

**CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO AGENTE COMPLEXANTE NA  
MORFOLOGIA DO ZnO PARA APLICAÇÃO EM  
SUPERCAPACITORES**

**TATIANE YUMI TATEI**

**São Paulo**

**2017**

**CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA**  
**FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO AGENTE COMPLEXANTE NA  
MORFOLOGIA DO ZnO PARA APLICAÇÃO EM  
SUPERCAPACITORES**

**TATIANE YUMI TATEI**

Monografia apresentada a Faculdade de Tecnologia de São Paulo, curso de Tecnologia de Materiais, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Tecnólogo em Materiais.

Orientador:

Dr. Rubens Nunes de Faria Júnior

São Paulo  
2017

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente ao meu orientador Dr. Rubens Nunes de Faria Junior por me aceitar como sua aluna na iniciação científica e pela oportunidade de aprendizado.

Ao Dr. Eguiberto Galego e a Dra. Marilene Morelli Serna pela co-orientação e por disponibilizar o laboratório de Células Fotovoltáicas para a realização do trabalho.

A Bruna Rodrigues de Lima por compartilhar, ajudar e estar presente nos dias de trabalho.

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares em especial ao Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais pela infraestrutura proporcionada e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos PIBIC-CNPq disponibilizada para a realização deste trabalho.

E agradeço a todos que estiveram envolvidos diretamente e indiretamente a todo trabalho que realizei para concretizar este trabalho.

# **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO AGENTE COMPLEXANTE NA MORFOLOGIA DO ZnO PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

## **RESUMO**

O ZnO sendo um semicondutor atóxico, barato tem sido estudado para aplicação em diversos dispositivos eletro-eletrônicos, entre eles células solares e supercapacitores. Aliando-se métodos de baixo custo econômico e baixo impacto ecológico o ZnO será um forte candidato a substituir outros materiais. É neste contexto que insere-se este trabalho. Os métodos utilizados neste trabalho para a obtenção de filmes nanoestruturados de ZnO foram: o método de adsorção e reação sucessivas SILAR (do inglês: Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) e o método do banho químico CBD (do inglês: Chemical Bath Deposition) utilizados para a obtenção da semente e do filme nanoestruturado, respectivamente. O objetivo deste trabalho foi estudar a influência dos agentes complexantes na obtenção de filmes de ZnO por CBD. Os resultados obtidos mostraram que os agentes complexantes exercem forte influência na morfologia, orientação preferencial e massa do filme nanoestruturado. Os resultados de capacitância também refletiram a influência das características dos filmes nanoestruturados

**Palavras-chave:** Supercapacitor; Óxido de Zinco; Método SILAR; Método CBD.

# **STUDY OF THE INFLUENCE OF COMPLEX AGENT IN ZnO MORPHOLOGY FOR SUPERCAPACITORS APPLICATION**

## **ABSTRACT**

ZnO being a non-toxic, inexpensive semiconductor has been studied for application in various electro-electronic devices, including solar cells and supercapacitors. Combining methods with low economic cost and low ecological impact ZnO will be a strong candidate to replace other materials. It is in this context that this work is inserted. The methods used in this work to obtain nanostructured ZnO films were: the successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) and the chemical bath method (Chemical Bath Deposition) used to obtain the seed and the nanostructured film, respectively. The objective of this work was to study the influence of complexing agents on the production of ZnO films by CBD. The results showed that the complexing agents exert a strong influence on the morphology, preferential orientation and mass of the nanostructured film. The capacitance results also reflected the influence of the characteristics of nanostructured films.

**Keywords:** Supercapacitor; Zinc Oxide; SILAR Method; CBD Method.

## Lista de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática do capacitor eletrostático (Adaptado de: Balakrishnan et al. 2014).....	15
Figura 2 - Representação esquemática do capacitor eletrolítico. Adaptação: Balakrishnan et al. 2014. ....	17
Figura 3 - Representação esquemática do supercapacitor (A). Fonte: BALAKRISHNAN et al. 2014. ....	18
Figura 4 - Diagrama de Ragone para dispositivos e armazenamento de energia. Gráfico de densidade de potência versus densidade de energia. Adaptado de: Bagotsky et al. 2015....	19
Figura 5 - Esquema do sistema SILAR desenvolvido no LCF.....	24
Figura 6 - Fenômeno de difração (construtiva). Fonte: Science in School (2012).....	29
Figura 7 - - Perfil de potencial aplicado em: (a) voltametria cíclica; (b) varrimento catódico após um período de tempo de polarização (tt) ao potencial anódico (Et), (com adaptação). Fonte: Fonseca et al. 2015. ....	30
Figura 8 - Influência de permanência no ZnAc: (a) 10 s e (b) 20 s.....	33
Figura 9 - Filme nanoestruturado obtido com o banho aniônico a 80 °C com aumentos de: (a) 1.000 vezes e (b) 10.000 vezes.....	34
Figura 10 - Micrografias em MEV de Concentração 0,01 M ZnCl <sub>2</sub> : (a) aumento de 500x; (b) aumento de 1.000x; (c) aumento de 3.000x e (d) aumento de 10.000x.....	35
Figura 11 - Micrografias em MEV de Concentração 0,02 M ZnCl <sub>2</sub> : (a) aumento de 500x; (b) aumento de 1.000x; (c) aumento de 3.000x e (d) aumento de 10.000x.....	36
Figura 12 - Micrografias em MEV de Concentração 0,04 M ZnCl <sub>2</sub> : (a) aumento de 1.000x; (b) aumento de 3.000x; (c) aumento de 6.000x e (d) aumento de 10.000x.....	36
Figura 13 - Micrografias em MEV de Concentração 0,06 M ZnCl <sub>2</sub> : (a) aumento de 1.000x; (b) aumento de 3.000x; (c) aumento de 7.000x e (d) aumento de 10.000x.....	37
Figura 14 - Influência da Zn <sup>2+</sup> :NH <sub>4</sub> <sup>-</sup> na solução de ZnAc a 0,02 M: (a) 1:4 aumento 1.000x, (b) 1:4 aumento de 10.000x, (c) 1:10 aumento 1.000x, (d) 1:10 aumento de 10.000x. ....	39

Figura 15 - Influência da $\text{Zn}^{2+}:\text{NH}_4^-$ na solução de ZnAc a 0,01 M: (a) 1:10 aumento 1.000x, (b) 1:10 aumento de 10.000x, (c) 1:20 aumento 1.000x, (d) 1:20 aumento de 10.000x, (e) 1:30 aumento 1.000x, (d) 1:30 aumento de 10.000x.....	40
Figura 16 - MEV 0,04 M de acetato de zinco e razão $\text{Zn}^{2+}:\text{NH}_4^-$ 1:4, (a) aumento 300x e (b) aumento 5.000x. Fonte: Acervo pessoal.....	41
Figura 17 - Difratoograma do substrato aço 304L. ....	42
Figura 18 - Difratoograma da semente de ZnO sobre substrato de aço inox. ....	43
Figura 19 - Micrografias em FEG da semente ZnO: (a) aumento de 300x; (b) aumento de 1.000x; (c) aumento de 3.000x e (d) aumento de 5.000x. Fonte: acervo pessoal. ....	44
Figura 20 - Difratoograma complexante EDTA.....	45
Figura 21 - Difratoograma complexante HMT.....	46
Figura 22 - Difratoograma complexante uréia. ....	46
Figura 23 - Micrografias utilizando uréia: (a) aumento de 300x; (b) aumento de 1.000x; (c) aumento de 3.000x e (d) aumento de 5.000x.....	47
Figura 24 - Micrografias utilizando HMT: (a) aumento de 300x; (b) aumento de 1.000x; (c) aumento de 3.000x e (d) aumento de 5.000x.....	48
Figura 25 - Micrografias utilizando EDTA: (a) aumento de 300x; (b) aumento de 1.000x; (c) aumento de 3.000x e (d) aumento de 5.000x. ....	49
Figura 26 - C.V. do agente complexante EDTA. a) 10 mV.s-1 e b) 50 mV.s-1. ....	50
Figura 27 - C.V. do agente complexante HMT. c) 10 mV.s-1 e d) 50 mV.s-1. ....	50
Figura 28- C.V. do agente complexante Ureia. e) 10 mV.s-1 e f) 50 mV. s-1.....	50

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Etapas de limpeza do substrato de FTO. ....	24
Tabela 2 - Etapas de limpeza do substrato aço inox. ....	25
Tabela 3 - Processo de banhos químicos pelo método SILAR. ....	26
Tabela 4 - Esquema de preparação das soluções dos agentes complexantes. ....	26
Tabela 5 - Amostras utilizadas para a análise do uso de banho de nucleação de $\text{ZnCl}_2$ . ....	34
Tabela 6 - Amostras utilizadas para a análise por banhos de nucleação variação nas concentrações de acetato de zinco e razão $\text{Zn}^{2+}:\text{NH}_4^+$ . ....	38
Tabela 7 - Composição química do substrato. ....	42
Tabela 8 - Massa dos eletrodos de ZnO. ....	45
Tabela 9 - Capacitância dos eletrodos de ZnO e dos capacitores ZnO/carvão. ....	51



## Lista de Siglas, Abreviaturas e Acrônimos

**(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn** - Acetato de zinco

**A** - Área superficial

**C** - Capacitância

**Q** – Carga

**η** - Carga por unidade de área

**ε<sub>r</sub>** - Constante dielétrica

**ε<sub>0</sub>** - Constante dielétrica ou permissividade no vácuo

**CBD** - Chemical Bath Deposition

**ZnCl<sub>2</sub>** – Cloreto de zinco

**V** - Diferença de potencial

**DRX** – Difração de Raios-X

**d** - Distância entre os eletrodos

**δ** - Distância média entre o sólido, superfície do eletrodo polarizada e o centro médio da camada iônica.

**E<sub>m</sub>** - Energia armazenada

**EDLC** - Electric Double-layer Capacitor ou Capacitor de Dupla Camada Elétrica

**EPR** - Equivalent Parallel Resistance ou Resistência Paralela Equivalente

**ESR** - Equivalent Series Resistance ou Resistência Equivalente em Série

**EDTA** - Ethylenediamine tetraacetic acid ou ácido etilenodiamino tetra-acético

**F** - Farad

**FRX** - Fluorescência de Raios-X

**HMT** - Hexametenotetramina

**NH<sub>4</sub>OH** - Hidróxido de amônio

**MEV** - Microscopia Eletrônica de Varredura

**M** - Molar ou mol.L<sup>-1</sup>

**Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** - Nitrato de zinco

**ZnO** – Óxido de zinco

**P** – Potência

**P<sub>máx</sub>** - Potência máxima do capacitor

**φ** - Potencial da dupla camada (φ)

**R** - Resistência de carregamento

**SILAR** - Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction

**ZnSO<sub>4</sub>** – Sulfato de zinco

**FE-SEM** - Varredura com Emissão de Campo

**CV** - Voltametria cíclica

## Sumário

INTRODUÇÃO.....	13
OBJETIVOS.....	14
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
1.1 Capacitores.....	15
1.1.1 Capacitor Eletrostático .....	15
1.1.2 Capacitor Eletrolítico.....	17
1.1.3 Supercapacitores .....	17
1.1.4 Mecanismos de armazenamento de carga EDLC .....	19
1.2 Óxido de zinco .....	20
1.3 Filme nanoestruturado .....	21
1.3.1 Método CDB .....	22
1.3.2 Método SILAR .....	22
2 MATERIAIS E MÉTODOS .....	24
2.1 Crescimento das sementes de ZnO .....	24
2.2 Crescimento do filme nanoestruturado de ZnO pelo método CBD .....	26
2.3 Fluorescência de Raios-X .....	27
2.4 Difração de Raios X.....	28
2.5 Voltametria cíclica .....	30
2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	32
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	33
3.1 Filmes nanoestruturados sobre o substrato de FTO.....	33
3.2 Nanoestruturados sobre substrato de aço inoxidável .....	41
4 CONCLUSÕES.....	52

5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	53
---	----------------------------------	----

## INTRODUÇÃO

O surgimento de dispositivos eletroquímicos, como os supercapacitores vêm crescendo nos últimos anos devido a necessidade de armazenamento e conversão de energia para dispositivos móveis, além da redução de impacto ambiental a partir de sistemas geradores de energias renováveis. Apresentando elevada densidade de potência e de energia comparáveis as baterias (MCDONOUGH, 2009), os supercapacitores são dispositivos que armazenam maior energia e que podem ser utilizados em diversas aplicações que envolvem o alto consumo de energia, como eletrônicos em geral: na medicina, no transporte e para o sistema de defesa militar (BURKE, 2000).

As vantagens são altas taxas de descarga, pouca degradação em vários ciclos, boa reversibilidade, peso leve, baixa toxicidade dos materiais usados e alta eficiência do ciclo de uso. O desempenho de um supercapacitor é determinado pela estrutura e propriedades eletroquímicas dos eletrodos (BURKE, 2000), em especial o óxido de zinco (ZnO), que exibe excelente propriedade óptica e elétrica. Assim, dada sua boa atividade eletroquímica e baixa toxicidade, o ZnO é um material promissor para ser eletrodo do supercapacitor, já que as nanoestruturas de ZnO podem fornecer uma grande área de superfície específica para a fabricação dos supercapacitores eletroquímicos de alta eficiência, mas há uma desvantagem da formação de dendritos durante a consecutivos ciclos, com diminuição no ciclo de vida.

Dentre os vários métodos utilizados para a obtenção de nanoestruturas de ZnO, a combinação do método SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) para gerar as sementes e, em seguida o crescimento das nanoestruturas por banho químico pelo método CBD (Chemical Bath Deposition) se mostra como o mais eficiente por conta de seu baixo custo, por ser ecologicamente correto e utilizar reagentes químicos de baixa toxicidade.

A técnica SILAR baseia-se em reações sequenciais sobre a superfície do substrato através de ciclos de imersão em temperaturas variáveis e pressão normal (NIESEN & GUIRE, 2002), como também na técnica CBD empregando no processo de banho para deposição e crescimento da nanoestrutura de ZnO.

## **OBJETIVOS**

Os objetivos deste trabalho foram estudar a previamente a influência das variáveis do método SILAR na produção de sementes de ZnO sobre substratos de vidro recobertos com óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e a influência dos agentes complexantes: hexametenotetramina (HMT), ácido etilenodiamina tetra-acético (EDTA) e ureia no crescimento do óxido de zinco nanoestruturado sobre o substrato de aço inoxidável 304L após o crescimento de semente de ZnO pelo método SILAR. para aplicação em supercapacitores.

# 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1 Capacitores

### 1.1.1 Capacitor Eletrostático

O capacitor eletrostático é um dispositivo que armazena energia elétrica, sua estrutura consiste de duas placas metálicas condutoras (eletrodos), separadas por um isolante dielétrico. Quando submetido a uma fonte de corrente contínua, as cargas se distribuem em toda à superfície do eletrodo pelo efeito do campo elétrico.

Portanto, na superfície dos eletrodos são armazenadas as cargas elétricas opostas, e o dielétrico impede a passagem dessas cargas de um eletrodo ao outro, o que descarregaria o capacitor, demonstrado na figura 1.

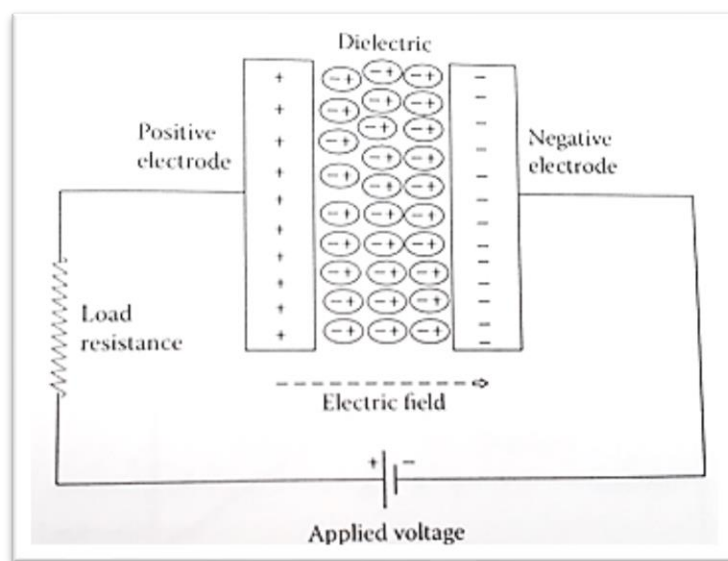


Figura 1 - Representação esquemática do capacitor eletrostático (Adaptado de: Balakrishnan et al. 2014).

A quantidade de energia elétrica armazenada por um capacitor é representada pela sua capacitância ( $C$ ), onde  $C$  é definida como a razão entre carga  $Q$  e a diferença de potencial aplicada  $V$ , vista na fórmula 1 a seguir:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

Para um capacitor convencional,  $C$  é diretamente proporcional a área superficial ( $A$ ) de cada eletrodo e inversamente proporcional à distância ( $d$ ) entre os eletrodos:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \quad (2)$$

Onde:  $\varepsilon_0$  é a constante dielétrica (ou permissividade) no vácuo e  $\varepsilon_r$  a constante dielétrica do material isolante entre os eletrodos.

O capacitor também pode ser caracterizado por sua densidade de energia e densidade de potência, esses parâmetros podem ser calculados por unidade de massa ou por unidade de volume.

A expressão para a energia armazenada ( $E_n$ ) em um capacitor é dada abaixo na equação 3, a energia armazenada é diretamente proporcional ao valor da capacitância.

$$E_n = \frac{1}{2} CV^2 \quad (3)$$

A potência ( $P$ ) de um capacitor é a energia utilizada por unidade de tempo,  $P$  é calculada considerando-se o capacitor como um elemento de um circuito elétrico, em série com resistência de carregamento ( $R$ ). Esta resistência também inclui a resistência oferecida pelos elementos internos do capacitor. A resistência medida é a soma dos fatores como corrente do coletor, eletrodos e do material dielétrico, e é denominada de resistência equivalente em série (ESR, do inglês *equivalente series resistance*). A tensão durante a descarga é determinada por todas estas resistências. É medida até igualar-se a impedância ( $R = \text{ESR}$ ), portanto, a potência máxima do capacitor ( $P_{\text{máx}}$ ) é dada pela equação 4:

$$P_{\text{máx}} = \frac{V^2}{4\text{ESR}} \quad (4)$$

Esta relação explica como a ESR limita a potência máxima de um capacitor. A característica mais importante de um capacitor é que este oferece maior densidade de potência, porém com densidade de energia mais baixa, o oposto de uma bateria, que apresentam alta densidade de energia, no entanto possui baixa densidade de potência (HALPER MS, 2006).



### 1.1.2 Capacitor Eletrolítico

Os capacitores eletrolíticos, normalmente, são fabricados com eletrodos de alumínio ou tântalo, e materiais cerâmicos com meio dielétrico. Em sua estrutura, os eletrólitos podem ser líquidos ou sólidos, separados entre dois eletrodos simétricos, como visto na fig. 2. O eletrólito é usado como um condutor entre o meio dielétrico e o eletrodo. O aumento da sua capacitância é obtido pelo ataque químico das placas do ânodo e cátodo que resulta aumento da área superficial que está em contato com o eletrólito, reduzindo assim a resistência em série (GEORGIEV, 1948).

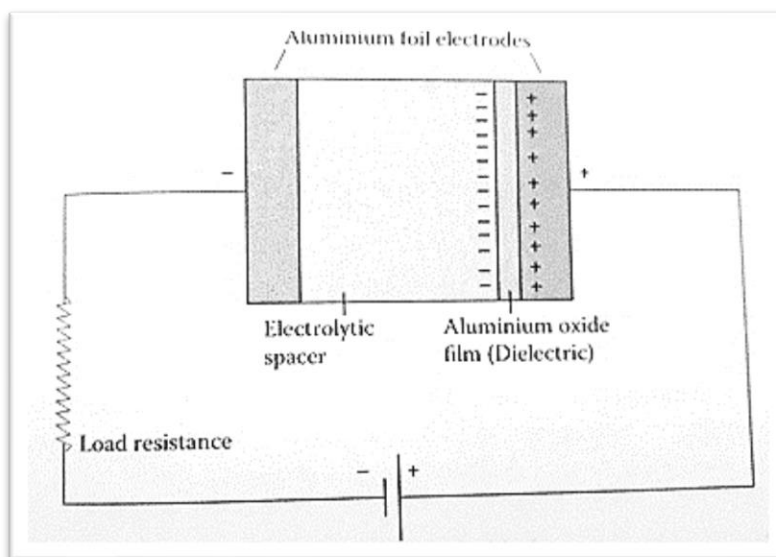


Figura 2 - Representação esquemática do capacitor eletrolítico. Adaptação: Balakrishnan et al. 2014.

### 1.1.3 Supercapacitores

Os supercapacitores são também conhecidos como capacitores de dupla camada elétrica (EDLC, do inglês: *Electric Double-Layer Capacitor*), considerados capacitores de terceira geração neles a carga elétrica é armazenada na interface metal-eletrólito

O esquema básico de um supercapacitor é apresentado na figura 3. Os eletrodos são formados por uma material altamente poroso, como por exemplo o carbono, com características como: alta condutividade e elevada área superficial. O separador é uma membrana que permite a passagem de íons, impedindo a condução eletrônica. Neste tipo de capacitor o eletrólito pode ser aquoso ou orgânico.

A tensão máxima a ser aplicada a este tipo de capacitor é determinada pela tensão em que ocorre a decomposição do eletrólito, e isto depende de vários fatores como a temperatura ambiente, a intensidade de corrente e o tempo de vida requerida. Esse tipo de capacitor fornece uma alta capacitância de ordem de milhares de farads pela pequena distância que separa as cargas opostas na interface entre o eletrólito e os eletrodos (JAYALAKSHMI & BALASUBRAMANIAN, 2008).

Como vimos anteriormente, os supercapacitores são também conhecidos como EDLC, são dispositivos de armazenamento de energia, apresentando maior densidade de potência que as baterias e maior densidade de energia que os capacitores comuns. Essas características os tornam mais atraentes para aplicações com descargas rápidas de energia, e que envolvam o alto consumo de energia.

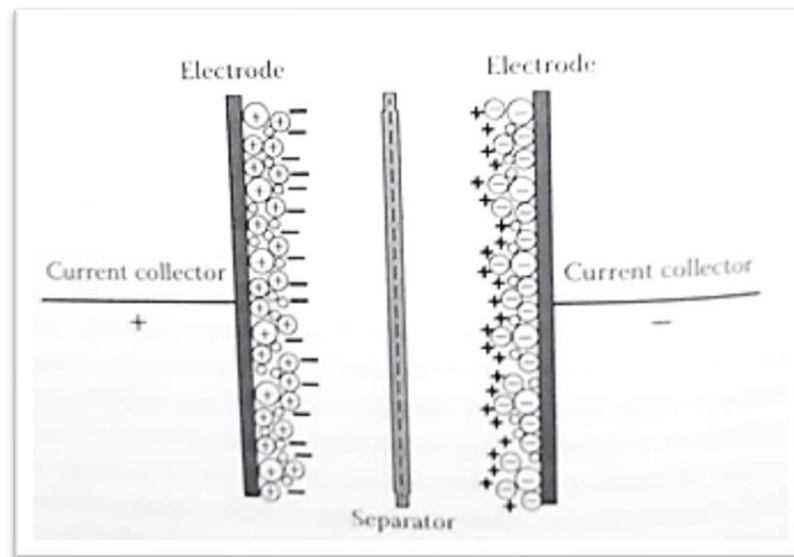


Figura 3 - Representação esquemática do supercapacitor (A). Fonte: BALAKRISHNAN et al. 2014.

A figura 4 apresenta o gráfico de Ragone, que situa os diferentes dispositivos em função de sua densidade de energia e de potência.

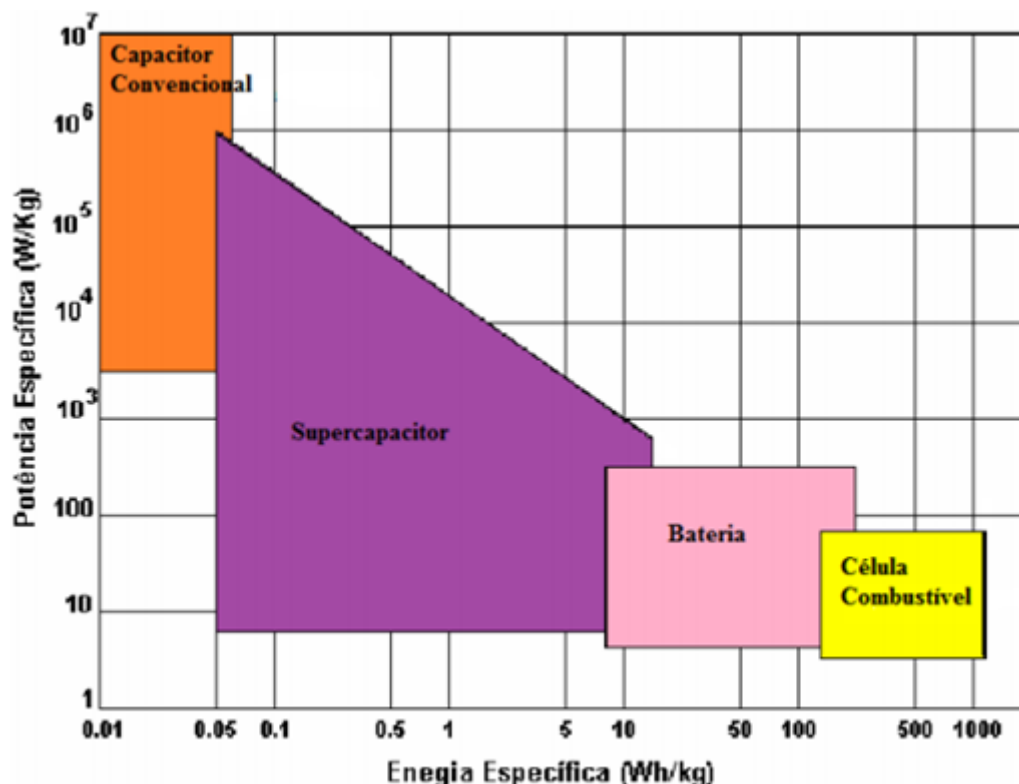


Figura 4 - Diagrama de Ragone para dispositivos e armazenamento de energia. Gráfico de densidade de potência versus densidade de energia. Adaptado de: Bagotsky et al. 2015.

Neste gráfico, os supercapacitores estão situados entre as baterias e os capacitores convencionais, possuindo assim características de ambos os dispositivos. O desempenho do supercapacitor, em termos de densidade de energia e de potência, depende principalmente da capacitância específica do material de eletrodo e da tensão aplicada. A capacitância é uma propriedade intrínseca do material e pode ser melhorada na obtenção de materiais com elevada área superficial; já a tensão é limitada pela estabilidade eletroquímica do solvente utilizado como eletrólito.

#### 1.1.4 Mecanismos de armazenamento de carga EDLC

Os materiais eletroquimicamente inertes mais estudados para os eletrodos de supercapacitores são o carbono e óxido metálico; o primeiro envolve a capacitância de dupla camada, separando a carga na interface eletrodo e eletrólito; e o segundo possui elevada superfície reativa, envolvendo reações pseudocapacitivas, na qual a capacitância ocorre por reações sucessivas de oxidação e redução na superfície do material, obtendo uma alta ciclabilidade (SCHNEUWLY & GALLERY, 2000).

O carbono é o material mais comumente utilizado por apresentar baixo custo, alta área superficial, grande disponibilidade e métodos de preparação. Apesar do armazenamento da carga ser predominantemente capacitivo, há presença de grupos funcionais na superfície de carbono ativado, que podem ser carregados e descarregados, dando origem à pseudocapacitância.

O voltamograma de um óxido de metal utilizado em supercapacitores apresenta o formato retangular típico, porém esse formato não é somente consequência do carregamento da dupla camada, mas sim de uma série de reações redox que ocorrem no material, com compensação de carga realizada pelas espécies iônicas presentes no eletrólito.

Os eletrólitos podem ser orgânicos, sólidos ou aquosos, são absorvidos pela superfície interna do material poroso, conduzindo energia elétrica dentro do eletrodo. Portanto, o uso de um dielétrico líquido na forma de eletrólito ocorre a formação da dupla camada elétrica citada anteriormente, diminuindo a nível atômico a espessura do dielétrico. A baixa condutividade leva o aumento na resistência interna ou ESR, assim é necessário escolher o eletrólito que apresente alta condutividade e estabilidade eletroquímica permitindo a operação em alta tensão (UE, 1994).

Na interface há um arranjo de partículas carregadas e dipolos orientados, a carga é armazenada eletrostaticamente, e não há transferência de carga entre eletrodo e eletrólito, e eles utilizam a dupla camada eletroquímica para armazenar energia. Quando a tensão é aplicada, as cargas se acumulam nos eletrodos, e os íons da solução eletrolítica se difundem através do separador para dentro dos poros do eletrodo de carga oposta, mas há um movimento de volta, resultando em uma recombinação de íons, visto na figura 3. Esta acumulação de íons carregados na superfície do eletrodo de carga oposta, leva a formação de uma dupla camada de cargas em cada eletrodo, contribuindo na melhora da densidade de energia. Portanto altas densidades de energia são alcançadas pela elevada área superficial para formação da dupla camada (CONWAY, 1999).

## 1.2 Óxido de zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor do tipo n que apresenta propriedades físico-química interessantes pela elevada atividade óptica, elétrica e luminescência, e por

isso há uma ampla gama de aplicações tais como dispositivos ópticos-eletrônicos, sensores químicos e biosensores, entre outros.

Na estrutura cristalina hexagonal, ele apresenta uma grande banda de gap 3,37 eV e uma elevada energia de ligação de 60 meV (WANG, 2004), material ativo de bateria bem conhecido com alta densidade de energia de 650 Ah/g (ZHANG, et al., 2009). Além apresentar uma boa condutividade elétrica (até 230 S / cm), que é maior do que aqueles de outros materiais de óxido metálico (DING, et al., 2014).

Em sua estrutura cristalina o óxido de zinco se cristaliza em três formas alotrópicas distintas: o sal gema, a esfarelita e a wurtzita. A estrutura termodinamicamente mais estável deste óxido nas condições ambiente é a do tipo wurtzita, na qual o oxigênio e o zinco exibem geometria tetraédrica de ZnO orientados em uma só direção, com camadas ocupadas por átomos de zinco que se alteram com camadas ocupadas por átomos de oxigênio. Já a coordenação tetraédrica do ZnO, além de causar a inerente polaridade ao cristal deste composto, também é um indicador da ligação covalente  $sp^3$ . No entanto, a ligação Zn-O também possui forte caráter iônico de forma que o ZnO está no limite entre ser classificado como um composto covalente e iônico (PEARSON, BROWN, & MATHIESON A. Mc. L., 1962).

### **1.3 Filme nanoestruturado**

Os filmes nanoestruturados podem ser fabricados por vários métodos, divididos em métodos físicos e químicos. Como exemplo de métodos físicos, temos evaporação e pulverização a vácuo, onde a deposição é transferida do estado gasoso por evaporação ou um processo de impacto, a deposição por vapor químico (CVD), entre outros. Os métodos químicos, em geral possuem um custo menor que os físicos e baseiam-se no favorecimento da precipitação heterogênea sobre a homogênea quando o substrato é imerso em uma solução do sal do elemento de interesse. Dentre os diversos métodos químicos temos os métodos de deposição por banho químico (CDB) e o formação de camadas iônicas sucessivas por adsorção e reação (SILAR), métodos utilizados neste trabalho.

### 1.3.1 Método CDB

O crescimento de nanoestruturas de ZnO pelo método da deposição por banho químico ocorre via nucleação heterogênea na superfície do substrato. As nanoestruturas obtidas por este método dependem das características dos banhos, tais como, sal precursor, pH, temperatura, concentração, agentes complexantes, entre outras. A principal finalidade dos agentes complexante é evitar a nucleação homogênea do ZnO, e deste modo a formação de precipitados na solução.

As reações químicas que descrevem a formação do ZnO são as mesmas que serão descritas na próxima seção deste trabalho.

A massa e espessura do filme nanoestruturado obtidos pelo método CDB estão relacionadas ao tempo de permanência do substrato no banho. Na literatura há diversos trabalhos que destacam a importância do envelhecimento da solução do banho, assim este método é empregado muitas vezes utilizando-se a troca da solução do banho até a obtenção da espessura desejada.

Neste estudo foram utilizados os seguintes agentes complexantes: complexos HMT ( $((\text{CH}_2)_6\text{N}_4)$ ), Ureia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) e EDTA ( $((\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2)_2$ ) com o complexo  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (KUMARA R. S., SATHYAMOORTHY, MATHESWARANA, P., & YONG, 2010).

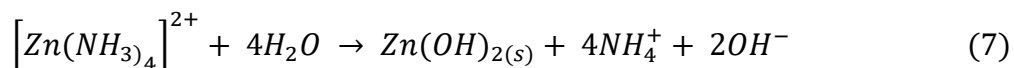
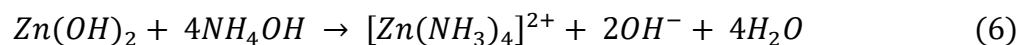
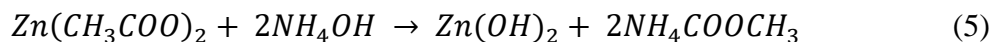
### 1.3.2 Método SILAR

O método SILAR é uma versão modificada da deposição por banho químico, considerado por seu mecanismo um método de deposição íon por íon, assemelhando-se assim aos métodos de alto vácuo (SHINDE, LOKHANDE, MANE, & HAN, 2005)..

Foi relatado pela primeira vez em 1985 por Nicolau (NICOLAU, 1985), e por anos foi estudado para preparação de filmes finos cristalinos, compactos e uniformes. Pelo método SILAR é possível variar características de crescimento como a espessura, a composição, a morfologia e outras variáveis com extrema facilidade para a formação de filme finos, variando seus parâmetros como: imersão, soluções precursoras, temperaturas de crescimento, pH, número de ciclos e concentração de íons, etapas de lavagem e secagem. Este método é um processo simples, eficiente e de baixo custo, além disso, utilizam-se reagentes químicos de baixa toxicidade.

A principal característica deste método é que os cátions e os ânions, formadores da substância desejada, encontram-se em banhos separados, o que o torna um método íon by íon. Basicamente o método consiste em duas etapas: a imersão do substrato na solução catiônica onde ocorre a adsorção do cátions e posteriormente pela imersão do substrato na solução aniônica onde ocorre a formação do composto desejado (NIESEN & GUIRE, 2002).

As reações descritas abaixo representam basicamente o processo químico (PAUPORTE' & LINCOT):



## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo do trabalho foi estudar a influência do agente complexante no crescimento do filme nanoestruturado crescido sobre substrato de aço inoxidável. Entretanto, devido a escassez de substratos de aço inoxidável, optou-se pelo uso de substratos de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor para a realização de testes iniciais para determinação das condições ideais para crescimento da semente pelo método SILAR.

Os materiais e reagentes foram utilizados na condição em que foram recebidos objetivando obter um processo de menor custo econômico e ecológico com a eliminação das etapas de purificação de reagentes.

O processo de crescimento da semente de ZnO foi realizado em equipamento automatizado desenvolvido pelo grupo do Laboratório de Células Fotovoltaicas (LCF), fig. 5, com precisão no tempo de imersão e temperatura.

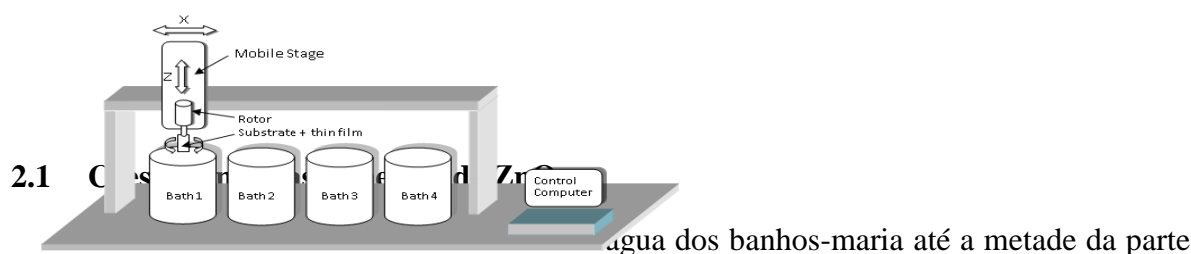


Figura 5 - Esquema do sistema SILAR desenvolvido no LCF. O sistema utilizado permite uma precisão de 0,1 °C.

Os substratos de FTO e aço inoxidável foram limpos conforme procedimento descrito nas Tabs. 1 e 2, para o FTO e o aço, respectivamente.

Para o substrato de aço é necessário soldar um fio de níquel-cromo (Ni-Cr) utilizando-se o processo de solda ponto.

Tabela 1- Etapas de limpeza do substrato de FTO.

Etapa	Meio	Tempo de ultrassom (s)
1ª.	H <sub>2</sub> O dest. + 1 gota de Extran	90



<b>2<sup>a</sup>.</b>	H <sub>2</sub> O dest.	180
<b>3<sup>a</sup>.</b>	Acetona	90
<b>4<sup>a</sup>.</b>	Etanol	90
<b>5<sup>a</sup>.</b>	H <sub>2</sub> O bi-dest.	180

Tabela 2 - Etapas de limpeza do substrato aço inox.

<b>Etapas</b>	<b>Meio</b>	<b>Tempo de ultrassom (s)</b>
<b>1<sup>o</sup></b>	Acetona	180
<b>2<sup>o</sup></b>	Álcool isopropílico	180
<b>3<sup>o</sup></b>	Água bidestilada	180

A secagem do substrato foi realizada em estufa por 8 minutos a 80 °C, pesada a sua massa, após a secagem foi revestida em uma das faces do substrato com fita teflon, e pesada novamente a sua massa.

As soluções para os banhos químicos foram: a) banho catiônico 1: hexametilenotetramina (HMT) com nitrato de zinco 0,02 M a 50°C; banho catiônico 2: solução de hidróxido de amônio e acetato de zinco 0,02 M a 40°C. Para o banho aniônico foi utilizada a água bi-destilada a 90°C e a lavagem do substrato em água bi-destilada a temperatura ambiente, foram medidos o valor de pH das soluções catiônicas.

O processo envolveu uma sequência de 40 ciclos, descrito na Tab.3, na qual, primeiro o substrato entra no banho catiônico 1 de nitrato de zinco 0,01 M e HMT 0,01 M, depois no banho aniônico de água a 90° C, lavagem em água a temperatura ambiente, em seguida no banho catiônico 2 de acetato de zinco 0,02 M e  $\text{Zn}^{2+}:\text{NH}^{-1}$  hidróxido de amônio 1:20, no banho aniônico, lavagem em água ambiente e por fim, a secagem sob fluxo de nitrogênio.

Tabela 3 - Processo de banhos químicos pelo método SILAR.

<b>Sequência</b>	<b>Banho</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (s)</b>
<b>01</b>	Cat 1 (NO <sub>3</sub> )	50	10
<b>02</b>	Aniônico	90	5
<b>03</b>	Lavagem (H <sub>2</sub> O)	Ambiente	5
<b>04</b>	Cat 2 (Ac)	40	40
<b>05</b>	Aniônico	90	10
<b>06</b>	Lavagem (H <sub>2</sub> O)	Ambiente	5
<b>07</b>	Secagem (N <sub>2</sub> )	Ambiente	30

A semente é seca por pelo menos 12 h em estufa a 80 °C.

Os experimentos iniciais deste trabalho, realizados com substrato de FTO, objetivaram o estudos da influência: da temperatura do banho aniônico, do tempo de permanência no segundo banho catiônico, da influência da proporção de Zn<sup>2+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e do uso de ZnCl<sub>2</sub> como espécie química no primeiro banho catiônico.

## 2.2 Crescimento do filme nanoestruturado de ZnO pelo método CBD

As condições para o estudo da influência dos agentes complexantes no filme nanoestruturado de ZnO estão descritas na Tab. 4.

Tabela 4 - Esquema de preparação das soluções dos agentes complexantes.

<b>EDTA</b>	<b>UREIA</b>	<b>HMT</b>
<b>Zn(Ac) 0,02 M (5 mL)</b>	Zn(Ac) 0,02 M (5 mL)	Zn(Ac) 0,02 M (5 mL)
<b>NH<sub>4</sub>OH 1:20 (14,43 mL)</b>	NH <sub>4</sub> OH 1:10 (7,22 mL)	NH <sub>4</sub> OH 1:10 (7,22 mL)
<b>EDTA 0,002 M (0,1461 g)</b>	Ureia 0,04 M (0,6006 g)	HMT 0,04 M (1,4018 g)

Adotou-se o tempo de crescimento de 8 horas, com troca da solução a cada duas horas, condições já estudadas anteriormente pelo grupo. A temperatura do banho foi mantida constante a 85 °C. Os eletrodos foram lavados com água destilada e secos a 80 °C por 12 horas em estufa e pesados.

### 4.3 Montagem dos supercapacitores

Os supercapacitores foram montados de modo simétrico, isto é, foram colocados sobre os eletrodos de filme nanoestruturado de ZnO um disco composto de carvão ativado, negro de fumo e politetrafluoretileno; como separador foi utilizado papel filtro de alta densidade e utilizado como eletrólito solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 0.1 M.

A capacitância dos mesmos foi avaliada pela medida da capacitância por multímetro de alta precisão e também pela técnica de voltametria cíclica utilizando a formula:

$$C_s = \frac{\int_{v_i}^{v_f} i(v) dv}{2\vartheta(V_f - V_i)M} \quad (9)$$

### 2.3 Fluorescência de Raios-X

A análise por fluorescência de raios X (FRX) pode ter fins qualitativos ou quantitativos, e se baseia na medição das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra.

A FRX baseia-se na produção e detecção de raios X, que são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda na faixa entre 0,003 a 3 nm, característicos, emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, prótons, raios X ou gama. A radiação eletromagnética incidente interage com a amostra, podendo ocorrer absorção, emissão e espalhamento de radiação eletromagnética (SKOOG, HOLLER, & NIEMAN, 2009).

Elétrons das camadas mais interna do átomo, como por exemplo a camada K, interage com a radiação incidente, ejetando-o, criando uma vacância. Por conseguinte, o

átomo ao ficar instável faz com que os elétrons das camadas mais energéticas decaem para manter a neutralidade do átomo. Ao fazer isto, o elétron perde energia emitindo um fóton com energia característica do elemento químico (foto ejeção). Estas transições podem ocorrer de entre todas as camadas até que o átomo fica estável outra vez. Por exemplo:  $K \leftarrow L$ ,  $K \leftarrow M$ ,  $L \leftarrow M$ , etc., onde cada uma destas transições emitem um fóton com energia característica que identifica o elemento químico (JENKINS, 1999).

## 2.4 Difração de Raios X

Desde a descoberta da estrutura cristalina por Max von Laue em 1912, a técnica de difração de raios-X (DRX) evoluiu rapidamente como um método eficiente e preciso para uso em pesquisa científica e tecnológica, e para ensaios não-destrutivos em aplicações industriais. Na atualidade, é a única técnica para a determinação precisa de estruturas cristalinas simples (como é o caso de materiais inorgânicos), e estruturas complexas, tais como, proteínas e vírus e, também, para diversas outras aplicações, como a visualização direta de defeitos cristalinos e quantificação em tempo real da dinâmica de fenômenos ultrarrápidos. A difratometria de pó utiliza amostras policristalinas em forma de pó. Por outro lado, se a amostra for sólida resultará em um difratograma onde ocorrerá o efeito de orientação preferencial conhecido como textura, onde alguns picos esperados apresentarão intensidades diferentes ao esperado.

A difração de raios X é uma técnica de caracterização das estruturas cristalinas através da incidência da radiação sobre uma amostra onde ocorre o fenômeno de difração de raios X. A difração de raios X pode ser explicada da seguinte maneira: quando uma onda atravessa em uma região com obstáculos com tamanho próximos ao comprimento de onda da radiação ocorre espalhamento desta radiação, denominado difração, ou seja, ocorrem simultaneamente a reflexão e a absorção parcial da energia transportada pela onda, que é emitida em todas as direções como uma radiação secundária. O resultado é a propagação da onda original em várias direções distintas da inicial. Se existir mais de um obstáculo à trajetória da radiação, as ondas espalhadas por ambos podem interagir, sendo este fenômeno conhecido como interferência, e esta pode ser construtiva, as amplitudes se somam ou destrutiva, as amplitudes se anulam.

Um padrão de obstáculos à passagem das ondas, sendo periódico no espaço é denominado rede ou grade de difração e, ao ser atravessada por um feixe, Fig. 7. Este fenômeno pode ocorrer de forma a difratar a radiação incidente em determinadas posições e, por sua vez, dependerá da estrutura ao qual está interagindo. Lembrando que o fenômeno de difração depende do comprimento de onda da irradiação, está deverá estar na ordem da distância entre átomos da estrutura que gira na ordem de (1 a 2) Angstroms. Desta forma, a DRX é uma importante ferramenta de análise estrutural de materiais cristalinos.

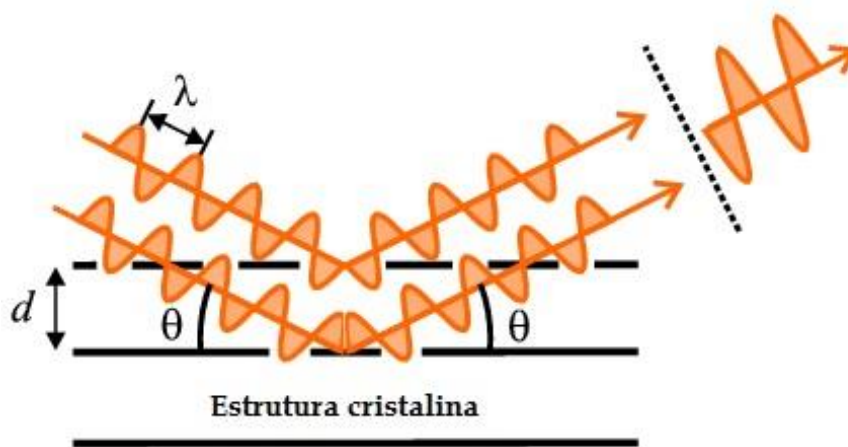


Figura 6 - Fenômeno de difração (construtiva). Fonte: Science in School (2012).

O fenômeno da difração é regido pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (10)$$

onde:  $d_{hkl}$  é o espaçamento interplanar dos planos com índices de Miller (hkl),  $\theta$  é o ângulo de Bragg,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação, e n pode assumir números inteiros 1, 2, 3, etc. Por outro lado, o espaçamento interplanar  $d_{hkl}$  para o caso de uma estrutura cúbica está relacionado com o parâmetro de rede ( $a_0$ ) e com os índices de Miller (hkl) da seguinte forma:

$$d_{hkl}^2 = \frac{a_0^2}{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (11)$$

O diagrama obtido com difratometria de raios-X revela a intensidade e a posição angular dos perfis que correspondem cada qual à família de planos (hkl). A partir da posição angular ( $2\theta$ ) do pico de cada perfil, podemos obter o espaçamento  $d_{hkl}$  usando a Lei de Bragg (Eq. 10) (CULLITY).

## 2.5 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica que fornece informações qualitativas e quantitativas sobre os processos eletroquímicos que resultam das reações redox em um eletrodo reativo por efeito de polarização eletroquímica entre dois valores de potenciais,  $E_i$  e  $E_f$ . A técnica consiste na varredura do potencial elétrico de um eletrodo de trabalho que se encontra mergulhado numa solução em repouso. O eletrodo responderá em função da variação de potencial imposta entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência (BAGOTSKY, SKUNDIN, & VOLFKOVICH, 2015). Os valores obtidos da diferença de potencial são comparados em relação a um terceiro eletrodo, chamado de referência, medindo-se a corrente resultante, em velocidade constante (V). A resposta do sistema será uma curva de intensidade de corrente (I) versus potencial aplicado (E).

O potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência pode ser considerado um sinal de excitação e a corrente resultante como sinal de resposta.

O sinal de excitação do eletrodo consiste no varrimento linear de potencial no sentido positivo, iniciando num valor inicial até um certo valor considerado como um potencial de retorno. Em um novo varrimento linear inverso de potencial, o valor final pode ou não coincidir com o valor inicial.

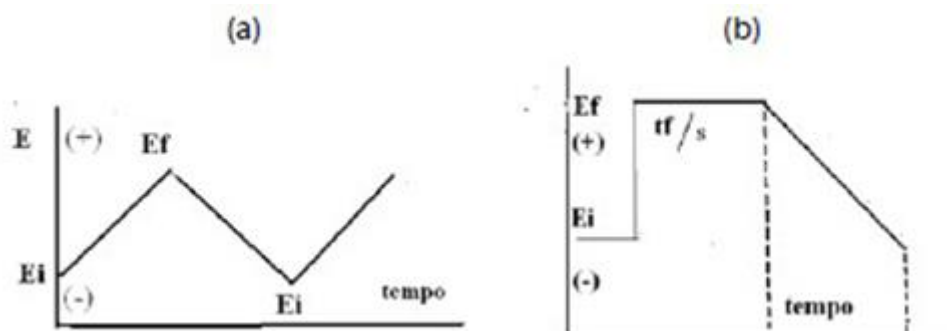


Figura 7 - Perfil de potencial aplicado em: (a) voltametria cíclica; (b) varrimento catódico após um período de tempo de polarização (tt) ao potencial anódico ( $E_f$ ), (com adaptação). Fonte: Fonseca et al. 2015.

Quando o meio é uma solução aquosa as reações de libertação do  $H_2$  e do  $O_2$ , são processos catódicos e anódicos, respetivamente, relevantes nos processos de corrosão.

Não ocorre redução com aplicação do potencial de um certo valor, com o aumento do potencial para regiões negativas, catódica, ocorrerá a redução do composto em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração do composto. Quando o potencial atingir tal valor não ocorrerá nenhuma reação de redução, o potencial é varrido no sentido inverso, até o valor inicial. Numa reação reversível, os produtos que são gerados no sentido direto, e próximos à superfície do eletrodo são oxidados, gerando um pico simétrico ao pico de redução (SAWYER & JUNIOR, 1974).

A resposta do sistema é uma curva de intensidade de corrente ( $I$ ) versus potencial aplicado ( $E$ ). Quando a varredura do potencial é efetuada de um potencial inicial ( $E_i$ ) até um potencial final ( $E_f$ ), regressando ao potencial inicial obtém-se uma curva  $I$  vs.  $E$  obtém o voltamograma cíclico (CV). Se a varredura for efetuada apenas no sentido anódico, isto é, para potenciais mais positivos:

$$(E = E_i + vt) \quad (12)$$

Obtém-se uma curva de polarização anódica. Por outro lado, quando é efetuado apenas no sentido catódico, ou seja, para potenciais mais negativos:

$$(E = E_f - vt) \quad (13)$$

Tem-se uma curva catódica, que pode corresponder à redissolução catódica de um filme, resultante de uma polarização a um potencial anódico ( $E_f$ ), durante um tempo,  $t_f$  (Fig. 8b).

Portanto, para cada voltamograma gerado, depende do tipo de mecanismo redox que o composto sofre no eletrodo. No caso deste trabalho avaliará se o aço inox possui propriedade eletroquímica para ser utilizado como eletrodo de supercapacitor. Para isso, o voltamograma, corrente x tensão, deste material deve ser semelhante ao de um supercapacitor.

São apresentados a seguir, três requisitos do voltamograma com forma de um retângulo de um supercapacitor:

- Imagens espelhada em relação ao eixo O da corrente;

- Mudança vertical da corrente nos valores extremos da varredura;
- Relação linear entre a corrente e a taxa de varredura, isto é, a capacitância é independente do potencial.

## 2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica utilizada em várias áreas para informações sobre a morfologia, microestrutura e composição química dos materiais analisados. A região da amostra a ser analisada é irradiada por um feixe de elétrons, resultando na interação de série de radiações emitidas pela superfície da amostra, por elétrons secundários e retroespalhados, sob condições de vácuo.

A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza, o mapeamento e a contagem de elétrons secundários e retroespalhados emitidos pelo material analisado (GOLDSTEIN & NEWBURY).

Quando o feixe de elétrons incide sobre um material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida na forma de raios X característicos. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV, o EDS (*energy dispersive x-ray detector*, EDX ou EDS) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais, que mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de cada átomo possuem energias distintas, é possível determinar, no ponto de incidência do feixe, os elementos químicos que estão presentes naquele local.



### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Filmes nanoestruturados sobre o substrato de FTO

O substrato de FTO já vinha sendo pelo grupo como substrato para crescimento de nanoestruturas de ZnO para aplicação em células solares. Assim devido a escassez dos substratos de aço os estudos para determinação dos parâmetros do processo SILAR foram desenvolvidos sobre o FTO. Portanto, os experimentos e resultados apresentados neste trabalho completam um estudo já realizado anteriormente.

Na Fig. 8 são apresentadas as micrografias das sementes de ZnO obtidas no estudo da influência do tempo de permanência no segundo banho catiônico do processo (ZnAc). A análise das morfologias apresentadas mostra que a densidade de recobrimento foi similar entre estas amostras e outros experimentos anteriores. Porém, a morfologia apresenta maior aleatoriedade dos nanorods formados quanto menor o tempo de permanência.

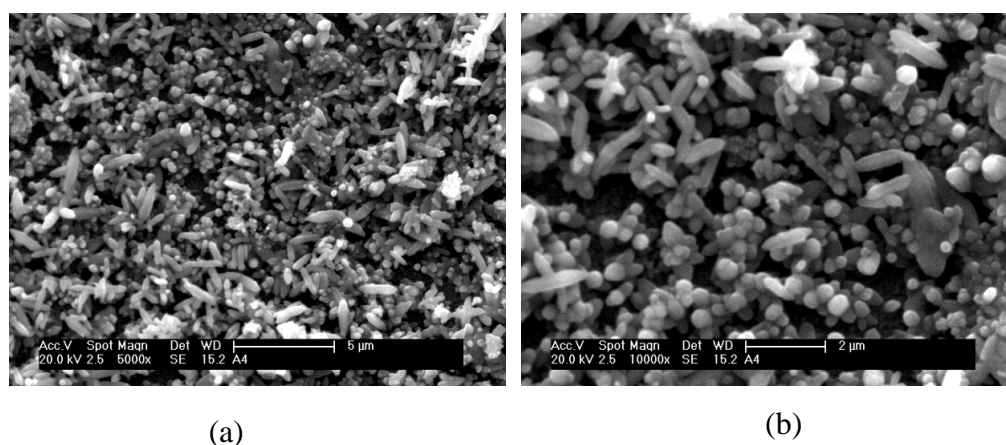


Figura 8 - Influência de permanência no ZnAc: (a) 10 s e (b) 20 s.

Neste processo a maior temperatura de trabalho é a do banho aniônico (água destilada a 90 °C), a diminuição desta temperatura implicaria em uma redução do custo do processo. Os resultados dos experimentos anteriores indicaram que para temperaturas acima de 60 °C ocorre somente a formação de ZnO. As micrografias apresentadas da Figura 9 sugerem há possibilidade de contaminação do substrato que resultou em um recobrimento heterogêneo. O aumento de 10.000 vezes da região de maior densidade de

recobrimento mostra uma morfologia semelhante a obtida com a temperatura de 90 °C, já estudada anteriormente. Portanto, o resultado sugere a possibilidade de diminuição da temperatura do banho aniônico.

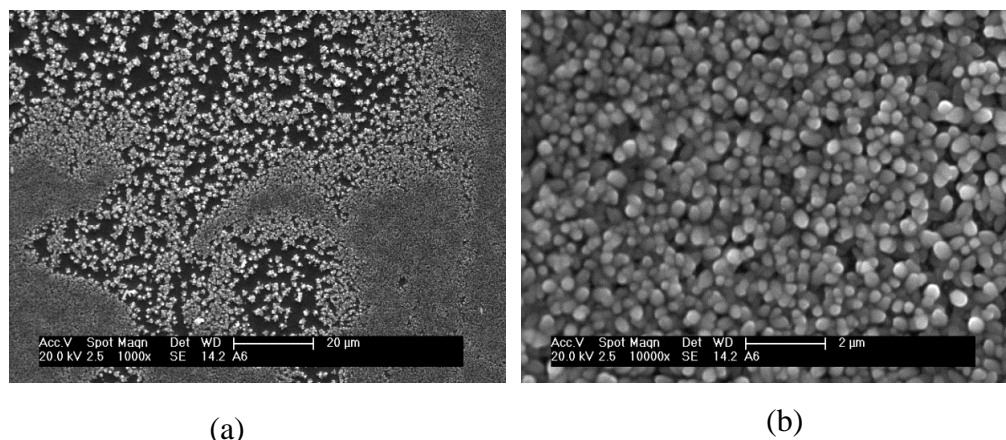


Figura 9 - Filme nanoestruturado obtido com o banho aniônico a 80 °C com aumentos de: (a) 1.000 vezes e (b) 10.000 vezes.

Para a avaliação do banho de nucleação catiônica de cloreto de zinco, foram analisadas as amostras com variação de concentrações citada na Tabela 5.

Tabela 5 - Amostras utilizadas para a análise do uso de banho de nucleação de  $\text{ZnCl}_2$ .

Amostra	Concentração de $\text{ZnCl}_2$ (M)
<b>SEED-BT01</b>	0,01
<b>SEED-BT02</b>	0,02
<b>SEED-BT03</b>	0,04
<b>SEED-BT04</b>	0,06

As Figuras de 10 a 13 apresentam as micrografias obtidas para as sementes obtidas pelo processo SILAR utilizando como banho catiônico o cloreto de zinco. Além, do estudo da influência da espécie química também foi estudado nesta etapa a influência da concentração deste banho.

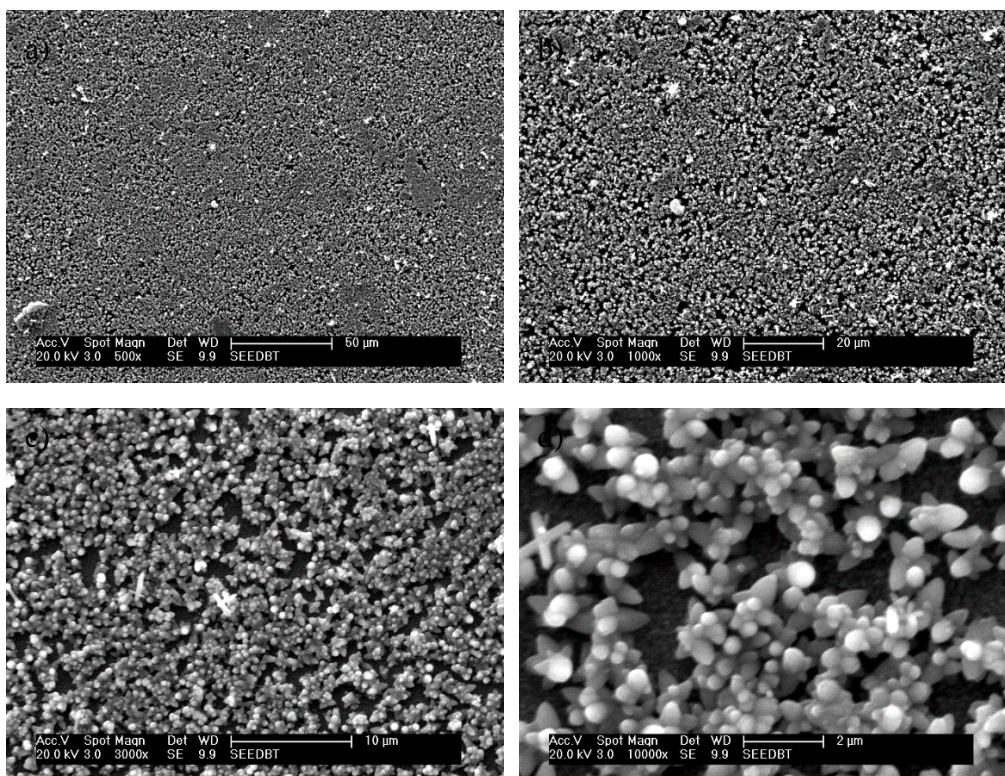


Figura 10 - Micrografias em MEV de Concentração 0,01 M ZnCl<sub>2</sub>: (a) aumento de 500x; (b) aumento de 1.000x; (c) aumento de 3.000x e (d) aumento de 10.000x.



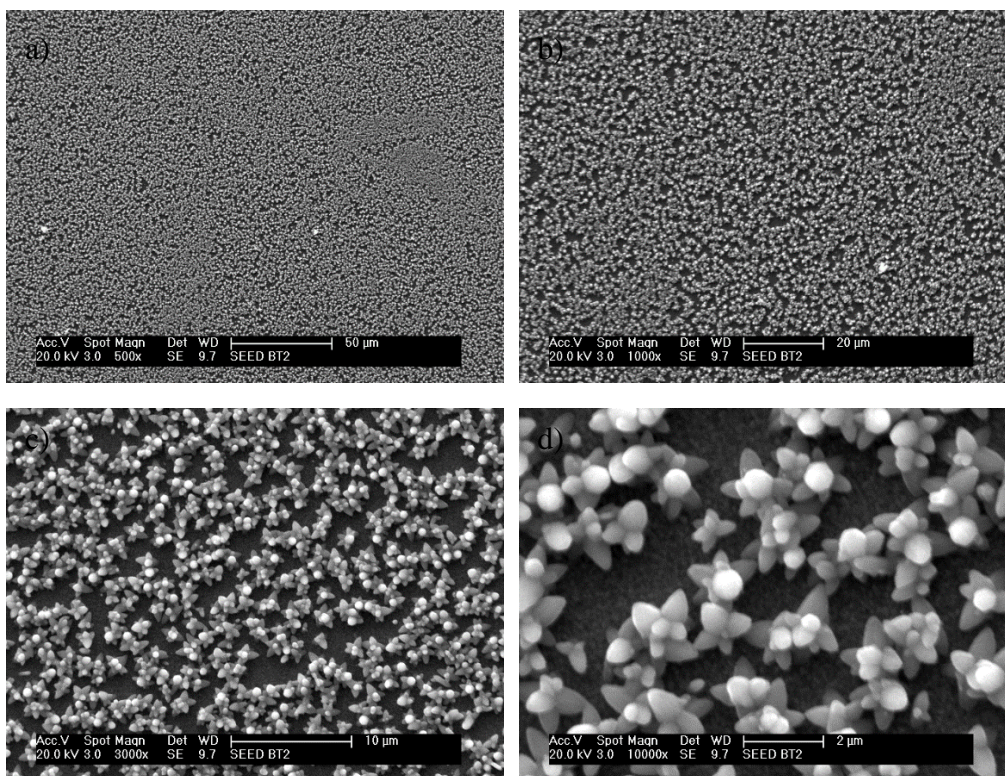


Figura 11 - Micrografias em MEV de Concentração 0,02 M ZnCl<sub>2</sub>: (a) aumento de 500x; (b) aumento de 1.000x; (c) aumento de 3.000x e (d) aumento de 10.000x.

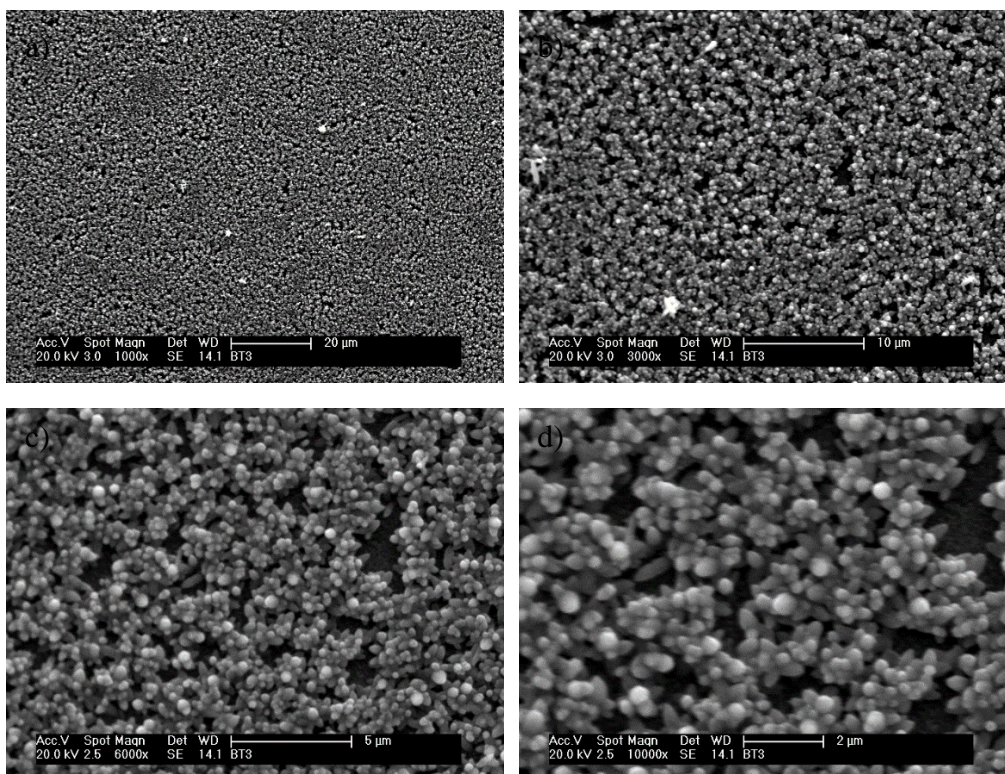


Figura 12 - Micrografias em MEV de Concentração 0,04 M ZnCl<sub>2</sub>: (a) aumento de 1.000x; (b) aumento de 3.000x; (c) aumento de 6.000x e (d) aumento de 10.000x.



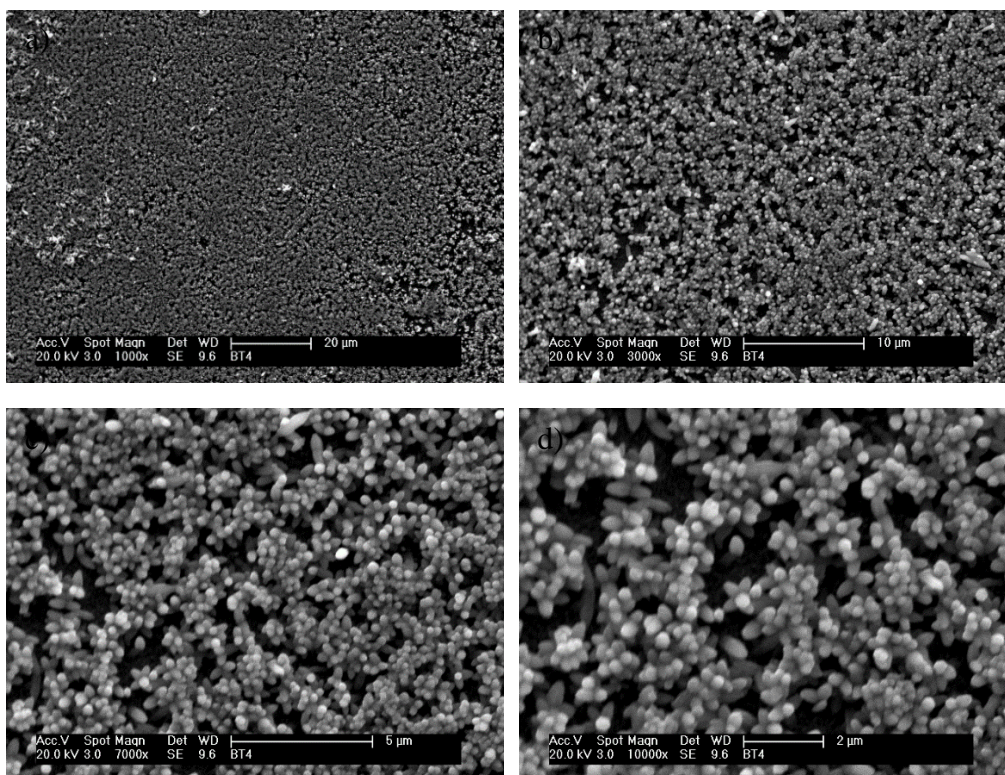


Figura 13 - Micrografias em MEV de Concentração 0,06 M  $\text{ZnCl}_2$ : (a) aumento de 1.000x; (b) aumento de 3.000x; (c) aumento de 7.000x e (d) aumento de 10.000x.

Em relação a densidade de recobrimento de ZnO no substrato observa-se uma similaridade entre as micrografias, a observação mais contundente neste aspecto é a maior aderência de partículas formadas por nucleação homogênea na superfície da amostra obtida com a solução com concentração de 0,06 M. Quanto a morfologia da nanoestrutura pode-se observar, principalmente na amostra obtida com a concentração de 0,02 M, a formação de uma estrutura similar a uma flor com várias pétalas e com um crescimento mais acentuado da pétala ortogonal ao substrato. Esta característica pode ser atribuída a posição do substrato no sistema. De modo geral observam-se poucas diferenças na morfologia em função da concentração. O fato maior digno de atenção é o coalescimento das nanoestruturas com o aumento da concentração do banho.

A concentração de amônia do segundo banho catiônico é um dos principais parâmetros do processo estudado neste trabalho, uma vez que sua concentração determina as condições de equilíbrio do complexo tetraaminozincó ( $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ) na solução.

Consequentemente, realizou-se um estudo cruzado da influência da proporção  $\text{Zn}^{2+}:\text{NH}_4^-$  alterando-se a concentração do acetato de zinco e do hidróxido de amônia no banho. Na Tab. 9 são apresentadas a nomenclatura das amostras e as condições experimentais.

Tabela 6 - Amostras utilizadas para a análise por banhos de nucleação variação nas concentrações de acetato de zinco e razão  $\text{Zn}^{2+}:\text{NH}_4^-$ .

<b>Amostra</b>	<b>ZnAc (M)</b>	<b>Razão <math>\text{Zn}^{2+}:\text{NH}_4^-</math></b>
<b>SEED-C01</b>	0,02	1:4
<b>SEED-C02</b>	0,02	1:10
<b>SEED-C03</b>	0,01	1:10
<b>SEED-C04</b>	0,01	1:20
<b>SEED-C05</b>	0,01	1:30
<b>SEED-C06</b>	0,04	1:4

A razão de  $\text{Zn}^{2+}:\text{NH}_4^-$  de 1:20 no banho de ZnAc é extensamente discutida na literatura para obtenção de nanoestruturas de ZnO para aplicação em células solares. Os resultados obtidos neste trabalho, micrografias apresentadas na fig. 14, em conjunto com os resultados anteriores mostraram que o aumento da proporção  $\text{Zn}^{2+}:\text{NH}_4^-$  resulta em maior densidade de recobrimento e o favorecimento do crescimento na direção 001 da estrutura cristalina do ZnO.

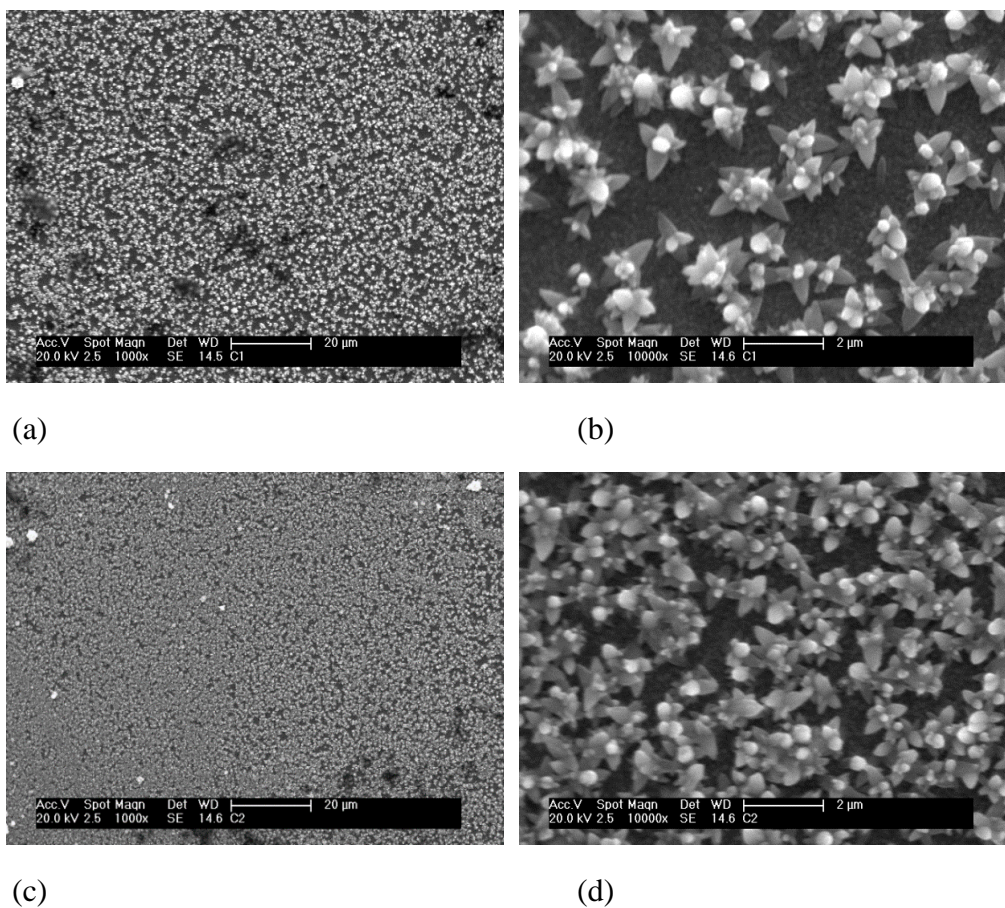


Figura 14 - Influência da  $\text{Zn}^{2+}:\text{NH}_4^-$  na solução de ZnAc a 0,02 M: (a) 1:4 aumento 1.000x, (b) 1:4 aumento de 10.000x, (c) 1:10 aumento 1.000x, (d) 1:10 aumento de 10.000x.

Na Fig. 15 são apresentadas as micrografias obtidas para as amostras em que seu utilizou a concentração de 0.01 M de ZnAc como segundo banho catiônico para o estudo da influência da  $\text{Zn}^{2+}:\text{NH}_4^-$ .

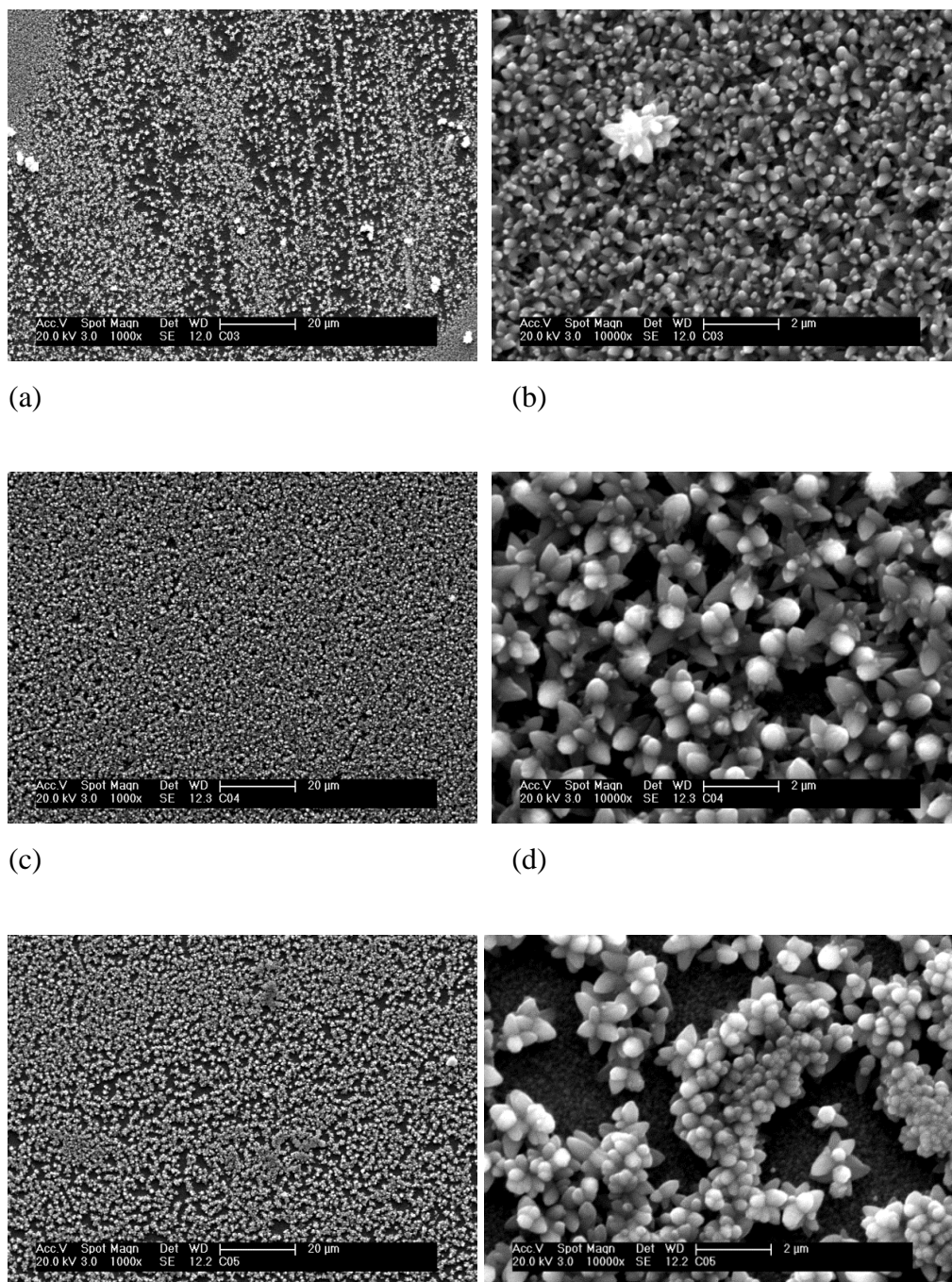


Figura 15 - Influência da  $\text{Zn}^{2+}:\text{NH}_4^+$  na solução de ZnAc a 0,01 M: (a) 1:10 aumento 1.000x, (b) 1:10 aumento de 10.000x, (c) 1:20 aumento 1.000x, (d) 1:20 aumento de 10.000x, (e) 1:30 aumento 1.000x, (f) 1:30 aumento de 10.000x.

As micrografias da Fig. 15 mostra um padrão de núcleos verticais que sugerem ter havido alguma influência de problemas no substrato de FTO. Porém, com o aumento de 10.000 vezes da região mais densa mostra que além da densidade de recobrimento ser alta os núcleos apresentam-se pequenos e numerosos. A melhor densidade de recobrimento



neste caso foi obtida para a proporção de 1:20. Em relação a morfologia nota-se o crescimento preferencial da pétala ortogonal ao substrato. Entretanto, é possível observar a formação de núcleos sobre as outras pétalas para as proporções de 1:20 e 1:30. Estudando-se outras micrografias não apresentadas aqui nota-se que não há crescimento significativo dos núcleos formados sobre as pétalas para a proporção 1:20. Já, no caso da proporção 1:30 observa-se o crescimento destes núcleos resultando em uma estrutura bastante compacta.

No caso do método SILAR uma solução com concentração 0,04 M de acetato de zinco já pode ser considerada uma solução muito concentrada e como pode ser visto nas micrografias apresentadas na fig.16 a concentração de acetato de zinco 0,04 M aliada a baixa proporção  $\text{Zn}^{2+}:\text{NH}_4^-$  de 1:4 promove a nucleação homogênea, e em seguida o crescimento intenso das partículas que se aderem à superfície da semente formada.

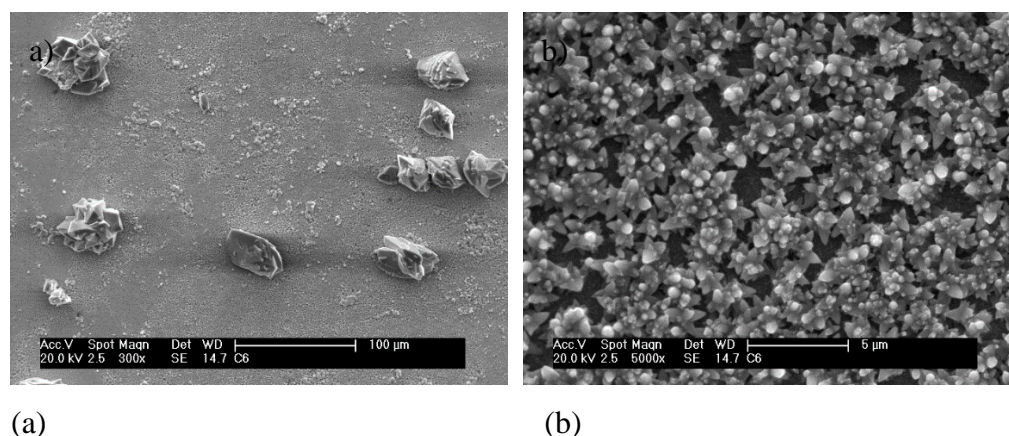


Figura 16 - MEV 0,04 M de acetato de zinco e razão  $\text{Zn}^{2+}:\text{NH}_4^-$  1:4, (a) aumento 300x e (b) aumento 5.000x. Fonte: Acervo pessoal.

### 3.2 Nanoestruturados sobre substrato de aço inoxidável

A Tab. 4 apresenta a análise química do substrato de aço inoxidável utilizado neste trabalho. O resultado está em concordância com a composição química do aço AISI 304.

Tabela 7 - Composição química do substrato.

Elemento	Percentagem
<b>Fe</b>	71,597 %
<b>Cr</b>	18,278 %
<b>S</b>	0,025 %
<b>Ni</b>	8,742 %
<b>Mn</b>	1,375 %

A Figura 17 apresenta o difratograma do substrato de aço inoxidável mostrando que o mesmo apresenta as fases: cúbica de face centrada e cúbica de corpo centrada. A presença da fase cúbica de corpo centrado neste tipo de aço pode ser atribuída a laminação a frio da chapa inicial para confecção dos substratos.

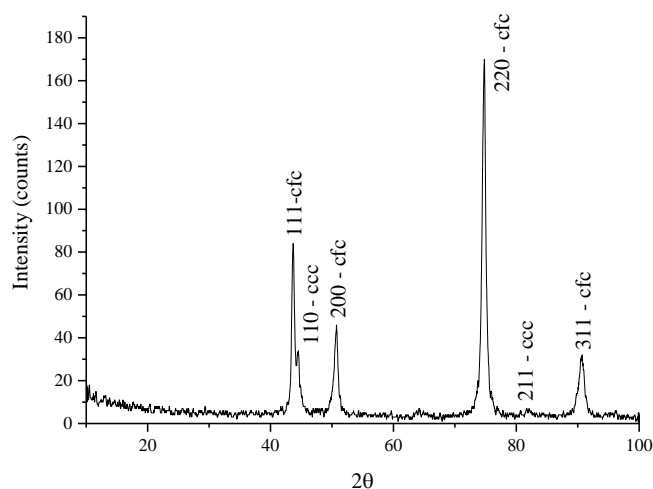


Figura 17 - Difratograma do substrato aço 304L.

Na Fig.18 é apresentado o difratograma da semente de ZnO obtida pelo método SILAR sobre o substrato de aço inoxidável. Observa-se no difratograma que a camada semente é fina o suficiente para que o feixe de raios X atinja o substrato de maneira que o difratograma apresenta tanto o espectro do ZnO como do aço. A alta intensidade do pico

em aproximadamente  $35^\circ$  indica que a semente de ZnO apresenta orientação no plano basal da estrutura.

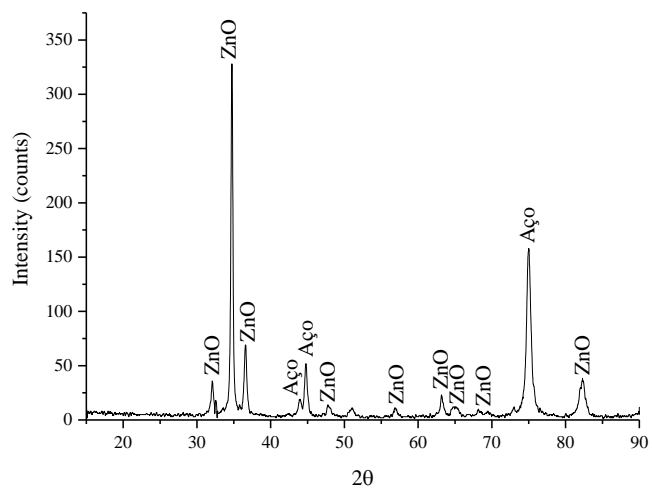


Figura 18 - Difratoograma da semente de ZnO sobre substrato de aço inox.

A Fig. 19 apresenta micrografias da semente de ZnO obtida sobre o substrato de ZnO.

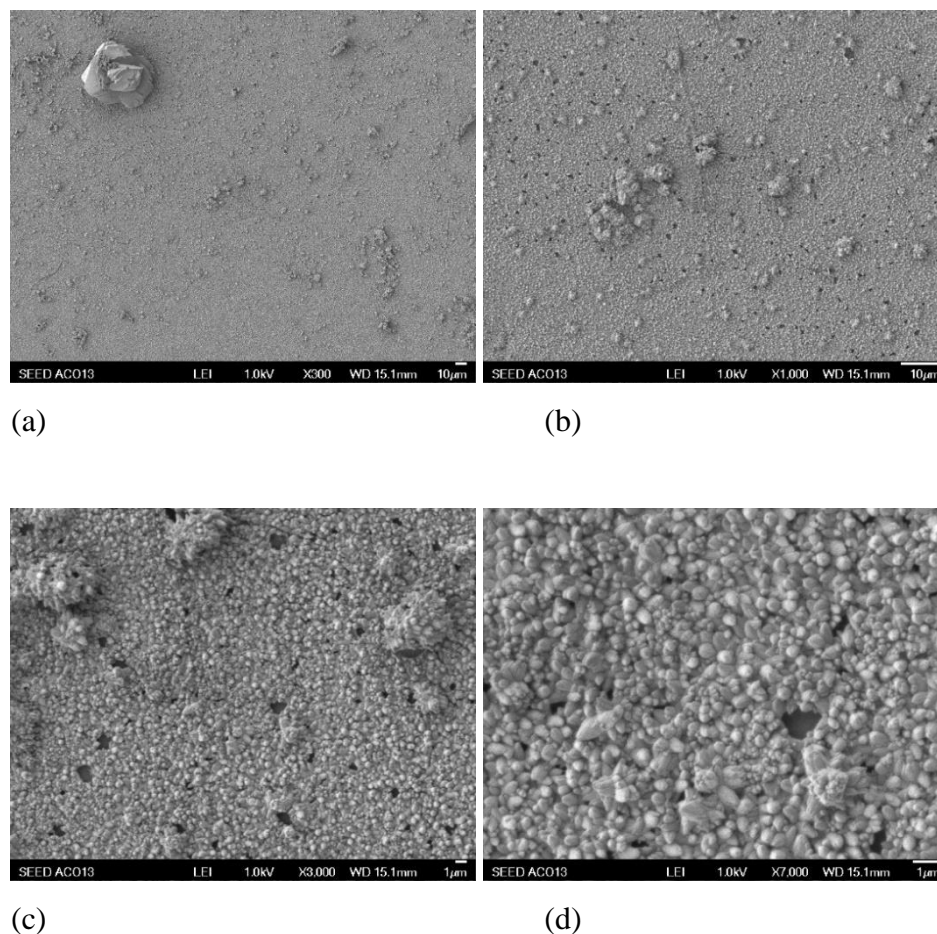


Figura 19 - Micrografias em FEG da semente ZnO: (a) aumento de 300x; (b) aumento de 1.000x; (c) aumento de 3.000x e (d) aumento de 5.000x. Fonte: acervo pessoal.

Na micrografia com aumento de 1.000 x observa-se o recobrimento quase total do substrato, a presença de pequenos “buracos” possam ser atribuídos aos defeitos estruturais do substrato aço inox, como por exemplo pits de corrosão. Observa-se, ainda, a aderência das partículas formadas por nucleação homogênea no substrato foram. Com o aumento da região mostra que a superfície da semente é formada por nano/micro “rods” orientados no eixo basal.

As massas dos filmes nanoestruturados de ZnO foram avaliadas por espectrometria de fluorescência de raios X utilizando-se o software desenvolvido pela Shimadzu para o espectrômetro modelo EDX720. Os resultados são apresentados na Tab. 8.

Tabela 8 - Massa dos eletrodos de ZnO.

Complexante/Eletrodo	Massa ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
<b>HMT - 1</b>	630
<b>HMT - 2</b>	578
<b>EDTA – 1</b>	1.192
<b>EDTA – 2</b>	1.259
<b>Uréia – 1</b>	505
<b>Uréia – 2</b>	477

Nas Figuras de 20 a 22 são apresentados os difratogramas dos filmes nanoestruturados obtidos pelo método CDB utilizando-se diferentes complexantes.

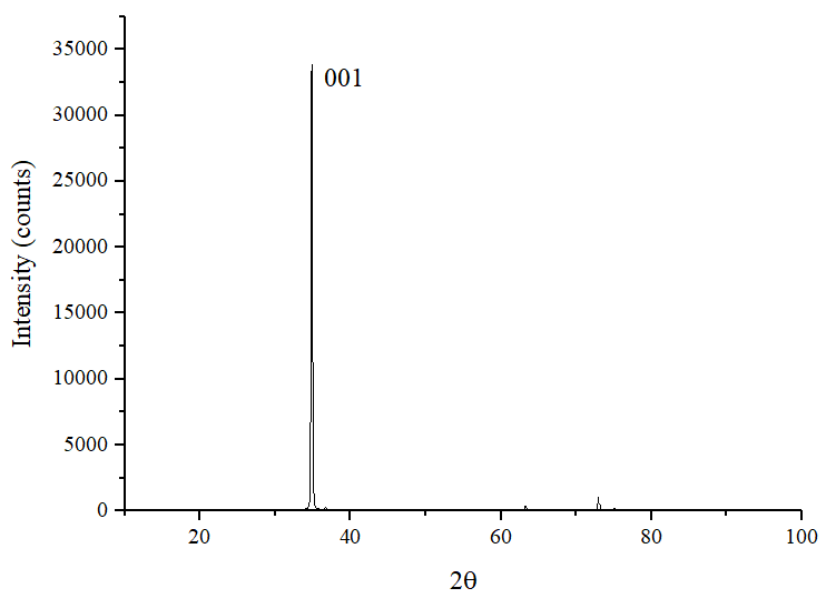


Figura 20 - Difratograma complexante EDTA.

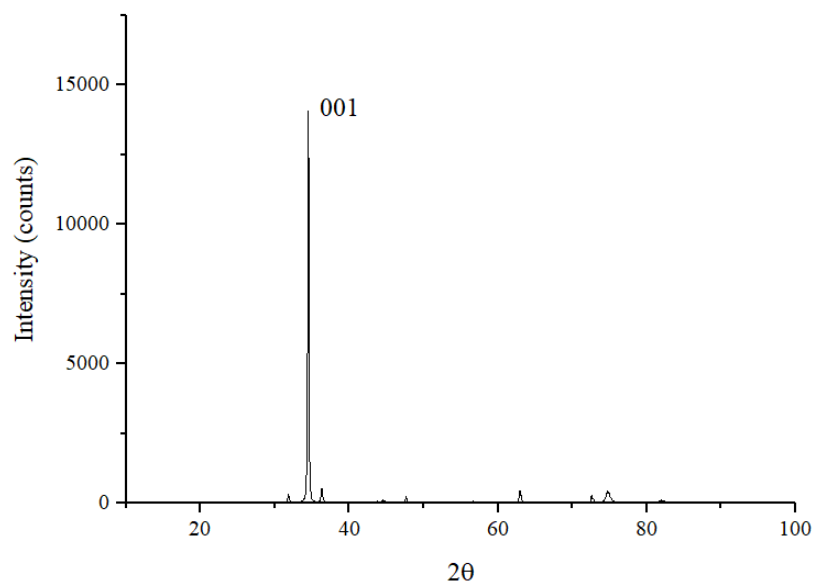


Figura 21 - Difratoograma complexante HMT.

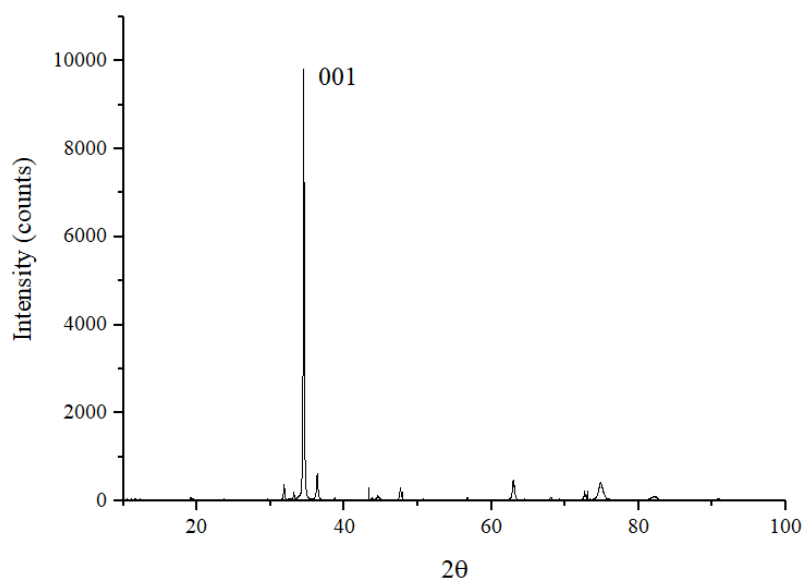


Figura 22 - Difratoograma complexante uréia.

Em todos os difratogramas observa-se que o filme nanoestruturado possui forte orientação do plano basal da estrutura cristalina do ZnO. Entretanto, a presença de outros picos e a diminuição da intensidade indicam que variações na orientação preferencial do filme, assim pode-se concluir que orientação aumenta com o aumento da massa depositada.

Em relação aos agentes complexantes observa-se que a uréia produz o filme com menor orientação preferencial, enquanto o EDTA a maior.

As Fig. 23 a 25 apresentam as micrografias dos filmes nanoestruturados obtidos com os agentes complexantes estudados neste trabalho.

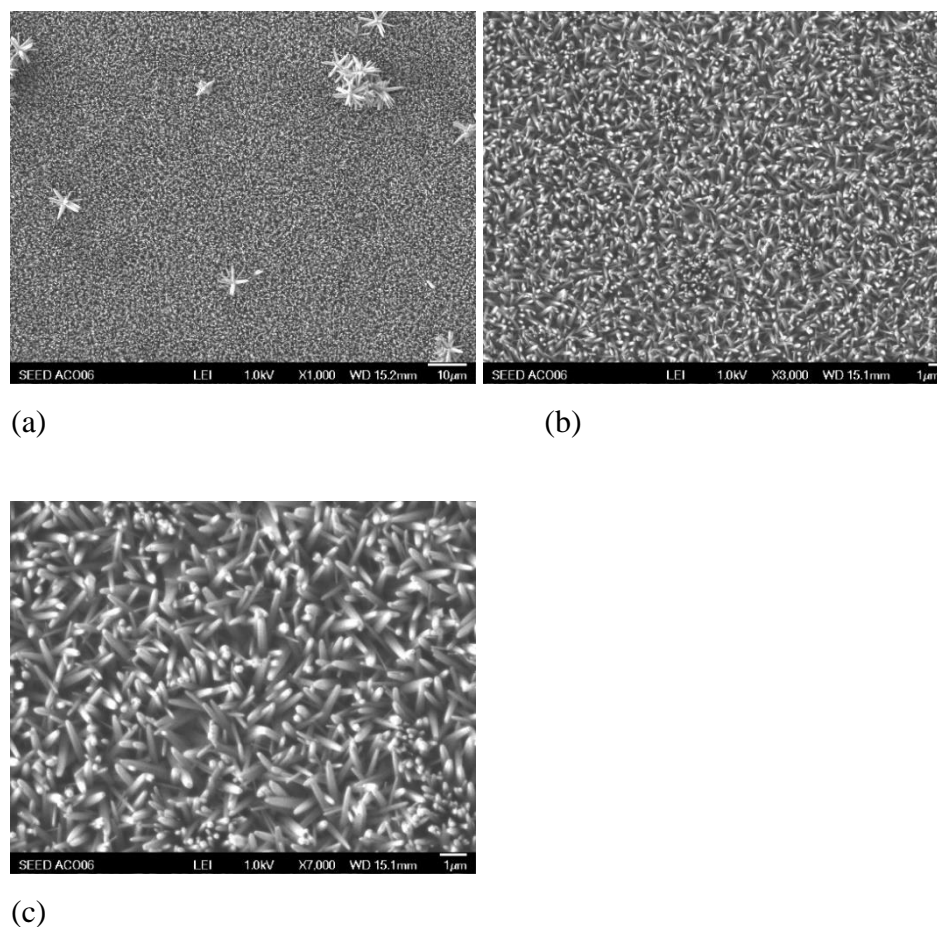


Figura 23 - Micrografias utilizando uréia: (a) aumento de 300x; (b) aumento de 1.000x; (c) aumento de 3.000x e (d) aumento de 5.000x.

O uso de uréia como complexante favoreceu a nucleação homogênea, como pode ser visto pelas partículas aderidas a superfície do filme na micrografia com aumento de 1.000 vezes. Observando-se as regiões homogêneas com aumentos maiores verifica-se que a uréia e estas promoveu o crescimento de nanorods de diâmetro pequeno, e com orientação aleatória no substrato.

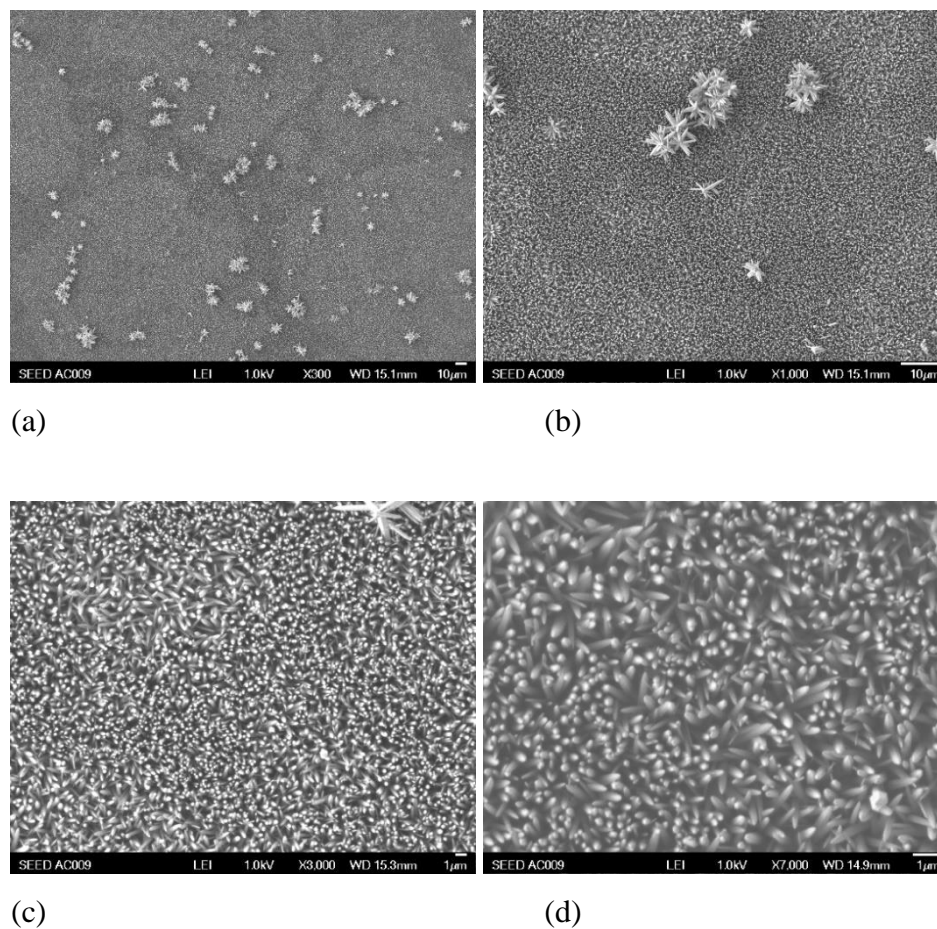


Figura 24 - Micrografias utilizando HMT: (a) aumento de 300x; (b) aumento de 1.000x; (c) aumento de 3.000x e (d) aumento de 5.000x.

A utilização do HMT como complexante apresentou comportamento similar a uréia apresentou morfologia mais uniforme em relação ao diâmetro dos nanorods e a orientação em relação ao substrato.



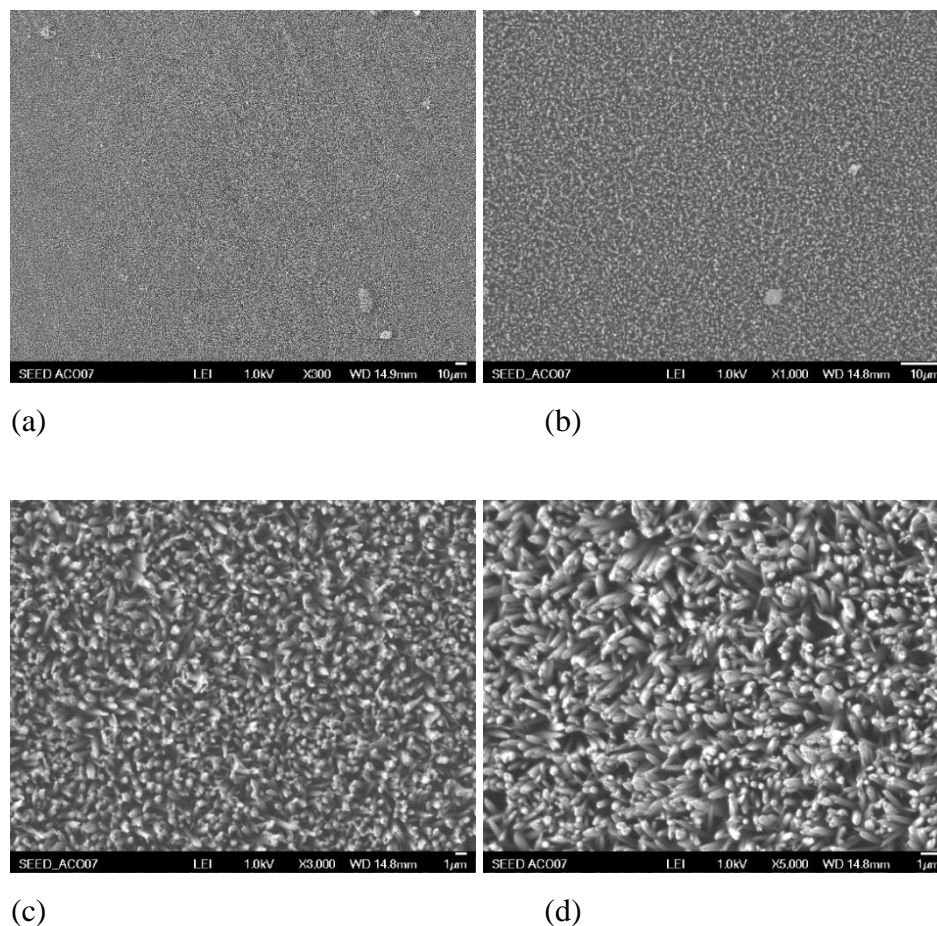


Figura 25 - Micrografias utilizando EDTA: (a) aumento de 300x; (b) aumento de 1.000x; (c) aumento de 3.000x e (d) aumento de 5.000x.

Neste método o agente complexante tem a finalidade de evitar a nucleação homogênea, uma vez que o tempo de crescimento das nanoestruturas são maiores. Sob este aspecto o melhor resultado foi obtido com a utilização de EDTA. Este também promoveu o filme com maior massa e com maior orientação. No aspecto morfológico observa-se o coalescimento dos nanorods vizinhos, porém sem alteração da orientação do hábito cristalino

As propriedades eletroquímicas das nanoestruturas de ZnO dos eletrodos foram estudadas pela voltametria cíclica. Nas figuras de 26 a 28 são apresentados os voltamogramas obtidos com diferentes velocidades de varredura: de  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  e  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ , utilizando-se como eletrólito solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a 0.1 M.

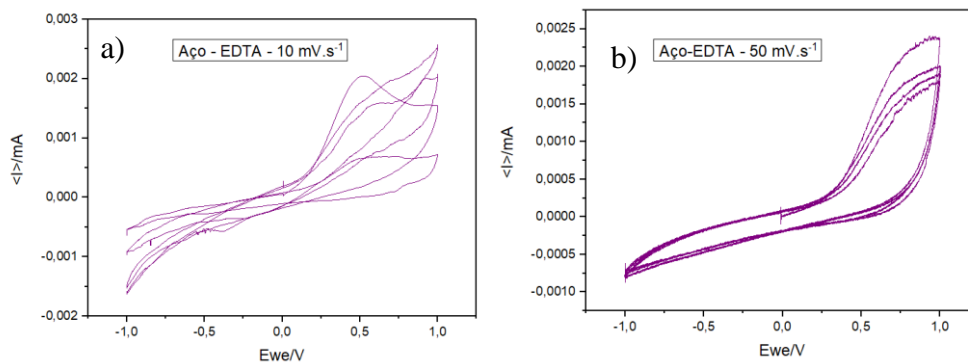


Figura 26 - C.V. do agente complexante EDTA. a) 10 mV.s<sup>-1</sup> e b) 50 mV.s<sup>-1</sup>.

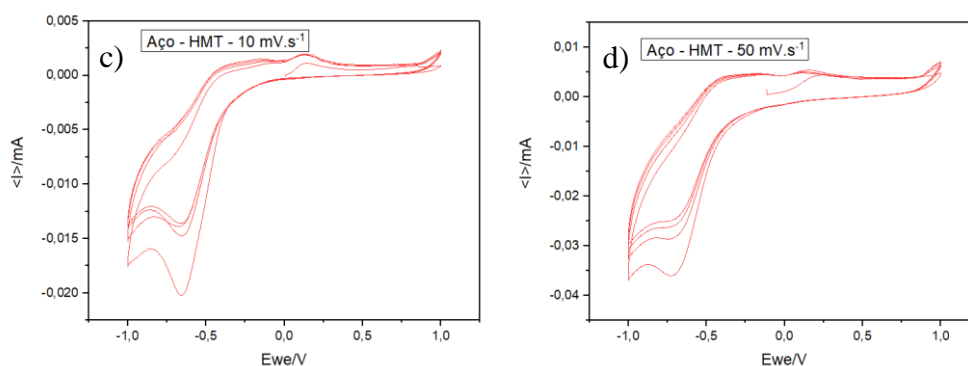


Figura 27 - C.V. do agente complexante HMT. c) 10 mV.s<sup>-1</sup> e d) 50 mV.s<sup>-1</sup>.

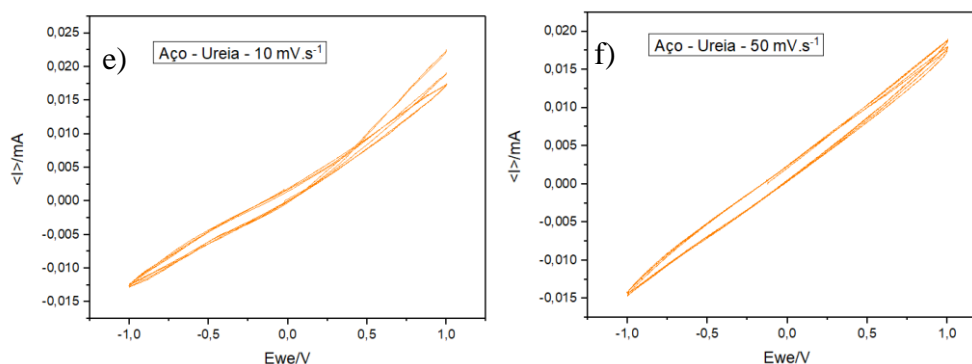


Figura 28 - C.V. do agente complexante Ureia. e) 10 mV.s<sup>-1</sup> e f) 50 mV.s<sup>-1</sup>.

Os voltamogramas não apresentam as características esperadas que caracterizam o material como utilizável para elaboração de supercapacitores. Estes resultados já eram conhecidos na literatura. Entretanto, Selvakumar et al. mostraram em seu estudo que a adição de ZnO ao carvão ativado permite obter um eletrodo com as características desejadas.

A Tab. 9 apresenta a capacitância referente ao filme nanoestruturado de ZnO ZnO calculada a partir dos voltamograma e a capacitância medida por multímetro de alta precisão, acrescentou-se também a esta tabela o valor da massa já apresentado anteriormente, para melhor elucidar os comentários a seguir.

Tabela 9 - Capacitância dos eletrodos de ZnO e dos capacitores ZnO/carvão.

<b>Complexante</b>	<b>Capacitância (ZnO) (F/g)</b>	<b>Capacitância (mF/g)</b>	<b>Massa de ZnO (<math>\mu\text{g}/\text{cm}^2</math>)</b>
<b>Ureia</b>	16,46	41,19	477
<b>HMT</b>	33,93	*	578
<b>EDTA</b>	3,09	5,07	1.192

\* devido a problemas técnicos não foi possível realizar a medida.

Os voltamogramas já mostravam que o tipo de capacitor estudado neste trabalho não apresentariam bons resultados. No entanto, os resultados apresentados na Tab. Mostram que a morfologia e a massa de filme nanoestruturado de ZnO apresentam forte influência sobre a capacitância. Os filmes nanoestruturados obtidos utilizando os complexantes HMT e ureia apresentaram massa similar, porém a morfologia mostra que o HMT apresentou maior orientação em relação ao plano basal em relação ao filme obtido com ureia, a qual pode-se atribuir a reponsabilidade pela maior capacitância. O EDTA apresentou a maior orientação preferencial, mas sua capacitância é a menor dos três indicando que massa do filme pode ser um fator deletério para a capacitância.

#### 4 CONCLUSÕES

Os estudos realizados no decorrer deste trabalho permitem concluir que:

- a) os estudos preliminares utilizando como substrato FTO permitiram obter os melhores parâmetros do método SILAR para a obtenção da semente de ZnO sobre o substrato de aço inoxidável.
- b) há forte influência do agente complexante no crescimento de filmes nanoestruturados de ZnO pelo método CDB. Assim, o HMT e a uréia não são tão eficientes para evitar a nucleação homogênea como o EDTA.
- c) a análise dos difratogramas e micrografias mostra que os agentes complexantes também atuam nas características morfológicas dos filmes.
- d) a avaliação da capacitância mostrou que esta é fortemente dependente da morfologia e da massa do filme nanoestruturado.

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAGOTSKY, V.; SKUNDIN, A.; VOLFKOVICH, Y. *“Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors”*, 1<sup>a</sup> edition, John Wiley & Sons Ltd. 2015.
- BURKE. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources* 91, 2000, 37.
- CONWAY, B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 1999.
- COTTINEAU, T.; TOUPIN, M.; DELAHAYE, T.; BROUSSE, T.; BELANGER, D. (s.d.). *Applied Physics A (006)* 82, 599.
- CULLITY, B. D. (s.d.). *Elements of X-Ray Diffraction – Cap 3-5*; Addison-Wesley Publishing.
- DING, J.; WANG, M.; DENG, J.; GAO, W.; YANG, Z.; RAN, C.; ZHANG, X., J. *Alloys Comp.* 582 (2014) 29–32.
- GEORGIEV, A. M. *The electrolytic capacitor*. *Nature* 1948; 162:911.
- GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D. (s.d.). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray*.
- HALPER MS, E. J. *Supercapacitors: A Brief Overview*. Virginia, USA: McLean.
- JAYALAKSHMI, M.; BALASUBRAMANIAN, K. *Simple capacitors to supercapacitors – An overview*. *Int J Electrochem Sci* 2008; 3: 1196-1217.
- JENKINS, R. *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. Second edition. New York: Wiley.
- KUMARA R. S.; SATHYAMOORTHY, R.; MATHESWARANA, P.; YONG, S. K., *Growth of novel ZnO nanostructures by soft chemical routes*. *Journal of Alloys and Compounds* 506 (2010) 351–355.
- MCDONOUGH, J. W. Carbon nanofiber supercapacitors with large areal capacitances. *Appl. Phys. Lett.* 95, 243109, 2009.
- NICOLAU, Y. F. Solution deposition of thin solid compound films by a successive ionic-layer adsorption and reaction process. *Applications of Surface Science* 22/23, 1985, 1061-1074.

- NIESEN, T. P.; GUIRE, M. R. Deposition of ceramic thin films at low temperatures from aqueous solutions. *Solid State Ionics*. *Solid State Ionics*, 151, 61-68.
- PAUPORTE', T.; LINCOT, D. (s.d.). *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3345.
- PEARSON, W. B.; BROWN, I. D.; MATHIESON A. Mc. L., D. *Structure Reports*, vol. 27, eds. Reidel Publishing Co., 1962, p. 475.
- SAWYER, D. T.; JUNIOR, J. R. *Experimental Electrochemistry for Chemists*, John Wiley & Sons, N.Y., 1974.
- SCHNEUWLY, A.; GALLARY, R. Properties and applications of supercapacitors from the state-of-the-art future trends. *Proc PCIM* 2000.
- SHINDE, V. R.; LOKHANDE, C. D.; MANE, R. S.; HAN, S. H. *Hydrophobic and textured ZnO films deposited by chemical bath deposition: annealing effect* *Applied Surface Science*, ISSN 0169-4332, 245(1), 407-413, 2005. Referenciado en 34.
- SKOOG, D.; HOLLER, F.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, p. 31-36; p. 317-342, 2009.
- UE, D. I. Electrochemical properties of organic liquid electrolytes based on quaternary onium salts for electrical double-layer capacitors. *J Electrochem Soc* 1994; 141: 2989.
- WANG, Z. L. *J. Phys.: Condens. Matter* 2004, 16 (25), R829–R858.
- ZHANG, Y.; SUN, X.; PAN, L.; LI, H.; SUN, Z.; SUN, C.; TAY, B. J. *Alloys Comp.* 480 (2009) L17–L19.