

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA  
CURSO DE GRADUAÇÃO BACHARELADO EM FÍSICA

Morvan Silva Franco

Estudo da Viabilidade de Construção de Capacitores Baseados em  
Eletrodo Poroso e Dielétrico de Argila Montmorilonita Sódica  
Decorada com Nanopartículas de Rutênio Embebidas em Líquido  
Iônico

Porto Alegre

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA  
CURSO DE GRADUAÇÃO BACHARELADO EM FÍSICA

Morvan Silva Franco

Estudo da Viabilidade de Construção de Capacitores Baseados em  
Eletrodo Poroso e Dielétrico de Argila Montmorilonita Sódica  
Decorada com Nanopartículas de Rutênio Embebidas em Líquido  
Iônico

Trabalho de conclusão de curso de graduação  
apresentado ao Instituto de Física da Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial  
para a obtenção do título de Bacharel em Física com  
ênfase em nanomateriais.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira

Porto Alegre

2016

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente aos meus pais, Pedro Idínez Franco e Maria Queleci da Silva Franco, pelo apoio prestado, mesmo nos momentos difíceis de uma forma ou de outra estiveram sempre presentes.

A minha irmã, Morgana Franco Riffel e ao Rogemar André Riffel pelo apoio em geral, principalmente na parte inicial de minha trajetória nesta instituição.

Ao professor Sérgio Ribeiro Teixeira e ao doutorando Tiago Cassol Severo pela proposta de trabalho de conclusão de curso.

Aos colegas Pedro Gustavo Lanes Vera e Maurício de Oliveira Vaz pelo apoio contínuo na ajuda com as confecções e análise das amostras.

Também agradeço aos amigos em geral, colegas de curso e às pessoas de convívio no meu dia-a-dia. Pois de uma forma direta ou indireta também participaram da minha formação como um todo.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>14</b>
2.1 Objetivo geral.....	14
2.2 Objetivos específicos.....	14
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>15</b>
3.1 Propriedades de Nanopartículas e Nanotecnologia.....	15
3.2 Materiais Dielétricos e óxidos.....	15
3.3 Capacitores e supercapacitores .....	16
3.4 Processo de Anodização .....	19
3.5 Eletrólito .....	20
3.6 <i>Sputtering</i> como Método de Recobrimento .....	20
3.7 Montmorilonita Sódica (MMT-Na) .....	22
3.8 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	24
3.9 Difração de raio X (DRX) .....	25
3.10 Análise por EDS ( <i>Energy Dispersive System</i> ) .....	25
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>27</b>
4.1 Método operacional com <i>Magnetron Sputtering</i> .....	27
4.2 Deposição de Ru em argila montmorilonita sódica (MMT-Na) através da técnica de <i>sputtering</i> .....	28
4.3 Oxidação da argila montmorilonita sódica (MMT-Na) depositada com Ru .....	29
4.4 Processo de anodização das placas dos CPs .....	29
4.5 Processo de montagem dos CPs.....	30
4.6 Medida de carga e descarga dos CPs .....	31

<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>33</b>
<b>5.1 Análise de carga e descarga dos CPs .....</b>	<b>33</b>
<b>5.1.1 Análise de descarga para CP utilizando como meio dielétrico apenas a camada de ar .....</b>	<b>33</b>
<b>5.1.2 Análise de descarga para CP utilizando como meio dielétrico o líquido iônico BMI.NTf<sub>2</sub> .....</b>	<b>35</b>
<b>5.1.3 Análise de descarga para CP utilizando como meio dielétrico o líquido iônico BMI.NTf<sub>2</sub> mais MMT-Na .....</b>	<b>36</b>
<b>5.1.4 Análise de descarga para CP utilizando como meio dielétrico o líquido iônico BMI.NTf<sub>2</sub> mais MMT-Na decoradas com NPs de rutênio .....</b>	<b>37</b>
<b>5.2 Discussão sobre a capacitância dos CPs .....</b>	<b>39</b>
<b>5.3 Análise morfológica e qualitativa das amostras .....</b>	<b>42</b>
<b>5.3.1 Análise da MMT-Na através de microscopia eletrônica de varredura - MEV .....</b>	<b>42</b>
<b>5.3.2 Análise da MMT-Na depositada com Ru .....</b>	<b>43</b>
<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>48</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>49</b>

## LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figura 3.3.1 – Ilustração do funcionamento de um capacitor sem carga.....	17
Figura 3.3.2 – Ilustração do funcionamento de um capacitor com carga.....	18
Figura 3.6.1 – Ilustração simples da câmara de um <i>sputtering</i> .....	22
Figura 3.7.1 – Estrutura Química da Montmorilonita Sódica mostrando suas camadas formadas por junção de átomos em formação tetraédrica e octaédrica [adaptado de 10].....	23
Figura 3.7.2 – Estrutura morfológica da montmorilonita sódica vista através de Microscopia eletrônica de varredura, realizado no Centro de Microscopia e Microanálise (CME) – UFRGS.....	24
Figura 4.2.1 – Imagem do sputtering no laboratório de filmes finos e Nanotecnologia da UFRGS (L3FNANO).....	28
Figura 4.4.1 – Imagem das amostras anodizadas no laboratório de filmes finos e Nanotecnologia da UFRGS (L3FNANO).....	30
Figura 4.4.2 – Imagem das amostras anodizadas no laboratório de filmes finos e Nanotecnologia da UFRGS (L3FNANO).....	30
Figura 4.5.1 – Ilustração do processo montagem de um supercapacitor.....	31
Figura 4.6.1 – Esquema básico do circuito de medida de carga e descarga de CP.....	32
Figura 5.1.1.1 – Gráfico da tensão elétrica do CP utilizando a camada de ar como meio dielétrico.....	34
Figura 5.1.1.2 – Gráfico da corrente elétrica do CP utilizando a camada de ar como meio dielétrico.....	34
Figura 5.1.2.1 – Gráfico da tensão elétrica do CP utilizando liquido iônico NTf2 como meio dielétrico.....	35
Figura 5.1.2.2 – Gráfico da corrente elétrica do CP utilizando liquido iônico NTf2 como meio dielétrico.....	35
Figura 5.1.3.1 – Gráfico da tensão elétrica do CP utilizando liquido iônico NTf2 mais MMT-Na como meio dielétrico.....	36
Figura 5.1.3.2 – Gráfico da corrente elétrica do CP utilizando liquido iônico BMI.NTf2 mais MMT-Na como meio dielétrico.....	37

Figura 5.1.4.1 – Gráfico da tensão elétrica do CP utilizando liquido iônico BMI.NTf2 mais MMT-Na com NPs como meio dielétrico.....	38
Figura 5.1.4.2 – Gráfico da corrente elétrica do CP utilizando liquido iônico BMI.NTf2 mais MMT-Na com NPs como meio dielétrico.....	38
Figura 5.2.1 – Gráfico da tensão e corrente elétrica do CP não anodizado e usando a camada de ar como meio dielétrico.....	39
Tabela 5.2.1 – Valores de carga e capacitância calculados a partir dos gráficos dos CPs .....	40
Figura 5.2.2 – Histograma da evolução da grandeza de capacitância para as amostras.....	41
Figura 5.2.3 – Gráfico de comparação da diferença entre as curvas de corrente elétrica para os quatro tipos de CPs.....	41
Figura 5.3.1.1 – Imagem vista através de MEV da amostra de MMT-Na sem deposição.....	42
Figura 5.3.2.1 – Imagem vista através de MEV da amostra de MMT-Na depositadas por 8 minutos com NPs de Ru.....	43
Figura 5.3.2.2 – Imagem vista através de MEV da amostra de MMT-Na depositadas por 8 minutos com NPs de Ru.....	43
Figura 5.3.2.3 – Imagem vista através de MEV da amostra de MMT-Na depositadas por 8 minutos com NPs de Ru a partir e elétrons retroespalhados.....	43
Figura 5.3.2.4 –Histograma da distribuição de tamanho das NPs.....	43
Figura 5.3.2.5 – Imagens da amostra de MMT-Na depositada com óxido de rutênio analisada por EDS, realizado no Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS (CME).....	45
Figura 5.3.2.6 – Espectro de análise por raio X para MMT-Na com NPS de óxido de rutênio.....	45
Figura 5.3.2.7 – Espectro de análise por raio X para MMT-Na com NPS de óxido de rutênio fazendo comparação com o espectro tabelado.....	46
Figura 5.3.2.8 – Espectro de análise por raio X do pico do óxido de rutênio.....	47

## LISTA DE ABREVIATURAS

MEV	Microscopia eletrônica de varredura	Microscopia eletrônica
TEM	de transmissão	
DRX	Difração de raio X	
EDS	<i>Energy Dispersive System</i>	
HRTREM	Microscopia eletrônica de alta resolução	
MMT	Argila montmorilonita	
MMT–Na	Argila montmorilonita sódica	
CP	Capacitor	
SCP	Supercapacitor	
NPs	Nanopartículas	
LI	Líquido Iônico	

## LISTA DE SÍMBOLOS

<i>A</i>	Área
A	Ampere
C	Coulomb
<i>C</i>	capacitância
<i>d</i>	distância
V	volt
mA	miliampere
mm	Milímetro
$\mu$ A	microampère
$\mu$ m	micrometro
nm	nanômetro
keV	quilo elétrons-volt
°C	graus celsius
Ru	rutênio
Au	ouro
Ag	prata
<i>k</i>	constante dielétrica
mbar	milibar
W	watt
Pw	Pressão de trabalho
g	gramas

## RESUMO

Este trabalho de conclusão de curso foi desenvolvido com a ideia de reproduzir e analisar experimentalmente a produção de novos tipos de capacitores de placas paralelas a partir da confecção de materiais nanoestruturados. O intuito é de melhoria no seu desempenho para o possível uso como substituição ou complemento de baterias em circuitos eletrônicos. Foram confeccionadas placas de alumínio (eletrodos) nanoestruturadas com óxido de alumínio  $Al_2O_3$  (alumina) anódica porosa sobre a superfície do metal e materiais dielétricos a partir do substrato da argila montmorilonita sódica (MMT-Na) decorada com nanopartículas de Rutênio (Ru) utilizando a técnica de deposição por *magnetron sputtering vibracional*. Para a análise morfológica e estrutural da argila, com e sem o recobrimento com as nanopartículas (NPs) e das nanoestruturas de alumina formadas por anodização, foram utilizadas técnicas de análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Usou-se também difração de raio X (DRX) e espectroscopia de raio X por dispersão em energia (EDS) para a análise elementar da MMT-Na. No decorrer deste trabalho foram desenvolvidos protótipos de capacitores de placas paralelas com a MMT-Na depositada e com os eletrodos de alumínio contendo um filme fino e poroso de alumina. Parâmetros de carga e descarga desses CPs foram adquiridos e comparados quanto à sua eficiência em comparação ao material dielétrico produzido em cada etapa. Os resultados foram bons para os testes usando MMT-Na decoradas com nanopartículas de rutênio como meio dielétrico entre as placas de alumínio, demonstrando um aumento na capacitância do CP em comparação ao capacitor usando apenas líquido iônico. As nanoestruturas também se mostraram eficazes no aumento do acúmulo de carga.

## ABSTRACT

This work was developed with the idea of reproducing and analyzing experimentally the the production of new capacitors of parallel plates using nanostructured materials. The intention is to improve its performance for possible use as a replacement or complement of batteries in electronic circuits. Aluminum plates (electrodes) nanostructured with aluminum oxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumina) on the surface of the metal and dielectric materials prepared from the sodium montmorillonite (MMT-Na) decorated with Ruthenium nanoparticles (Ru) using a vibration magnetron sputtering deposition technique were used. For the morphological and structural analysis of clay, with and without coating with nanoparticles (NPs) and alumina nanostructures formed by anodization, scanning electron microscopy (SEM) techniques were used. X-ray diffraction (XRD) and energy dispersion X-ray spectroscopy (EDS) were also used for the elemental analysis of MMT-Na. In the course of this work, prototypes of parallel plate supercapacitors were developed with deposited MMT-Na and aluminum electrodes containing a fine porous alumina film. Load and discharge parameters of these supercapacitors were acquired and compared for their efficiency compared to the dielectric material produced at each stage.

The results were good for the tests using MMT-Na decorated with ruthenium nanoparticles as a dielectric medium between the aluminum plates, showing an increase in the capacitance of the CP compared to the capacitor using only ionic liquid. The nanostructures also proved to be effective in increasing area and charge accumulation.

## 1. INTRODUÇÃO

Hoje em dia a demanda por produção e armazenamento de energia de modo ecológico e eficiente é assunto de grande interesse científico. A indústria procura fabricar seus produtos eletrônicos e principalmente microeletrônicos de baixo consumo energético e na maioria das vezes, com tamanho bem reduzidos. A pesquisa por dispositivos que estoquem grande quantidade de energia com alta durabilidade, baixo impacto ecológico e portáteis é crucial para continuação do progresso de dispositivos eletrônicos cada vez menores e mais multifuncionais.

É com essa e outras necessidades que se estimulam pesquisas por novos materiais com diversos comportamentos físicos e químicos interessantes para o uso industrial. Neste contexto surgem pesquisas por novos tipos de capacitores com alta capacidade de carga, os supercapacitores (SCPs), que diferentemente das baterias, tem maior capacidade de fornecer e armazenar alta quantidade de energia, em um curto intervalo de tempo, ou seja, são capazes de fornecer picos de corrente de intensidade elevada por apenas alguns segundos, isso ocorre porque os SCPs utilizam o fluxo de corrente para forçar os elétrons de um eletrodo para o outro acumulando energia em forma de potencial elétrico. Já as baterias, regidas por reações químicas de oxidação e redução que ocorrem no ânodo e cátodo, respectivamente, podem fornecer corrente elétrica por minutos ou horas, mas são limitadas em relação à intensidade máxima dessas correntes e degradam rapidamente devido às reações eletroquímicas que ocorrem em seus eletrodos. Em um veículo elétrico, por exemplo, as condições de uso nas acelerações e em frenagens demandam uma grande quantidade de potência em um curto intervalo de tempo, podendo ser usados em combinação com baterias para otimizar a eficiência do veículo e o aumento no acúmulo de carga no sistema. Os SCPs possuem algumas vantagens frente às baterias, como por exemplo, têm tempo de recarga mais rápido, uma durabilidade em função de ciclos maior e mais leves.

Normalmente se procura uma maximização da área das placas acumuladoras e um bom dielétrico para se conseguir um bom desempenho desses dispositivos. Para assegurar alto acúmulo de carga nesses dispositivos, as indústrias geralmente fabricam lâminas de alumínio enroladas dispostas como um carretel e entre essas lâminas existe, um material dielétrico, geralmente óxidos de alumínio, fazendo a separação e isolamento entre as placas. Para abranger mais área de superfície são feitas pequenas ranhuras na superfície do material, pois

uma superfície rugosa possui mais área do que uma superfície lisa. Se essas impressões forem pequenas e frequentes maior será a área de superfície. Nanoporos podem ser criados numa superfície de alumínio se for usada a técnica adequada para este fim, o que será descrito adiante neste trabalho. Já para o dielétrico propomos o uso de argila montmorilonita sódica (MMT-Na) decorada com nanopartículas de rutênio (NPs de Ru) e posteriormente oxidadas. A MMT-Na pura não é ideal para uso como dielétrico, porém quando recoberta com NPs metálicas e oxidada, sua rigidez dielétrica aumenta consideravelmente, abrindo a possibilidade de seu emprego como meio dielétrico. Daí a necessidade de recobrimento desta cerâmica com nanopartículas metálicas e posterior oxidação deste material para possível aplicação em CPs.

A MMT-Na possui inúmeras aplicações práticas, dentre as quais se pode destacar o seu uso como carga de reforço para aumento da resistência mecânica de polímeros. Existem estudos sobre o uso da montmorilonita sódica na preparação de nanocompósitos poliméricos. Os nanocompósitos contemplam a classe de materiais formados por materiais orgânicos e inorgânicos com a fase inorgânica em nível nanométrico na matriz polimérica. A MMT-Na apresenta também a capacidade de delaminação, alta resistência aos solventes e estabilidade térmica necessária para o processo de polimerização [2]. Nanocompósitos elastoméricos de borracha nítrica com essa argila em solução aquosa já foram estudados com a pretensão de avaliar as suas propriedades mecânicas (tensão, cisalhamento, flexão, etc.) desse material híbrido visando o uso posterior em escala industrial [3].

A capacidade de lidar com materiais nanométricos gerou muitas possibilidades em inúmeros setores, isso porque a nanotecnologia está diretamente ligada a um conjunto de técnicas que permite a manipulação das propriedades dos materiais em uma escala muito pequeno e essencial a inúmeras áreas, como em medicina, na área de diagnóstico e fármacos, em energia na área de células a combustíveis, eletrônica em armazenamento de dados, na área de meio ambiente em novas possibilidades de reciclagens, entre outras.

A produção de nanopartículas (NPs) depositadas sobre um substrato pode ser feita através de vários modos, por exemplo, CVD (chemical vapour deposition), epitaxia de feixe molecular (MBE), pulverização catódica (*sputtering*), entre outras. A escolha da técnica a ser usada depende do objetivo ao qual as NPs serão aplicadas, podendo ser aconselhável ou não para uma dada finalidade. O *magnetron sputtering* é umas dessas técnicas de pulverização

catódica que permite a deposição com baixo desperdício de material e razoável controle de deposição sobre o substrato [1].

Neste trabalho foram confeccionados e analisados materiais dielétricos e eletrodos em alumínio com sua superfície tratada a partir de anodização para formação de alumina nanoporosa. O material dielétrico foi obtido a partir do substrato em pó da argila montmorilonita sódica decorada com nanopartículas de Rutênio por meio da técnica de *magnetron sputtering vibracional* e posteriormente tratada termicamente com a finalidade de obter a oxidação das mesmas. O nome *vibracional* está ligado ao fato de que o pó a ser recoberto com as NPs é colocado em um ressonador mecânico vibracional, que o mantém suspenso dentro da cuba (porta amostra), permitindo o completo recobrimento do mesmo. As superfícies de óxido de alumínio poroso dos eletrodos foram obtidas através do processo de anodização.

Para tanto será necessária a caracterização física desta composição e montagem de protótipos de CPs e posteriormente medidas de rigidez dielétrica usando este material como meio dielétrico em mistura de líquido iônico (LI) e as superfícies de alumínio anodizadas como anodo e catodo do capacitor. Para caracterizar a MMT-Na com as NPs e o filme poroso de alumina fez se uso das técnicas de microscopia eletrônica de varredura, MEV, difração de raios-x, DRX e Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva, EDS. Foram construídos três tipos de protótipos de SCP para testes dos materiais dielétricos confeccionados; SCP com apenas líquido iônico, líquido iônico e MMT-Na e líquido iônico e MMT-Na com as NPs.

As deposições e anodizações foram realizadas no laboratório de Filmes Finos e Fabricação de Nanoestruturas, L3FNano, do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Este trabalho está dividido em 6 capítulos. No capítulo 2 apresentam-se os objetivos gerais e específicos, no capítulo 3 apresentam-se uma revisão bibliográfica sobre os temas propriedades de nanopartículas e a nanotecnologia, as propriedades de materiais dielétricos e definições sobre capacitores e supercapacitores, processo de anodização e o uso de líquidos iônicos, uma breve revisão sobre *sputtering*, estrutura da Montmorilonita sódica (MMT-Na), aspectos sobre microscopia eletrônica de varredura (MEV) com Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva, EDS e difração de raio X (DRX). A metodologia é discutida no capítulo 4, os resultados e discussão estão dispostos no capítulo 5 e as considerações finais no capítulo 6.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral a produção e análise de capacitores baseado em nanoestruturas de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) anódica porosa e material dielétrico a partir da argila Montmorilonita sódica (MMT-Na) decoradas com nanopartículas de rutênio pela técnica de *magnetron sputtering vibracional* e embebidas em líquido iônico.

### 2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Analisar o pó cerâmico MMT-Na através de técnicas de MEV, DRX e EDS;
- Depositar nanopartículas de Ru, utilizando a técnica de deposição por *magnetron sputtering vibracional*, sobre o MMT-Na;
- Aplicar o processo de oxidação da MMT-Na com nanopartículas de Ru;
- Analisar a estrutura da MMT-Na com nanopartículas de Ru oxidadas utilizando as técnicas MEV, DRX e EDS.
- Anodizar as placas de alumínio para formar o filme fino de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) porosa.
- Analisar as placas de alumínio anodizadas através do MEV.
- Montagem dos capacitores, utilizando as placas de alumínio anodizadas e o material dielétrico confeccionado mais líquido iônico.
- Caracterizar eletricamente os capacitores propostos e realizar testes de ruptura dielétrica sobre o eletrodo produzido.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Propriedades de nanopartículas (NPs) e a Nanotecnologia

Materiais nanoestruturados, com tamanho de poucos nanômetros em pelo menos uma das dimensões, apresentam uma grande fração de área em comparação ao seu volume, cerca da metade dos átomos podem estar na superfície. Com isso podem ser notáveis as mudanças de algumas características físicas e químicas em comparação com materiais com estrutura de tamanho na escala macroscópica, como por exemplo, aumento na resistência mecânica, melhora na ductibilidade, propriedades magnéticas diferenciadas, aumento nas reatividades químicas. Encontram-se relatos na literatura, informações que NPs foram usados há cerca de dois mil anos em vitrais romanos, onde clusters (aglomerados) de NPs de Au, Cu e Ag foram utilizados e dispersos homogeneamente na matriz vítrea para gerar cores cintilantes nos vitrais. Nessa época, as nanopartículas eram sintetizadas por reações químicas como adição de cloreto de ouro ao vidro fundido que produziam partículas de ouro de aproximadamente 25 nm, por efeito de absorvância e espalhamento da luz outras cores podiam ser obtidas mudando o material ou simplesmente o tamanho da partícula. As técnicas de colorir os vidros foram descobertas por tentativas e erros pelos artesões da época, porque nanopartículas sempre existiram, a questão está no modo de caracterizar suas propriedades e reproduzi-las para o uso posterior. Só em meados de 1970 que se reconheceu que a microestrutura dos materiais poderia gerar sólidos com estruturas atômicas e eletrônicas com diferenciação das já conhecidas, deste modo surgiu a era dos semicondutores em camadas finas bidimensionais com os mais variados dopantes [5].

#### 3.2 Materiais Dielétricos e Óxidos

Um material dielétrico quando introduzido no interior de um capacitor plano e isolado que apresenta uma diferença de potencial entre seus terminais provoca uma queda desse potencial por um fator  $k$ , denominado constante dielétrica, que é característica desse material. Isso ocorre porque o material dielétrico exposto a um campo elétrico no interior do capacitor (produzido pela diferença de potencial elétrico) induz um momento dipolo nesse dielétrico, produzindo como consequência um campo elétrico interno e oposto ao campo

elétrico criado entre as placas. Isso faz que seja permitido que o capacitor possa ter mais cargas sem haver ruptura de carga entre as placas. A capacitância não depende de como o capacitor foi carregado ou como foi introduzido o material dielétrico, mas depende apenas da geometria do capacitor e do material com que foi preenchido, um típico dielétrico não pode ter carga livre. [6].

Camadas de óxido de metais podem ser usadas como materiais dielétricos entre o catodo e anodo por serem de fácil obtenção e possuir alta rigidez dielétrica. Assim podem ser obtidas camadas muito finas de óxidos, os quais são compostos químicos binários formados por átomos de oxigênio e outro elemento, onde o oxigênio é o composto mais eletronegativo. A maioria dos compostos químicos formam óxidos, como por exemplo, o óxido de alumínio (alumina) que é um excelente isolante elétrico [7].

### 3.3 Capacitores e Supercapacitores

Os SCPs são condensadores, geralmente os eletroquímicos, com alta capacidade de armazenamento de energia através de separação de cargas para cada ciclo de recarga. A sua capacitância  $C$  pode ser calculada a partir da mesma equação usada para um capacitor de placas paralelas, definida como:

$$C = k \cdot \frac{A}{d} \quad (\text{Equação 3.3.1}).$$

Ou seja, a capacitância é diretamente proporcional à constante  $k$  (constante dielétrica), a área  $A$  da superfície das placas e inversamente proporcional à distância  $d$  da separação entre as mesmas. Sendo assim, para obter elevada capacitância é necessário ter valor alto da constante  $k$  e grandes superfícies de armazenamento nos eletrodos (cátodo e ânodo) enquanto à distância  $d$  de separação entre as placas deve ser mínimo possível [8].

A quantidade de carga  $q$  acumulada nas placas de um capacitor pode ser estimada usando a relação a seguir[6]:

$$q = C \cdot V \quad (\text{Equação 3.3.2})$$

Onde  $V$  é tensão em volts nos terminais do capacitor e  $C$  a capacitância do capacitor. A diferença de energia potencial entre as placas está relacionada com a quantidade de carga que estes possuem em sua superfície.

Há dois tipos básicos de capacitores, dependendo do mecanismo de separação de carga; capacitores eletrolíticos e capacitores eletroquímicos de dupla camada. Nos capacitores eletrolíticos convencionais as cargas são fisicamente separadas por um material dielétrico, posicionado entre dois eletrodos, assim a carga é armazenada apenas na superfície dos condutores. Industrialmente esses capacitores são formados por uma fina lâmina de alumínio enrolada, formando o ânodo, recoberta por um filme fino de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que é o dielétrico que o separa do cátodo, que também é de alumínio e por uma folha de papel poroso embebida de uma solução eletrolítica, que normalmente é um solvente orgânico e sais que aumentam a condutividade na solução. Já nos capacitores eletroquímicos de dupla camada, a separação das cargas é feita na interface formada entre o eletrodo e o eletrólito, ou seja, a carga elétrica é separada por adsorção de íons atraídos eletrostaticamente por eletrodos porosos de elevada área superficial. Esses capacitores podem atingir a capacitância de seis a nove ordens de grandeza superior do que os capacitores com dielétricos convencionais [8].

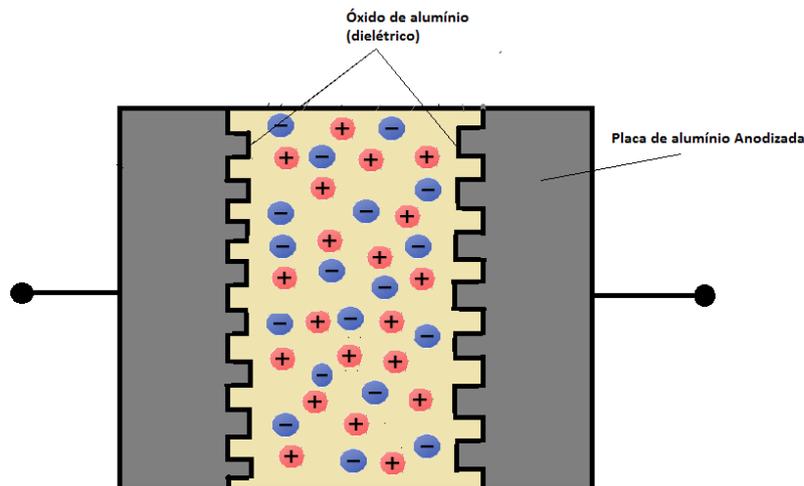


Figura 3.3.1: Princípio de funcionamento de um capacitor eletrolítico no estado de descarregado.

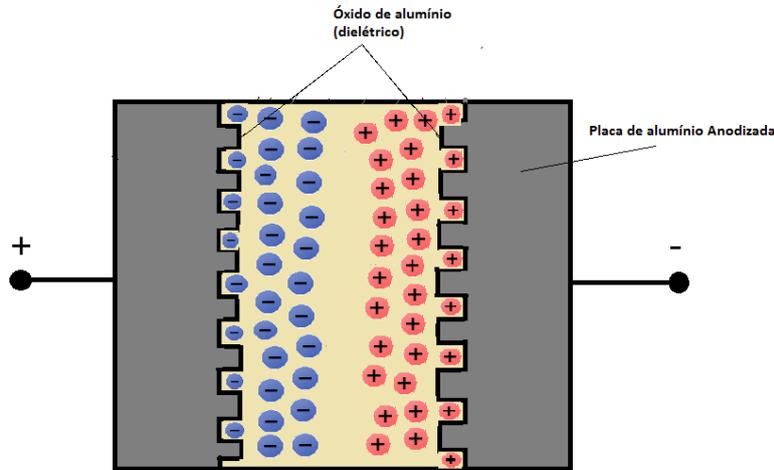


Figura 3.3.2: Princípio de funcionamento de um capacitor eletrolítico no estado de carregado.

Na caracterização da estrutura de um CP são levadas em conta duas características importantes; uma delas é a fina separação isolante entre os eletrodos, exigindo uma grande constante dielétrica e a outra refere-se à área superficial de contato com o catodo, que pode ser maximizada através da criação de poros em materiais como níquel ou alumínio submerso em um eletrólito, isso tudo pode resultar num aumento significativo da capacitância.

Os eletrólitos usados em CPs geralmente são constituídos por sais fundidos a temperatura ambiente, chamados líquidos iônicos. Estas substâncias são compostas por sais orgânicos em fase líquida, que devido ao transporte de íons, apresentam uma condutividade iônica que depende da sua natureza, sendo essa uma propriedade muito importante para o uso em capacitores eletroquímicos. Atualmente estudos estão sendo realizados sobre o uso de nanopartículas metálicas em solução iônica e suas características peculiares são voltadas no aumento na eficiência de mobilidade de cargas na solução [9].

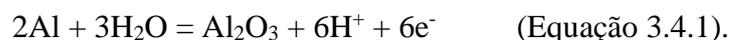
Existe uma sutil diferença entre densidade de energia e densidade de potência de armazenamento eletrolítico do capacitor, onde a primeira está associada à capacidade de armazenamento do capacitor em um único ciclo de carga e a segunda está relacionada à velocidade das etapas de carga e descarga. Geralmente estas características estão inversamente relacionadas, ou seja, um capacitor com grande capacidade de densidade de energia não tem uma boa densidade de potência de armazenamento de carga e tem menor

número de ciclos de vida. Atualmente existem interesses em dispositivos híbridos, capacitores de lítio, que mesclam os dois comportamentos capacitivos que se assemelham ao comportamento de cargas de uma bateria, nos quais são usados dois tipos de eletrodos, intercalando e desintercalando íons de lítio atingindo valores médios de energia e de densidade de potencia [10].

### 3.4 Processo de Anodização

O processo de anodização constitui uma das formas de criar uma fina camada de óxido sobre a superfície de certos metais através de ataques eletrolíticos. Esse processo é realizado basicamente através de dois eletrodos submersos numa solução ácida na presença de um potencial elétrico na qual o metal a ser anodizado faz contato com polo positivo da fonte de corrente contínua, se tornando o anodo. O cátodo deve ser de material condutor que não reaja com a solução de anodização e quando ligado a corrente elétrica do circuito elétrons são retirados do metal no anodo e os íons que se formam vão reagindo com a solução formando a camada de óxido superficial. Este filme de óxido pode ser poroso ou não depende do tipo de ácido que é usado na solução (eletrólito que tem função solvente sobre o óxido) como os ácidos sulfúrico e fosfórico. O crescimento dos poros pode apresentar uma dependência em relação às condições em que são produzidas como, tensão aplicada entre os eletrodos, temperatura e tempo de anodização. Para uma melhoria na eficácia da ação do eletrólito no metal a ser anodizado faz se necessário uma limpeza prévia da sua superfície antes de iniciar o processo, chamada de eletropolimento que geralmente é feito usando ácidos, como o ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>).

Em geral, a anodização do alumínio em filme de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ocorre pela quebra da molécula de água em prol da formação do óxido de alumínio que pode ser descrita pela equação a seguir.



Na formação de alumina porosa os ânions oxigênio migram da interfase entre o óxido e a solução para o eletrodo de Al e conseqüentemente haverá a formação de H<sub>2</sub> no cátodo [11].

### 3.5 Eletrólito

Os eletrólitos resguardam a função de transmissão das cargas elétricas entre as superfícies dos eletrodos e geralmente são constituídos por alguma espécie de líquido iônico por apresentarem algumas características importantes para o funcionamento de capacitores. Os líquidos iônicos (LI) são sais constituído por associações de cátions e ânions fracamente ligados que em temperaturas ambiente se apresentam em fase líquida, ou seja, apresentam temperatura de fusão muito baixa em comparação aos sais comuns. A combinação desses cátions e ânions determina as suas propriedades específicas. Sendo os principais cátions derivados de tetra-alquilamônio, dialquilimidazólio, alquilpirídínio, alquilpirrolidínio, alquilpiperidínio, alquilfosfônio e alquilsulfônio e os ânions inorgânicos fracamente coordenados como o tetrafluoroborato ( $\text{BF}_4^-$ ), hexafluorofosfato ( $\text{PF}_6^-$ ) e os ânions orgânicos como o metiltrifluoroborato ( $\text{MeBF}_3^-$ ). Quando empregados como eletrólitos em capacitores tem a função de condução elétrica e evitam a corrosão da camada do dielétrico de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que ocorreria se fosse usado um líquido comum como no caso da água. Isso ocorre porque os LIs possuem grande estabilidade química. Esses líquidos possuem pressão de vapor baixo em comparação com a maioria dos eletrólitos não iônicos, significando que essa classe de materiais pode ser submetida a potenciais elétrica mais elevados com desprezível formação de gases, sendo isto uma característica positiva para a vida de um capacitor [12].

Neste trabalho será usado o líquido iônico bis(trifluorometilsulfonil)imidato [ $\text{NTf}_2$ ].

### 3.6 Magnetron Sputtering como método de recobrimento

*Magnetron Sputtering* é um dos métodos para o recobrimento de materiais com nanopartículas, muito usado na confecção de filmes finos. Essa técnica consiste na incidência de íons num determinado alvo provocando por transferência de momento, a ejeção de átomos deste alvo, além de elétrons secundários. Esse método de pulverização catódica é uma forma limpa e eficaz que possibilita o revestimento por quase todo o tipo de material, principalmente pelos metálicos. Num processo básico de *Sputtering*, o material alvo (fonte de material que será depositado) e o substrato (material sobre o qual átomos do alvo serão depositados) são postos frente a frente em uma câmara à baixa pressão de gás argônio, e então, uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos e uma descarga elétrica inicia a formação de

plasma pela ionização do gás. Íons do plasma são acelerados através de campo elétrico em direção ao alvo. O processo de incidência de íons no alvo causa a remoção de alguns de seus átomos superficiais (*sputtering*) e também emissão de elétrons secundários da sua superfície, os quais desempenham um papel importante na manutenção do plasma. A manutenção e o controle do plasma são feitos através do potencial elétrico entre o alvo e a amostra e através da pressão do gás dentro da câmara. Esse potencial acelera os íons em direção ao alvo e conseqüentemente aumenta ou diminui a emissão de elétrons secundários da amostra. Esses elétrons secundários podem colidir com outros átomos do gás ionizando-o mais ainda e criando uma configuração em cascata até que o gás esteja totalmente ionizado e o plasma se auto sustenta dentro da câmara. A energia e a velocidade desses íons determinam a interação com o alvo. A concentração de gás dentro da câmara deve ser apenas o suficiente para a formação do plasma, pois se for muito elevada, os átomos poderão não ter energia suficiente para chegar até o substrato ou chegar com energia insuficiente para uma deposição homogênea devido às possíveis colisões inelásticas no seu caminho (o livre caminho médio dos átomos é menor que a distância de separação entre o alvo e substrato) [13].

Os ímãs que formam o *magnetron* ficam dispostos de tal forma que “prendem” os elétrons secundários através do campo magnético em uma trajetória cicloidal próxima ao alvo, isso ajuda a melhorar a taxa de deposição, pois o plasma fica mais homogêneo nesta região e também evita que esses elétrons secundários atinjam o substrato destruindo ou superaquecendo a amostra. Além disso, também possibilita uma operação em pressões e tensões mais baixas [13].

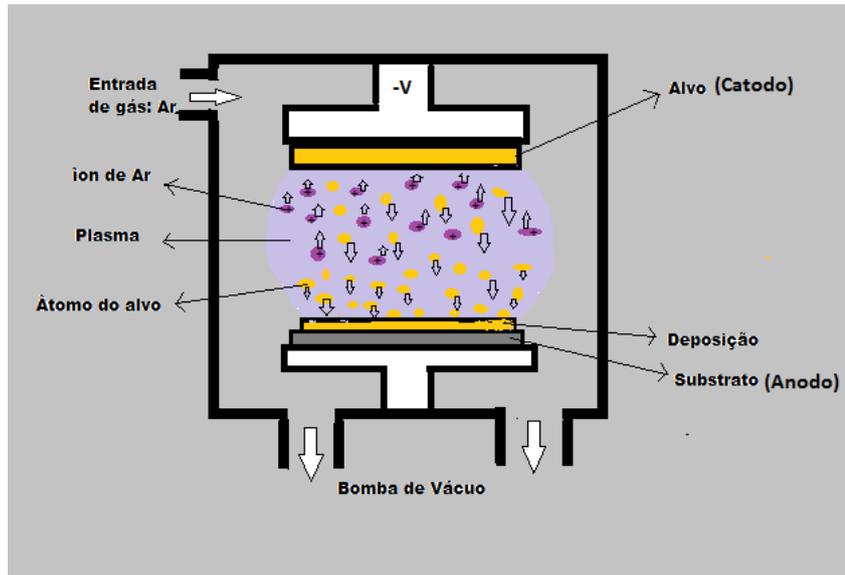


Figura 3.6.1: Ilustração simples da câmara de um Sputtering. Com a câmara em vácuo e a injeção de gás Argônio. Com a ionização do gás são produzindo novos elétrons e o plasma, o gás ionizado é atraído para o cátodo e após a colisão com o alvo, dependendo do momento transferido, pode ocorrer ejeção do átomo do alvo, que é então direcionado ao substrato

É possível recobrir substratos em pó com NPs metálicas por *magnetron sputtering* utilizando um dispositivo eletromagnético vibratório ressonante com frequência variável (entre 20 – 50 Hz) adaptado para equipamentos de pulverização catódica, que possibilita a movimentação do pó em torno de si. Essa técnica apresentada no artigo por Eberhardt et al [1] obteve bons resultados no requisito homogeneidade da deposição, para cobrir substratos em pó com NPs metálicas, como Cu, Au, Ni e Pd, que foram visualizadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de alta resolução (HRTREM), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), e por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) [1].

### 3.7 Montmorilonita sódica (MMT-Na)

Materiais cerâmicos são geralmente combinações de metais com elementos não metálicos, tipo os óxidos, nitretos, carbonetos e argilas-minerais. Em geral eles podem apresentar ligações químicas predominantemente iônicas ou covalentes, são tipicamente bons isolantes elétricos e térmicos, resistem à elevada temperatura e apresentam, normalmente, alta

dureza, mas frágeis. As argilas minerais normalmente pertencem ao grupo das esmectitas que fazem parte do grupo filossilicatos, tendo como fórmula química geral;  $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ , onde M representa os cátions que ocupam a região interlamelar e x é a fração de átomos de Al que foi substituído por átomos de Mg na camada octaédrica. Existem diferentes tipos de argilominerais que se distinguem uma da outra pelo tipo de substituição que pode ocorrer dentro da estrutura, por exemplo, a troca do alumínio por magnésio ou ferro e silício por alumínio ou ferro, a consequência dessa substituição leva a diferentes valores de cargas elétricas dos íons residuais que podem promover ligações com diversos tipos de cátions para neutralizar essa carga, alguns exemplos de cátions trocáveis são,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Li^+$ . Na caulinita praticamente não ocorre substituições, na illita ocorre substituições e o cátion neutralizante é o potássio, na montmorilonita ocorre a substituição e o cátion neutralizante pode ser o sódio, cálcio, potássio ou outro [14]. Neste trabalho será focada a atenção na argila montmorilonita sódica (MMT-Na), que é uma argila, cuja formula química é  $(Al_{3,15}Mg_{0,85})(Si_{8,00})O_{20}(OH)_4Na_{0,85}nH_2O$  [15].

A MMT-Na é formada por uma folha octaédrica de alumina ensanduichada por duas folhas tetraédricas de sílica unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas. Essas estruturas são ligadas de maneira a se encaixarem uma com a outra formando lamelas (camadas muito finas) de espessura nanométrica (podendo ter 1nm). Essas lamelas tendem a se agruparem no processo de secagem e se afastarem umas das outras quando em contato com a água devido à solvatação dos íons de sódio. Suas placas são unidas a partir de forças polares, que são relativamente fracas, e por forças de Van der Walls. A figura 3.4.1 mostra uma dessas lamelas com cátions de sódio. Os cátions trocáveis presos por forças eletrostáticas que, como mencionado anteriormente, tem a finalidade de compensar as cargas negativas geradas por substituição isomórficas que ocorrem dentro da estrutura, quase a totalidade está nas galerias e apenas em torno de 20% estão nas superfícies laterais [16].

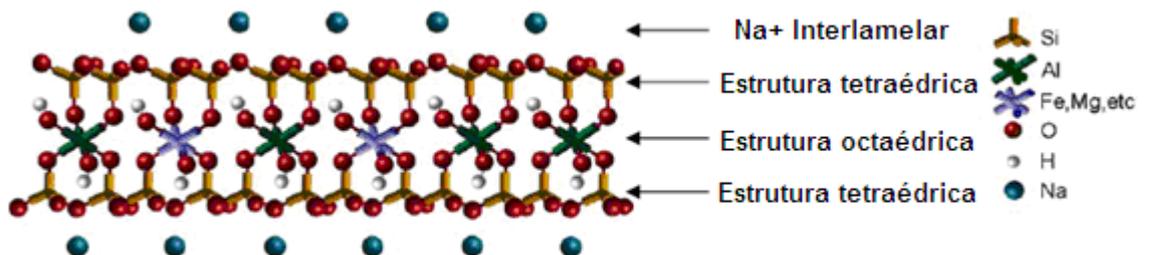


Figura 3.7.1: Estrutura química de uma camada da MMT contendo o íon sódico de Na (MMT-Na). Essa estrutura pode ter 1nm de espessura. ref [16].

Segue na figura 3.7.2 uma imagem de microscopia eletrônica de varredura da MMT–Na, realizada no centro de microscopia e microanálise da UFRGS. Esta imagem mostra o tamanho das partículas vista de forma Panorâmica.

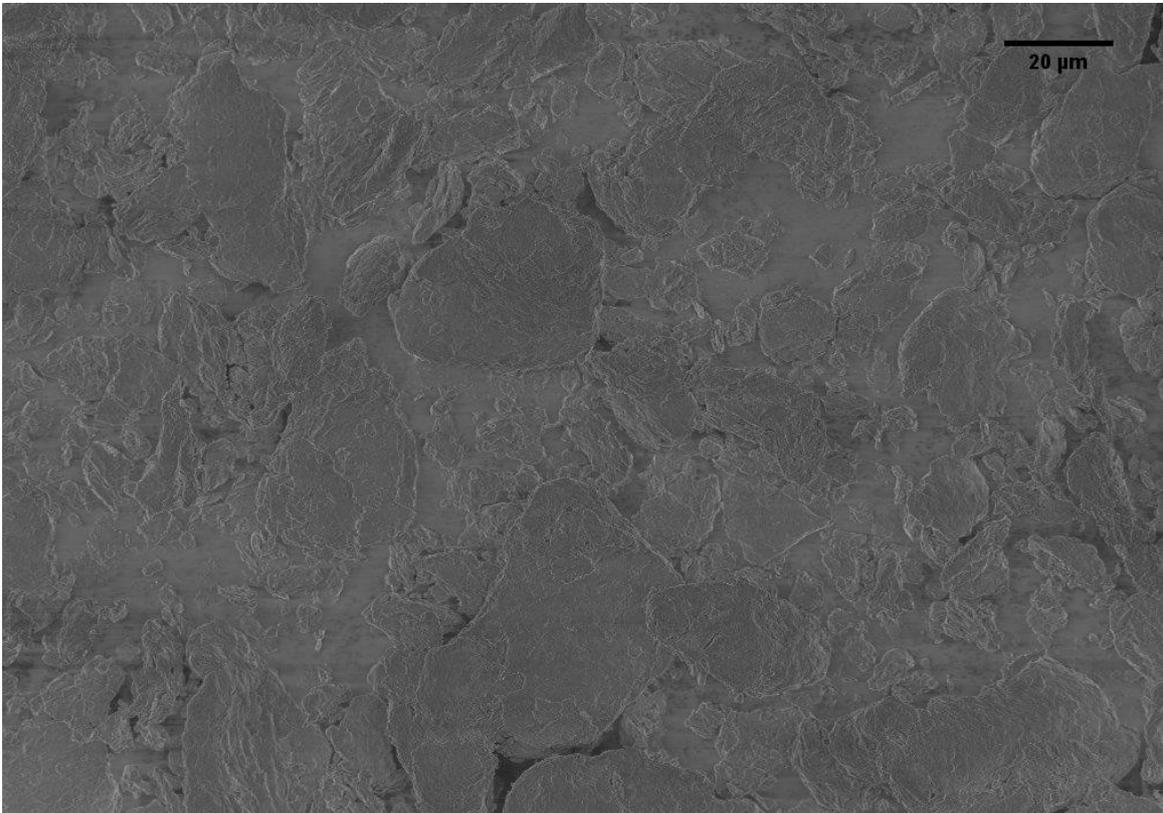


Figura 3.7.2: Estrutura morfológica da MMT-Na vista por MEV. Estas estruturas podem ter tamanho de vários micrometros, embora tenha espessura muito fina.

### **3.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ótima técnica de análise da superfície de materiais sólidos que fornece informações de detalhes da imagem com aumento de até 300.000 vezes. A diferença do MEV em relação ao microscópico ótico é sua alta resolução, de ordem nanométrica, enquanto no ótico é da ordem de microns. Neste equipamento a amostra é irradiada em linhas por um feixe focalizado de elétrons com energia normalmente em torno de 10 a 20 keV, com isso são produzidos sinais que resultam da interação dos elétrons do feixe com átomos da amostra. Esses sinais são provenientes de elétrons secundários ou retroespalhados de acordo com o tipo de análise que o pesquisador

quer fazer. Os elétrons secundários fornecem uma imagem topográfica enquanto que os elétrons retroespalhados fornecem o contraste em função do número atômico (Composição da amostra). Em cada pixel percorrido na amostra são contados o número de elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raio X característicos. Para cada um destes fenômenos existe um detector apropriado e em posição apropriada, com a finalidade de gerar uma imagem de contraste para determinados elementos presentes na amostra como a topografia, número atômico e a obtenção de raio X característicos. A imagem obtida com MEV é uma imagem digital em contraste na sequência de varredura de acordo com a localização do feixe de elétrons e da intensidade do respectivo sinal obtido através dos diversos detectores do microscópio [17].

### **3.9 Difração de raio X (DRX)**

Na DRX temos basicamente um feixe de radiação eletromagnética bastante energético, com energia de 0,6 a 120 keV, que formam o raio X monocromático, e quando incidida sobre um conjunto de átomos em diferentes profundidades, distanciados uns dos outros por distâncias da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda incidente é gerado um conjunto de ondas esféricas, que interagem entre si em determinados ângulos, formando um espectro de interferência construtiva ou destrutiva, de acordo com a disposição da rede cristalina, os raios X de comprimento de onda predeterminado são difratados somente para algumas direções específicas que serão analisadas na amostra. Esse fenômeno é descrito pela Lei de Bragg. Num difratograma temos as informações do ângulo de difração (abscissa) e a intensidade de raio X detectada no referido ângulo (ordenada). A identificação de fases cristalinas na amostra é feita analisando os picos de intensidade no difratograma obtido experimentalmente comparando-o a um padrão, que é um difratograma já conhecido (normalmente um banco de dados como, *Powder Diffraction File*) [17].

### **3.10 Análise por EDS (*Energy Dispersive X Ray Spectroscopy*)**

Essa técnica se baseia na emissão de raio X característico a partir do estímulo da interação de partículas com a eletrosfera dos átomos da amostra que ao decaírem emitem raio x característicos, emissão de fótons da região óptica do espectro eletromagnético,

específico do elemento em questão. O espectro de EDS nos fornece a caracterização de elementos cujas frequências de raio X característicos aumenta com número atômico do material do alvo. Normalmente no MEV existe um detector de EDS instalado na câmara de vácuo que mede a energia associada aos raios X característicos. Assim, um espectro do número de contagem em função da energia em keV é apresentado, o qual permite a identificação dos elementos químicos presentes na amostra, principalmente amostras de materiais metálicos e cerâmicos [18].

## 4. METODOLOGIA

Nesta seção são descritas as condições em que os experimentos foram realizados, bem como suas etapas detalhadas, além de mostrar parte do ambiente de trabalho no laboratório de Filmes Finos e Fabricação de Nanoestruturas (L3FNANO) do Instituto de Física da UFRGS.

Todas as preparações dos materiais utilizados foram realizadas no L3FNANO, exceto a montagem e testes de carga e descargas dos CPs que foram realizados na Universidade de Caxias do Sul (UCS) na cidade de Bento Gonçalves – RS, sob a responsabilidade do professor e doutorando Tiago Cassol Severo.

### 4.1 Método operacional com *Magnetron Sputtering*

Para o processo de deposição via *Magnetron Sputtering* é necessário tomar algumas medidas prévias para o melhor funcionamento da máquina e do processo. Uma limpeza superficial sobre o alvo (metal a ser depositado, neste trabalho o Ru) é de suma importância já que este não pode apresentar sujeira ou oxidação. A superfície de contato entre o canhão e o alvo também deve estar livre de qualquer resíduo que possa interferir na produção do plasma.

Tomadas essas medidas as amostras MMT–Na são postas dentro da câmara, a qual passará por dois sistemas de vácuo antes de ser iniciada a deposição. Iniciando o vácuo com a bomba mecânica por um tempo aproximado de 20min e então depois se inicia o processo de vácuo com a bomba difusora, onde a pressão poderá chegar aproximadamente a  $10^{-4}$  mbar, que é a pressão de base do sistema.

Após alcançar a pressão de base na câmara é iniciada a inserção de gás argônio (Ar), que produzirá o plasma. Para isso, se aplica uma diferença de potencial para obter condições necessárias para gerar um plasma estável.

O plasma por sua vez, é formado por íons, elétrons e átomos neutros do gás Argônio coexistindo em um estado de equilíbrio dinâmico, sendo que esses elétrons ‘livres’ vão colidindo com átomos neutros do gás e formando íons. Estes íons são acelerados em direção ao alvo e desbastam átomos do material a ser feito o *sputtering*.

Durante o processo de *Sputtering* é usado o sistema vibracional quando a amostra em questão é pó. O uso deste equipamento proporciona uma deposição homogênea sobre toda a amostra [1].



Figura 4.2.1: Imagem do Sputtering do laboratório de filmes finos e nanotecnologia no IF- UFRGS (L3FNANO).

#### 4.2 Deposição de Ru em argila montmorilonita sódica (MMT-Na) através da técnica de sputtering

A amostra de argila montmorilonita sódica (MMT-Na) foi separada em três *ependorfs* para os tempos de deposição de 10 minutos, 20 minutos e 30 minutos com massa respectivamente de 0.6392g, 0.5985g e 0.5898g. Foram feitas as deposições de NPs de Ru na MMT-Na por *magnetron sputtering vibracional*. Por se tratar de uma amostra em pó foi ativado o dispositivo eletromagnético vibratório, numa frequência entorno de 24 Hz, adaptado para o *magnetron sputtering* para o possível recobrimento por completo das partículas da argila montmorilonita por nanopartículas de Ru. Neste equipamento os pequenos grãos da argila rotam em suspensão para uma melhor homogeneidade ao decorrer do tempo de deposição, dentro de uma câmara sob pressão entorno de  $5 \times 10^{-2}$  mbar, conhecida como pressão de trabalho (PW) que depende também do alvo instalado na câmara. A potência de deposição foi de 60 W. A velocidade teórica de deposição para o Ru é de 0.71 nanômetros por segundo [19].

### 4.3 Oxidação da MMT-Na depositada com Ru

O passo a seguir foi oxidar as amostras depositadas com Ru a 400<sup>0</sup>C, utilizando o forno tipo mufla, por aproximadamente três horas. A rampa utilizada foi a de 5°C/min até atingir a temperatura desejada.

### 4.4 Processo de anodização das placas dos CPs

O filme poroso pode proporcionar um aumento significativo na área de superfície consequentemente poderá proporcionar um aumento significativo na capacitância quando usado como eletrodo do CP. Para isto foram anodizadas doze placas de alumínio com formato circular com 2,5 cm de diâmetro e espessura 2 mm para o uso na montagem dos CPs. Primeiramente foi procedido o desbaste mecânico da superfície do metal, para isto utilizou-se lixas com granulação de 200,600 e 1200 partículas por cm<sup>2</sup>, respectivamente. Cada amostra foi lixada aproximadamente por dez minutos para cada etapa das três lixas. Em seguida, após serem lavadas com água e sabão neutro, as placas foram submetidas a uma limpeza no ultrassom com acetona e água deionizada (1:0,5) por 30 minutos para retirada de impurezas orgânicas, como gorduras. Após a limpeza é realizado o eletropolimento das placas com ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>) com tensão de 10V por 5 minutos, também em banho ultrassônico. Isso é o suficiente para eliminar resquícios de resíduos da superfície do metal e deixa-lo preparado para o processo de anodização. A primeira anodização foi realizada utilizando o ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>) em tensão de 50 V por 30 minutos. A segunda anodização foi realizada identicamente à primeira, já este procedimento se destina a aumentar a organização dos poros e a profundidade destes já criados pela primeira anodização e em seguida realiza-se um etching químico na própria solução utilizada de ácido perclórico para eliminar o excesso de alumina na superfície do metal. Ambos os processos foram realizados em temperatura ambiente (~20°C) numa proporção de 240 ml de água deionizada e 10 ml de solução ácida e em banho ultrassônico.



Figura 4.4.1: Imagem das amostras anodizadas no Laboratório de Filmes Finos e Nanotecnologia da UFRGS (L3FNANO).



Figura 4.4.2: Imagem das amostras anodizadas. Da esquerda para direita, respectivamente: apenas eletropolida, primeira e segunda anodização.

#### 4.5 Processo de montagem dos CPs

Com as placas de alumínio contendo o filme de óxido poroso em uma das faces, procede-se o processo de montagem dos CPs. Para a confecção de um capacitor, neste caso, são necessárias duas placas de alumínio, ou seja, o anodo e o catodo. As placas são unidas uma de frente para outra com a parte contendo o óxido e coladas por resina epóxi em quase toda a sua extensão lateral, restando apenas uma pequena fenda de aproximadamente 5mm de diâmetro entre ambas, para a adição do líquido iônico. Os capacitores com a mistura de

MMT-Na mais LI são ensanduichados antes da colagem, pois estes se encontram em estado pastoso. Antes da colagem são postos três espaçadores de teflon com espessura de 0,625mm e igualmente distanciados na borda, para dar espaçamento padrão entre as placas. Após o preenchimento com material dielétrico, a fenda é selada com fita crepe e então é providenciado os terminais por onde o capacitor receberá a carga. Esses terminais são formados por um fio de cobre com diâmetro 0,5mm soldados aos eletrodos de alumínio por solda de fusão.

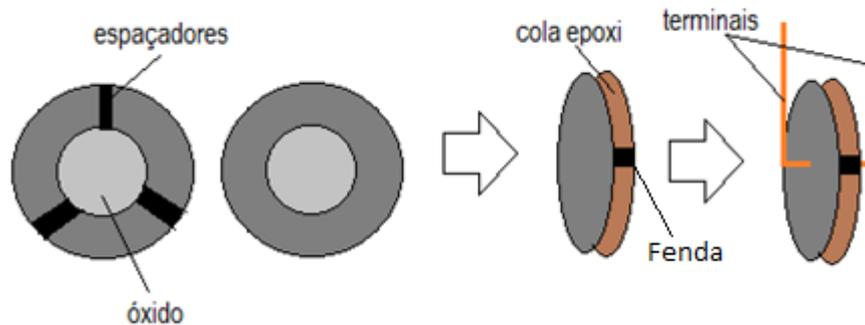


Figura 4.5.1: Ilustração do processo de montagem de um capacitor. Duas placas oxidadas são coladas uma de frente para a outra separadas por uma distância uniforme e então são soldados os terminais por onde vai passar a corrente elétrica.

#### 4.6 Medida de carga e descarga dos CPs.

O passo seguinte é o procedimento da análise de carga e descarga dos capacitores. Os mesmos foram submetidos a uma corrente DC e tensão constante de 10 volts durante 10 minutos utilizando uma fonte de 6 kV modelo SF - 9586 e logo após esse tempo transcorrido foram postos em descarga até a estabilização na menor corrente possível. Com isso pode-se monitorar a tensão e corrente durante o processo de carga e descarga. Para isto foram utilizados dois multímetros de precisão de 6,5 dígitos, um para medir a corrente e outro para medir a tensão. Também foi utilizado o *software* da Siemens *LOGO!soft Confort* e um circuito de controle a partir de um sistema integrado para o controle automático do processo de carga e descarga dos CPs [20]. O circuito básico utilizado neste teste está esquematizado na figura 4.6.1.

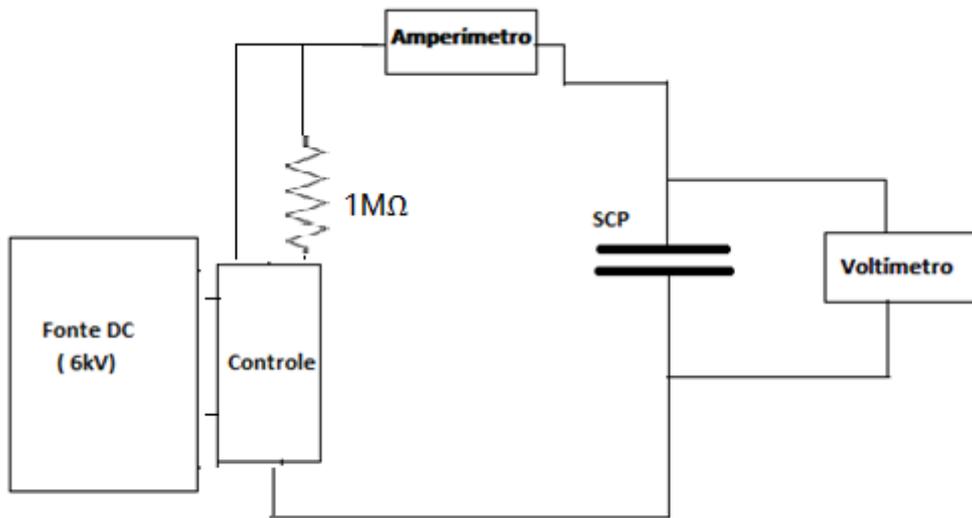


Figura 4.6.1 – Esquema básico do circuito de medidas de carga e descarga de um CP.

A partir deste circuito equipado com controle automatizado foi possível adquirir os dados de tensão e corrente em função do tempo em que os capacitores permaneceram durante 10 minutos em carga e posteriormente entraram no processo de descarga até a mínima carga estável possível. Na descarga o capacitor contava com um resistor de  $1M\Omega$  ligado em série no circuito. Estes testes foram realizados na Universidade de Caxias do Sul (UCS) sob a supervisão do professor e doutorando Tiago Cassol Severo.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho o objetivo é observar por meio de um circuito simulador de carga e descarga de capacitor, como descrito na metodologia, o comportamento de descarga dos CPs montados com MMT-Na depositada com NPs de Ru oxidadas utilizando-a como meio dielétrico e placas de alumínio nanoestruturados porosa formadas por processo de anodização. Estas análises e estudo são as primeiras tentativas de produzir um material dielétrico para a confecção de capacitores a partir da deposição de NPs metálicas oxidadas em substrato cerâmico.

Também foram procedidas análises por difração de raio X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por energia dispersiva, EDS, para ajudar no entendimento do comportamento desses materiais. A análise por EDS permite a verificação dos elementos presentes na amostra por meio da emissão de raios X característicos.

### 5.1 Análise de carga e descarga dos CPs

Nesta secção, os capacitores formados pelas placas de alumínio anodizadas foram submetidos a cargas elétricas a partir de uma fonte DC e descarga a partir de um circuito contendo um resistor de  $1M\Omega$ . Esses capacitores utilizaram como meios dielétricos os materiais: camada de ar, líquido iônico, MMT-Na e MMT-Na depositadas com NPs de Ru oxidadas com a finalidade de verificar o comportamento da tensão e corrente elétrica individualmente para cada material usado como meio dielétrico entre as placas. O tempo de carga foi de 10 minutos sob tensão elétrica de 10 volts e a descarga permaneceu até atingir o nível mínimo de estabilização da corrente elétrica no capacitor.

#### 5.1.1 Análise de descarga para CP utilizando como meio dielétrico apenas a camada de ar

Na presente análise o CP conta com apenas a camada de ar como separação entre ambas as placas, ou seja, não havendo nenhum material apropriado como dielétrico.

As figuras 5.1.1.1 e 5.1.1.2 mostram os gráficos de tensão e corrente elétrica em função do tempo que registra esse comportamento.

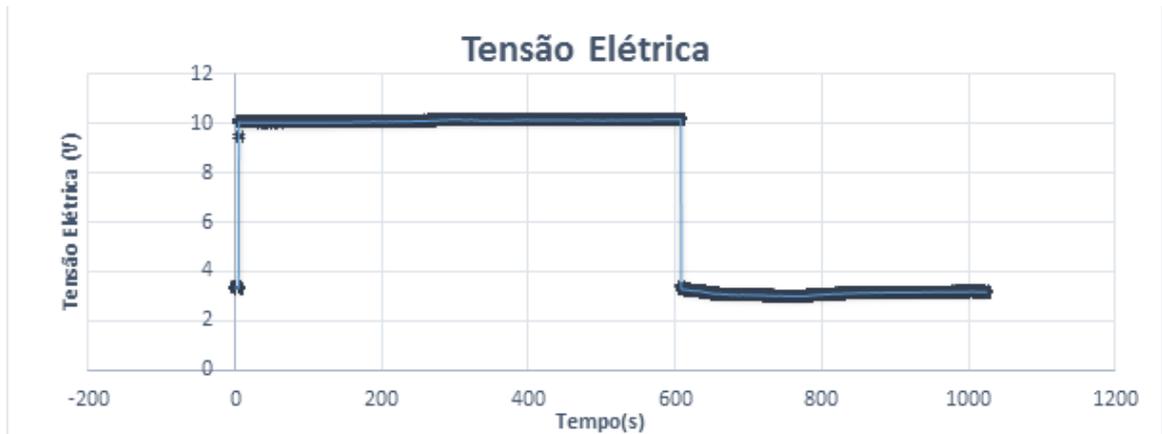


Figura - 5.1.1.1. Comportamento da tensão em volts como função do tempo em segundos para carga e descarga de um CP sem material apropriado como meio dielétrico.

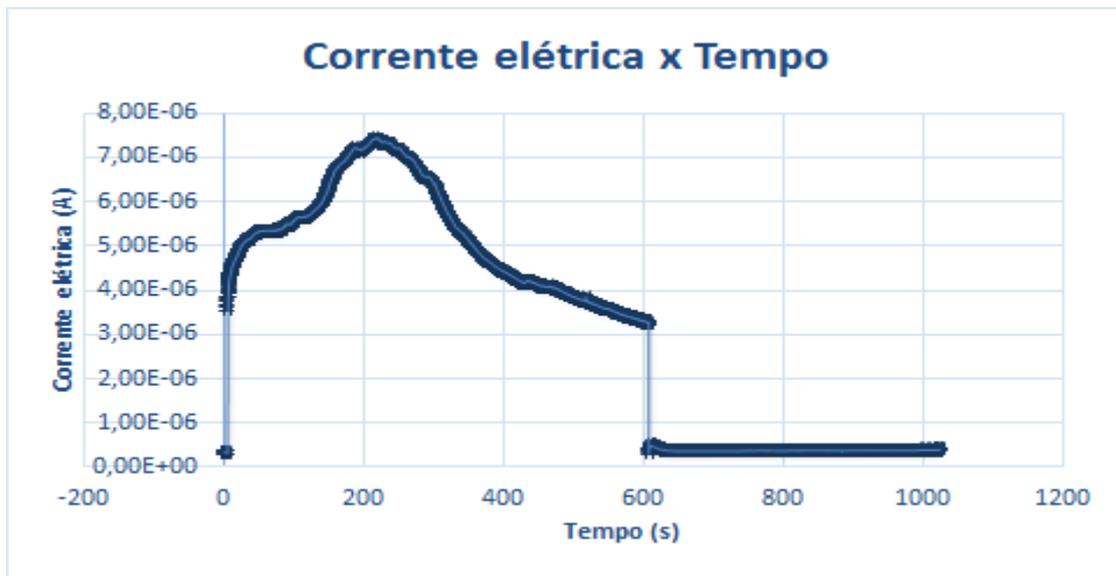


Figura - 5.1.1.2. Comportamento da corrente em ampères como função do tempo em segundos para descarga de um CP sem material apropriado como meio dielétrico.

Podemos observar que a corrente se comportou de forma não regular durante o processo de descarga, tendo máximo entorno de 7,5  $\mu\text{A}$  caindo bruscamente para 0,4  $\mu\text{A}$  após 10 minutos de descarga e tensão em torno de 3,2 volts.

### 5.1.2 Análise de descarga para CP utilizando como material dielétrico o líquido iônico NTf<sub>2</sub>

Analogamente à secção 5.1.1, exceto que agora tem o líquido iônico NTf<sub>2</sub> como material entre as placas de alumínio anodizadas, ou seja, a função de meio dielétrico é realizada pelo líquido iônico. As figuras 5.1.2.1 e 5.1.2.2 mostram esta análise.

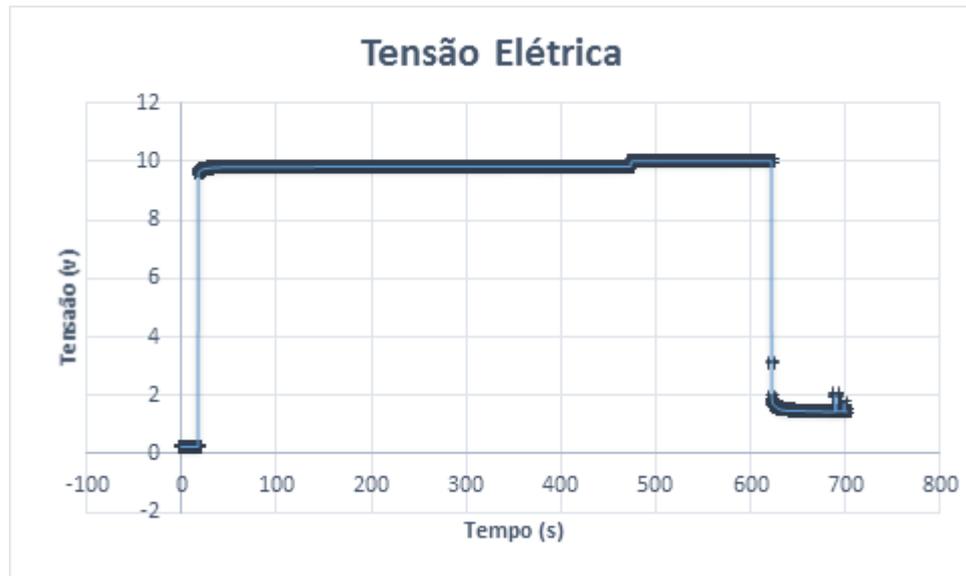


Figura - 5.1.2.1. Comportamento da tensão em volts como função do tempo em segundos para carga e descarga de um CP utilizando como meio dielétrico o líquido iônico NTf<sub>2</sub>.

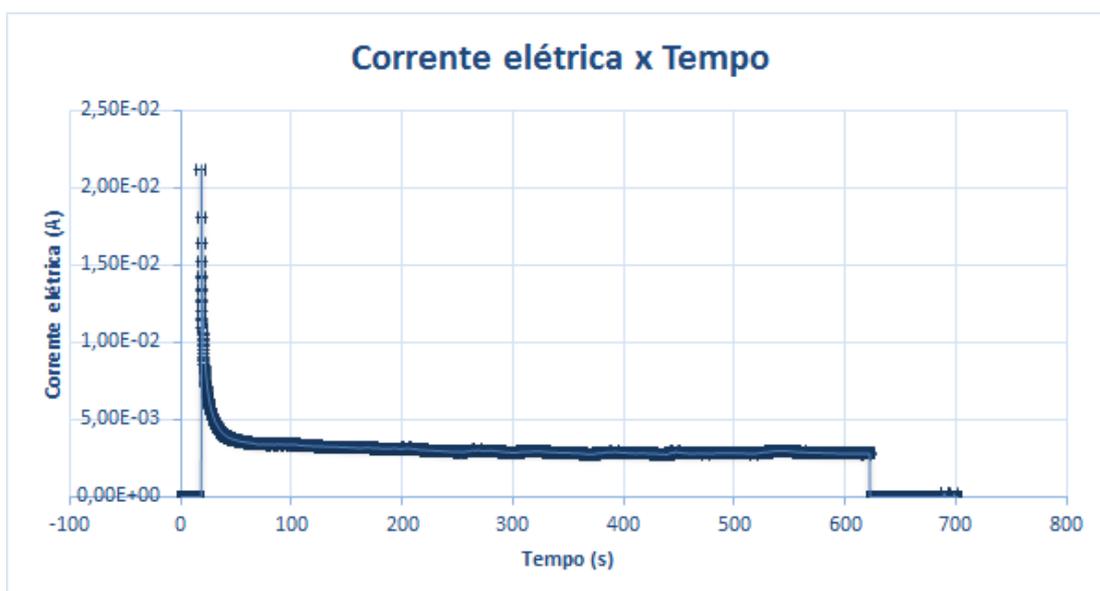


Figura - 5.1.2.2. Comportamento da corrente em ampères como função do tempo em segundos para descarga de um CP utilizando como meio dielétrico líquido iônico BMI.NTf<sub>2</sub>.

Percebe-se que a curva tem um formato inicialmente de exponencial ligeiramente decrescente. Logo após um pequeno período de descarga nota-se que houve a da corrente em 2,6 mA com tensão entorno de 1,7 volts.

### 5.1.3 Análise de descarga para CP utilizando como material dielétrico o líquido iônico NTf<sub>2</sub> mais MMT-Na

Nesta etapa utilizou-se do material cerâmico MMT-Na além do líquido iônico BMI.NTf<sub>2</sub> como meio dielétrico no CP. O comportamento da tensão e da corrente elétrica estão dispostas nas figuras 5.1.3.1 e 5.1.3.2.

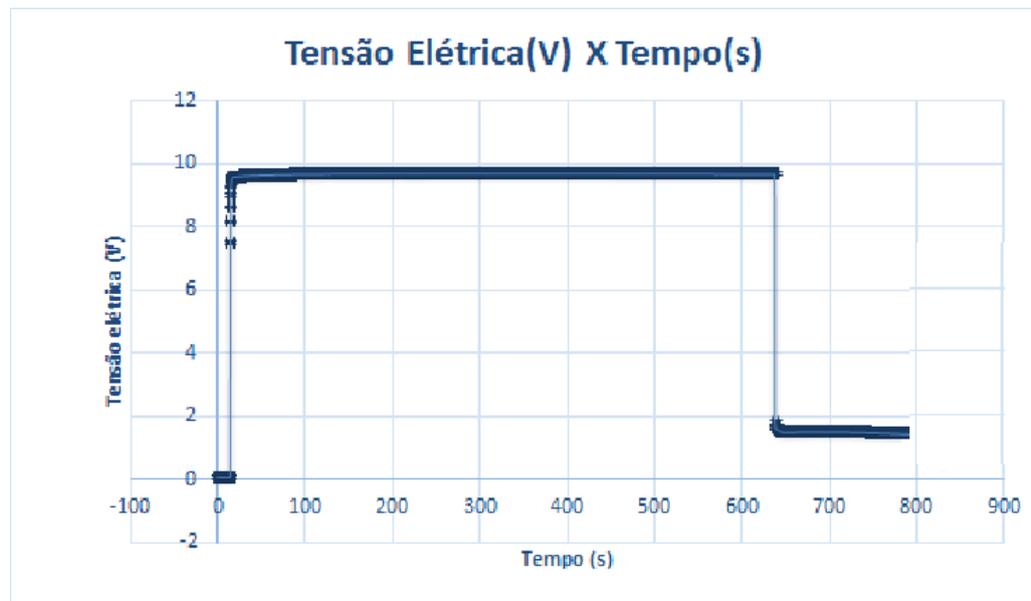


Figura - 5.1.3.1. Comportamento da tensão em volts como função do tempo em segundos para carga e descarga de um CP usando como meio dielétrico o líquido iônico BMI.NTf<sub>2</sub> e a MMT-Na.

Nota-se que a tensão entre as placas na descarga é de 1,8 volts e mantém-se quase que constante para um dado período de tempo.

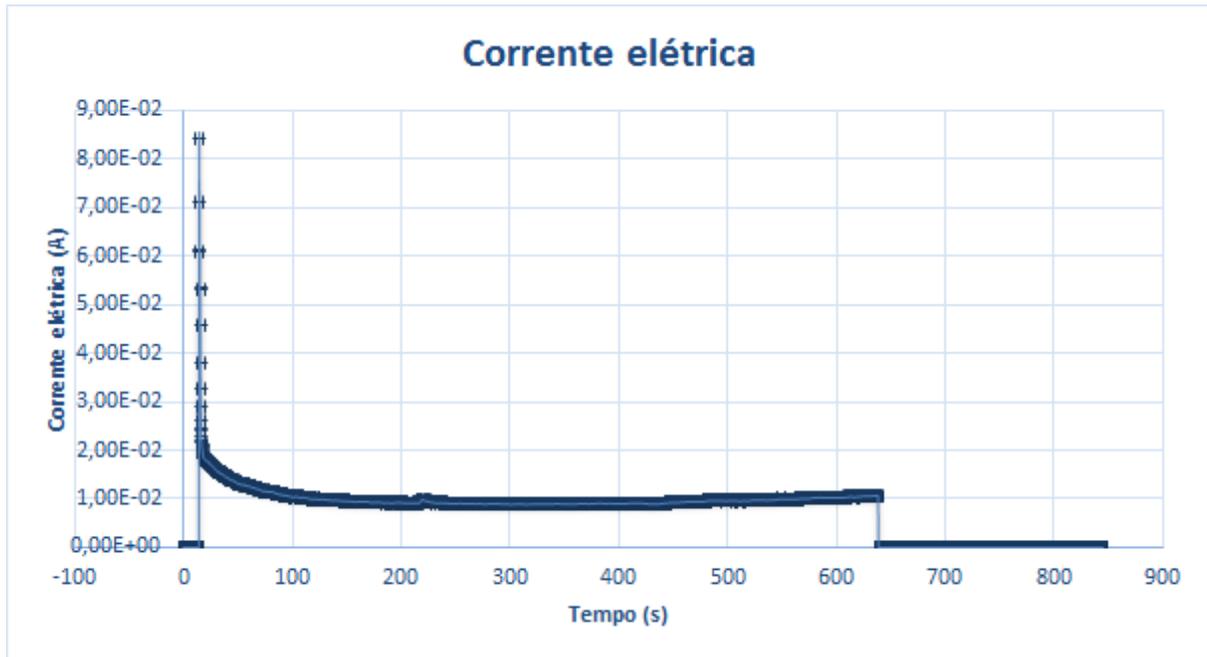


Figura - 5.1.3.2. Comportamento da corrente em ampères como função do tempo em segundo para descarga de um CP usando como meio dielétrico o líquido iônico BMI.NTf<sub>2</sub> e a MMT-Na.

A figura 5.1.3.2 demonstra ser similar à curva da figura 5.1.2.2, com a diferença de apresentar um shift de elevação na corrente de descarga.

#### 5.1.4 Análise de descarga para CP utilizando como material dielétrico o líquido iônico BMI.NTf<sub>2</sub> mais MMT-Na decorada com NPs de rutênio

Neste experimento foi utilizado junto ao líquido iônico a MMT-Na decorada com NPs de rutênio como meio dielétrico entre as placas de alumínio anodizadas. O tempo de deposição foi de 30 minutos por meio da técnica de deposição por *magnetron sputtering*, como descrito na metodologia deste trabalho.

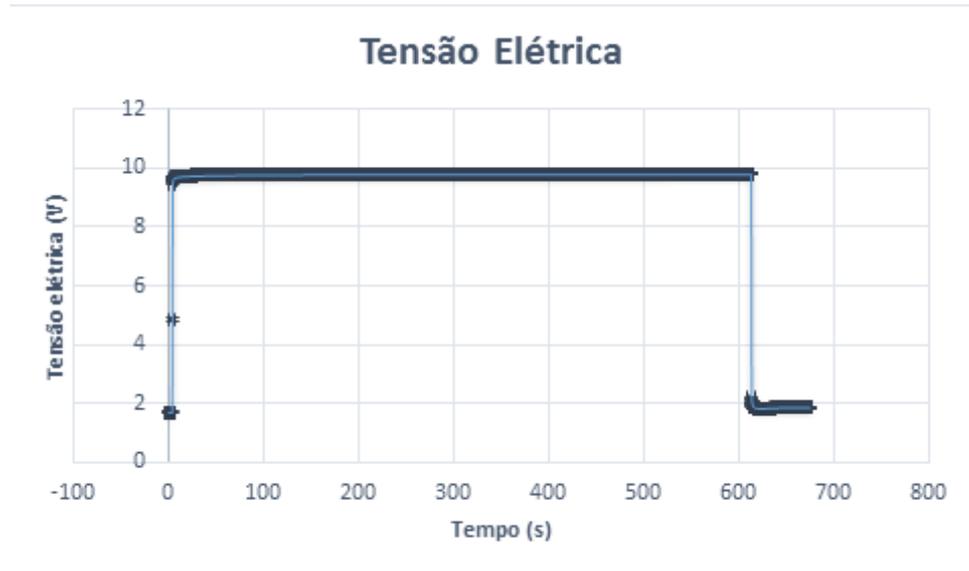


Figura - 5.1.4.1. Comportamento da tensão em volts como função do tempo em segundos para carga e descarga de um CP usando como meio dielétrico a MMT-Na decorada com NPs de rutênio.

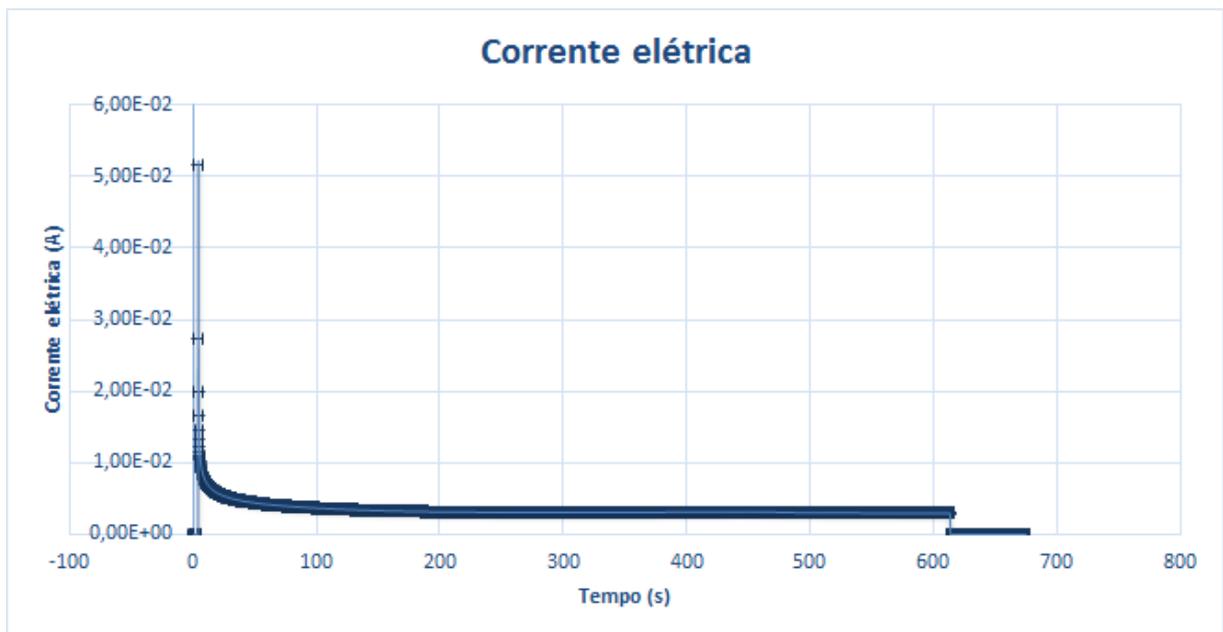


Figura - 5.1.4.2. Comportamento da corrente em ampères como função do tempo em segundos para descarga de um CP usando como meio dielétrico a MMT-Na decorada com NPs de rutênio.

## 5.2 Discussão sobre a capacitância dos CPs

Com a finalidade de avaliar o efeito da anodização sob o rendimento de acúmulo de carga e conseqüentemente da capacitância, temos as imagens gráficas das medidas de tensão e corrente sobre um capacitor sem anodização e com apenas a camada de ar entre as placas, realizando o trabalho de meio dielétrico.

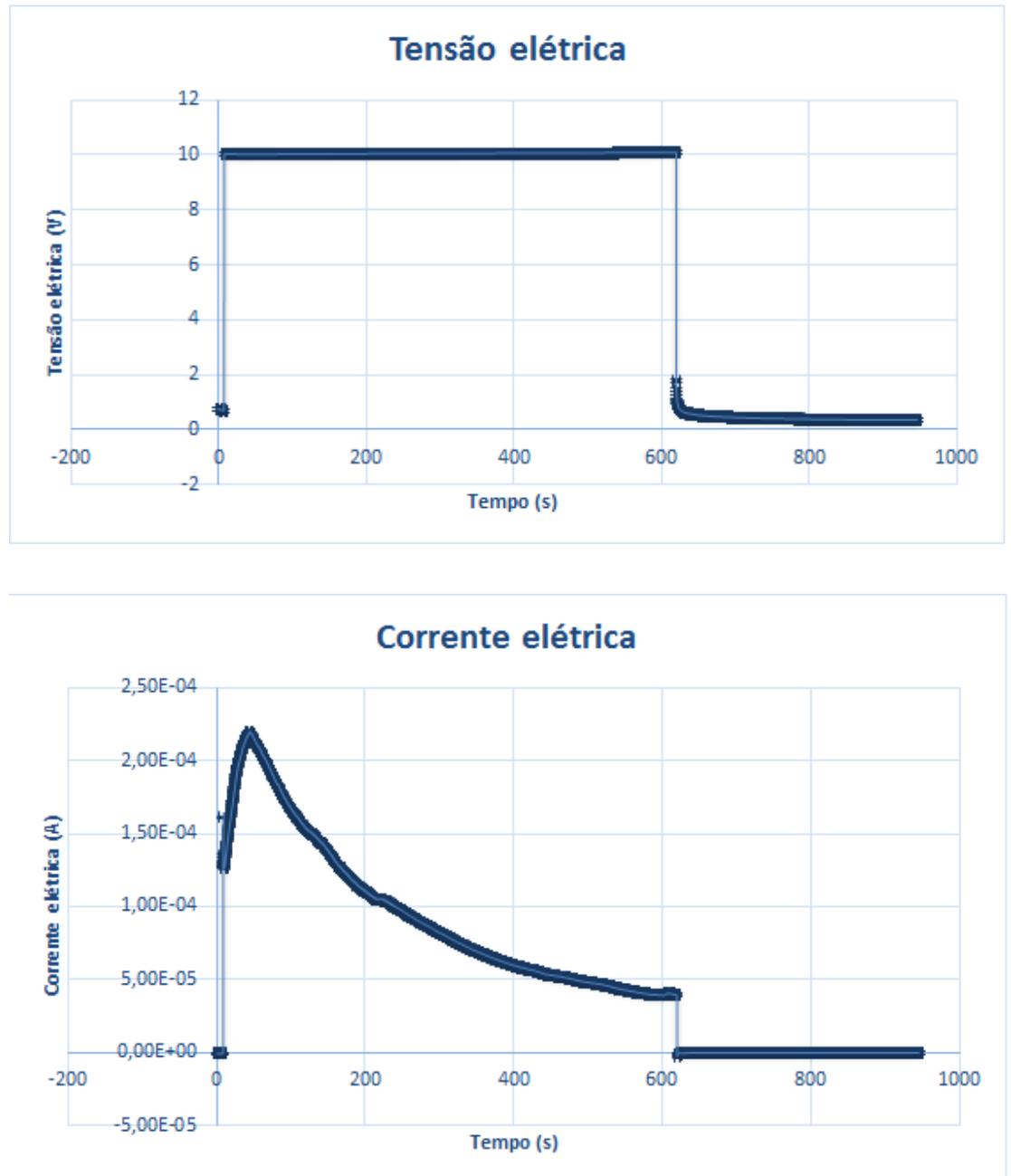


Figura - 5.2.1. Comportamento da corrente e da tensão elétrica como função do tempo em segundos para carga e descarga de um CP não anodizadas e apenas com a camada de ar como meio dielétrico.

Pelo gráfico da figura 5.2.1, nota-se um pico de corrente muito baixo, ao redor de 0,23 mA e sua descarga é mais lenta em comparação aos capacitores usando líquido iônico como meio dielétrico.

Medindo experimentalmente as capacitâncias para cada tipo de capacitor com dielétrico diferentes e partindo da base do capacitor sem anodização e sem material específico entre as suas placas, ou seja, com apenas a camada de ar na separação. Procede-se na tabela 5.2.1 esses valores encontrados.

<b>Tabela 5.2.1 – Valores de capacitância medidos para os SPCs</b>		
Status	Material dielétrico	Capacitância C [ $\mu$ F]
Não anodizadas	Ar	0,000010698
Anodizadas	Ar	0,001144
Anodizadas	NTf <sub>2</sub>	11,687
Anodizadas	MMT-Na + NTf <sub>2</sub>	16,605
Anodizadas	MMT-Na + NTf <sub>2</sub> + NPs	48,365

A tabela 5.2.1 mostra os valores calculados a partir de medidas diretas para os quatro diferentes dielétricos e também para o capacitor sem anodização. Percebemos que o valor de capacitância para a amostra com MMT-Na decoradas com NPs de rutênio provocou um aumento na capacidade de carga do capacitor, um aumento ao redor de 4 vezes a capacitância em comparação com o capacitor com apenas líquido iônico como dielétrico. O fato das placas anodizadas também teve um papel importante nesse aumento, pois essas nanoestruturas porosas podem propiciar maior área para armazenamento de cargas. As diferenças de capacitâncias podem ser melhor visualizadas na figura 5.2.2, onde temos um gráfico mostrando essa evolução.

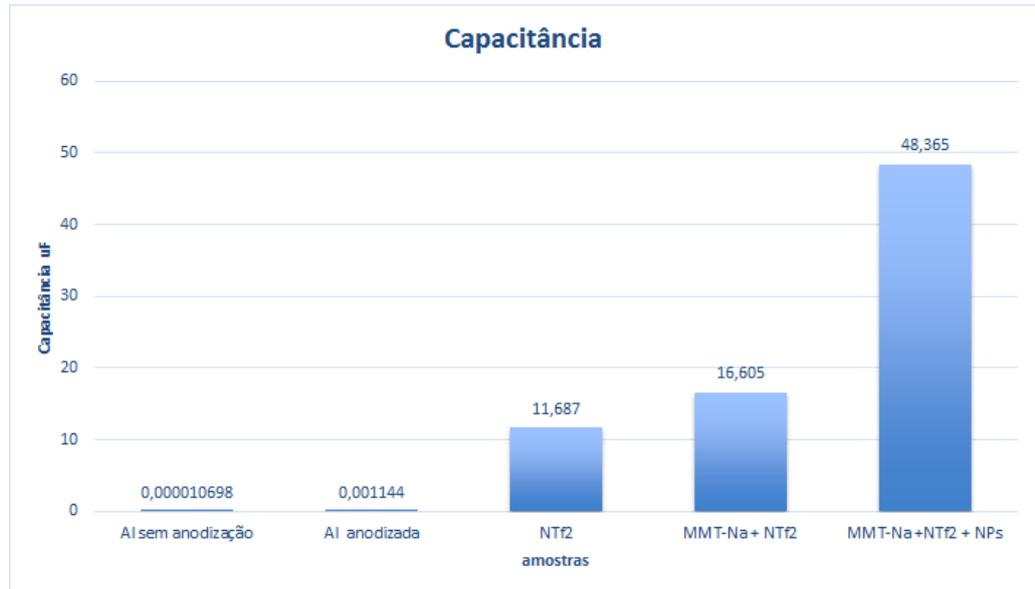


Figura - 5.2.2. Histograma da evolução da grandeza de capacitância para as amostras medidas.

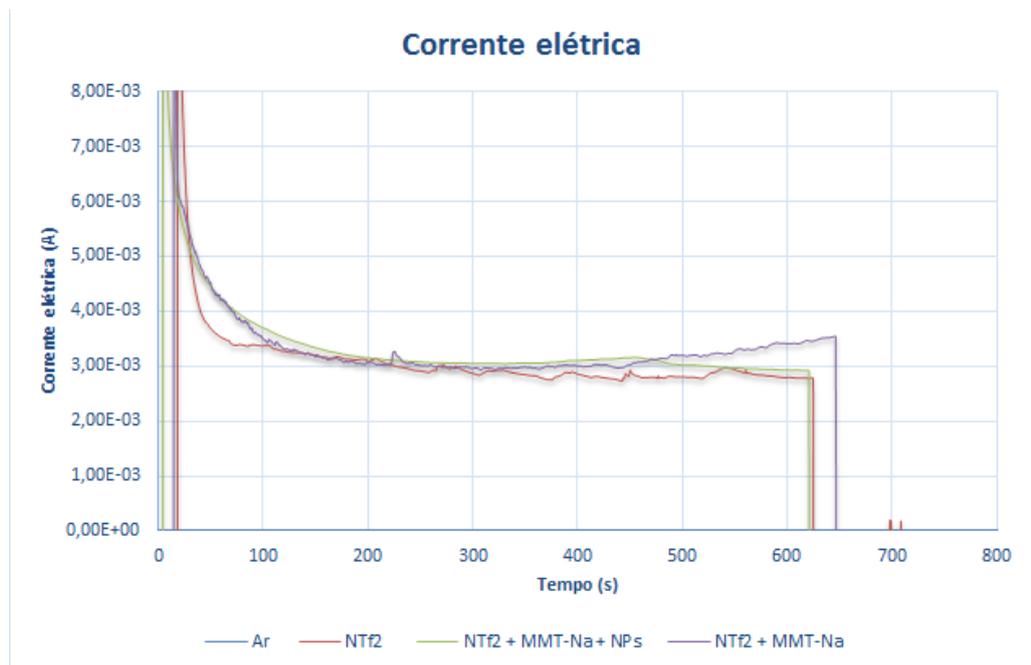


Figura - 5.2.3. Diferença entre as curvas de corrente elétrica para as amostras medidas

Figura 5.2.3, é mostrado a grandeza da diferença entre as curvas de corrente elétrica numa escala única. Podemos observar que o CP que tem a exponencial menos brusca é o formado com NPs de rutênio, supostamente tem maior capacidade de armazenamento de carga.

### 5.3 Análise morfológica e qualitativa das amostras

#### 5.3.1 Análise da MMT–Na através de microscopia eletrônica de varredura - MEV

As imagens de MEV da MMT–Na na figura 5.3.1.1 mostram a topografia em forma de placas dos mais variados tamanhos partindo de algumas frações até vários micrômetros. Essas imagens obtidas por elétrons secundários será a base inicial de nossa análise para fins comparativos com a amostra depositada com as NPs. Através da análise de EDS, figura 5.3.2.5 constata-se a intensa presença de átomos de silício (Si), alumínio (Al), Oxigênio (O), sódio (Na), magnésio (Mg). Para o ferro (Fe), cálcio (Ca) e enxofre (S) percebe-se uma baixa intensidade de sinal desses elementos, uma vez que o ferro entra na estrutura como substituição ao alumínio na camada octaédrica desse material. O elemento enxofre não era esperado, pois na literatura não consta relatos de enxofre na estrutura química da MMT-Na. Uma hipótese de encontrar este elemento na argila é a de contaminação no momento de sua síntese, já que este se encontra em pequenas concentrações.

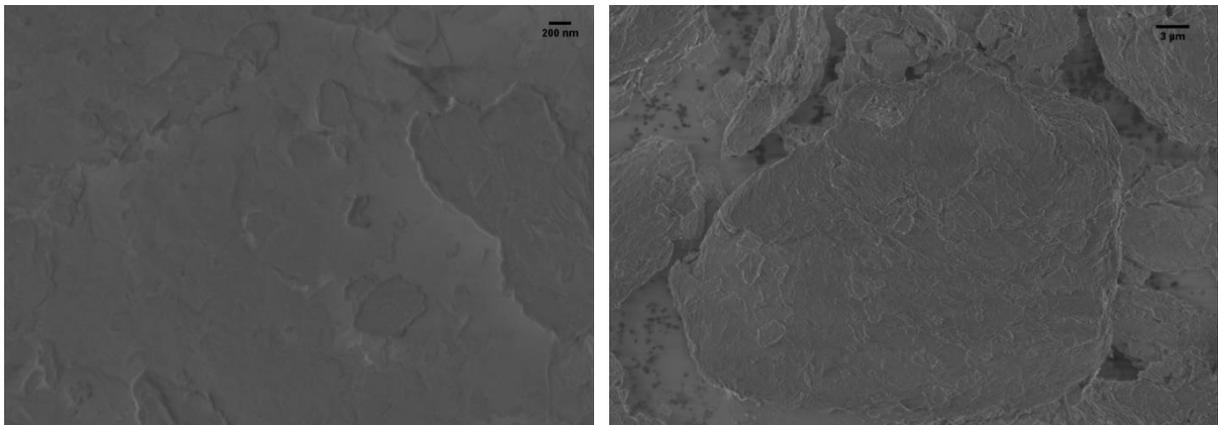


Figura 5.3.1.1: Imagens topográficas feitas por MEV da MMT–Na sem deposição, a partir de elétrons secundários.

### 5.3.2 Análise da MMT–Na depositada com Ru

A baixo estão dispostas as imagens topográficas obtidas por MEV da MMT–Na depositada por 6 e 8 minutos com NPs de rutênio e posteriormente oxidadas.

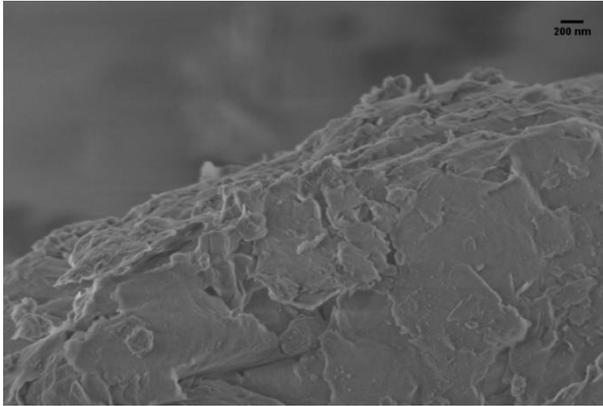


Figura 5.3.2.1: Imagem de Mev da MMT–Na com 6 minutos de deposição com NPs de Ru, a partir de elétrons secundários.

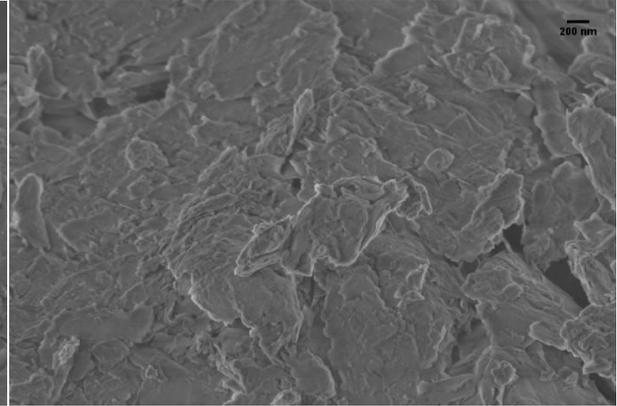


Figura 5.3.2.2: Imagem de Mev da MMT–Na com 8 minutos de deposição com NPs de Ru, a partir de elétrons secundários.

A seguir a imagem de MEV obtida em contraste de massa atômica, figura 5.3.2.3, da MMT–Na depositada com rutênio por 8 minutos e posteriormente oxidada, mostrando evidências das NPs de Rutênio. Com base nesta imagem foi criado um histograma, figura 5.3.2.4, estimando-se o diâmetro médio dessas NPs com a contagem de 250 regiões mostrada em contraste na referida imagem.

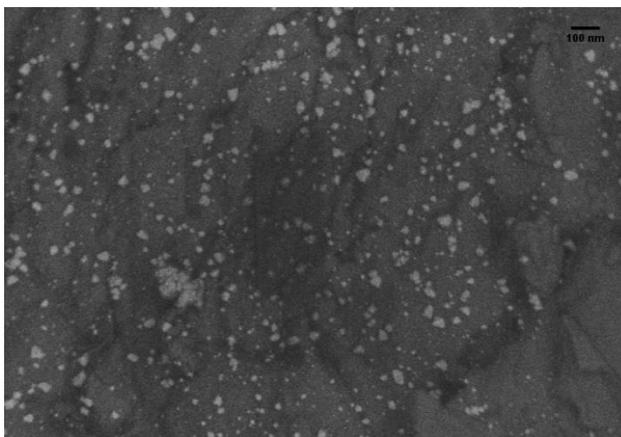


Figura 5.3.2.3: Imagem de MEV da MMT–Na com 8 minutos de deposição com NPs de Ru, a partir de elétrons retroespalhados, que possibilita ver contraste de massa atômica dos elementos na superfície da amostra.

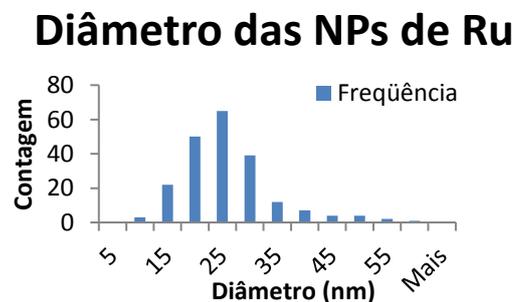


Figura 5.3.2.4: Histograma da distribuição de tamanhos das nanopartículas de Ru.

A partir da figura 5.3.2.3, as imagens de contraste de massa atômica da mesma região da amostra mostrada na figura 5.3.4, temos evidências de NPs de Rutênio no substrato de MMT–Na. O rutênio tem massa atômica de 101,07 u.m (unidades de massa atômica) em quanto que os outros elementos da MMT–Na tem em média a metade desse valor. Na figura 5.3.2.4 é mostrado uma estatística das NPs em questão, observa-se que o diâmetro médio é de 27 nanômetros.

As imagens de MEV mostram evidências de NPs de rutênio na deposição de 8 minutos. Para se obter maior quantidade de NPs de rutênio seria necessário maior tempo de deposição, a fim de obter um melhor recobrimento da MMT–Na.

Na figura 5.3.2.5 mostra o espectro de EDS para MMT-Na depositada com NPs de rutênio. Percebe-se os picos bem pronunciados para os elementos oxigênio, silício, alumínio, magnésio e sódio, mas não foi constatada a presença de óxido de rutênio nesta amostra por esta técnica de análise. A não constatação de óxido de rutênio pode ser devido à baixa concentração desse elemento, não dando sinal suficiente para o aparecimento de pico.

Na figura 5.3.2.6, mostra a análise por raio X para a MMT-Na e para MMT-Na com NPs de óxido de rutênio com a indicação dos planos cristalográficos através dos índices de Miller, associados aos picos de difração de raio X. Os planos [1 0 1], [2 0 11], [0 0 13] e [1 0 7] pertencem ao *card* de número (28 91 49-9) é caracterizado como sendo da MMT – Na, os planos [3 1 0], [0 2 2] pertencem ao *card* de número (23 14 – 05) representa os planos da Edenite e o plano [ 0 0 3] é característico como sendo da MMT-Na. Esta análise demonstra que nesta amostra não existe apenas MMT-Na pura.

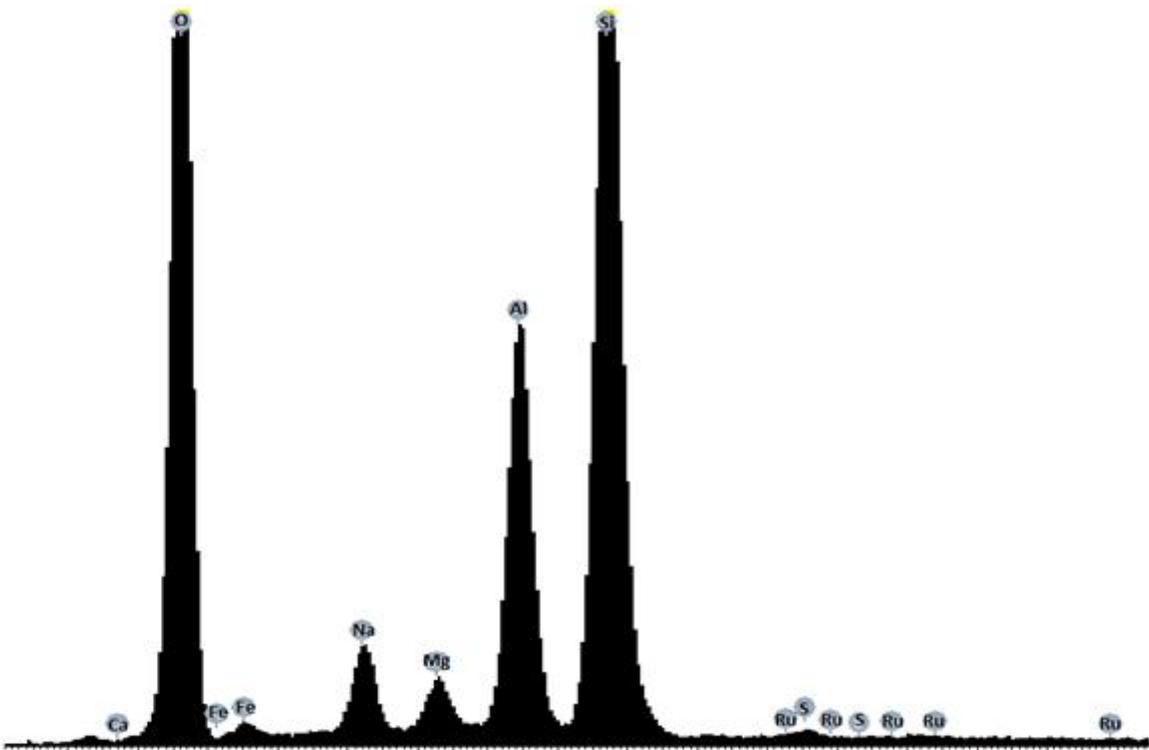


Figura 5.3.2.5: Análise por EDS para MMT–Na depositada e oxidada com NPs de rutênio.

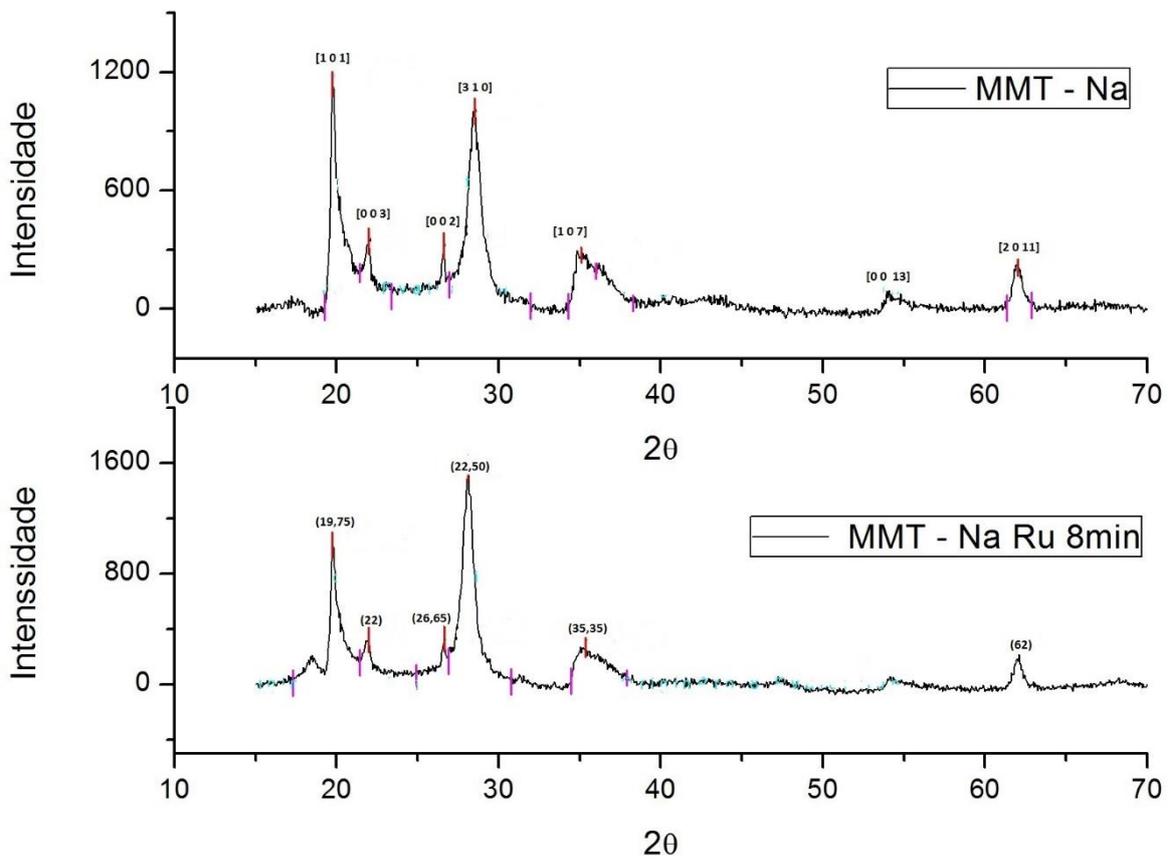


Figura 5.3.2.6: Espectro das análises por raio X para MMT–Na e MMT–Na com NPs de óxido rutênio.

Analisando as intensidades dos picos de raio X da figura 5.3.2.6 percebe-se no plano [3 1 0] um aumento de pico na amostra de MMT-Na com NPs de óxido de Ru depositado em comparação à MMT-Na. Isso sugere um crescimento preferencial nesta direção, podendo ser causada pelo tratamento térmico para oxidar as NPs de Ru.

A Figura 5.3.2.7 mostra a superposição dos difratogramas da MMT-Na e MMT-Na com NPs de óxido de Ru com o difratograma tabelado do óxido de rutênio. Nota-se a presença do óxido de rutênio sobreposto nos picos da MMT-Na e na MMT-Na com NPs de óxido de Ru depositado.

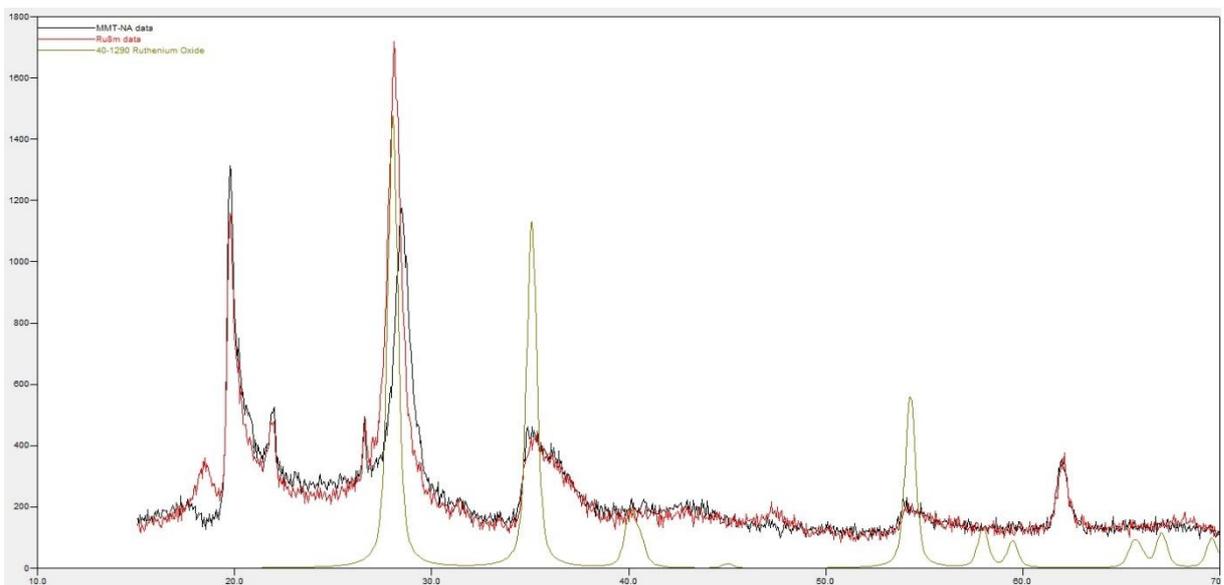


Figura 5.3.2.7: Esta imagem faz comparação entre os difratogramas da MMT-Na e MMT-Na com NPs de óxido de Ru com o difratograma tabelado do óxido de rutênio.

Fazendo um zoom na região do plano [3 1 0], figura 5.3.2.8, notamos que o pico do óxido de rutênio é levemente deslocado para esquerda na imagem em relação ao pico do plano [3 1 0] da MMT-Na. Isso leva ao shift do pico da MMT-Na com as NPs de óxido de rutênio.

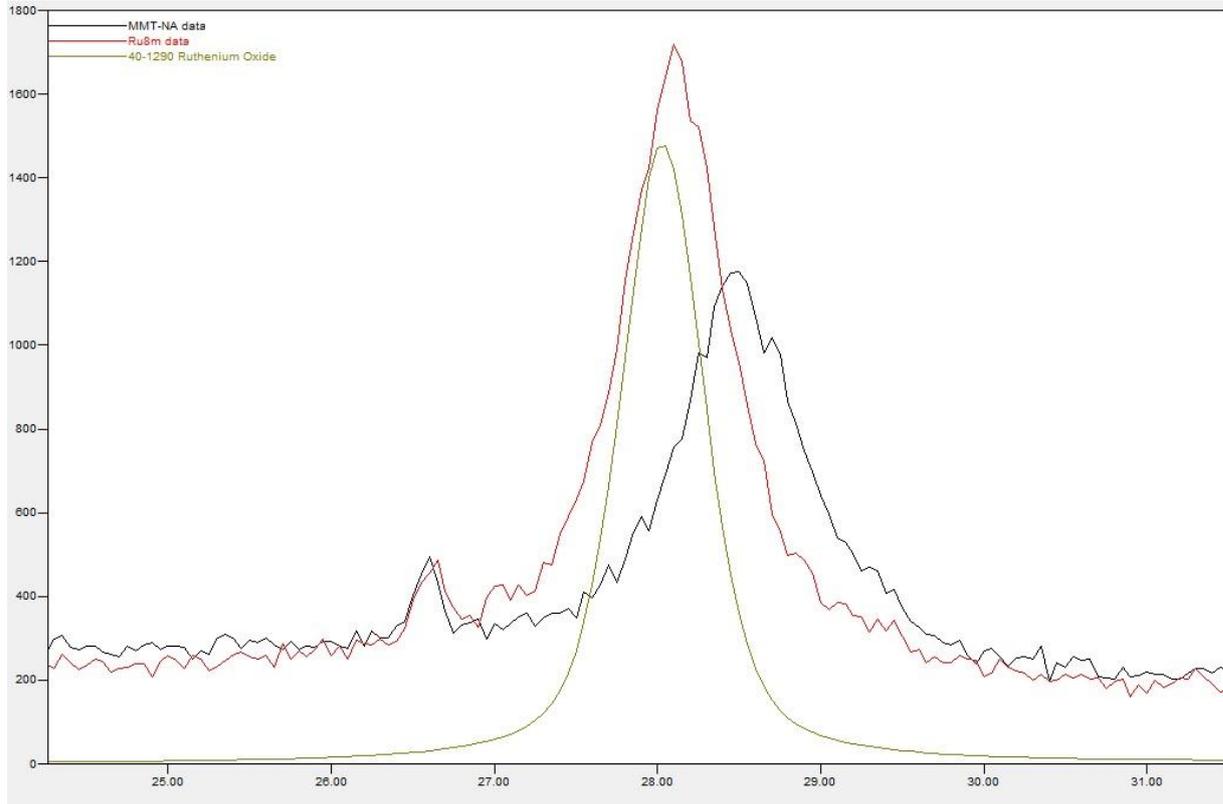


Figura 5.3.2.8: imagem com zoom na região do pico [3 1 0] no ângulo de  $28^\circ$ .

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho teve como objetivo a interação com as técnicas de deposição por *magnetron sputtering* vibracional e com o processo de anodização em alumínio, realizado no laboratório L3FNANO, bem como na procura de novas estruturas materiais para o possível uso na confecção de supercapacitores.

Com respeito aos resultados, percebemos que houve uma gradual melhoria na capacitância tanto no uso da anodização na superfície dos eletrodos de alumínio como no uso da MMT-Na com nanopartículas de rutênio. Neste trabalho o foco foi verificar a capacitância com a imersão desse novo material dielétrico em uma matriz capacitiva formada por placas de alumínio nanoestruturadas.

Apesar de alguns imprevistos experimentais e dificuldades técnicas nas análises, os resultados foram satisfatórios e condizentes com os esforços exercidos por todos que participaram do projeto. Tem-se a intensão de continuação nesta área em aperfeiçoamento de componentes responsáveis por armazenamento de energia elétrica de modo mais eficiente e ecológico usando materiais nanoestruturados.

Para próximos experimentos tem-se a ideia de realizar testes de carga, descarga e capacitância com outros materiais nanoestruturados e sua caracterização estrutural através da microscopia eletrônica de varredura, MEV e difração de raio X, DRX, com a finalidade de investigação estrutural associada ao seu comportamento, além de desenvolvimento de um circuito de teste de carga e descarga para mais praticidade e rapidez com as medidas. Testes com variação de temperatura e testes de ruptura dielétrica também são itens relevantes para projetos futuros. Embora não tenhamos obtido resultados de capacitância muito elevados este estudo preliminar mostrou possíveis caminhos a serem perseguidos para chegarmos à montagem de supercapacitores. A nanoestruturação dos eletrodos tem como consequência o aumento considerável da área o que permite a montagem de capacitores de muito menor volume e altos valores de capacitância se aliarmos esta estratégia ao uso de dielétricos contendo elementos particulados embebidos por líquidos iônicos. Este estudo preliminar será continuado buscando aprimorar estas estratégias utilizando outros materiais particulados embebidos por diversos líquidos iônicos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Eberhardt, D., et al, New Method to Cover Powder Substrates with Metallic Nanoparticles by Magnetron Sputtering, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [2] Paiva L., Morales A., Guimarães T. .Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno Montmorilonita Organofílica. Polimeros Vol.16 no.2 São Carlos Abr./June 2006. Artigo Técnico Científico.
- [3] Reis R , Borracha Nitríca com Montmorilonita Sódica: Estrutura e Propriedades, Dissertação. UFRJ . Rio de Janeiro 2009.
- [4] Sintra R., Assessoria de comunicação do IFSC Instituto de Física de São Carlos da USP, disponível em <http://www.usp.br/agen/?p=221378>. (acessado em 06/12/2015).
- [5] Presley L. S. Caracterização óptica e estrutural de  $\text{PbTiO}_3$  nanoestruturado obtido por moagem mecânica de alta energia. São Carlos. 3 p. Dissertação (Ciência e engenharia de materiais). Universidade de São Paulo, Brasil, (2002).
- [6] Reitz, J, Milford, F. Fundamentos da Teoria Eletromagnética. Editora Campus, 3<sup>o</sup> Edição; Rio de Janeiro.
- [7] BORGES, R. T. Materiais Nanoestruturado para Eletrodo e Eletrólito de Supercapacitores. Belo Horizonte, Brasil. Tese de doutorado. (2013).
- [8] Kim J. Seon, Y., et al, Flexible Supercapacitor Electrodes with Prominent Electronic/Ionic Transport Capabilities.
- [9] Sintra R., Assessoria de comunicação do IFSC Instituto de Física de São Carlos da USP, disponível em <http://www.usp.br/agen/?p=221378>. (acessado em 06/12/2015).
- [10] BORGES, R. T. Materiais Nanoestruturado para Eletrodo e Eletrólito de Supercapacitores. Belo Horizonte, Brasil. Tese de doutorado. (2013).
- [11] Friedrich, A. Nanoestruturas de óxido de Al e Ti obtidas a partir do processo de anodização: Fabricação, Caracterização e Aplicações. Porto Alegre, Tese de Doutorado (2009).
- [12] Trombetta, F., Eletrólitos à Base de Líquido Iônico Tetrafluoroborato de 1-Butil-3-Metilimidazólio para a Aplicação Em Capacitores Eletrolíticos de Alumínio. Dissertação de Mestrado (2010) programa de pós-graduação em ciência dos materiais UFRGS , Porto alegre , Brasil.

[13] Kelly P. , Arnell R. Magnetron Sputtering: a review of recent developments and applications. Centre of advanced materials and Surface Engineering , University of Salford. 20 September 1999.

[14] Associação brasileira de cerâmica – Cidade Universitária São Paulo, 29 de maio de 2015, disponível em; <http://www.abceram.org.br/site/?area=4&submenu=47> (acessado em 29 de maio de 2016)

[15] Reis R , Borracha Nitríca com Montmorilonita Sódica: Estrutura e Propriedades, Dissertação. UFRJ . Rio de Janeiro 2009.

[16] Paiva L. B., Morales A. R., Diaz F. R. V. Organophilic Clay: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques, disponível em <http://www.scielo.br/pdf/ce/v54n330/a1254330.pdf> (acessado em 24/11/2015). Departamento de Tecnologia de Polímeros FEQ UNICAMP. São Paulo, Brasil, (2008).

[17] VASCONCELLOS, M. A. Z. e HINRICHS, R. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microanálise com raio X característicos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, (2014).

[18] Dedavid B., Gomes C. , Machado G. Microscopia Eletrônica de Varredura Aplicações e preparações de Amostras, editora Edipucrs, Porto Alegre 2007.

[19] Tabela disponível no Laboratório de Filmes Finos e Nanotecnologia da UFRGS (L3FNANO).

[20] LAZARINI, Charles. Caracterização de Supercapacitores Fabricados a partir de Magnetron Sputtering e Anodização. Trabalho de conclusão II. Universidade de Caxias do Sul - Brasil – Rio Grande do Sul - Bento Gonçalves – 2015.

[21] Centro de Microscopia e Microanálise (CME) – UFRGS.

[22] Piccoli, R. , Nascimento, G., A Importância da Difração de Raio X na Caracterização de Argila. Centro tecnológico em Cerâmica, Criciúma-SC, Brasil.

Disponível em:

[http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/42/105/42105290.pdf](http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/105/42105290.pdf)

(Acessado em 29 de maio de 2016)