (amostra 069).

Para a amostra 069, segundo a equação utilizada por Shah *et al.* (2009) e Niu *et al.* (2011), estimou-se a capacitância específica em 60,32 F.g<sup>-1</sup> para a velocidade de varredura de 25 mV.s<sup>-1</sup> e em 59,56 F.g<sup>-1</sup> para a velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>.

Através da equação empregada nos estudos realizados por Chen *et al.* (2010), calculou-se o valor de 31,27 F.g<sup>-1</sup> para a velocidade de varredura de 25 mV.s<sup>-1</sup> e 30,58 F.g<sup>-1</sup> para a velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>.

A capacitância por área foi estimada conforme proposto por Wei *et al.* (2008) em 0,64 mF.cm<sup>-2</sup> para a velocidade de varredura de 25 mV.s<sup>-1</sup> e em 0,65 mF.cm<sup>-2</sup> para a velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>.

Os picos no meio do voltamograma da Figura 6.8 também evidenciam a atuação de pseudocapacitância para esta amostra, porém de forma inferior do que aquela observada para a Figura 6.7.

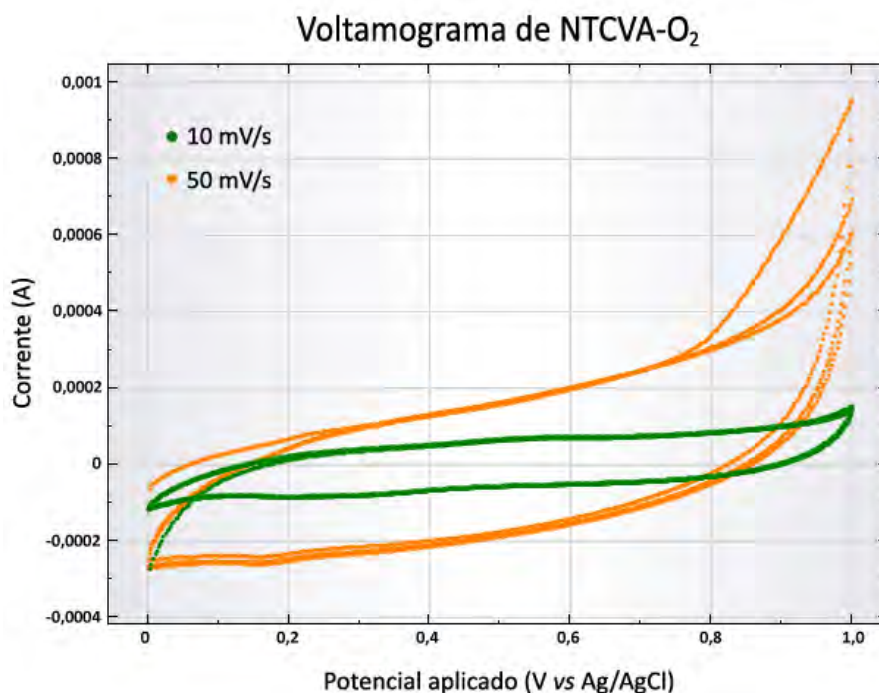


Figura 6.9 – Voltamograma cíclico para o eletrodo de NTCVA-O<sub>2</sub> em diferentes velocidades de varredura (amostra 052).

Para a amostra 052, segundo a equação utilizada por Shah *et al.* (2009) e Niu *et al.* (2011), estimou-se a capacitância específica em 192,71 F.g<sup>-1</sup> para a velocidade de varredura de 10 mV.s<sup>-1</sup> e em 96,20 F.g<sup>-1</sup> para a velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>.

De acordo com a equação proposta por Chen *et al.* (2010), obteve-se os valores de 150,16 F.g<sup>-1</sup> para a velocidade de varredura de 10 mV.s<sup>-1</sup> e de 50,44 F.g<sup>-1</sup> para a velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>.

A capacitância por área foi estimada de acordo com Wei *et al.* (2008) em 2,07 mF.cm<sup>-2</sup> para a velocidade de varredura de 10 mV.s<sup>-1</sup> e em 1,03 mF.cm<sup>-2</sup> para a velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>.



Para este terceiro gráfico, a pseudocapacitância é baixa e tem-se praticamente apenas a capacitância da dupla camada elétrica. Segundo Chen *et al.* (2002), o formato simples, “retangular” (sem picos) deste voltamograma resulta, provavelmente, da distribuição dos nanotubos. Como nanotubos de carbono apresentam propriedades eletrônicas sensíveis a variações estruturais (comprimento, diâmetro, helicidade), o voltamograma simples é uma média de picos muito próximos representando a transferência de elétrons para cada tubo. Kim *et al.* (2010) corroboram esta ideia, atribuindo o bom desempenho do eletrodo ao alinhamento dos nanotubos e à integração direta entre o filme e o coletor de corrente (substrato).

É sabido que a obtenção de um voltamograma “retangular” para uma ampla variação de velocidades de varredura é um dos maiores objetivos quando se estuda capacitores eletroquímicos de dupla camada. Este comportamento é muito importante para as aplicações práticas, pois implica em maiores valores de densidade de energia e densidade de potência. Portanto, o voltamograma “retangular” sugere que o eletrodo de NTCVA é um bom candidato para utilização em supercapacitores.

A Tabela 6.4 apresenta uma comparação dos resultados obtidos para as três amostras em questão, avaliadas pelas diferentes equações.

Tabela 6.4 – Comparação entre valores de capacitância específica obtidos através das equações apresentadas por Shah *et al.* (2009) e Niu *et al.* (2011) e Chen *et al.* (2010).

<b>Amostras</b>	<b>Velocidade de varredura (mV.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Capacitância por Shah e Niu (F.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Capacitância por Chen (F.g<sup>-1</sup>)</b>
066 (Figura 6.7)	25	164,40	49,92
	50	109,09	25,07
069 (Figura 6.8)	25	60,32	31,27
	50	59,56	30,58
052 (Figura 6.9)	10	192,71	150,16
	50	96,20	50,44

Conforme os dados da tabela, os valores de capacitância específica estão de acordo com as observações da literatura para supercapacitores de NTCVA.

De acordo com vários autores (NIU *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2002; CUI *et al.*, 2011), a pseudo-capacitância pode ser atribuída em parte às partículas metálicas do catalisador remanescentes na amostra ou ainda à distribuição dos nanotubos no filme, e segundo Cui (2011) pode contribuir amplamente para os valores de capacitância específica. Entretanto, como as amostras foram tratadas com plasma de O<sub>2</sub>, acredita-se que este processo causou a abertura dos tubos e a remoção das partículas catalisadoras que havia na superfície do filme.

Observou-se ainda que a capacitância específica dos nanotubos diminui com o aumento da velocidade de varredura. Esta é uma limitação da técnica, na qual o intervalo de tempo entre cada passo de potencial acaba não permitindo a carga total do capacitor antes da execução do próximo passo. Assim, as menores velocidades de varredura são aquelas que mais se aproximam do valor correto.

### 6.2.2 Ciclos de carga e descarga

Para avaliar o desempenho capacitivo do eletrodo de NTCVA, as amostras foram submetidas a ciclos de carga e descarga. Os ciclos de carga e descarga galvanostáticos foram investigados usando a técnica cronopotenciométrica, conduzidos no limite de 0 a 1 V com densidade de corrente aplicada de 100  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . As análises foram conduzidas em potencial de circuito aberto, a aproximadamente 0,2 V, e em ambiente condicionado a 24 °C. A Figura 6.10 apresenta as curvas obtidas durante 5 ciclos desta análise para uma amostra.

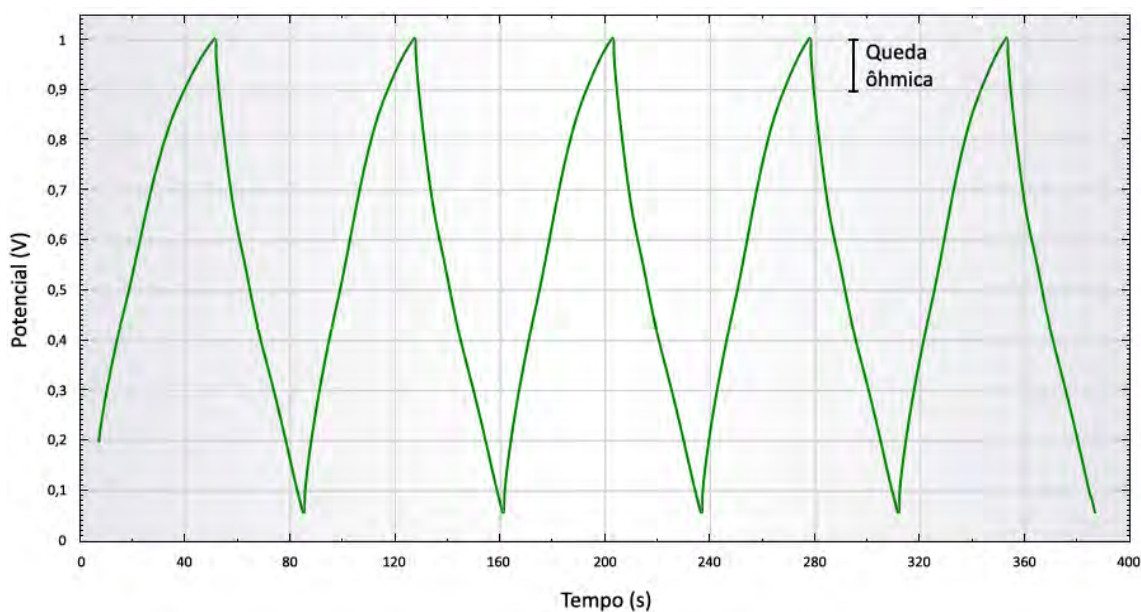


Figura 6.10 – Curvas de carga e descarga para o eletrodo de NTCVA *versus* Ag/AgCl em meio 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com densidade de corrente 100  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . No detalhe está evidenciada a queda ôhmica sofrida no início dos ciclos de descarga.

A principal característica observada nas curvas de carga e descarga é a forma não-linear e não-triangular, com uma queda explícita no início dos ciclos de descarga. Esta queda ôhmica denota efeitos resistivos no eletrodo, que são responsáveis pelo aquecimento da célula (efeito Joule) levando a uma perda de energia que não pode ser convertida em trabalho. Quando muito grande, este aquecimento pode levar à degradação dos materiais que compõem o eletrodo. Em alguns casos ele pode provocar o aumento da pressão de vapor do eletrólito com conseqüente vazamento ou explosão da bateria ou capacitor. A queda ôhmica surge quando a diferença entre o potencial aplicado e o registrado é igual ou maior que 5%, e pode sugerir que a densidade da corrente de trabalho é muito elevada para a condutibilidade iônica do eletrólito (OLIVEIRA e BERTAZZOLI, 2011).

A capacitância específica calculada a partir do ciclo de descarga foi de 127,36  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$  segundo a equação utilizada por Shah *et al.* (2009) e Niu *et al.* (2011) e de 201,23  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$

segundo a equação proposta por Guittet (2011). Este valor foi superior ao resultado de vários trabalhos encontrados na literatura para supercapacitores baseados em NTCVA. O processo de funcionalização por plasma de O<sub>2</sub> foi responsável pela inserção de grupos polares na superfície do filme de NTCVA, o que levou a uma melhor interação com os íons da solução eletrolítica (baixa resistência de transferência de cargas). Conforme avaliado por Ramos (2011), este método de funcionalização confere uma maior oxidação do que as demais técnicas aplicadas por outros autores.

A Tabela 6.5 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos neste trabalho, por meio de voltamogramas e curvas de carga e descarga, com alguns dos valores da literatura para filmes de NTCVA crescidos sobre substratos metálicos e testados em eletrólito aquoso. Os valores de capacitância específica obtidos através da voltametria cíclica, retirados da literatura, são relativos à velocidade de varredura apresentada pelo estudo que mais se aproximou de 10 mV.s<sup>-1</sup>.

Tabela 6.5 – Comparação entre os valores de capacitância específica obtidos neste trabalho e os principais valores encontrados na literatura.

<b>Autores</b>	<b>Voltametria (F.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Carga e Descarga (F.g<sup>-1</sup>)</b>
Este trabalho	192,71	201,23
Chen <i>et al.</i> , 2002	146	115,7
Du <i>et al.</i> , 2005	-	20
Gao <i>et al.</i> , 2008	83	-
Kim <i>et al.</i> , 2012	160	-
Niu <i>et al.</i> , 2011	34	35
Ramos, 2011	-	915
Shah <i>et al.</i> , 2009	21,57	14,6
Yoon <i>et al.</i> , 2004	207,3	-

A partir das observações das Tabelas 6.4 e 6.5, pode-se perceber que as metodologias para determinar o desempenho de um material como eletrodo para supercapacitores ainda não são padronizadas, de forma que várias técnicas apresentam resultados muito diferentes. Outra razão para esta ampla variação é que cada metodologia pode contribuir com diferenças significativas para a capacitância.

### 6.2.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Com a espectroscopia de impedância, buscou-se avaliar a resposta do sistema de forma correlata à estrutura e às propriedades eletroquímicas do filme de nanotubos de carbono.

O gráfico de Nyquist obtido para o eletrodo de NTCVA é apresentado na Figura 6.11.

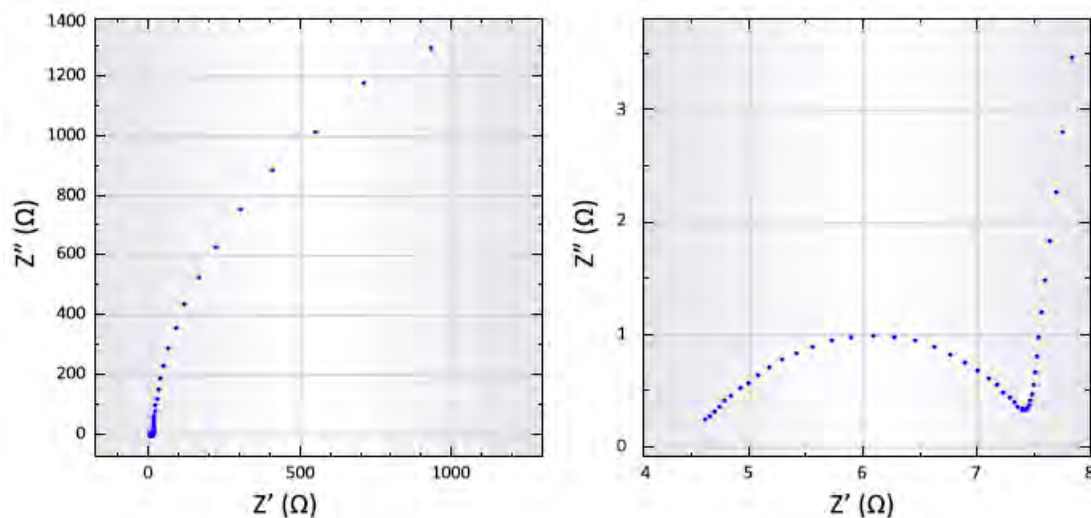


Figura 6.11 – À esquerda, gráfico de Nyquist obtido para o eletrodo de NTCVA funcionalizado por plasma de  $O_2$  (1 minuto de tratamento) em eletrólito de solução 0,5 M de  $H_2SO_4$ . À direita, detalhe ampliado do gráfico para a região de altas frequências.

O comportamento de impedância mostra dois processos ocorrendo nas regiões de altas e baixas frequências. Na primeira região tem-se o comportamento do sistema

bem estabelecido para altas frequências, onde verifica-se a presença de um semicírculo relacionado com os processos de transferência de carga do eletrodo analisado. A partir do ajuste realizado para esta região do gráfico de Nyquist, obteve-se os valores de  $4,52 \Omega$  para a resistência do eletrólito ( $R_e$ ),  $3,08 \Omega$  para a resistência da transferência de carga ( $R_{tc}$ ) e a capacitância da dupla camada ( $C_{dc}$ ) foi estimada em  $8,34 \mu F$ .

O alto valor de  $R_e$  indica que pode haver um componente resistivo adicional contribuindo para este parâmetro. Como este valor é muito superior ao esperado para a resistividade do eletrólito  $0,5 M$  de  $H_2SO_4$ , estima-se que o contato entre o filme de NTCVA e o substrato metálico imponha esta resistência. O valor obtido para  $R_{tc}$  também foi superior ao esperado, mostrando que a interação entre o eletrodo de trabalho e o eletrólito pode ser aprimorada. Tal fato pode ser o reflexo de que a amostra em questão sofreu tratamento de plasma de  $O_2$  por apenas 1 minuto, resultando num caráter superhidrofílico inferior àquele das amostras tratadas por 2 minutos. Este desempenho fica evidenciado também no baixo valor de  $C_{dc}$ .

A segunda região do gráfico de Nyquist refere-se à resposta do sistema para as perturbações em baixas frequências. Nela pode-se confirmar o comportamento capacitivo do filme de NTCVA, onde a parte imaginária da impedância aumenta drasticamente para frequências mais baixas. A influência crescente dos processos de difusão para frequências mais baixas, o que leva a crer que, quando se reduz a frequência, há tempo suficiente para que ocorra a interação nos poros mais internos do eletrodo, dependentes de um processo difusivo lento.

Levando em conta os resultados observados ao longo deste capítulo, faz-se aqui algumas considerações finais.

Durante o decorrer deste trabalho, observou-se um valor muito inferior de capacitância para algumas amostras. Uma possível causa para este fato pode estar relacionada com uma má formação da barreira de difusão entre o catalisador e o substrato (filme não contínuo), de modo que durante a produção das amostras, na

etapa de formação de nanoilhas do metal catalisador, o substrato acabou exposto e causou prejuízos à síntese.

Como apenas a parte funcionalizada dos nanotubos de carbono contribui para a capacitância, e a funcionalização por plasma de O<sub>2</sub> não atinge os nanotubos por completo, estima-se que o verdadeiro valor de capacitância específica dos eletrodos testados seja levemente maior, uma vez que se considere somente a massa que contribui efetivamente para a formação da dupla camada elétrica. Shah *et al.* (2009) corroboram este argumento, mostrando que a capacitância específica de supercapacitores baseados em nanotubos de carbono aumenta com a redução do comprimento dos nanotubos.

Ervin *et al.* (2012) comentam em seu trabalho que uma desvantagem em utilizar-se nanotubos de carbono de paredes múltiplas em relação aos de parede única é que as paredes mais internas dos nanotubos de paredes múltiplas contribuem para a massa mas não para a área superficial do filme. Raut *et al.* (2012) reforçam este argumento em seu trabalho, no qual observaram que a capacitância específica para nanotubos de carbono de paredes múltiplas aumenta com a redução do diâmetro e do espaçamento dos tubos internos. Enquanto avalia-se o filme de NTCVA de paredes múltiplas do ponto de vista do desempenho, esta consideração pode ser ignorada. Porém, ao encarar o valor de capacitância específica como propriedade do material, deve-se ressaltar que o valor real é provavelmente superior àquele estimado pelos cálculos.





## 7 CONCLUSÕES

No início deste trabalho, buscou-se produzir filmes de nanotubos de carbono verticalmente alinhados sobre os substratos de grafite e cobre. Não se obteve sucesso nestas etapas, visto que a estrutura amplamente defeituosa da grafite não permitiu aos filmes um crescimento alinhado e que a barreira de difusão conferida às placas de cobre não foi capaz de manter as partículas de catalisador na superfície do substrato. Recorreu-se à liga Ti6Al4V, já utilizada previamente pelo grupo para a produção de NTCVA. Entretanto, com as mudanças sofridas pelo reator MWCVD ao longo do tempo, os parâmetros do processo de crescimento dos filmes não resultaram mais em amostras com as características esperadas no início deste trabalho.

O caráter natural superhidrofóbico dos nanotubos de carbono pode restringir suas aplicações, porém esta situação é contornável com o tratamento a plasma de O<sub>2</sub>, que os torna superhidrofílicos. A funcionalização através da incorporação de grupos oxigenados modifica permanentemente sua superfície e permite sua aplicação no campo da eletroquímica, promovendo uma taxa de transferência de elétrons efetiva.

As metodologias para determinar de forma confiável o desempenho de um material como eletrodo para supercapacitores ainda não são devidamente padronizadas, de forma que várias técnicas apresentam resultados muito diferentes. As comparações apresentadas evidenciam o quão diferente se pode avaliar um mesmo eletrodo.

Através da investigação das propriedades eletroquímicas, constatou-se razoável capacitância específica. Ainda que se leve em conta a divergência entre os valores obtidos de uma mesma análise para uma mesma amostra, os resultados de capacitância específica estão de acordo com as informações encontradas na literatura.

O emprego de filmes de nanotubos de carbono pode apresentar diversas vantagens, tais como a simplificação da arquitetura e a redução do peso dos supercapacitores. Para dispositivos portáteis, a redução do peso é um fator importante.

Os filmes de nanotubos de carbono verticalmente alinhados apresentam um potencial significativo como material para eletrodos de dispositivos de armazenamento de energia leves e de tamanho diminuto. Sua importância cresce ainda mais devido a seus baixos custos de produção em comparação aos onerosos processos de extração e refino do lítio, o principal eletrodo de baterias. Outra grande vantagem surge frente à ocorrência de vazamento: capacitores baseados em nanotubos de carbono não apresentam risco de explosão, ao contrário do lítio. O principal desafio na aplicação deste material para dispositivos de armazenamento de energia está na interface entre o filme e o coletor de corrente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEIXO, L. Voltametria: conceitos e técnicas. **www.chemkeys.com**, v. 52, p. 104, 2003. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2003/03/25/voltametria-conceitos-e-tecnicas/>>. Acesso em: 20 jul. 2011.
- ANDO, Y.; ZHAO, X. L. Synthesis of carbon nanotubes by arc-discharge method, **New diamond and frontier carbon technology**, v. 16, n. 3, p. 123-137, 2006.
- ANTUNES, E. F. **Estudo de nanotubos de carbono como fonte de elétrons na geração de plasmas**. 193 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2006. Disponível em: <<http://mtc-m17.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/02.15.17.21/doc/publicacao.pdf>>. Acesso em: 15 nov. 2012.
- ANTUNES, E. F.; LOBO, A. O.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes, **Carbon**, v. 45, p. 913-921, 2007.
- ANTUNES, E. F.; LOBO, A. O.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; MARTIN, A. A.; VERÍSSIMO, C. Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation, **Carbon**, v. 44, p. 2202-2011, 2006.
- ARTURO, A.; MARLIO, C. Diseño y construcción de una máquina de wimshurst para la enseñanza de la electrostática, **Revista colombiana de Física**, v. 36, n. 2, p. 430, 2004.
- ÁVILA, A. F.; LACERDA, G. S. R. Molecular mechanics applied to single-walled carbon nanotubes, **Materials Research**, v. 11, n. 3, 2008.
- BIRD, J. **Electrical and Electronic Principles and Technology**. Elsevier Limited, 2010. 427 p.
- BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Almedina, 1996. 496 p.
- CANTEC SYSTEMS. What is an electrochemical capacitor?. **www.cantecsystems.com**, 2008. Disponível em: <<http://www.cantecsystems.com/ccrdocs/how-electrochemical-capacitors-work.pdf>>. Acesso em: 28 abr. 2012.
- CHEN, J. H.; LI, W. Z.; WANG, D. Z.; YANG, S. X.; WEN, J. G.; REN, Z. F. Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors, **Carbon**, v. 40, p. 1193-1197, 2002.
- CHEN, X.; WANG, R.; XU, J.; YU, D. TEM investigation on the growth mechanism of carbon nanotubes synthesized by hot-filament chemical vapor deposition. **Micron**, v. 35, p. 455-460, 2004.

CHEN, W.; FAN, Z.; GU, L.; BAO, X.; WANG, C. Enhanced capacitance of manganese oxide via confinement inside carbon nanotubes, **Chemical Communications**, v. 46, n. 22, p. 3905-3907, 2010.

CI, L.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P. M. Vertically aligned large-diameter double-walled carbon nanotube arrays having ultralow density, **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 23, p. 9077-9080, 2007.

COLLINS, P. G.; AVOURIS, P. Nanotubes for electronics. **Scientific American**, v. 283, n. 6, p. 62-69, 2000.

CONWAY, B. E. **Electrochemical supercapacitors**: scientific fundamentals and technological applications. Kluwer Academic Pub, 1999. 736 p.

CONWAY, B. E. Electrochemical capacitors: their nature, function and applications. **Electrochemistry Encyclopedia**, Case Western Reserve University, 2003. Disponível em: <<http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-c03-elchem-cap.htm>>. Acesso em: 10 dez. 2012.

CONWAY, B. E.; BIRSS, V.; WOJTOWICZ, J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors, **Journal of Power Sources**, v. 66, n. 1-2, p. 1-14, 1997.

COSTA, S.; BOROWIAK-PALEN, E.; KRUSZYŃSKA, M.; BACHMATIUK, A.; KALEŃCZUK, R. J. Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy, **Material Science of Poland**, v. 26, n. 2, p. 433-441, 2008.

CUI, X.; HU, F.; WEI, W.; CHEN, W. Dense and long carbon nanotube arrays decorated with Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for electrodes of electrochemical supercapacitors, **Carbon**, v. 49, p. 1225-1234, 2011.

DAI, H. Controlling nanotube growth, **Physics World**, v. 598, p. 43-48, 2000.

DE RESENDE, V. G.; ANTUNES, E. F.; LOBO, A. O.; OLIVEIRA, D. A. L.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Growth of carbon nanotube forests on carbon fibers with an amorphous silicon interface, **Carbon**, v. 48, p. 3655-3658, 2010.

DECKER, F. Volta and the Pile. **Electrochemistry Encyclopedia**, Case Western Reserve University, 2005. Disponível em: <<http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-v01-volta.htm>>. Acesso em: 09 fev. 2013.

DELMOTTE, J. P. S.; RUBIO, A. Mechanical Properties of Carbon Nanotubes: a fiber digest for beginners. **Carbon**, v. 40, p. 1729-1734, 2002.

DIBNER, B.; VOLTA, A. **Alessandro Volta and the electric battery**. New York: Franklin Watts, 1964. 135 p.

- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. Physics of carbon nanotubes, **Carbon**, v. 33, n. 7, p. 883-891, 1995.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; JORIO, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes, **Physics Reports**, v. 409, p. 47-99, 2005.
- DU, C.; YEH, J.; PAN, N. High power density supercapacitors using locally aligned carbon nanotube electrodes, **Nanotechnology**, v. 16, p. 350-353, 2005.
- DUJARDIN, E.; EBBESEN, T.; HIURA, H.; TANIGAKI, K. Capillarity and wetting of carbon nanotubes. **Science**, v. 265, p. 1850-1852, 1994.
- EBBESEN, T. W.; AJAYAN, P. M. Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes. **Nature**, v. 358, n. 6383, p. 220-222, 1992.
- ENDO, M.; TAKEUCHI, K.; AKEUCHI, K.; IGARASHI, S.; KOBORI, K.; SHIRAISHI M. KROTO, H. The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs), **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 12, p. 1841-1848, 1993.
- FEI COMPANY. An introduction to t electron microscopy. 29 de julho de 2010, 40 p. Disponível em: < [http://www.fei.com/uploadedfiles/documents/content/introduction\\_to\\_em\\_booklet\\_july\\_10.pdf](http://www.fei.com/uploadedfiles/documents/content/introduction_to_em_booklet_july_10.pdf)>. Acesso em: 18 mai. 2013.
- FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. **Introductory Raman spectroscopy**. 2. ed. San Diego: Elsevier Science, 2003. 434 p.
- FILHO, A.; JORIO, A.; SAMSONIDZE, G.; DRESSELHAUS G.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, M. Raman spectroscopy for probing chemically/physically induced phenomena in carbon nanotubes. **Nanotechnology**, v. 14, p. 1130-1139, 2003.
- GAMRY. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. **GAMRY Instruments**, 2010. Disponível em: < <http://www.gamry.com/assets/Application-Notes/Basics-of-EIS.pdf> >. Acesso em: 12 jul. 2013.
- GAMRY. Testing Super-Capacitors, Part 1: CV, EIS and Leakage Current. **GAMRY Instruments**, 2012. Disponível em: < <http://www.gamry.com/application-notes/energy/>>. Acesso em: 15 nov. 2012.
- GAN, B.; AHNA, J.; ZHANGA, Q.; YOON, S.; HUANG, Q.; YANG, H.; YU, M.; LI, W. Branching carbon nanotubes deposited in HFCVD system. **Diamond and Related Materials**, v. 9, p. 897-900, 2000.
- GAO, G.; CAGIN, T.; GODDARD III, W. A. Energetics, Structure, Mechanical and Vibrational Properties of Single Walled Carbon Nanotubes (SWNT), **Nanotechnology**, v. 9, n. 3, p. 183-191, 1998.

GAO, L.; PENG, A.; WANG, Z. Y.; ZHANG, H.; SHI, Z.; GU, Z.; CAO, G.; DING, B. Growth of aligned carbon nanotube arrays on metallic substrate and its application to supercapacitors, **Solid State Communications**, v. 146, p. 380-383, 2008.

GIROTTO, E. M.; PAOLI, M. A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos, **Química Nova**, v. 22, n. 3, 1999.

GUITTET, M. E. **Vertically aligned carbon nanotubes for supercapacitor and the effect of surface functionalization to its performance**. 2011. 58 p. Dissertação (Mestrado em Bioengenharia e Biotecnologia) – Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Lausanne. 2011.

GUO, T.; NIKOLAEV, P.; THESS, A.; COLBERT, D.; SMALLEY, R. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. **Chemical Physics Letters**, v. 243, p. 49-54, 1995.

HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 10, p. 1579 - 1581, 1992.

HARRIS, P. J. F. **Carbon nanotubes and related structures**. 1. ed. Cambridge University Press, 1999. 296 p.

HERBST, M. H.; MACEDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar, **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 986-992, 2004.

HOLLOWAY, A.; WILDGOOSE, G.; COMPTON, R.; SHAO, L.; GREEN, M. The influence of edge plane defects and oxygen-containing surface groups on the voltammetry of acid treated, annealed and super-annealed multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Solid State Electrochemical**, v. 12, p. 137-141, 2008.

HUANG, S. M.; SUN Z.; LU Y. F.; HONG M. H. "Ultraviolet and visible Raman spectroscopy characterization of chemical vapor deposition diamond films, **Surface and Coatings Technology**, v. 151-152, p. 263-267, 2002.

IJJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon, **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

JOURNET, C.; BERNIER, P. Production of carbon nanotubes. **Materials Science and Processing**, v. 67, p. 1-9, 1998.

JOURNET, C. ; MASER, W. K.; BERNIER, P.; LOISEAU, A.; *et al.* Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique, **Nature**, v. 388, p. 756-758, 1997.

KANG, I.; HEUNG, Y. Y.; KIM, J. H.; LEE, J. W.; GOLLAPUDI, R.; SUBRAMANIAM, S; NARASIMHADEVARA, S.; HURD, D.; KIRIKERA, G. R.; SHANOV, V.; SCHULZ, M.; SHI, D.; BOERIO, J.; MALL, S.; RUGGLES-WREN, M. Introduction to carbon nanotube and

nanofiber smart materials, **Composites Part B: Engineering**, v. 37, n. 6, p. 382-394, 2006.

KEITHLEY, J. **The Story of Electrical and Magnetic Measurements From 500 BC to the 1940s**. New York: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1999. 240 p.

KIM, B.; CHUNG, H.; MIN, B. K.; KIM, H.; KIM, W. Electrochemical capacitors based on aligned carbon nanotubes directly synthesized on tantalum substrates, **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 31, n. 12, 2010.

KIM, B.; CHUNG, H.; KIM, W. High-performance supercapacitors based on vertically aligned carbon nanotubes and nonaqueous electrolytes, **Nanotechnology**, v. 23, 2012.

KIM, K. S.; COTA-SANCHEZ, G.; KINGSTON, C.; IMRIS, M.; SIMARD, B.; SOUCY, G. Large-scale production of single-wall carbon nanotubes by induction thermal plasma. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 8, p. 2375-2387, 2007.

KOCABAS, C.; MEITL, M. A.; GAUR, A.; SHIM, M.; ROGERS, J. A. Aligned Arrays of Single-Walled Carbon Nanotubes Generated from Random Networks by Orientationally Selective Laser Ablation, **Nano Lett.**, v. 4, n. 12, p. 2421 -2426, 2004.

KRISHNAN, A. ; DUJARDO, E. ; EBBESEN, T. W. ; YIANILOS, P. N. ; TREACY, M. M. J. Young's modulus of single-walled nanotubes, **Physical Review B**, v. 58, n. 20, p. 14013-14019, 1998.

KUNDRAPU, M.; LI, J.; SHASHURIN, A.; KEIDAR, M. A model of carbon nanotube synthesis in arc discharge plasmas, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, n. 31, p. 1-11, 2012.

KUZMANY, H.; KUKOVECZ, A.; SIMON, F.; HOLZWEBER, M.; KRAMBERGER, C.; PICHLER, T. Functionalization of carbon nanotubes, **Synthetic Metals**, v. 141, p. 113-122, 2004.

LEE, C. J.; KIM, D.; LEE, T.; CHOI, Y. C.; PARK, Y. S.; KIM, W. S.; LEE, Y. H.; CHOI, W. B.; LEE, N. Synthesis of uniformly distributed carbon nanotubes on a large area of Si substrates by thermal chemical vapor deposition, **Applied Physics Letters**, v. 75, p. 1721-1727, 1999.

LIU, H.; ZHAI, J.; JIANG, L. Wetting and anti-wetting on aligned carbon nanotube films, **Soft Matter**, v. 2, n. 10, p. 811-821, 2006.

LOBO, A. O., *et al.* Estudo de nanotubos de carbono (MWNTs) utilizando Espectroscopia Raman Dispersiva e FT-Raman. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 8., e ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS-GRADUAÇÃO, 4., 2004, São José dos Campos. **Anais**. São José dos Campos: Universidade do Vale do Paraíba, 2004. p. 298-301.

LOBO, A.O., *et al.* Caracterização de materiais carbonosos por Espectroscopia Raman, **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.

LU, X.; CHEN, Z. Curved pi-conjugation, aromaticity, and the related chemistry of small fullerenes (< C60) and single-walled carbon nanotubes, **Chemical Reviews**, v. 105, n. 10, p. 3643-3696, 2005.

MILLER, J. R.; SIMON, P. Electrochemical capacitors for energy management, **Science**, v. 321, p. 651–652, 2008.

MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K.I., Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes, **Macromolecules**, v. 39, p. 5194-5205, 2006.

MONTHIOUX, M.; KUZNETSOV, V. L. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?, **Carbon**, v. 44, n. 9, p. 1621-1623, 2006.

MOTTELAY, P. F. **Bibliographical History of Electricity and Magnetism**. Read Books, 2008. 247 p.

MUSEUM BOERHAAVE. Seção de Coleções. Disponível em:  
<<http://www.museumboerhaave.nl/object/batterij-van-4-leidse-flessen-v09708/>>.  
Acesso em: 18 mai. 2013.

NASEH, M. V.; KHODADADI, A. A.; MORTAZAVI, Y.; SAHRAEI, O. A.; POURFAYAZ, F.; SEDGHI, S. M. Functionalization of carbon nanotubes using nitric acid oxidation and DBD plasma, **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 49, n. 117, 2009.

NETO, A. H. C. The carbon new age, **Materials Today**, v. 13, n. 3, p. 12-17, 2010.

NEWBY, K. R. Functional chromium plating, **Metal Finishing**, v. 99, n. 1, p. 223-233, 2001.

NIU, Z.; ZHOU, W.; CHEN, J.; FENG, G.; LI, H.; MA, W.; LI, J.; DONG, H.; REN, Y.; ZHAO, D.; XIE, S. Compact-designed supercapacitors using free-standing single-walled carbon nanotube films, **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 1440-1446, 2011.

NJUGUNA, B.; PIELICHOWSKI, K. Polymer nanocomposites for aerospace applications: properties, **Advanced Engineering Materials**, v. 5, n. 11, p. 769-778, 2003.

OLIVEIRA, P. C. A.; BERTAZZOLI, R. Determinação da densidade de corrente de corrosão em meios de baixa condutividade: uso de microeletrodos para minimizar a queda ôhmica, **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 325-329, 2011.

OSSWALD, S.; FLAHAUT, E.; YE, Y.; GOGOTSI, Y. Elimination of d-band in Raman spectra of doublewall carbon nanotubes by oxidation, **Chemical Physics Letters**, v. 402, p. 422-427, 2005.

PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 157, p. 11-27, 2006. In: ERVIN, M. H.; MILLER, B. S.; HANRAHAN, B.; MAILLY, B.; PALACIOS, T. A comparison of single-wall



carbon nanotube electrochemical capacitor electrode fabrication methods. **Electrochimica Acta**, v. 65, p. 37-43, 2012.

PENG, Y.; LIU, H. Effects of oxidation by hydrogen peroxide on the structures of multiwalled carbon nanotubes, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 19, p. 6483-6488, 2006.

PICCOLINO, M. Luigi Galvani's path to animal electricity, **Comptes Rendus Biologies**, v. 329, n. 5-6, p. 303-318, 2006.

PLAMBECK, J. A., **Electroanalytical Chemistry**: basic principles and applications. John Willey & Sons, 1982, New York.

QIN, C.; ZHOU, D.; KRAUSS, A. R.; GRUEN, D. Growing carbon nanotubes by microwave plasma - enhanced chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 72, p. 3437-3442, 1998.

RADUSHKEVICH, L. V.; LUKYANOVICH, V. M. O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. **Zhurnal fizicheskoi khimii**, v. 26, p. 88-95, 1952.

RAJENDRAN, V. How Capacitor Works?, **www.freecircuits.org**, 2012. Disponível em: <<http://freecircuits.org/2012/01/capacitors-basics-working/>>. Acesso em: 23 mai. 2012.

RAMOS, S. C. **Controle da molhabilidade de nanotubos de carbono verticalmente alinhados**. 2011. 154 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/11.29.13.22-TDI). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011. Disponível em <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3ASLRE8>>. Acesso em 10 dez. 2012.

RAMOS, S. C.; VASCONCELOS, G.; ANTUNES, E. F.; LOBO, A. O.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Wettability control on vertically-aligned multi-walled carbon nanotube surfaces with oxygen pulsed DC plasma and CO<sub>2</sub> laser treatments, **Diamond and Related Materials**, v. 19, p. 752-755, 2010.

RAO, A.; JORIO, A.; PIMENTA, M.; DANTAS, M.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. Polarized raman study of aligned multiwalled carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 84, p. 1820-1824, 2000.

RAUT, A. S.; PARKER, C. B.; STONER, B. R.; GLASS, J. T. Effect of porosity variation on the electrochemical behavior of vertically aligned multi-walled carbon nanotubes, **Electrochemistry Communications**, v. 19, p. 138-141, 2012.

REIMER, L. **Scanning electron microscopy**: physics of image formation and microanalysis. 2. ed. New York: Springer, 1998. 533 p.

RODRIGUEZ, N. M. A review of catalytically grown carbon nanofibers, **Journal of Materials Research**, v. 8, p. 3233-3250, 1993.

ROMERO, J. G. V.; LUENGO, C. A.; HUBER, J.; ROSOLEN, J. M., Síntese de nanotubos de carbono de parede simples por sublimação de grafite em atmosfera de hélio, **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 59-61, 2002.

SEE, C. H.; HARRIS, A. T. A review of carbon nanotube synthesis via fluidized-bed chemical vapor deposition, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 4, p. 997-1012, 2007.

SEETHARAMAPPA, J.; YELLAPPA, S.; D'SOUZA, F., Carbon nanotubes: next generation of electronic materials, **Electrochemical Society Interface**, v. 15, p. 23-25, 2006.

SHAFRIN, E. G.; ZISMAN, W. A. Constitutive relations in the wetting of low energy surfaces and the theory of the retraction method of preparing surfaces and the theory of the tetracton method of preparing monolayers, **Journal of Physical Chemistry**, v. 64, p. 519-532, 1960.

SHAH, R.; ZHANG, X. F.; TALAPATRA, S. Electrochemical double layer capacitor electrodes using aligned carbon nanotubes grown directly on metals, **Nanotechnology**, v. 20, n. 39, 2009.

SHUKLA, A. K.; BANERJEE, A.; RAVIKUMAR, M. K.; JALAJAKSHI A. Electrochemical capacitors: technical challenges and prognosis for future markets, **Electrochimica Acta** v. 84, p. 165-173, 2012.

SIMON. P.; BURKE, A. Nanostructured carbons: double layer capacitance and more, **The Electrochemical Society's Interface**, p. 38-45, 2008.

SIMON. P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors, **Nature Materials**, v. 7, p. 845-854, 2008.

SINNOTT, S. B.; ANDREWS, R.; QUAN, D.; RAO, A. M.; MAO, Z.; DICKEY, E. C.; DERBYSHIRE, F. Model of carbon nanotubes growth through chemical vapor deposition. **Chemical Physics Letters**, v. 315, p. 25-30, 1999.

SINNOTT, S. B.; ANDREWS, R. Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and applications, **Solid State and Materials Sciences**, v. 26, n. 3, p. 145-249, 2001.

SOUZA FILHO, A. G. Nanotubos de carbono: fundamentos e aplicações. In: 57ª REUNIÃO ANUAL DA SBPC, 2005, Fortaleza, julho 2005. Minicurso.

TANG, Z. K.; ZHANG, L.; WANG, N.; ZHANG, X. X.; WEN, G. H.; LI, G. D.; WANG, J. N.; CHAN, C. T.; SHENG, P. Superconductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes, **Science**, v. 292, n. 5526, p. 2462-2465, 2001.

TERRANOVA, M. L.; SESSA, V.; ROSSI, M. The world of carbon nanotubes: an overview of CVD growth methodologies, **Chemical Vapor Deposition**, v. 12, p. 315-325, 2006.

THOSTENSON, E. T.; REN, Z. F.; CHOU, T. W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, **Composites Science And Technology**, v. 61, n. 13, p. 1899-1912, 2001.

TSANG, S. C.; CHEN, Y. K.; HARRIS, P. J. F.; GREEN, M. L. H. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes, **Nature**, v. 372, p. 159-162, 1994.

WEI, S; KANG, W. P.; DAVIDSON, J. L.; HUANG, J.H. Supercapacitive behavior of CVD carbon nanotubes grown on Ti coated Si wafer, **Diamond and Related Materials**, v. 17, p. 906-911, 2008.

YILDIRIM, T. An atomically resolved image of a chiral nanotube as observed in STM experiments. NIST Center for Neutron Research, 2010. 1 fotografia, color. Disponível em: <<http://www.ncnr.nist.gov/staff/taner/nanotube/types.html>>. Acesso em: 23 fev. 2013.

YOON, B.; JEONG, S.; LEE, K.; KIM, H. S.; PARK, C. G.; HAN, J. H. Electrical properties of electrical double layer capacitors with integrated carbon nanotubes electrodes, **Chemical Physics Letters**, v. 388, p. 170-174, 2004.

ZARBIN, A. J. Química de (nano)materiais, **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.

ZHAO, X.; CHU, B. T. T.; BALLESTEROS, B.; WANG, W. L.; JOHNSTON, C.; SYKES, J. M.; GRANT, P. S. Spray deposition of steam treated and functionalized singlewalled and multi-walled carbon nanotube films for supercapacitors, **Nanotechnology**, v. 20, n. 6, 2009.

ZHANG, Y. ; GU, H.; IJIMA, S. Single-wall carbon nanotubes synthesized by laser ablation in a nitrogen atmosphere, **Applied Physics Letters**, v. 73, p. 3827-3829, 1998.

ZOSKI, C. G. **Handbook of Electrochemistry**. Elsevier Science, 2007.



## GLOSSÁRIO

**superhidrofílico** – propriedade física de uma molécula ou material de atrair fortemente moléculas de água, de modo que o ângulo de contato entre a superfície e a gota d'água seja próximo a 0°; palavra originada do grego *hidro*, água e *filia*, amor.

**superhidrofóbico** – propriedade física de uma molécula ou material de repelir intensamente moléculas de água, de modo que o ângulo de contato entre a superfície e a gota d'água seja superior a 150°; palavra originada do grego *hidro*, água e *fobos*, medo.