

**Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza**  
**Faculdade de Tecnologia de São Paulo**  
**Curso de Tecnologia em Materiais**

**Influência do substrato na morfologia de  
nanoestruturas de ZnO para aplicação em  
supercapacitores**

**Bruna Rodrigues de Lima**

**São Paulo**  
**2017**

**Bruna Rodrigues de Lima**

**Influência do substrato na morfologia de  
nanoestruturas de ZnO para aplicação em  
supercapacitores**

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

Orientador:

Dr. Eguiberto Galego

**São Paulo**

**2017**

**Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza**  
**Faculdade de Tecnologia de São Paulo**  
**Curso de Tecnologia em Materiais**

BANCA EXAMINADORA:

Profº(a)\_\_\_\_\_

Profº(a)\_\_\_\_\_

Profº(a)\_\_\_\_\_

**São Paulo**

**2017**

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho a minha família e amigos que sempre me apoiaram e também ao meu orientador que me ensinou e me auxiliou durante a realização dessa tese.

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente aos meus familiares e amigos que me apoiaram sempre durante a realização desse trabalho. Em especial a Tatiane Yumi Tatei que me acompanhou durante todo o trabalho no IPEN.

Também ao corpo docente da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, pelo auxílio durante todo o curso e pelo conhecimento compartilhado durante esses anos.

Agradeço ao IPEN por ter permitido o uso dos equipamentos e de sua infraestrutura para a realização do meu trabalho. E ao CNPQ pela bolsa de iniciação científica.

Um agradecimento especial ao meu orientador Dr. Eguiberto Galego e a Dra. Marilene Serna pela paciência em ensinar, pelo conhecimento adquirido junto dos doutores e por sempre estar ao meu lado durante toda a execução do trabalho, da parte prática até a teoria foram a base para que esse trabalho fosse possível.

## Resumo

Este trabalho tem como objetivo estudar as diferentes morfologias obtidas na deposição do ZnO pelo método SILAR e CBD em substratos metálicos de aço inoxidável, alumínio e cobre para aplicação em supercapacitores.

Os capacitores são componentes eletrônicos armazenadores de cargas elétricas. Seus principais fatores que o determinam são: área da placa, distância de separação entre os eletrodos e as propriedades do dielétrico utilizado. Os capacitores eletroquímicos possuem características tanto estruturais, como elétricas, semelhante as das baterias. Ao usar as nanoestruturas de ZnO como suporte para a deposição destes óxidos, aumenta-se consideravelmente a área efetiva dos substratos. O estudo de vários substratos foi para verificar o comportamento da morfologia ZnO sabendo que esse influencia na geração da semente pelo método SILAR, mantendo os parâmetros constantes (químicos e físicos).

Foram usados métodos para caracterização como: Fluorescência de raio X, Difração de raio X, Microscopia eletrônica de varredura e Voltametria cíclica. Afim de obter os resultados da capacitância, morfologia e estrutura cristalina do substrato. Após análises dos resultados foi possível mostrar que podem ser usados para a fabricação de eletrodos de supercapacitores planares.

Os eletrodos obtidos no trabalho não apresentaram boa qualidade de acordo com a voltametria cíclica.

**Palavras-chave:** Supercapacitores, metodo SILAR, ZnO e substrato metálico.

## Sumário

1. Introdução.....	10
2. Objetivo.....	11
3. Fundamentos teóricos.....	12
3.1. Supercapacitores.....	12
3.3.1. Aço inoxidável.....	16
3.3.2. Alumínio.....	17
3.3.3. Cobre.....	18
3.4. Eletrodos de ZnO nanoestruturados.....	18
3.4.1. Crescimento de filmes nanoestruturados.....	19
4. Materiais e métodos.....	26
4.1. Materiais.....	26
4.2. Obtenção da semente de ZnO pelo método SILAR e do filme nanoestruturado por CBD.....	26
4.3. Fluorescência de raios X.....	29
4.4. Difração de raios X.....	30
4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	33
4.6. Voltametria Cíclica.....	34
5. Resultados e discussões.....	40
5.1. Caracterização dos Substratos.....	40
5.2. Caracterização das Nanoestruturas de ZnO.....	42
5.3. Avaliação dos Eletrodos.....	46
5.4. Supercapacitores com nanoestruturas de ZnO/Carvão ativado.....	47
6. Conclusão.....	49
7. Referências.....	50

## Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema de capacitor eletrostático. ....	12
Figura 2 - Esquema de capacitor eletrolítico. ....	13
Figura 3 - Esquema de um capacitor EDLC. ....	13
Figura 4 - Representação esquemática de pseudo-capacitor de ZnO/MnO <sub>2</sub> planar (adaptado Raj et al., 2017). ....	15
Figura 5 - Representação esquemática da evolução do crescimento do pirrole usando o ZnO como nucleador. [adaptado Sidju N.K. e Rastogi, A.C. ,2014].	15
Figura 6 - Representação esquemática do método SILAR: (a) precursor catiônico, (c) precursor aniônico e (b) e (d) água. ....	23
Figura 7 - Espectromêtro de Fluorescência de Raios X .....	29
Figura 8 - Representação geométrica da difração de raios X. Onde: $\lambda$ é o comprimento de onda do raio X; $d_{hkl}$ é a distância interplanar dos planos cristalográficos .....	31
Figura 9 - Geometria do goniômetro de raios X (adaptado manual Philips Panalytical). ....	32
Figura 10 - Exemplo de difratograma de um material policristalino. ....	32
Figura 11 - Exemplo da curva de voltametria cíclica ideal. ....	35
Figura 12 - Difratograma de raios X do substrato de alumínio. ....	40
Figura 13 - Difratograma de raios X do substrato de cobre. ....	41
Figura 14 - Difratograma de raios X do substrato de aço. ....	41
Figura 15 - Micrografias obtidas MEV para as nanoestruturas de ZnO crescidas sobre substratos de: (a) e (b) aço; (c) e (d) alumínio e (e) e (f) cobre. ....	42
Figura 16 - Difratograma do ZnO crescido sobre o substrato de aço. ....	44
Figura 17 - Difratograma do ZnO crescido sobre o substrato de alumínio. ....	44
Figura 18 - Difratograma do ZnO crescido sobre o cobre. ....	45
Figura 19 - Voltamogramas obtidas para a amostra com substrato de aço. ....	46
Figura 20 - Voltamogramas obtidas para a amostra com substrato de alumínio. ....	46
Figura 21 - Voltamogramas obtidas para a amostra com substrato de cobre. .	47



## Lista de Tabela

Tabela 1: Propriedades dos substratos metálicos. ....	18
Tabela 2 - Composição química dos substratos. ....	40
Tabela 3 - Estimativa da massa de ZnO crescida sobre os substratos .....	45
Tabela 4 - Valores de capacitância calculados por voltametria cíclica para os eletrodos de ZnO depositados sobre: aço, alumínio e cobre. ....	47
Tabela 5 - Valores da capacitância específica para os supercapacitores de eletrodo conjugado ZnO/Carvão Ativado. ....	48

## 1.Introdução

Com o anseio por novas tecnologias sentiu-se a necessidade de obter um armazenamento de energia em grande quantidade e com isso foi criado o supercapacitor para suprir essa deficiência. O desenvolvimento de novos materiais para uso em dispositivos armazenadores de energia como baterias e supercapacitores é um tema em constante estudo internacional. Esses supercapacitores usam materiais metálicos como eletrodos.

Os metais apresentam alta condutividade elétrica devido aos elétrons livres que estão presentes em sua camada valência, tornando-os materiais de extrema importância na aplicação citada.

Para que o material seja considerado ideal para aplicação em supercapacitores, deve possuir: elevada área superficial específica; alta condutividade; alta porosidade e custo baixo.

O ZnO é um material nanoestruturado que tem sido estudado considerando suas aplicações no aumento de área superficial, células solares e sensores. Suas propriedades elétricas principalmente, dependem do tamanho e morfologia de suas partículas.

Considerando as características apresentadas do ZnO este foi depositado nas placas metálicas, utilizando o método SILAR que é considerado um dos mais eficientes para deposição de uma nanoestrutura considerando que este também apresenta um baixo custo dos equipamentos, processo relativamente simples e com temperaturas de trabalho baixas. A deposição por banho químico é complementar ao método SILAR aumentando a área superficial e distribuição nos substratos metálicos.

## **2. Objetivo**

Estudar a influência dos substratos de: Aço inox, Alumínio e Cobre no crescimento das nanoestruturas de ZnO utilizando o método SILAR e CBD na deposição, com a aplicação em supercapacitores.

### 3. Fundamentos teóricos

#### 3.1. Supercapacitores

Os capacitores são componentes eletrônicos armazenadores de cargas elétricas. A capacitância ( $C$ ) de um capacitor é dada pela razão entre a carga armazenada ( $Q$ ) e a diferença de potencial aplicada ( $V$ ):

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

Nos capacitores eletrostáticos, chamados de capacitores de primeira geração, vide figura 1, as cargas elétricas são armazenadas no material dielétrico entre as placas que o compõem, de maneira que a capacitância pode ser definida como:

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

onde:

$\varepsilon_0$  é a constante de permissividade do vácuo =  $8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2\text{s}^4\text{kg}^{-1}\text{m}^{-3}$ ;

$\varepsilon_r$  é a constante dielétrica do material;

$A$  é a área superficial do eletrodo e

$d$  a distância entre os eletrodos.

A equação (2) mostra que os três principais fatores que determinam a capacitância de um capacitor são: área da placa (comum aos dois eletrodos), distância de separação entre os eletrodos e as propriedades do dielétrico utilizado.

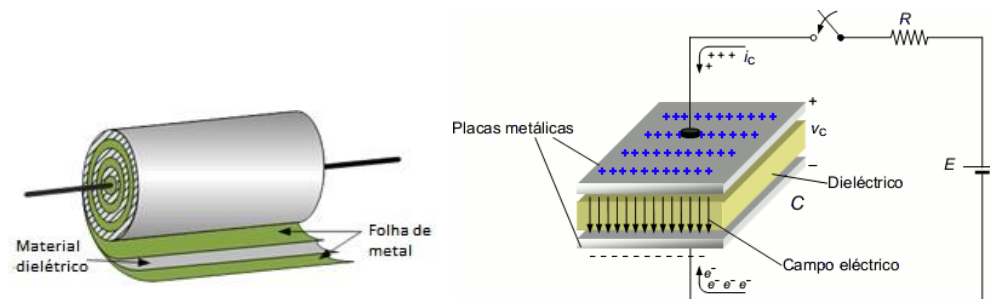


Figura 1 - Esquema de capacitor eletrostático.

Na segunda geração de capacitores, os eletrolíticos, implementou-se o aumento da área superficial utilizando materiais com alta rugosidade superficial

como eletrodo, o dielétrico nestes capacitores em geral é um óxido do mesmo metal que o eletrodo obtido pela oxidação da superfície, o contra-eletrodo é um eletrólito líquido que permite o acúmulo de carga acompanhando a rugosidade do eletrodo, como visto na figura 2.

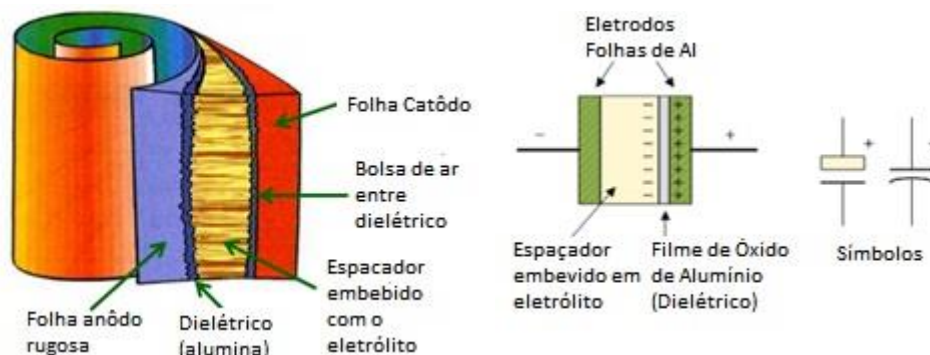


Figura 2 - Esquema de capacitor eletrolítico.

Os capacitores de terceira geração, chamados de supercapacitores (SC) ou ultracapacitores, são os capacitores de dupla camada elétrica ou, em inglês, *electric double-layer capacitors* (EDLC) ou eletroquímicos. O conceito eletroquímico de dupla camada elétrica nas vizinhanças dos eletrodos foi proposto em 1853 por Helmholtz. Este modelo assemelha-se ao eletrolítico, porém são usados materiais dielétricos de alta porosidade que permitem que o eletrólito preencha estes poros. Ao se aplicar uma diferença de potencial nos terminais do SC, há a formação de uma camada compacta de íons de carga oposta na superfície, conforme pode ser visto esquematicamente na figura 3.

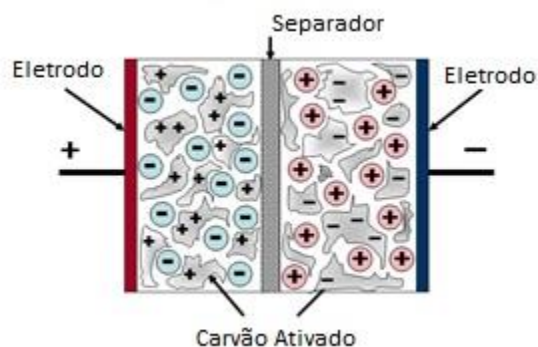


Figura 3 - Esquema de um capacitor EDLC.

Diferentemente dos capacitores de primeira e segunda geração, os SC possuem características tanto estruturais, como elétricas, semelhante as das baterias. O aparecimento dos SC permitiu o aumento da energia armazenada, mas também o aumento do tempo de carregamento devido a sua estrutura altamente porosa o que implica em um tempo maior para acesso dos íons localizados nos microporos.

A capacidade de armazenamento de energia dos capacitores eletrostáticos é da ordem de picofarad (pF), os eletrolíticos da ordem de microfarad ( $\mu\text{F}$ ), enquanto que os EDLCs podem chegar a centenas de farad (F).

### **3.2 Supercapacitores preparados com ZnO nanoestruturado**

O emprego de ZnO nanoestruturado tem sido pesquisado e desenvolvido para a construção de novos SCs do tipo pseudocapacitores. Os pseudocapacitores armazenam cargas através de rápidas reações reversíveis de superfície ou reações do tipo redox próxima à superfície do material. Como essas reações redox geralmente ocorrem em óxidos metálicos, onde os íons metálicos possuem múltiplos estados de valência, os óxidos como:  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}_x$ , e  $\text{CoO}_x$  são excelentes candidatos para o emprego na construção dos PCs. Ao usar as nanoestruturas de ZnO como suporte para a deposição destes óxidos, aumenta-se consideravelmente a área efetiva do PCs.

A figura 4 mostra um esquema de um supercapacitor planar onde o  $\text{MnO}_2$  foi impregnado na nanoestrutura de ZnO [Raj et al., 2017], do tipo tubo, crescido em um substrato de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Esta configuração permite a construção de PCs de pequenos tamanhos com capacitâncias específicas em torno de dezenas de farads/grama (F/g).

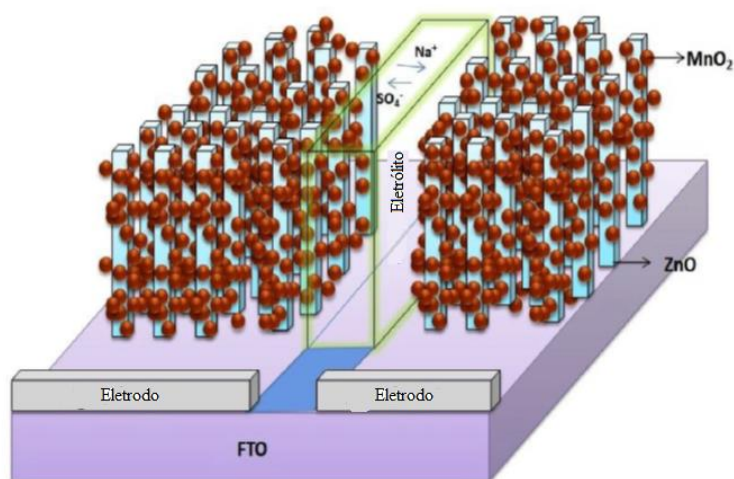


Figura 4 - Representação esquemática de pseudo-capacitor de ZnO/MnO<sub>2</sub> planar (adaptado Raj et al., 2017).

Pesquisas foram feitas para produção de SCs onde foi utilizado aerogel de ZnO nanoestruturado com carbono [Kalpana et al. 2006] com eletrólito KOH a 6M, ao qual chegou-se a valores de até 500 F/g.

Zhang et al [2009] pesquisou SCs compostos por nanotubos de carbono usando o ZnO nanoestruturado como eletrodos, conseguindo-se capacitores de até 323,9 F/g. Os mesmos autores usaram grafeno no lugar dos nanotubos de carbono ao qual o SC apresentou capacitância de 11.3F/g.

Sdihu e Rastogi [2014] estudaram SCs empregando o ZnO do tipo nanotubo como nucleador de poli-pirrole (um tipo de polímero orgânico condutor). Segundo os autores as capacitâncias conseguidas foram na ordem de 130 mF/cm<sup>2</sup>.

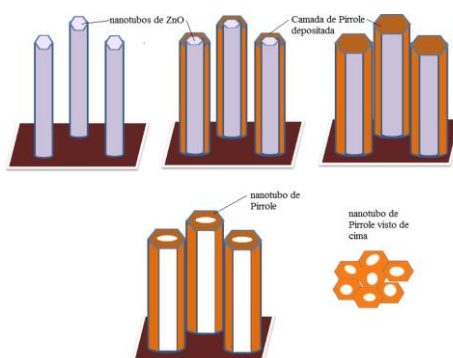


Figura 5 - Representação esquemática da evolução do crescimento do pirrole usando o ZnO como nucleador. [adaptado de Sidju e Rastogi, 2014].

### **3.3 Substratos Condutores**

O estudo de vários tipos substratos serve para verificar o comportamento da morfologia e do crescimento das nanoestruturas do ZnO sabendo-se que o substrato influencia na geração da semente pelo método SILAR, mantendo-se os parâmetros constantes (químicos e físicos).

Pode ser escolhido qualquer substrato, desde que seja um bom condutor elétrico devido ao uso no supercapacitor. Pode-se notar esta influência comparando-se as morfologias obtidas (micrografias) dos substratos de aço inox, alumínio e cobre. Todos os substratos possuem estrutura cristalina do tipo CFC e sofreram o processo de conformação de laminação.

A laminação consiste na passagem de um corpo sólido entre dois cilindros que giram na mesma velocidade, mas em sentidos contrários. Dessa forma, tendo o corpo uma dimensão maior do que as distâncias entre os cilindros, ele sofre uma deformação plástica na passagem entre os cilindros que resulta em uma redução de sua seção transversal e no aumento do seu comprimento e largura. Essas reduções são feitas até a obtenção da espessura final, sendo feita à quente, para diferenças de espessuras maiores e à frio para obter um melhor acabamento superficial e espessuras menores [Bresciani Filho].

Foram escolhidos 3 principais materiais metálicos comuns e que apresentam boas propriedades elétricas, sendo eles aço inox, alumínio e cobre.

#### **3.3.1. Aço inoxidável**

O aço inoxidável é uma liga de ferro, carbono e cromo com um mínimo de 10,50% de Cr. Existem outros elementos integrantes dessa liga como níquel, possui também uma elevada quantidade de silício, mas aquele que é essencial para sua característica de resistência a corrosão é o cromo. Esse pertence a série 300 é a dos aços inoxidáveis austeníticos e aços não magnéticos.

Os metais que constituem o aço inoxidável reagem com bastante facilidade. Um deles, em particular o Cr, que possibilita a formação de filmes que protegem a liga de ataques futuros. Este fenômeno, pelo qual a liga deixa de ser corroída, é conhecido como passividade.



O filme passivo se forma pela reação entre a água e o metal base, e está constituído por um oxihidróxido dos metais Cr e Fe. Duas regiões poderiam ser consideradas dentro deste filme passivo: uma, mais próxima ao metal, onde predominam os óxidos, e outra, mais próxima do meio ambiente, onde predominam os hidróxidos. Sendo essa camada muito fina e aderente.

### **3.3.2. Alumínio**

O alumínio é o terceiro metal mais abundante na Terra, muito usado quando necessita-se de dissipação de calor rápida. Sua condutividade elétrica é 65% da condutibilidade do cobre. Com mesmo peso a condutividade do alumínio é 2,08 vezes a do cobre levando em conta as densidades. Esse é um material leve e durável, sendo um dos metais mais versáteis em termos de aplicação.

É um metal leve, macio, resistente, condutor de eletricidade, tem uma coloração cinza prateado (isso devido a sua fina camada de proteção superficial natural), resiste muito bem à corrosão e possui baixo ponto de fusão (660 °C), se comparado ao aço inox (PF 1.510 °C) e ao cobre (PF 1.083 °C).

Utiliza-se cada vez mais o alumínio em aplicações industriais, principalmente ligado com outros elementos. Em aplicações tais como aeronáutica e automobilística a sua participação é cada vez maior, pois nestes ramos existe uma busca contínua por redução de peso, sem diminuir a resistência e o alumínio apresenta estas características. A redução de peso, proporciona economia de combustível e um aumento na autonomia dos veículos, uma economia de aproximadamente 10% de combustível, redução de emissões poluidoras e proteção ao meio ambiente. Com isso o alumínio vem substituindo o ferro (aços) em muitas peças, inclusive no motor e chaparia de carros.

A sua propriedade importante para uso nesse trabalho é a condutividade que é considerada intermediária em relação ao cobre e o aço inoxidável (ver tabela 1).

### 3.3.3. Cobre

O cobre é um material metálico muito usado desde os primórdios da humanidade, denominou eras mostrando o quanto se tornou indispensável. Tem como principais características alta resistência a corrosão, ductilidade, maleabilidade, resistência mecânica e à fadiga, não magnético, reciclável e tem alta condutividade elétrica e térmica.

Esse metal é um dos melhores condutores elétricos que existe (em condições normais) (verificar dados na tabela 1).

O material utilizado neste trabalho faz parte da (Série C 1XX). Tem sua principal aplicação, em fios e cabos condutores de transmissão de energia elétrica, o cobre comercialmente puro pode ser usado na condução de energia térmica, condução de fluidos e na construção civil.

Propriedades físicas típicas	Alumínio	Aço	Cobre
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2,70	7,86	8,96
Temperatura de fusão (°C)	660	1500	1083
Módulo de elasticidade (MPa)	70000	205000	110000
Coeficiente de dilatação térmica (L/°C);	23.10-6	11,7.10-6	16,5.10-6
Condutibilidade térmica a 25°C (Cal/cm/°C)	0,53	0,12	0,94
Condutibilidade elétrica (%IACS)	61	14,5	100

Tabela 1: Propriedades dos substratos metálicos.

### 3.4. Eletrodos de ZnO nanoestruturados

A quantidade de estudos empregando materiais abundantes, baratos, atóxicos e ecológicos, para fins de armazenamento de energia elétrica aumentaram significativamente nestes últimos anos. Dentro deste contexto, o ZnO, além de apresentar as características descritas acima possui propriedades físicas que o tornam um material promissor para emprego em: lasers na faixa do ultravioleta, diodos foto-emissor, diodos fotossensíveis, transdutores e atuadores piezoelétricos, armazenador de hidrogênio, sensores químicos e bioquímicos, guias de ondas acústicas, células fotovoltaicas, supercapacitores, etc. [Breedon et al, 2010].

Este amplo campo de aplicação do ZnO decorre das propriedades físicas, tais como: “band gap” de 3,37 eV, energia de ligação de 60 MeV e polarização espontânea de -0,57 C/m<sup>2</sup>. Outra característica importante do ZnO é sua estrutura cristalina hexagonal que permite obtê-lo com características nano-morfológicas variadas.

A estrutura cristalina do óxido de zinco pode ser descrita como o empilhamento de tetraedros coordenados por átomos de Zn<sup>2+</sup> e O<sup>2-</sup> ao longo do eixo *c* de uma estrutura hexagonal. A estrutura resultante é não centrosimétrica, resultando em um óxido piezoelétrico e piroelétrico. Outra importante característica do óxido de zinco é possuir superfícies polares, que permitem a adesão superficial por meio de ligações de Van der Waals, a mais comum destas superfícies é o plano basal. A oposição dos íons produz superfícies carregadas positivamente (Zn-(0001)) e negativamente (O-(000 $\bar{1}$ ), resultando em um momento de dipolo e na polarização espontânea ao longo do eixo *c*, assim como um divergente na superfície de energia [Wang, 2004].

Devido às características de sua estrutura cristalina o óxido de zinco possui três direções preferenciais de crescimento:  $\langle 01\bar{1}0 \rangle$  ( $\pm[01\bar{1}0]$ ,  $\pm[10\bar{1}0]$ ,  $\pm[1\bar{1}00]$  e  $\pm[0001]$ . Além destas direções preferenciais é possível a partir das superfícies polares promover várias outras direções de crescimento dos cristais.

O ZnO é aplicado em supercapacitores como material formador do eletrodo, vide Fig.6. Assim sendo, diversos estudos mostraram que para a obtenção de nanoestruturas de ZnO é necessária uma etapa inicial de formação de uma semente sobre o substrato para posteriormente se realizar o crescimento de nanoestruturas. O crescimento da nanoestrutura, neste trabalho, foi realizado em duas etapas: 1) crescimento de uma semente pelo método SILAR (*Successive Ion Layer Adsorption and Reaction*) e 2) crescimento de nanoestruturas pelo método CBD (*Chemical Bath Deposition*).

#### **3.4.1. Crescimento de filmes nanoestruturados**

O método de crescimento de filmes finos ou filmes nanoestruturados por deposição por banho químico CBD (do inglês, chemical bath deposition) usa o princípio do produto de solubilidade e do produto iônico, onde a formação de

um filme sobre a superfície de um substrato ocorre pela nucleação heterogênea sobre este quanto o produto iônico excede o produto de solubilidade. Entretanto, o movimento dos cátions e ânions pode provocar o mesmo efeito, neste caso conhecido como nucleação homogênea [Shinde et al., 2007].

A denominação CBD tem sido utilizada na literatura de modo amplo para se referir aos diversos métodos que utilizam somente princípios químicos para o crescimento de filmes finos. No entanto pode-se definir este método pelos estágios necessários para a obtenção do filme nanoestruturado [Nair et al., 1999]:

Fase 1: Nucleação – também chamado de período de incubação, neste tempo ocorre o estabelecimento dos vários equilíbrios químicos no banho e há a formação dos primeiros núcleos sobre a superfície do substrato;

Fase 2: Crescimento – nesta fase os núcleos formados na fase 1 atuam como uma superfície catalítica para a condensação de novos íons com a máxima taxa de crescimento;

Fase 3: Terminal – nesta fase as nanoestruturas cessam o crescimento devido a diminuição acentuada da concentração de íons no banho químico.

No CBD há quatro mecanismos para a formação de compostos que dependem de condições específicas do processo e dos parâmetros de reação [Pawar et al., 2011]:

a) Íon por Íon.

Na maioria dos CBDs o mecanismo íon por íon, o mais simples conceitualmente pode ser descrito pela equação geral:



A formação do sólido  $M_mX_n$  é baseada no princípio que quando o produto iônico  $[M^{n+}] [X^{m-}]$  excede o produto de solubilidade do  $M_mX_n$  então a fase sólida do  $M_mX_n$  pode se formar, neste caso um produto iônico elevado pode ser necessário se ocorrer a supersaturação. Se o produto iônico não excede o produto de solubilidade não haverá formação de fase sólida, exceto se ocorrer um transiente devido a flutuações locais na concentração da

solução, entretanto o pequeno núcleo sólido tende a se redissolver antes de atingir um tamanho estável.

b) “Cluster” simples (hidróxidos).

Nos CBDs as condições da solução são escolhidas de maneira a se evitar a formação do hidróxido metálico. Entretanto, na realidade as soluções empregadas no CBD estão sempre muito próximas da condição em que ocorre a formação do hidróxido metálico ou do óxido metálico hidratado. Neste caso verifica-se a formação do coloide do hidróxido metálico e sua precipitação sobre o substrato, porém se as condições foram bem determinadas não ocorrerá formação de fase sólida na solução.

c) Íon por íon por decomposição do íon complexado.

Neste mecanismo adiciona a solução dos íons metálicos agentes complexantes, de maneira que a cinética de reação do íon com a superfície do substrato seja mais lenta. Os íons complexados sofrem hidrólise com quebra da ligação com o átomo metálico e conseqüentemente são depositados sobre o substrato, diretamente ou através da ligação do hidróxido metálico.

d) Decomposição do “cluster” complexado.

Este mecanismo é essencialmente similar ao descrito no item anterior, porém neste caso trata-se do hidróxido complexado.

Diversos trabalhos na literatura mostram que a ocorrência de dificuldades no estabelecimento da fase de nucleação do óxido de zinco. Esta condição pode ser atribuída a não coincidência entre a estrutura cristalina do ZnO e do substrato é um dos fatores limitantes na eficiência de eletrodos com estrutura mista, principalmente quando o crescimento for realizado por processos químicos. A minimização dos efeitos prejudiciais desta interface foi obtida pela deposição de uma camada, denominada de semente.

A deposição ou crescimento da semente de ZnO precursora para o crescimento da nanoestrutura de ZnO geralmente é obtida por meio de

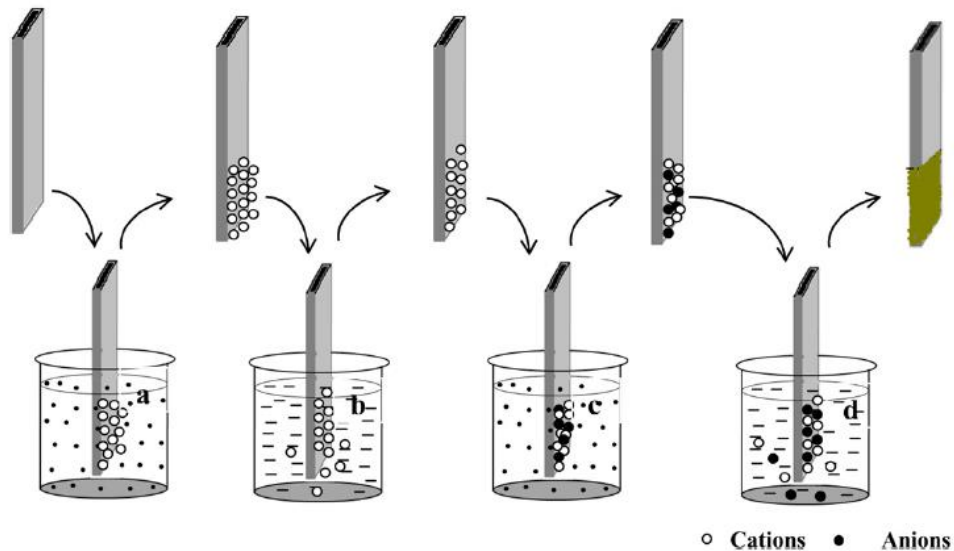
métodos chamados de “layer by layer”, tais como: deposição de camadas com tratamento térmico [Greene et. Al., 2005], processo de oxidação térmica [Ridhuan et al., 2011], deposição em fase vapor [Breedon et. Al., 2009], deposição por “spray pyrolysis” [Breedon et al., 2010], deposição química em fase vapor por aerossol [Lockett et al., 2012], entre outras. Estas técnicas empregam sistemas de alto vácuo e/ou alta temperatura; sendo, portanto técnicas de alto custo e não ecológicas.

O método SILAR pode ser considerado como um método de crescimento íon por íon em meio químico, assemelhando-se aos métodos de alto vácuo. Este método foi proposto originalmente por Nicolau em 1985 para o crescimento de filmes de sulfeto de zinco. Na sua proposta original, o processo básico do método consistia na imersão do substrato em um banho químico para a adsorção dos íons de zinco sobre o substrato, seguida pela imersão do substrato em um segundo banho onde ocorria a reação química de formação do sulfeto. Posteriormente, este método foi modificado para o crescimento ou deposição de diversos outros compostos [Ristov et al., 1987].

A junção de uma substância sobre outra substância é conhecida como adsorção, a qual é a peça fundamental sobre a qual está construído o método SILAR. A adsorção é um fenômeno de superfície, entre os íons e a superfície do substrato e é possível devido a força de atração entre os íons em solução e a superfície do substrato. Estas forças podem ser forças de ligações ou forças de Van der Waals ou de atração química. Os átomos ou moléculas da superfície do substrato possuem uma força não balanceada ou residual e através dela seguram partículas sobre o substrato.

O método SILAR é baseado em reações sequenciais sobre a superfície do substrato. A lavagem após cada sequência de reações permite uma reação de nucleação heterogênea entre a fase sólida e os íons solvatados na solução. O método SILAR é utilizado para o crescimento de filmes finos ou filmes nanoestruturados a partir da solução dos cátions de interesse. A Figura 6 representa a deposição do composto KA como filme fino usando o método SILAR. Ele consiste de quatro passos diferentes como: adsorção, lavagem (I), reação e lavagem (II).

Figura 6 - Representação esquemática do método SILAR: (a) precursor catiônico, (c) precursor aniônico e (b) e (d) água.



**Adsorção:** Neste primeiro passo, os cátions presentes na solução precursora são adsorvidos sobre a superfície do substrato e formam uma dupla camada elétrica de Helmholtz. Esta camada é formada por duas sub-camadas: a interna (carregada positivamente) e a externa (carregada negativamente). A camada positiva de cátions ou pelos cátions complexados, enquanto que a camada negativa é formada pelos ânions.

**Lavagem (I):** neste passo o excesso de íons adsorvidos,  $K^+$  e  $X^-$  são retirados da camada difusa próxima ao substrato.

**Reação:** na etapa de reação os ânions da solução precursora aniônica são introduzidos no sistema. Devido à baixa estabilidade do material, KA, substância no estado sólido é formada na interface. Este processo envolve a reação do  $K^+$  da superfície com o precursor aniônico,  $A^-$ .

**Lavagem (II):** neste último passo o excesso e as espécies que não reagiram  $A^-$ ,  $X$ ,  $Y$  e os subprodutos da reação localizados na camada difusa são removidos.

Pela repetição destes passos, uma camada fina de material pode ser crescida. Seguindo os passos descritos acima o aumento máximo da espessura do filme por cada ciclo é teoricamente uma monocamada. Isto resulta em uma camada sólida do composto KA de espessura definida pelo

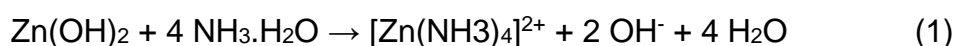
número de ciclos. Se a taxa de crescimento medida excede o parâmetro de rede do material pode ocorrer a precipitação homogênea na solução. Os fatores que afetam o fenômeno de crescimento são: a qualidade das soluções precursoras, seus valores de pH, concentração, espécie aniônica, tempo de imersão e lavagem. Adicionalmente, o agente complexante e o pré tratamento do substrato tem se mostrado como variáveis que podem influenciar no crescimento SILAR [Pawar et al., 2011].

### 3.5 Mecanismo de formação do ZnO

Para íons de zinco em solução aquosa, quando o produto iônico (IP) da solução é maior que o produto de solubilidade (SP) ocorre a precipitação do  $\text{Zn(OH)}_2$ . É comumente aceito que o grau de supersaturação (S), definido como a razão do produto iônico pelo produto de solubilidade é um importante parâmetro para avaliar o processo de precipitação em solução aquosa. Quando S é menor que 1 não há precipitação na solução. Quando S é maior que 1 mas menor que um valor crítico  $S_c$  ocorre a precipitação heterogênea sobre as superfícies em contato com a solução porque neste caso o valor de S não é suficiente para induzir a formação de núcleos no seio da solução. Quando S é maior que  $S_c$  uma grande quantidade de núcleos são formados na solução e a precipitação homogênea acontece. Baseado nesta teoria, a deposição de filmes de alta qualidade a partir de soluções aquosas é controlada pelo valor de S, para induzir a precipitação heterogênea sobre o substrato, e para suprimir a precipitação homogênea na solução.

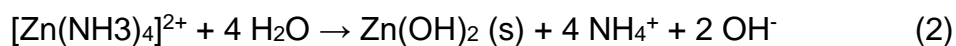
Neste trabalho usou-se a decomposição térmica natural do complexo  $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$  em solução aquosa neutra, a qual libera íons de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$  na solução e resulta na formação de partículas de  $\text{Zn(OH)}_2$  ou  $\text{ZnO}$ . As equações de (1) a (3) descrevem o processo de formação de  $\text{ZnO}$ :

Há um equilíbrio dinâmico na espécie precursora na presença de excesso de amônia:



Durante o processo de reação em água quente o complexo  $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$  se decompõe e o  $\text{Zn(OH)}_2$  precipita sobre o substrato:





Assim adsorvido sobre o substrato o  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  se transformará em ZnO em solução aquosa se a temperatura for superior a 50 °C:



A análise das equações acima indica que as reações na água quente ocorrem no filme líquido adsorvido na superfície do substrato e são de vital importância para a formação do ZnO. No lapso de tempo que se inicia com a imersão do substrato na água três estágios podem ocorrer subsequentemente dentro do filme líquido, isto é, o estágio da solução, o estágio da precipitação heterogênea e o estágio da precipitação homogênea. Pelo ajuste do tempo de reação, a reação química dentro do filme líquido pode ser ajustada para o segundo estágio quando o  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  é depositado sobre o substrato. Assim o filme de ZnO será depositado após uma série de sucessivos ciclos de deposição [Gao et al., 2004; Gao et al., 2004b; Gao et al., 2006 e Gao et al., 2007].

## **4. Materiais e métodos**

### **4.1. Materiais**

Os substratos estudados neste trabalho foram confeccionados a partir de chapas laminadas de: aço inoxidável AISI 304L, liga de alumínio 1050 e cobre puro. No crescimento de nanoestruturas de ZnO foram utilizados reagentes químicos na forma como recebidos.

### **4.2. Obtenção da semente de ZnO pelo método SILAR e do filme nanoestruturado por CBD.**

Verificar o nível de água dos banhos-maria, caso necessário completar até metade do termopar.

Primeiramente, foram preparados os banhos catiônicos e o aniônico para crescimento da semente de ZnO, variando suas concentrações, quantidades e temperaturas.

O banho catiônico 1 é uma solução de nitrato de zinco e HMT (hexametilenotetramina). E o banho catiônico 2 é constituído de uma solução de acetato de zinco e hidróxido de amônio. O banho aniônico é feito com água bi-destilada.

Antes do banho foi executada a limpeza do substrato que consiste em:

Colocar o substrato descoberto para cima, em um béquer de 150 ml com água destilada e uma gota de Extran no ultrassom por 180s, descartar a água e adicionar etanol por 90 s, voltar ao recipiente, adicionar acetona por 90s, retornar ao recipiente e por último adicionar água bi-destilada no béquer por 180s e descartar.

Secar amostra com o fluxo de  $N_2$  e revestir com a fita de teflon a face onde não terá deposição e levar o substrato ao Método SILAR.

O método SILAR foi utilizado para a deposição do filme de óxido de zinco, após reações sucessivas com o intuito de produzir uma nanoestrutura com boa cristalinidade. As soluções de acetato de zinco, HMT e  $Zn(NO_3)_2$  são usadas como precursoras para o processo.

O método SILAR para etapa de crescimento da semente de ZnO foi executado 40 ciclos com a determinada sequência:

Seq.	Banho	Temp. (°C)	Tempo (s)	Rotação	Agitação
01	Cat. 1 (NO <sub>3</sub> )	50	10	Não	Não
02	Aniônico	90	5	Não	Não
03	Lavagem (H <sub>2</sub> O)	Ambiente	5	175-7	Não
04	Cat. 2 (Ac)	40	40	Não	Não
05	Aniônico	90	10	Não	Não
06	Lavagem (H <sub>2</sub> O)	Ambiente	5	175-7	Não
07	Secagem (N <sub>2</sub> )	Ambiente	30	175-7	Não

Foi definido que o método usado seria com concentração de Zn(Ac) 0,01M e Zn<sup>2+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(1:20), utilizando os substratos de Cobre, Aço inox e Alumínio que são os materiais metálicos mais conhecidos devido a sua condutividade.

Para as placas metálicas antes do crescimento foi realizada a limpeza apresentada anteriormente, porém foi adicionado o processo de decapagem, que consiste em:

A decapagem com 5ml de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 5ml de H<sub>2</sub>O destilada, 1 ml de HNO<sub>3</sub> colocados em um béquer. A solução de neutralização que consiste em: 49 ml de H<sub>2</sub>O dest e 1 ml de NH<sub>4</sub>OH e o enxague com 100ml H<sub>2</sub>O destilada em um béquer. Secagem na estufa a 80°C por volta de 30 minutos.

As placas metálicas foram imersas nas soluções de decapagem, neutralização e enxague por 5 segundos em cada, seguindo a ordem descrita anteriormente.

Procedimento para crescimento de sementes de ZnO:

1. Verificar o nível de água dos banhos-maria, caso necessário completar até metade do termopar.  
Acertar a temperatura e aquecer os banhos.
2. Limpeza dos substratos

Após a limpeza, foi preparada as soluções para o banho em um balão de 250ml.

Foi adicionado 7,2ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 5ml de Acetato de zinco, completando o volume com água bidestilada em um balão de 250ml. (catiônico 2)

Foi adicionado 1,25ml de nitrato de zinco e 0,3551g de HMT, completando o volume com água bidestilada em um outro balão de 250ml. (catiônico 1).

Além disso o outro processo que consiste no crescimento da semente de  $\text{ZnO}$  (CBD) é um banho com EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético).

Foi medido o pH e temperatura das soluções com o phmetro, para isso foi feita a transferência da mesma para o béquer.

Após o crescimento retirar o PTFE do substrato e lavá-lo com água bidestilada deixar secar por 24 horas na estufa a  $60^\circ\text{C}$  e pesar após esta secagem.

O crescimento consiste de uma solução de: 5 ml de acetato de zinco, 14,43ml de Hidróxido de amônio e 0,1461g de EDTA adicionados em um balão de 250ml completando a solução com  $\text{H}_2\text{O}$  bi destilada.

O banho e crescimento da semente de  $\text{ZnO}$  foi realizado nos substratos de cobre, aço inoxidável e alumínio sendo feito 3 eletrodos de cada material. O banho tem duração de 8 horas e o crescimento de 2 horas cada um, sendo totalizado 4 para cada substrato.

Os resultados mostram que, maior valor de pH no precursor resulta em menor quantidade de partículas de  $\text{ZnO}$  depositadas no substrato, indicando a maior capacidade de dissolução do precursor. Além disso, o tamanho e a forma de  $\text{ZnO}$ . As partículas também são alteradas de forma significativa devido ao maior capacidade de dissolução de  $\text{ZnO}$  /  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  em excesso  $\text{NH}_3$   $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{OH}$ . No precursor com  $\text{NH}_3$  mais alto razão ou com maior valor de pH, o tamanho da partícula é maior, e partículas com forma de haste ou irregular, diferente da forma de uma esfera que é predominante, o que pode ser relevante para o maior espaço de crescimento dos cristais, a função de  $\text{NH}_3$   $\text{H}_2\text{O}$  na face lateral da partícula  $\text{ZnO}$ , ou a dissolução e recristalização de  $\text{ZnO}$  /  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  devido a maior capacidade de dissolução do precursor. Pode ser inferido de resultados acima, que, densamente organizado. A partícula.

### 4.3. Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X é um método analítico quali-quantitativo, multi-elementar, baseado nas medidas de intensidade dos raios X característicos emitidos por elementos que constituem a amostra. Uma das maneiras de provocar a emissão de raios X é utilizar um tubo de raios X de material conhecido.

Os raios X incidentes excitam os átomos da amostra, que por sua vez emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cuja intensidades estão relacionadas com a concentração.

Os raios X emitidos pela amostra são detectados por um detector de alta resolução capaz de produzir pulsos elétricos proporcionais as energias dos raios X. Este sistema permite a realização de análises químicas multi-elementares sem o uso de curvas de calibração individuais pelo método dos parâmetros fundamentais.

O método dos parâmetros fundamentais consiste em calcular a intensidade dos elementos químicos a partir de uma curva de sensibilidade do equipamento que considera a excitação do tubo de raios X e a geometria do equipamento.

A determinação da espessura de filmes finos por fluorescência de raios X consiste em medir as intensidades fluorescentes dos macros constituintes do substrato da amostra sem o filme e com o filme. Utilizou-se neste trabalho um espectrômetro de fluorescência de raios X modelo EDX720 da Shimadzu, Figura 7, e software fornecido pelo fabricante para cálculo da espessura de filme fino.

Figura 7 - Espectromêtro de Fluorescência de Raios X



#### **4.4. Difração de raios X**

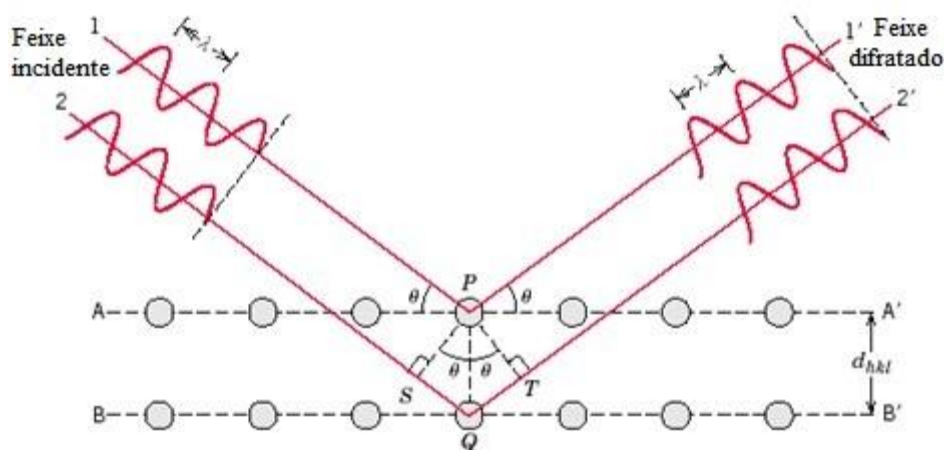
Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, ao vivenciar que uma placa de material fluorescente de bário brilhava quando ele ligava um tubo de raios catódicos. O nome, raios X, foi dado devido ao desconhecimento, na época, de sua natureza. Logo, se viu o potencial desta nova ferramenta devido ao sua penetração na matéria. Os raios X primeiramente foram usados na medicina iniciando um novo campo: a radiologia, até que em 1912 a exata natureza dos raios X foi determinada. Neste mesmo ano, o fenômeno da difração de raios X pelos cristais foi descoberto, dando a prova que os raios X é uma onda eletromagnética, provendo assim um novo método de estudo da estrutura fina da matéria.

Com a mesma origem, os raios X em comparação com a luz visível tem o comprimento de onda ( $\lambda$ ) bem mais curto, na ordem de (10 a 0,1) nm, onde o  $\lambda$  dependerá da fonte de geração. O  $\lambda$  dos raios X utilizado para o estudo da estrutura cristalográfica dos matérias é da ordem de (0,2 a 0,1) nm, devido que a distância entre átomos na estrutura cristalina gira em torno desta mesma ordem.

A literatura sobre difração de raios X é vasta, principalmente em inglês, sendo uma boa literatura sobre esta técnica, o livro: “Elements of X-ray Diffraction” dos autores: B.D. Cullity e S.R. Stock, nos capítulos iniciais.

A Fig. 8 mostra uma representação geométrica de como ocorre o fenômeno de difração de raios X.

Figura 8 - Representação geométrica da difração de raios X. Onde:  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio X;  $d_{hkl}$  é a distância interplanar dos planos cristalográficos.



Há vários métodos que utilizam o fenômeno de difração de raios X para identificar as fases cristalinas de um material policristalino. Um destes métodos é a difratometria de raios X que é utilizado para estudar a estrutura cristalina dos materiais. Neste trabalho foi utilizado um difratômetro de raios X, onde um esquema da geometria do mesmo é mostrado na Fig. 8. Para qualquer posição do detector “F”, a fonte de raios “S” está sempre localizada no círculo do difratômetro, o que significa que a face da amostra, por causa do seu mecanismo de acoplamento com o detector, esta sempre tangente ao círculo do foco centrado na normal à amostra e passando por “F” e “S”. O círculo do foco não é constante e decresce à medida que o  $2\theta$  cresce. Esta geometria é chamada de Bragg-Brentano.

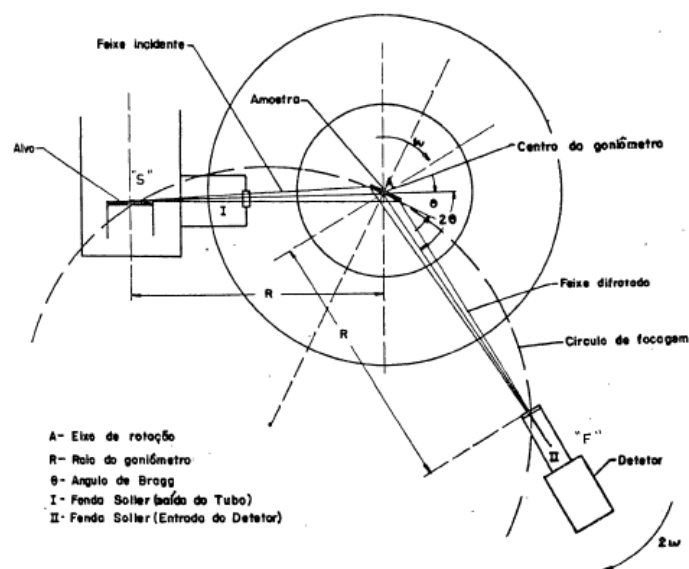
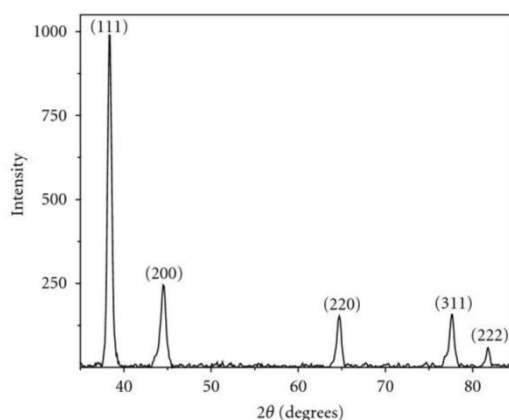


Figura 9 - Geometria do goniômetro de raios X

Neste trabalho utilizou-se um difratômetro de raios X da marca PHILIPS com gerador de potência constante: PW1730/10, com goniômetro vertical: PW1050 dotado de monocromador ajustável. A radiação utilizada foi a do cobre (Cu).

A Figura 10 apresenta um exemplo de difratograma típico de um material policristalino com estrutura cristalina cúbica.

Figura 10 - Exemplo de difratograma de um material policristalino.



As intensidades do difratograma são características dos elementos e da estrutura cristalina da amostra, desde que os cristalitos que a compõem estejam distribuídos aleatoriamente. No entanto, processos de laminação como os utilizados para a obtenção de chapas metálicas resultam em uma



distribuição preferencial dos cristalitos que resulta na alteração da intensidade dos picos do difratograma. Esta distribuição preferencial é chamada de textura cristalográfica.

#### **4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura**

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor é a reconstrução eletrônica da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação da luz dos microscópios óticos.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons, com uma determinada energia, através de um sistema lentes magnéticas até atingir a amostra. O sistema de lentes magnéticas trata o feixe de elétrons da mesma forma que lentes de microscópio óptico, conseguindo-se uma magnificação de milhares de vezes. A interação do feixe de elétrons com a matéria induz a uma série de fenômenos de re-emissões de elétrons ao qual é detectado por sensores; ao varrer este feixe de elétrons na amostra e detectando-o de formar a transformá-lo em um sinal elétrico e, em seguida, sincronizando com um vídeo obtendo-se, assim, uma imagem em tempo real da amostra. Os detectores mais comuns utilizados em microscopia eletrônica de varredura são: elétrons secundários e retroespalhados. Os elétrons secundários são elétrons que são ejetados de átomos da amostra devido a interações inelásticas dos elétrons do feixe incidente com os elétrons pouco energéticos da banda de condução nos metais ou de valência nos semicondutores e isolantes. Os elétrons retro-espalhados são os elétrons que retorna ao interagir com a matéria, da mesma forma que uma bola de bilhar interage com as outras bolas, com um detalhe: quanto maior for a massa, maior será a interação e mais elétrons retornarão. A imagem obtida ficará com maior brilho nesta região, indicando que o elemento químico que a compõe tem uma massa maior e, por consequência, número atômico maior. Este detector é composto por dois canais que quando devidamente configurado consegue-se uma imagem topográfica da amostra.

Neste trabalho foi utilizado para imagens de microscopia, um MEV da marca JEOL modelo JSM-6701F com emissão elétrons por campo elétrico (field emission) com resolução de imagem no elétrons secundários de até 2,2 nm, tensão de aceleração de: 0,5 a 30 kV e corrente de feixe na ordem de ( $1 \times 10^{-13}$  a  $2 \times 10^{-9}$ ) A, podendo-se obter magnificações de até centenas de milhares vezes em tempo real.

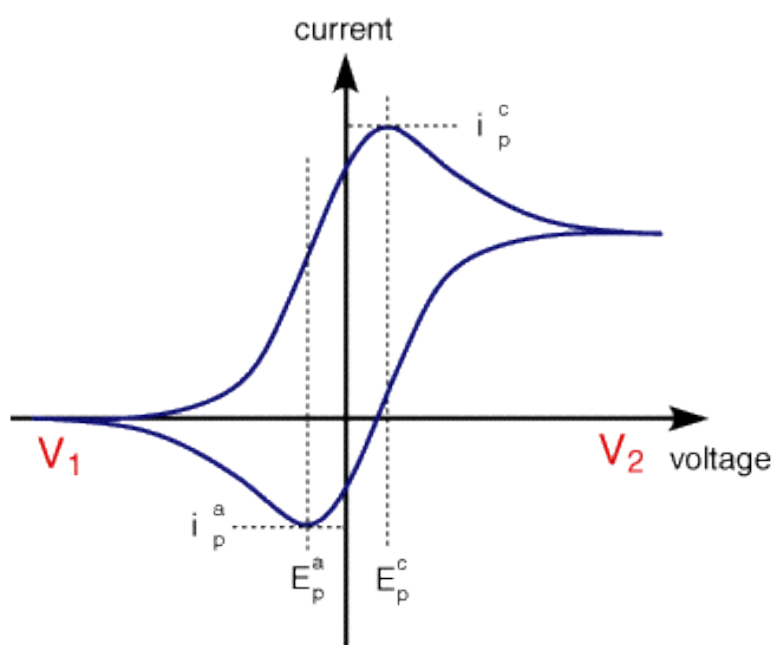
#### **4.6. Voltametria Cíclica**

Medidas de supercapacitores são realizadas de duas maneiras diferentes: medidas com dois e três eletrodos. Em medidas com dois eletrodos também chamada de medida de célula inteira, cada eletrodo na medida corresponde a cada um dos usados em um capacitor real. Os potenciais dos eletrodos se movem como em um capacitor real, isto é, durante a carga o potencial de cada eletrodo afasta-se um do outro (a tensão da célula aumenta); durante a descarga, eles se aproximam um do outro (a tensão da célula diminui). Assim, o potencial de ambos os eletrodos muda completamente no processo de carga/descarga, o potencial de cada eletrodo não é conhecido exatamente, e somente a tensão da célula é conhecida. As medidas de dois eletrodos promovem um quadro mais real das características de um sistema super capacitivo; entretanto elas não são um método conveniente para identificar as reações redox que ocorrem em cada eletrodo durante o processo de carga/descarga.

Nas medidas com três eletrodos, somente um dos eletrodos do supercapacitor é examinado, chamado neste caso de eletrodo de trabalho (working eletrodo). Um contra eletrodo (platina) está presente para que haja fluxo livre de corrente, mas ele não exerce nenhuma influência eletroquímica. O terceiro eletrodo no sistema de três é o de referência. O potencial deste eletrodo é fixado em um valor conhecido e não se desvia durante o experimento. O potencial do eletrodo de trabalho é medido em relação ao eletrodo de referência e assim o potencial do eletrodo de trabalho é conhecido exatamente. Desta maneira a capacitância de cada eletrodo do supercapacitor pode ser determinada, assim como a identidade e potencial de qualquer reação redox que ocorra na superfície do eletrodo.

Na voltametria cíclica o potencial de um eletrodo (ou tensão de um sistema) é varrido linearmente entre dois potenciais extremos e então retorna ao potencial inicial para completar o ciclo. O ciclo é frequentemente repetido um número de vezes. A corrente que passa durante este ciclo de potencial é registrada em função do potencial. A taxa na qual o potencial é varrido é chamada de taxa de varredura (sweep rate)  $\nu$ . Voltamogramas cíclicos são os gráficos de corrente x tensão.

Figura 11 - Exemplo da curva de voltametria cíclica ideal.



Frequentemente a carga/descarga de uma bateria ou supercapacitor é expressa em “C-rate”. A relação entre C-rate e taxa de varredura da voltametria cíclica é dada por:

$$C - rate = 3600 \times \frac{\nu}{V} \quad (1)$$

onde  $V$  é a tensão máxima do sistema,  $\nu$  a taxa de varredura. Assim, taxas de varredura baixas para cíclica são equivalentes a altas C-rates.

A voltametria cíclica é frequentemente usada para avaliar se um material para eletrodo é capacitivo. Para um material ser considerado um candidato para um supercapacitor, ele deve ter propriedades eletroquímicas similares as propriedades elétricas de um capacitor típico. A voltametria cíclica de um

capacitor típico é um retângulo, assim a capacitância é independente do potencial; o voltamograma é uma imagem espelhada em relação ao eixo O da corrente, e a corrente vertical muda nos dois potenciais extremos (isto é, quando a direção de varredura do potencial muda, a corrente muda de sinal mas não de magnitude). Além disso quando o capacitor é carregado com diferentes taxas de varredura, a corrente na voltametria cíclica está diretamente relacionada a taxa de varredura. Estes três critérios (imagem espelhada em relação ao eixo O da corrente, mudança vertical da corrente nos extremos da varredura, e uma relação linear entre corrente e taxa de varredura) são os principais requisitos para determinar se um material pode ser chamado de capacitivo.

Na prática, os critérios de imagem espelhada e mudança vertical da corrente são difíceis de serem obtidos e variações destes critérios resultam em materiais com menor densidades de energia ou de potência.

Capacitores de dupla camada, com materiais carbonáceos, e materiais pseudo-capacitivos apresentam os três requisitos. Nos materiais pseudo-capacitivos os voltamogramas podem não se apresentar retangulares se há uma dependência da capacitância com o potencial.

A voltametria cíclica é o método mais comum usado para determinar a janela de tensão estável de um supercapacitor. Tipicamente, a voltametria cíclica de um material é examinada sob três possíveis faixas de potenciais em que o material pode ser utilizado quando usado em supercapacitor.

Capacitância é definida como a quantidade de carga armazenada em uma tensão específica. Frequentemente, usam-se as CVs para reportar apenas um valor de capacitância. Algumas vezes este valor é um valor médio da capacitância, mas frequentemente é o valor máximo.

Entretanto as CVs podem ser usadas para dar uma representação mais conveniente da capacitância: a capacitância diferencial ( $C_{diff}$ ). Essa proporciona uma medida da capacitância para cada tensão específica e pode ser determinada a partir da CV pela divisão da corrente ( $I$ ) pela taxa de varredura ( $V$ ):

$$C_{diff} = \frac{dI}{dv} \quad (2)$$

Quando a capacitância diferencial é calculada a partir da equação (2), a corrente catódica resulta em uma capacitância negativa. Capacitância negativa não tem sentido físico, o sinal negativo da capacitância calculada desta maneira denota simplesmente a capacitância quando uma corrente negativa está fluindo para o eletrodo de trabalho de um sistema de três eletrodos.

A capacitância diferencial é conveniente para materiais supercapacitores porque nestes casos a capacitância frequentemente não é constante com a tensão, como esperada para um capacitor típico, mas pode variar muito. Isto é particularmente verdade para eletrodos pseudocapacitivos tais como de óxidos metálicos e polímeros condutores.

Para supercapacitores ideais não há influência da taxa de varredura da CV na capacitância do sistema, é de fato um dos requisitos de um material capacitivo. A independência entre capacitância e taxa é particularmente verdade para capacitores de dupla camada planares, onde a dupla camada forma-se e relaxa-se muito rápido ( $10^{-8}s$ ), e portanto o eletrodo está apto a responder instantaneamente quando o potencial muda durante a varredura (note que os poros no supercapacitor de dupla-camada de alta área superficial causam uma capacitância que depende da taxa de varredura como descrito no próximo parágrafo). As reações faradaicas são mais lentas que a formação da dupla camada, frequentemente requerem de  $10^{-2}$  a  $10^{-4}s$  e portanto para altas taxas de varredura as reações faradaicas capacitivas podem tornar a taxa limitada.

Nos sistemas de dupla camada e pseudo-capacitivos, deve-se ter cuidado na escolha do eletrólito, do material do eletrodo, separador e coletor de corrente para minimizar a resistência na célula, a qual poderá resultar em uma queda na tensão ( $iR$ -drop) na célula. Este  $iR$ -drop resulta na perda da tensão através dos eletrodos na célula para a mesma tensão aplicada ao sistema. Uma queda na tensão aplicada no eletrodo do supercapacitor resulta em uma perda de carga nos eletrodos maior que se a tensão total aplicada fosse aplicada aos eletrodos.

Assim a tensão aplicada a qual é usada no cálculo da capacitância do sistema, a capacitância poderá parecer ser menor no sistema com uma maior  $iR$ -drop que para um sistema com menor resistência. A  $iR$ -drop em poros também deve ser considerada, e aumentos na resistência da solução levam a uma menor profundidade de penetração, menor área superficial eletroativa e portanto menor capacitância. Altas taxas de varreduras resultam em correntes altas, e portanto maiores  $iR$ -drops, levando a um decréscimo da capacitância.

Para o caso de uma CV registrada de um sistema com componentes de dupla-camada e pseudo-capacitância, a capacitância de cada componente pode ser determinada a partir da CV somente se há uma porção da CV na qual não há significativa contribuição pseudocapacitiva (isto é, há uma porção da CV com a aparência de um pequeno perfil retangular devido a dupla-camada. A capacitância diferencial de cada porção da CV pode ser calculada.

Deve-se então reconhecer que a capacitância calculada para a região exibindo pseudo-capacitância é na realidade composta pela capacitância da reação pseudocapacitiva e pela dupla camada, e portanto a capacitância da dupla camada pode então ser subtraída a partir da capacitância combinada para se determinar somente a capacitância devida a pseudo-capacitância. Na região pseudocapacitiva, deve-se assumir que a capacitância da dupla camada tem o mesmo valor que fora onde só é verificada a capacitância devido a dupla-camada. Como a pseudo-capacitância é tipicamente muito maior que a capacitância da dupla camada, esta afirmação pode ser feita seguramente, como as pequenas variações na capacitância da dupla camada não exercem grande influência nos valores calculados de pseudo-capacitância. Note que para sistemas onde: não há porções da CV que exibam somente capacitância devido a dupla camada, o método descrito acima não pode ser usado.

Nestes casos, a capacitância devido a dupla camada pode ser estimada (frequentemente usando o valor de 0,18 elétron por átomo superficial), mas o erro associado com esta estimativa e o cálculo da pseudo-capacitância são muito altos.

A carga ( $Q$ ) pode ser calculada a partir da CV através da integração sobre a curva seguida pela divisão pela taxa de varredura ( $V$ ). Alternativamente, se a CV for convertida para a capacitância diferencial ( $C_{diff}$ )

então a integração sobre a curva resulta diretamente na carga (ou capacitância).

$$Q = \int I dV \cdot \frac{1}{v} = \int C_{diff} dV \quad (3)$$

Para altas taxas de varredura e altas resistências a CV desenvolve um “tilt” o qual indica que a resistência está influenciando na eletroquímica. A capacitância calculada a partir da CV também torna-se menor uma vez que os poros tornam-se menos ativos a altas taxas de varredura, há uma menor profundidade de penetração resultando em uma área eletroativa menor e consequentemente menor capacitância.

## 5. Resultados e discussões

### 5.1. Caracterização dos Substratos

A Tabela 2 apresenta a composição química obtida por fluorescência de raios X dos substratos estudados neste trabalho.

Tabela 2 - Composição química dos substratos.

Elemento	Aço (% peso)	Al (% peso)	Cu (% peso)
<i>Fe</i>	71,60	0,36	
<i>Cr</i>	18,28		
<i>Ni</i>	8,74		
<i>Mn</i>	1,37		
<i>S</i>	0,02		
<i>Al</i>		99,59	
<i>Cu</i>			100
<i>Ti</i>		0,03	
<i>Zr</i>		0,02	

As Figuras de 12 a 14 apresentam os difratogramas obtidos para os substratos.

Figura 12 - Difratograma de raios X do substrato de alumínio.

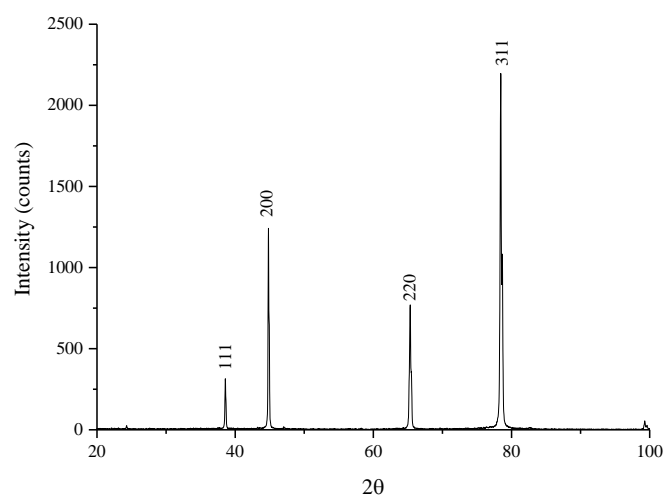




Figura 13 - Difratoograma de raios X do substrato de cobre.

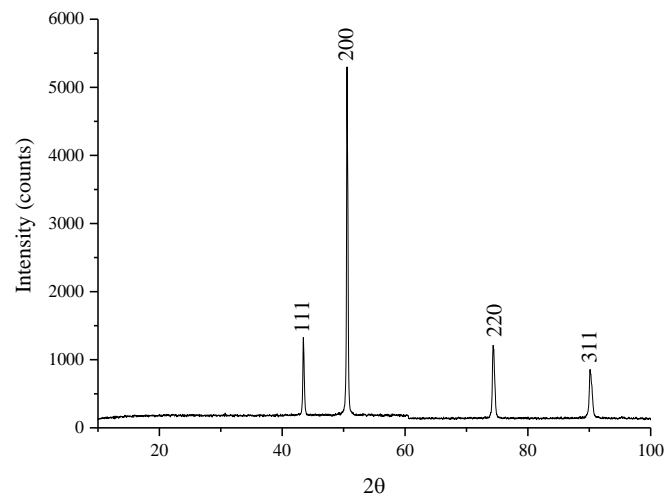
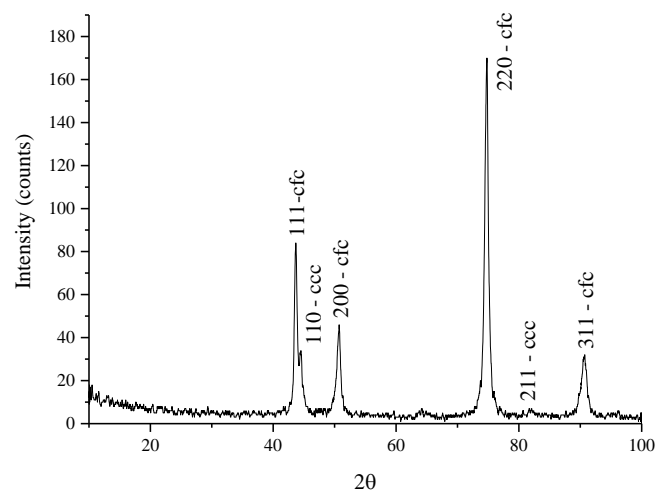


Figura 14 - Difratoograma de raios X do substrato de aço.



Os substratos de alumínio e cobre possuem estrutura cúbica de face centrada, enquanto que o substrato de aço apresenta as fases cúbica de face centrada e cúbica de corpo centrado. Este tipo de aço comercialmente apresenta apenas a fase cúbica de face centrada, a presença da fase cúbica de corpo centrado pode ser decorrente do processo anterior de laminação à

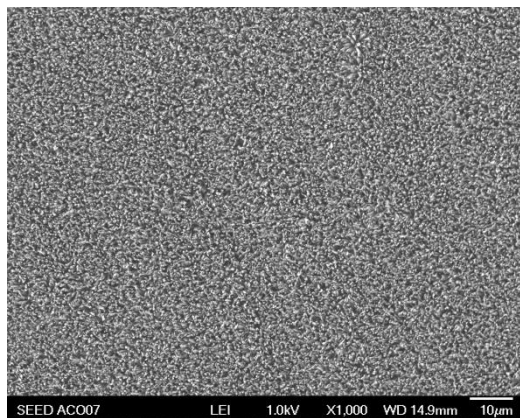
quente e à frio para redução da espessura da chapa, permitindo a formação da martensita induzida por deformação.

Observa-se, em todos os tipos de substratos, que a intensidade relativa entre os picos difere das intensidades esperadas para uma amostra policristalina com distribuição aleatória dos cristalitos, demonstrando que estes substratos possuem orientação preferencial.

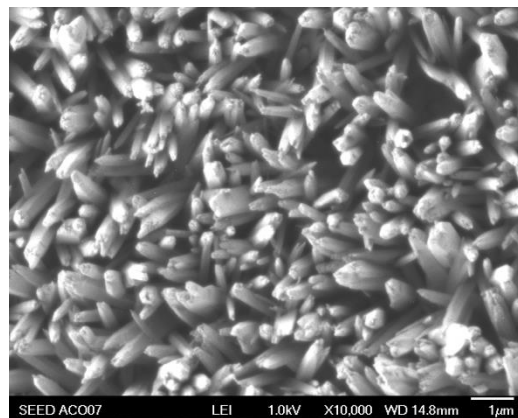
## 5.2. Caracterização das Nanoestruturas de ZnO

A Figura 15 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as nanoestruturas crescidas sobre os substratos de aço, alumínio e cobre.

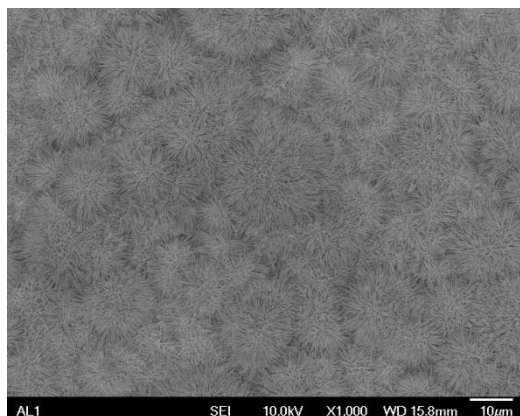
Figura 15 - Micrografias obtidas MEV para as nanoestruturas de ZnO crescidas sobre substratos de: (a) e (b) aço; (c) e (d) alumínio e (e) e (f) cobre.



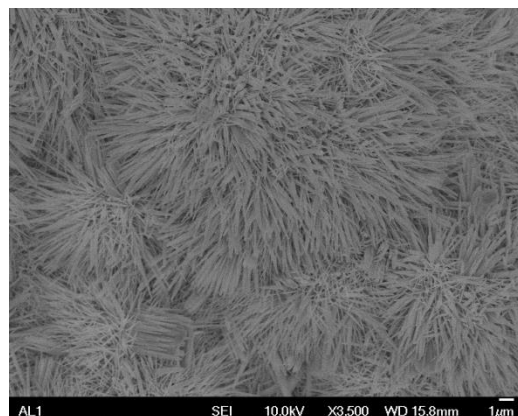
(a)



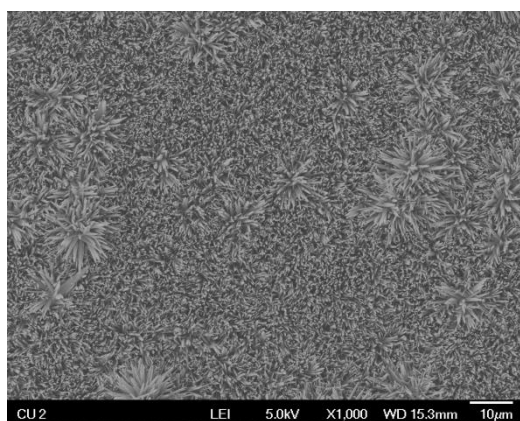
(b)



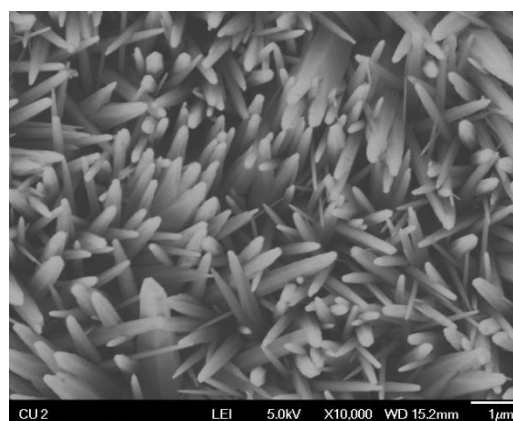
(c)



(d)



(e)



(f)

As nanoestruturas de ZnO sobre os substratos de aço e cobre apresentam similaridades quanto a formação de nanofios. Porém, os nanofios crescidos sobre o substrato de aço, Fig. 15 (b), apresentam maior coalescimento entre si quanto comparados com os obtidos para o substrato de cobre, Fig. 15 (f). Comparando-se as micrografias com aumento de mil vezes (x1000) obtidas para o aço, Fig. 15 (a), e para o cobre, Fig.15 (f) observa-se que no caso do substrato de cobre ocorreu nucleação homogênea com formação de estruturas semelhantes a “flores de crisântemos” que posteriormente aderiram a superfície do ZnO crescido. Uma vez que ambos os substratos apresentam estrutura cristalina cúbica de face centrada, predominantemente, com parâmetro de rede semelhantes podemos inferir que as semelhanças na morfologia sejam devidas a esta característica, enquanto que o coalescimento verificado nos nanofios crescidos sobre o substrato de aço deve-se a presença da fase cúbica de corpo centrado.

As hipóteses acima encontram sustentação quando se comparam estas características morfológicas com a morfologia obtida para a nanoestrutura de ZnO crescida sobre o substrato de alumínio, Fig. 15 (c) e (d), que apesar de possuir estrutura cúbica de face centrada possui um parâmetro de rede maior que as anteriores. Neste caso observa-se que a morfologia se apresenta como um aglomerado de “ouriços do mar”, comparando-se o diâmetro dos nanofios obtidos neste caso com os anteriores observa-se que os mesmos são muito menores.

As figuras de 16 a 18 apresentam os difratogramas obtidos para os filmes nanoestruturados de ZnO.

Figura 16 - Difratograma do ZnO crescido sobre o substrato de aço.

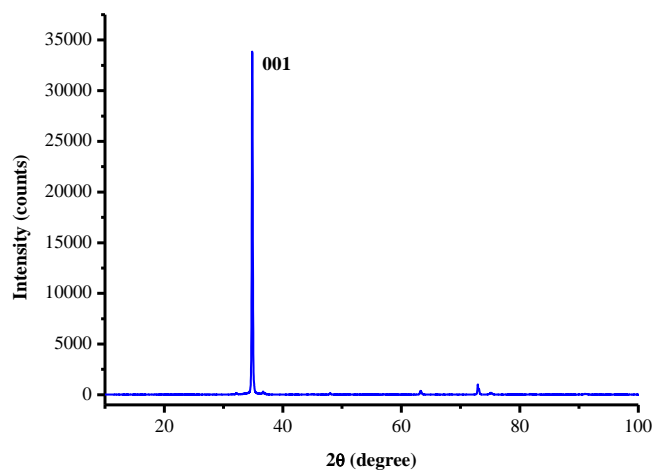


Figura 17 - Difratograma do ZnO crescido sobre o substrato de alumínio.

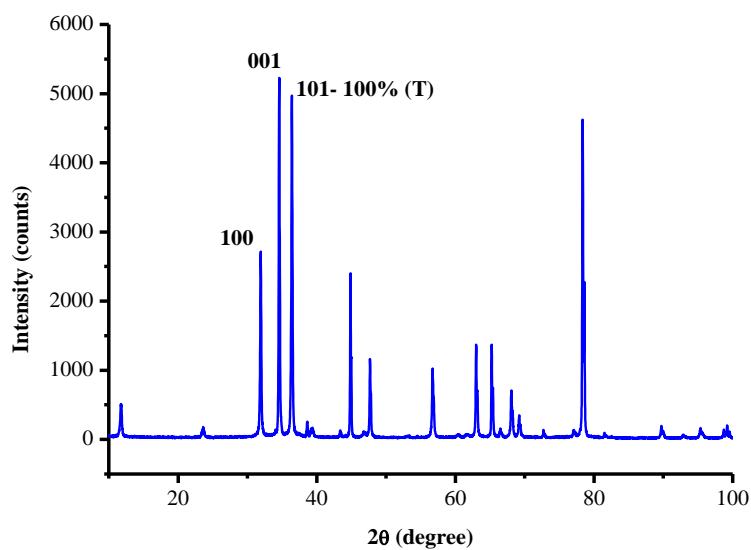
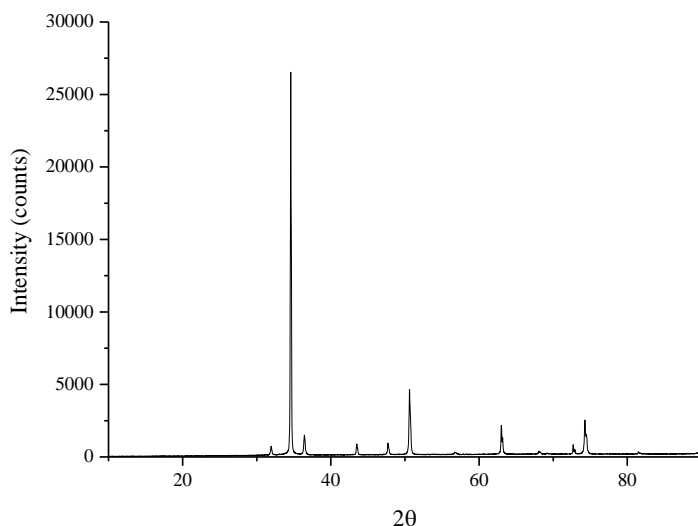


Figura 18 - Difratoograma do ZnO crescido sobre o cobre.



A análise dos difratogramas mostra que a orientação dos nanofios de ZnO crescidos sobre os substratos de aço inoxidável e cobre são similares, em concordância com a morfologia apresentadas nas micrografias. Já o alumínio, apesar da micrografia sugerir uma estrutura completamente aleatória o difratograma sugere que parte dos nanofios encontra-se orientada no plano basal, já que observada que intensidade desta reflexão é relativamente alta.

A estimativa da massa da nanoestrutura de ZnO crescida sobre os substratos, obtida pelo programa desenvolvido pela Shimadzu é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Estimativa da massa de ZnO crescida sobre os substratos.	
<b>Substrato</b>	<b>Massa (<math>\mu\text{g}/\text{cm}^2</math>)</b>
<i>Aço</i>	1.225
<i>Alumínio</i>	1.924
<i>Cobre</i>	1.814

A massa estimada mostra que o coalescimento dos nanofios ZnO como ocorreu sobre o substrato de aço resulta em uma estrutura com vazios próximos a interface entre a nanoestrutura e a semente de ZnO, como pode ser visto na micrografia apresentada na Fig. 14 (b). Os nanofios mais finos

apresentados no caso dos substratos de alumínio e cobre promovem uma maior massa depositada.

### 5.3. Avaliação dos Eletrodos

A avaliação dos eletrodos para uso como material para fabricação de eletrodos de supercapacitores foi realizada pela técnica de voltametria cíclica com três eletrodos. Os voltamogramas obtidos utilizando velocidade de varredura de 10 e 50  $\text{mVs}^{-1}$  são apresentados nas Figuras de 19 a 21.

Figura 19 - Voltamogramas obtidas para a amostra com substrato de aço.

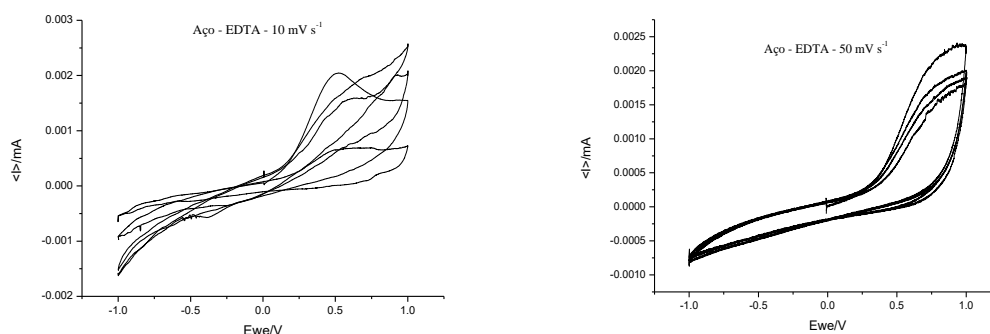


Figura 20 - Voltamogramas obtidas para a amostra com substrato de alumínio.

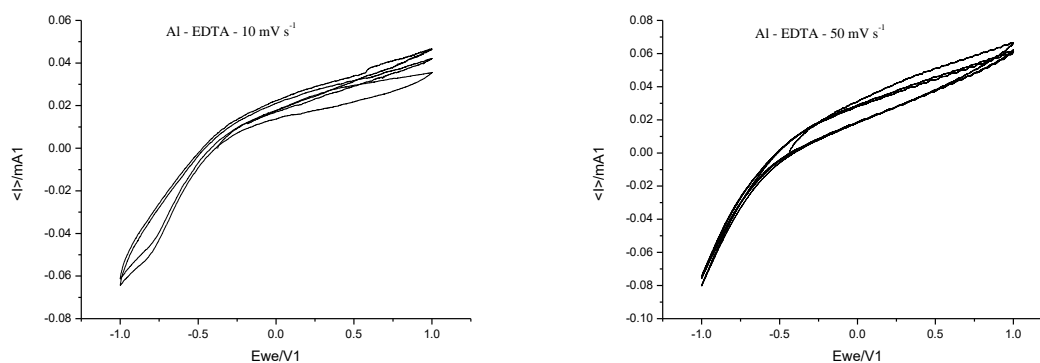
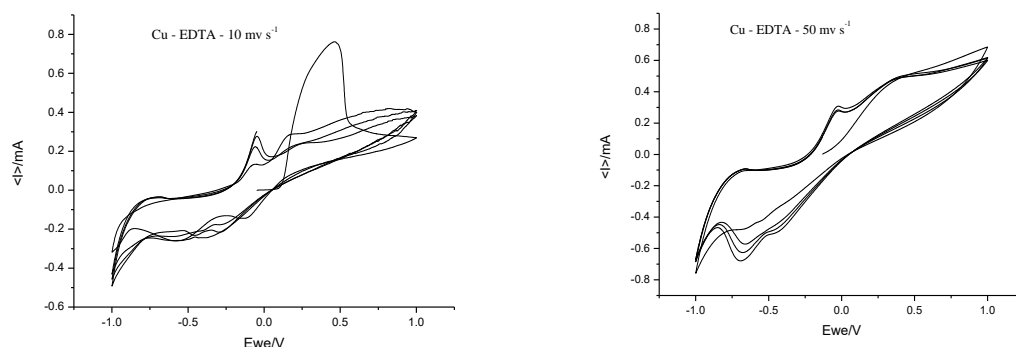


Figura 21 - Voltamogramas obtidas para a amostra com substrato de cobre.



Os voltamogramas obtidos para os três substratos mostram que o ZnO não apresenta características suficiente para seu emprego como material para eletrodo de supercapacitores. Entretanto, a literatura mostra que seu emprego nestes dispositivos é como material suporte para óxidos metálicos que exibem características de pseudocapacitância.

Os valores de capacitância obtidos pela integração da área do voltamograma são apresentados na Tabela 4, mostram que a resistividade dos substratos influência na capacitância, já que o aço apresenta maior resistividade que o alumínio e este que o cobre. Observou-se também, após a realização da voltametria cíclica, que a superfície da amostra apresentava uma coloração azul-esverdeada sugerindo que ocorreu uma reação eletroquímica no substrato de cobre, esta reação pode ser a causa para a diferença de três ordens de grandeza comparado com os resultados obtidos para as amostras de alumínio e aço.

Tabela 4 - Valores de capacitância calculados por voltametria cíclica para os eletrodos de ZnO depositados sobre: aço, alumínio e cobre.

<b>Substrato</b>	<b>Capacitância</b>
<i>Aço</i>	4,04
<i>Alumínio</i>	37,45
<i>Cobre</i>	1.545,40

#### 5.4. Supercapacitores com nanoestruturas de ZnO/Carvão ativado.

Os supercapacitores montados na forma de eletrodos conjugados de ZnO/Carvão ativado foram caracterizados pela medida da capacitância por

multímetro de alta precisão. Neste tipo de medida, o multímetro utiliza o produto capacitância x resistência, conhecida como *Tau*, que resulta em um circuito oscilante devido a carga e descarga do capacitor. Esta oscilação ou frequência medida é proporcional ao *Tau*. Conhecendo-se a resistência e medindo-se a frequência resulta no valor da capacitância. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores da capacitância específica para os supercapacitores de eletrodo conjugado ZnO/Carvão Ativado.	
<b>Substrato</b>	<b>C (mF/g)</b>
<i>Aço</i>	5,1
<i>Alumínio</i>	8,9
<i>Cobre</i>	36,3

Os valores de capacitância específica apresentados na Tabela 5 apresenta o mesmo comportamento dos valores apresentados na Tabela 4 indicando que a resistência do material do substrato é fator importante para a capacitância neste tipo de eletrodo. Os valores obtidos estão abaixo do esperado para um supercapacitor, mas são elevados quando comparados aos dos capacitores eletrolíticos comum.



## 6. Conclusão

A partir das diversas etapas desenvolvidas neste trabalho pode-se concluir que:

- a) O método SILAR mostrou-se eficiente para deposição da camada semente sobre os três tipos de substratos utilizados neste estudo;
- b) O crescimento dos filmes nanoestruturados de ZnO pelo método CBD apresentaram morfologia distintas correlacionadas com a estrutura cristalina do substrato;
- c) Apesar dos resultados da voltametria cíclica não terem sido conclusivos a medida da capacitância pelo método do multímetro mostrou que os filmes nanoestruturados de ZnO podem ser um candidato para a fabricação de eletrodos de supercapacitores planares.

## 7. Referências

- Breedon, M.; Rix, C.; Kalantar-zadeh, K. *Materials Letters*, 63, 2490-251, 2009.
- Breedon, M.; Rahmani, M.B.; Keshmiri, S.H.; Wlodarski, W.; Kalantar-zadeh, K. *Materials Letters*, 64, 291-294, 2010.
- Conformação plástica dos metais / coord. rev. E. Bresciani Filho; pesq. atual. I.B. Silva; transc. dig. G.F. Batalha; rev. ed. dig. S.T. Button. – 1.ed. dig. -- São Paulo : EPUSP, 2011.
- Gao, X.D.; Li, X.M.; Yu, W.D. *Applied Surface Science*, 229, 275-281, 2004.
- Gao, X.D.; Li, X.M.; Yu, W.D. *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 3830-3834, 2004b.
- Gao, X.D.; Li, X.M.; Yu, W.D.; Li, I.; Peng, F.; Zhang, C-Y. *Journal of Crystal Growth*, 291, 175-182, 2006.
- Gao, X.D.; Li, X.M.; Yu, W.D.; Li, I.; Qiu, J-J.; Peng, F. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 467-473, 2007.
- Greene, L.E.; Law, M.; Tan, D.H.; Montano, M.; Goldberger, J.; Somorjai, G.; Yang, P. *Nano Letters*, 5, 7, 1231-1236, 2005.
- Lockett, A.; Thomas, P.J.; O'Brien, P. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 8089-8094, 2012.
- Nair, P.K.; Parmananda, P.; Nair, M.T.S. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 68-74, 1999.
- Pawar, S.M.; Pawar, B.S.; Kim, J.H.; Joo, O-S.; Lokhande, C.D. *Current Applied Physics*, 11, 117-161, 2011.
- Ridhuan N. S.; Fong, Y.P.; Lockman, Z.; Razak, K.A. *Applied Mechanics and Materials*, 83, 116-122, 2011.
- Ristov, M.; Sinadinovski, G.J.; Grozdanov, I.; Mitreski, M. *Thin solid Films*, 149, 65-71, 1987.
- Shinde, V. R.; Gujar, T.P.; Lokhande, C.D. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 1055-1061, 2007.
- Wang, Z.L. *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. Journal of Physics: Condensed Matter*, 16, R829-R858, 2004.
- Zhao, W.G.; Zhang, Q.; Ma, Z.Q. *Materials Science Forum*, 685, 65-70, 2011.