



DESENVOLVIMENTO DE SUPERCAPACITORES BASEADOS EM NANOCOMPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO/NANOTUBOS DE CARBONO E ZnS

GUILHERME KURZ MARON¹; LUCAS DA SILVA RODRIGUES²; VERIDIANA
GEHRKE²; NEFTALI LENIN VILLARREAL CARREÑO³

¹Universidade Federal de Pelotas – g_maron@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – lucasdasilva.r@icloud.com

²Universidade Federal de Pelotas – veridianagehrke@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – neftali@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

O aumento do consumo de energia, em grande parte dependente de combustíveis fósseis, vem causando impactos ambientais irreversíveis ao redor do mundo. Em busca por soluções a estes problemas ambientais, a pesquisa envolvendo desenvolvimento de dispositivos de armazenamento, conversão e geração de energia limpa vem crescendo exponencialmente. Devido à isso, pesquisas focadas no desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos capazes de armazenar e converter energia de forma eficiente e utilizando fontes sustentáveis tornaram-se fundamentais e vem sendo realizadas por grupos de pesquisa no mundo todo (FOO et al., 2016; ZHENG et al., 2015)

Dentro deste conceito, o desenvolvimento de supercapacitores (SC) vem ganhando destaque. Estes dispositivos são capazes de armazenar energia e liberá-la de forma controlada, porém se diferenciam quando comparados com baterias devido a características como ciclos rápidos de carga e descarga com alta densidade de energia, longa durabilidade e configurações de montagem mais simples. Nos supercapacitores, a energia pode ser armazenada através de dois mecanismos: o primeiro, denominado capacitor elétrico de dupla camada (EDCL, *electric double layer capacitor*) onde a energia é armazenada através das cargas presentes na interface eletrodo/eletrólito. No segundo mecanismo, chamado pseudocapacitor (PC), a energia é armazenada devido às reações faradaicas que ocorrem na superfície do material (ZHANG; ZHOU; ZHAO, 2009). Materiais que possuem sua estrutura baseada em carbono normalmente apresentam o mecanismo de armazenamento de dupla camada elétrica e inúmeros estudos vem sendo desenvolvidos buscando o melhor desempenho destes materiais. O uso de óxido de grafeno reduzido (rGO, *reduced graphene oxide*) e nanotubos de carbono (CNT, *carbon nanotubes*) como materiais que compõem eletrodos de SC se tornam excelentes alternativas devido às suas boas propriedades elétricas,

como boa condutividade e mobilidade iônica, além de boa resistência química e possibilidade de se realizar modificações em sua estrutura (DE VOLDER, MICHAEL F. L. SAMEH H. TAWFICK et al., 2013; HAMMOND et al., 2016).

Com isso, este trabalho tem como objetivo o estudo das propriedades eletroquímicas de um nanocomposito 3D no formato de esponja de óxido de grafeno reduzido, nanotubos de carbono e sulfeto de zinco (rGO/MWCNTf-ZnS), visando sua aplicação como eletrodos para supercapacitores.

2. METODOLOGIA

A produção dos nanocompósitos pode ser dividida em três etapas principais: a primeira etapa consiste na funcionalização química dos nanotubos de carbono de parede múltipla (diâmetro variando entre 6-9 nm e comprimento de 5 μ m, Sigma-Aldrich) através de um ataque químico com ácidos sulfúrico e nítrico (Synth), assim como na obtenção do GO, por meio de um processo de oxidação de grafite, baseado no método de Hummers. A segunda etapa consiste na síntese dos nanotubos de carbono modificados com sulfeto de zinco (MWCNTf-ZnS) por meio da síntese hidrotermal assistida por micro ondas, utilizando acetato de zinco e tiureia como precursores. A última etapa, envolvendo a obtenção dos nanocompósitos 3D foi baseada em uma redução química empregando ácido ascórbico (Synth). Três amostras foram produzidas, variando a concentração de MWCNTf-ZnS (10, 30 e 50 % em proporção de massa referente ao rGO). Uma quarta amostra de rGO puro também foi produzida, para fins de comparação dos resultados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 exibe os resultados estruturais e morfológicos que comprovam a eficácia da metodologia empregada para a produção dos nanocompósitos. Na Figura 1a pode ser observado os padrões de difração obtidos pela técnica de difração de raios-X (DRX). Os picos em 29.14° , 48.31° , 57.48° são associados aos planos (111), (220) e (311) referentes a fase cúbica do sulfeto de zinco, respectivamente. As bandas observadas em 24.36° e 43.04° correspondem aos planos (002) e (110) do rGO. Corroborando com os resultados de DRX, a imagem de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução do MWCNTf-ZnS mostra partículas esféricas de ZnS crescidas na superfície dos nanotubos de carbono. Além disso, o mapeamento químico observado na Figura 1b confirma a presença dos elementos C, Zn e S.

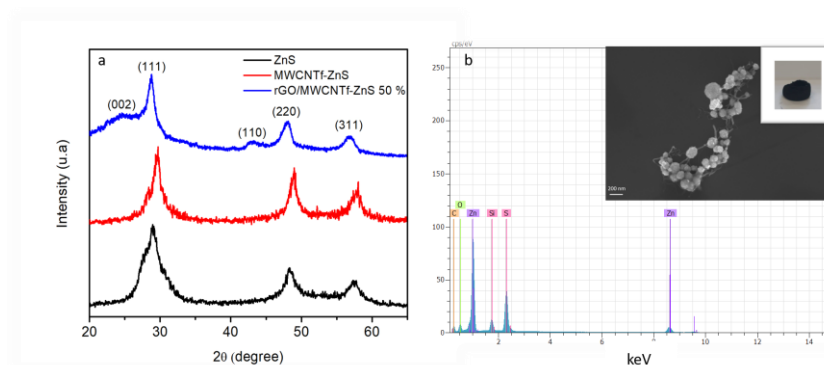


Figura 1 análise de difração de raios-X (a) e mapeamento químico do nanocompósito (em detalhe a microscopia eletrônica de varredura e uma imagem do nanocompósito 3D no formato de esponja)

As curvas de voltametria cíclica a uma taxa de varredura de 10 mVs-1 estão apresentadas na figura 2a. A forma simétrica retangular das curvas, sem a presença de picos de oxidação e redução indica uma dominância do comportamento de dupla camada elétrica nos eletrodos. Além disso, sabe-se que a área das voltametrias cíclicas estão associadas com a performance dos supercapacitores em função de sua capacitância específica. Como pode-se observar, a amostra contendo 50% de MWCNTf-ZnS apresenta uma maior área, indicando sua melhor performance. Os resultados de carga e descarga galvanostática para uma densidade de corrente de 0.1 A.g⁻¹ estão expostos na figura 2b. como observado anteriormente, uma grande diferença entre o rGO e os nanocompósitos estão ilustrados. Pode ser visto que as curvas apresentam um formato triangular simétrico, corroborando com as curvas de voltametria cíclica e confirmando a predominância do mecanismo de dupla camada elétrica. Além disso, os maiores tempos de carga e descarga indicam o melhor desempenho dos nanocompósitos. Através dos resultados de carga e descarga, os valores de capacitância específica das amostras foram calculados para diferentes densidades de corrente aplicados e plotados na figura 2c. O maior valor de capacitância específica foi obtido para amostra contendo 50% de MWCNTf-ZnS, atingindo o valor de 69 F.g⁻¹. Este melhor desempenho atribuído a presença de diferentes quantidades de MWCNTf-ZnS modificando a matriz de rGO se deve a diminuição da resistência interna promovida pelos nanotubos de carbono, que foram capazes de criar pequenos caminhos que facilitaram a mobilidade iônica entre a superfície dos eletrodos e resultaram em melhora das propriedades eletroquímicas do material.

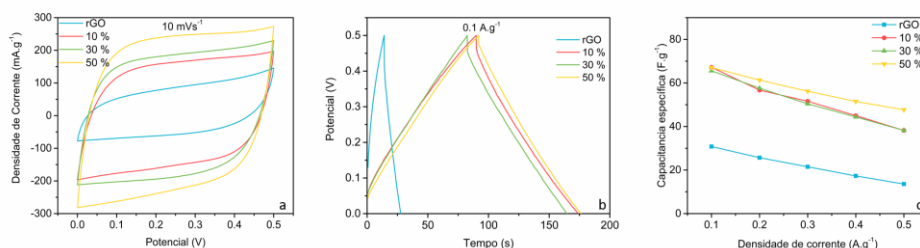


Figura 2 Análises eletroquímicas dos nanocompósitos: voltametria cíclica a uma taxa de 10 mVs⁻¹ (a); carga e descarga galvanostática (b); e valores de capacitância específica em função de diferentes densidades de corrente.

4. CONCLUSÕES

Uma metodologia simples e eficaz para produção de nanocompósitos formados por uma matriz de rGO modificada com diferentes concentrações de nanotubos de carbono revestidos por partículas de sulfeto de zinco, visando sua aplicação como eletrodos para supercapacitores é foi descrita. O material proposto apresentou excelentes propriedades eletroquímicas, com mecanismo de dupla camada elétrica próximo a um de um capacitor ideal, como pode ser observado nos resultados de voltametria cíclica e carga e descarga. Além disso, os resultados indicaram que a adição de 50% em massa de MWCNTf-ZnS resultou no melhor desempenho, tanto em termos de capacitância específica, como performance em geral, se mostrando um material promissor para aplicação como eletrodos para supercapacitores.

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior-Brasil (CAPES)- Finance Code 001.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DE VOLDER, MICHAEL F. L. SAMEH H. TAWFICK, R. H. B. AND et al. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. **Science**, v. 339, n. 6119, p. 535–539, 2013.
- FOO, C. Y. et al. High-performance supercapacitor based on three-dimensional hierarchical rGO/nickel cobaltite nanostructures as electrode materials. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 38, p. 21202–21210, 2016.
- HAMMOND, J. L. et al. Electrochemical biosensors and nanobiosensors. **Essays in biochemistry**, v. 60, n. 1, p. 69–80, 2016.
- ZHANG, L. L.; ZHOU, R.; ZHAO, X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 38, n. 29, p. 2520–2531, 2009.
- ZHENG, Q. et al. Cellulose nanofibril/reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid aerogels for highly flexible and all-solid-state supercapacitors. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 5, p. 3263–3271, 2015.