

# **ANÁLISE TÉRMICA E ELÉTRICA DE NANOTUBOS DE CARBONO REVESTIDOS COM SULFETO DE ZINCO PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**

GUILHERME MARON<sup>1</sup>; BRUNO NOREMBERG<sup>1</sup>; LUCAS RODRIGUES<sup>1</sup>; JOSE ALANO<sup>1</sup>; MARCELO FERNANDES<sup>1</sup>; NEFTALI CARRENO<sup>2</sup>; EVANDRO PIVA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – g\_maron@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – evpiva@gmail.com

## **1. INTRODUÇÃO**

Com o rápido desenvolvimento da economia global, associado à alta demanda de novas tecnologias e esgotamento de combustíveis fósseis, a pesquisa e desenvolvimento de tecnologias que utilizem formas de energias mais limpas e sustentáveis, como eólica e solar por exemplo, vem crescendo. Nesse sentido a busca por sistemas de conversão e armazenamento de energia de alto desempenho, como baterias, células solares e os capacitores, se tornaram foco de diversos estudos recentemente (ANEKE; WANG, 2016; CHEN; DAI, 2014) . Dentro deste conceito, os dispositivos de armazenamento de energia mais utilizados são as baterias e os capacitores eletroquímicos. Os capacitores são constituídos por dois eletrodos (geralmente do mesmo material, denominado capacitor simétrico), isolados por um separador (membrana polimérica com alta porosidade) impregnada com um eletrólito.

Dentre os materiais mais promissores para aplicação em eletrodos de capacitores e supercapacitores estão os materiais baseados em estruturas carbônicas, como óxido de grafeno (GO) e os nanotubos de carbono (NTC), pois apresentam elevada área superficial, baixa densidade, boa condutividade elétrica e alta mobilidade eletrônica em sua superfície, estabilidade química e durabilidade. Tais características são necessárias e imprescindíveis para materiais que compõem eletrodos de dispositivos capacitivos (JARIWALA et al., 2013; PUNCKT et al., 2010). Os estudos de ponta expostos na literatura estão fundamentados na obtenção de compósitos híbridos destes materiais com nanopartículas. Existem diversos trabalhos reportando uso de materiais semicondutores com materiais à base de carbono para o desenvolvimento de capacitores.

Baseado no que foi relatado, o presente estudo tem como objetivo desenvolver um material para eletrodos de capacitores formado por nanotubos de carbono recobertos com sulfeto de zinco.

## **2. METODOLOGIA**

A metodologia até aqui desenvolvida pode ser dividida em três etapas: funcionalização dos NTC; modificação dos nanotubos com as partículas e sulfeto de zinco (NTC-ZnS); e as caracterizações do material final.

### **2.1. Funcionalização dos nanotubos de carbono (NTCf)**

A metodologia utilizada para a funcionalização dos NTC foi baseada no trabalho descrito por GOYANES et al. (2007). Neste procedimento os NTC são

submetidos a um ataque químico em uma solução contendo ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), numa proporção 3:1. Durante esse procedimento, os NTC sofrem modificações em sua estrutura, com a criação de grupos funcionais OH e COOH que auxiliam a dispersão e consequentemente sua modificação através do recobrimento com nanopartículas.

## 2.2. Obtenção dos NTCf-ZnS

O recobrimento dos nanotubos de carbono com partículas de sulfeto de zinco se decorre em uma reação em meio aquoso que contém NTCf, acetato de zinco e tioureia. O processo é realizado através de uma síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (MHS).

## 2.3. Caracterizações

O material obtido teve sua estrutura caracterizada por difratometria de raios-X (DRX). Sua morfologia foi observada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). A estabilidade térmica do material foi testada através da termogravimetria (TG) e medidas elétricas para obtenção de valores de capacitância foram realizados através de ensaios de carga e descarga (CD). O teste foi realizado em um sistema de dois eletrodos simétricos, com o material (NTCf-ZnS) sendo depositado em dois eletrodos até seu completo recobrimento. Como eletrólito, foi utilizada uma solução 6 molar de KOH a as medidas foram realizadas em um sourcemeter Keithley 2651<sup>a</sup>.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 exibe os resultados obtidos por DRX das amostras de NTCf, ZnS e NTCf-ZnS. Pode ser observado três picos característicos a estrutura esfarelita do ZnS, em  $29^\circ$  correspondente ao plano (1 1 1), em  $47^\circ$  referente ao plano (2 2 0), e o ultimo em  $57^\circ$ , referente ao plano (3 1 1). Em  $26^\circ$  é visto um pico referente a estrutura carbônica dos nanotubos (JAYALAKSHMI; RAO, 2006). Com base nesses resultados, pode se afirmar que a técnica de MHS é efetiva para a obtenção do ZnS.

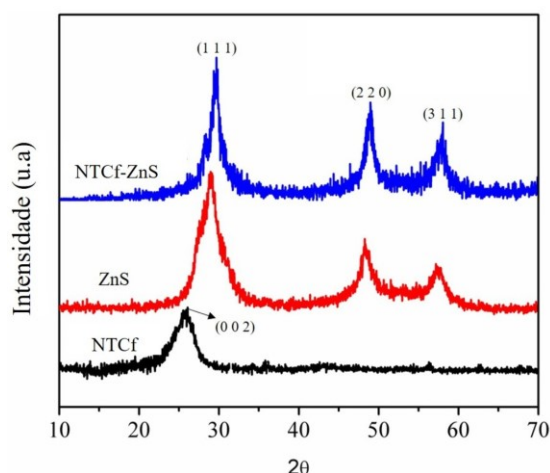


Figura 1: Difratometria de raios-X das amostras de NTCf, ZnS e NTCf-ZnS.

A Figura 2 exibe os resultados obtidos por termogravimetria. Através dos gráficos exibidos, é possível observar a estabilidade térmica das amostras testadas, podendo se concluir que as três amostras testadas apresentaram comportamentos distintos. A amostra composta por NTCf sofreu maiores perdas de massa para menores temperaturas, indicando a decomposição de grupos funcionais voláteis, oriundos da funcionalização. Isso é sustentado pelo fato de que ambas as amostras que passaram por este processo tiveram comportamentos semelhantes, oposto ao que foi observado para os nanotubos que não passaram por este tratamento. A amostra formada por NTCf-ZnS apresentou maior estabilidade, sendo degradada em maiores temperaturas, em torno de 580 °C, enquanto os NTC foram completamente degradados a aproximadamente 510 °C. A maior estabilidade dos NTCf-ZnS se deve ao fato deste apresentar um recobrimento da estrutura dos nanotubos de carbono formado por partículas de ZnS, que por natureza, resistem a maiores temperaturas. Este recobrimento atua como uma barreira, dificultando a passagem de calor e consequentemente a degradação da estrutura carbônica dos nanotubos.

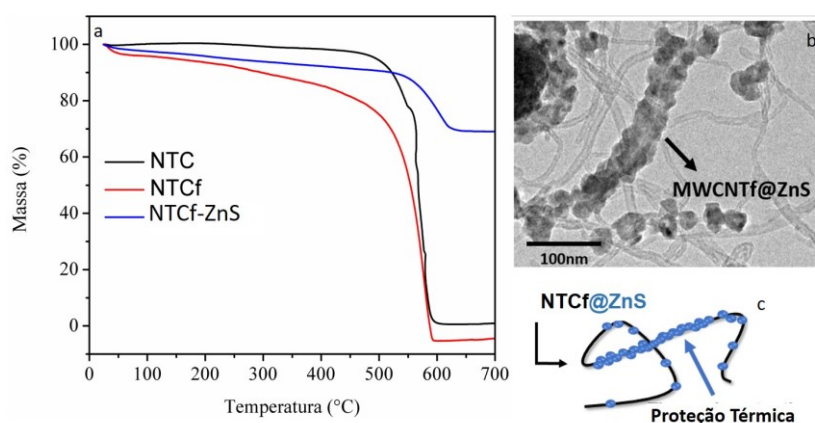


Figura 2: (a) Termogramas dos nanotubos de carbono puro, funcionalizados e revestidos com sulfeto de zinco; (b) MET dos nanotubos revestidos com sulfeto de zinco e (c) ilustração mostrando a formação da barreira térmica formada em volta dos nanotubos de carbono.

Medidas de carga e descarga foram realizadas para mensuração dos valores de capacitância da amostra composta por NTCf-ZnS. Através dos dados obtidos no gráfico, o valor de capacitância foi calculado, obtendo valores de capacitância específica de 20 F.g<sup>-1</sup>.

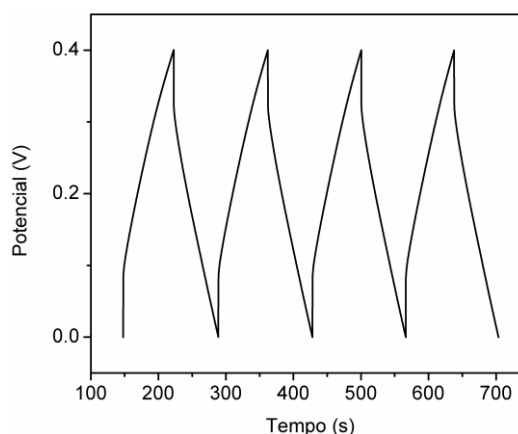


Figura 3 Medida de carga e descarga dos nanotubos de carbono revestidos com sulfeto de zinco

#### 4. CONCLUSÕES

Até o momento, com as caracterizações que já foram realizadas, pode-se concluir que o processo de MHS proposto se mostrou eficiente para se modificar os nanotubos de carbono através do revestimento de sua estrutura com partículas de sulfeto de zinco, se mostrando ser uma técnica rápida e que se utiliza de baixas temperaturas. O recobrimento formado mostrou ter influencias nas propriedades térmicas do material, elevando sua estabilidade, como foi comprovado pelas medidas termogravimétricas. Com relação a parte de condutividade elétrica e capacitância, mais testes ainda serão realizados para confirmar os resultados.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANEKE, M.; WANG, M. Energy storage technologies and real life applications – a state of the art review. *Applied energy*, 2016. v. 179, p. 350–377

CHEN, T.; DAI, L. Flexible supercapacitors based on carbon nanomaterials. *J. Mater. Chem. A*, v. 2, n. 28, p. 10756–10775, 2014.

GOYANES, S. et al. Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy. *Diamond and Related Materials*, v. 16, n. 2, p. 412–417, 2007.

JARIWALA, D. et al. Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing. *Chemical Society reviews*, v. 42, p. 2824–60, 2013.

PUNCKT, C. et al. Electrochemical performance of graphene as effected by electrode porosity and graphene functionalization. *Electroanalysis*, v. 22, n. 23, p. 2834–2841, 2010.

WANG, Y.; SONG, Y.; XIA, Y. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. *Chem. Soc. Rev.*, v. 45, n. 21, p. 5925–5950, 2016.