

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARINALDO RIBEIRO DA CUNHA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SULFETO DE COBRE/CARBONO:
ELETRODO TIPO BATERIA PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVO DE
ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**

MANAUS

2020

MARINALDO RIBEIRO DA CUNHA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SULFETO DE COBRE/CARBONO:
ELETRODO TIPO BATERIA PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVO DE
ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas como requisito à obtenção do título de Mestre em Química.

ORIENTADOR: PROF^o. DR. LEANDRO APARECIDO POCRIFKA

MANAUS

2020

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

C972s Cunha, Marinaldo Ribeiro da
Síntese e caracterização de sulfeto de cobre/carbono: eletrodo tipo bateria para aplicação em dispositivo de armazenamento de energia / Marinaldo Ribeiro da Cunha . 2020
64 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Leandro Aparecido Pocrifka
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

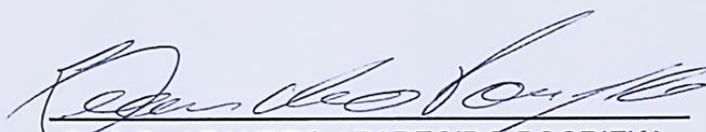
1. Hidrotermal. 2. Sulfeto de Cobre. 3. Armazenamento . 4. Energia. I. Pocrifka, Leandro Aparecido. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Síntese e caracterização de sulfeto de cobre/carbono: eletrodo tipo bateria para aplicação em dispositivo de armazenamento de energia

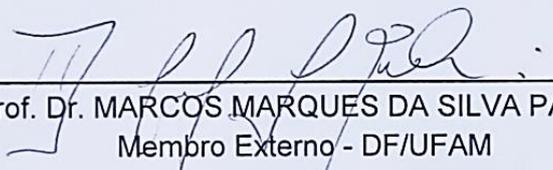
MARINALDO RIBEIRO DA CUNHA

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

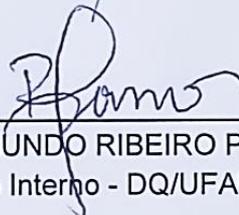
Aprovado em 19 de janeiro de 2020.



Prof. Dr. LEANDRO APARECIDO POCRIFKA
Interno/Orientador - DQ/UFAM



Prof. Dr. MARCOS MARQUES DA SILVA PAULA
Membro Externo - DF/UFAM



Prof. Dr. RAIMUNDO RIBEIRO PASSOS
Membro Interno - DQ/UFAM

RESUMO

O agravamento da crise energética e o uso de combustíveis não renováveis levaram os pesquisadores ao desenvolvimento de novos sistemas de conversão e armazenamento de energia. Pesquisas atuais estão voltadas para desenvolverem dispositivos mais confiáveis e eficientes de armazenamento de energia. Neste trabalho, utilizou-se o método hidrotermal em uma única etapa para produzir os materiais de CuS e CuS/Carbono (em diferentes concentrações de glicose) e observou-se o efeito da adição de glicose, no tamanho de cristalito, como também na resposta eletroquímica destes materiais. Por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, observou-se a formação de microestruturas esferoidais e sua influência morfológica na obtenção de carbonos. Por análise de Difração de Raios-X (DRX) foi confirmado a formação de Covelite CuS (Cartão nº 06-0646). Observou-se o comportamento do tamanho de cristalito (20,06; 18,81; 14,75 e 12,22 nm) em função da adição de glicose para as respectivas sínteses (CuS; CuS/C-75; CuS/C-150 e CuS/C-300), utilizando-se a fórmula de Debye-Scherrer. A espectroscopia Raman, confirmou a presença de CuS e de Carbono nas amostras sintetizadas. Os valores de capacidade específica (107,23; 50,04; 67,28 e 15,07 mAh.g⁻¹), obtidos pelas curvas de descargas galvanostáticas na densidade de corrente de 0,7 A.g⁻¹, respectivamente para CuS; CuS/C-75; CuS/C-150 e CuS/C-300. Para esses eletrodos os valores de densidade de energia e potência foram calculados respectivamente (37,53; 10,33; 21,68 e 4,97 Wh.Kg⁻¹) e (166,67; 145,83; 218,75 e 350,00 W.Kg⁻¹). Os eletrodos de CuS e CuS/C-150, apresentaram características eletroquímicas promissoras para aplicação em dispositivo de armazenamento de energia.

Palavras-chave: Hidrotermal, Sulfeto de Cobre, Armazenamento de energia.

ABSTRACT

The aggravation of the energy crisis and the use of non-renewable fuels led researchers to the development of new energy conversion and storage systems. Current research is focused on the development of more efficient devices and energy storage. In this work, the hydrothermal method in a single step was used to produce CuS and CuS / Carbon materials (in different concentrations of glucose) and the effect of the addition of glucose in the crystallite size, as well as in the electrochemistry response of these materials, was observed. Scanning electron microscopy (SEM) showed the formation of spheroidal microstructures and their morphological influence in obtained carbons. The X-Ray Diffraction (XRD) analysis confirmed the formation of Covellite CuS (Card No. 06-0646). The behavior of the average crystallite size (20.06; 18.81; 14.75 and 12.22 nm) was observed due to the addition of glucose for the respective syntheses (CuS; CuS / C-75; CuS / C -150 and CuS / C-300), using the Debye-Scherrer formula. Raman spectroscopy confirmed the presence of CuS and carbon in the synthesized samples. The specific capacity values (107.23; 50.04; 67.28 and 15.07 mAh.g⁻¹), obtained by the Galvanostatic Discharge curves at the current density of 0.7 A.g⁻¹, respectively for CuS; CuS / C-75; CuS / C-150 and CuS / C-300. For these electrodes the values of energy density and power were calculated respectively (37.53; 10.33; 21.68 and 4.97 Wh.Kg⁻¹) and (166.67; 145.83; 218.75 and 350.00 W.Kg⁻¹). CuS and CuS / C-150 electrodes showed promising electrochemical characteristics for application in an energy storage device.

Keywords: Hydrothermal, Copper Sulfide, Energy storage.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos sistemas de armazenamento de energia elétrica	13
Figura 2 - Diagrama esquemático comparando os mecanismos fundamentais de armazenamento de carga dos materiais dos eletrodos em baterias e supercapacitores	16
Figura 3 - Resposta eletroquímica para materiais faradaico ou tipo bateria.....	17
Figura 4 - Voltamogramas para diferentes configurações de dispositivos de supercapacitores híbridos	18
Figura 5 - Gráfico Ragone com dispositivos representativos de armazenamento de energia, como, Capacitores eletrostáticos, Supercapacitores, Baterias e Células a combustível	19
Figura 6 - (a) Modelo Cristalográfico Correspondente da Estrutura de Covelite CuS Visto a partir da Direção [001]. (b) Estrutura 3D da Covelite.....	21
Esquema 7 - Diagrama esquemático para o processo de preparação de sulfetos de cobre.....	27
Figura 8 - Representação das metodologias empregadas para a confecção de eletrodos, realizadas por pincelamento	29
Figura 9 - Comparação ilustrativa das curvas de carga e descarga de um supercapacitor DCE (Curva A, linear), e de um supercapacitor redox (curva B, não Linear)	33
Figura 10 - Circuito do tipo Randles (no lado direito) e sua resposta idealizada no plano de impedância complexa, gráfico de Nyquist. Os diferentes elementos elétricos são descritos no texto	34
Figura 11 - Imagens de MEV da amostra sintetizada de CuS	36

Figura 12 - Imagens de MEV da amostra sintetizada de CuS/C-75	37
Figura 13 - Imagens de MEV da amostra sintetizada de CuS/C-150	38
Figura 14 - Imagens de MEV da amostra sintetizada de CuS/C-300	39
Figura 15 - DRX das amostras CuS e CuS/C indexadas na ficha JCPDS#06-0646	40
Figura 16 - Tamanho médio dos cristalitos formados em função de glicose adicionada na síntese	42
Figura 17 – Espectroscopia Raman das amostras de CuS, CuS/C-75, CuS/C-150 e CuS/C-300.....	43
Figura 18 - Curvas de CV das amostras sintetizadas dentro de uma janela de potencial de -0,7 a 0,3 V a taxas de varreduras de 1, 5, 10, 25, 50, 100 e 200 mV s ⁻¹ . a) CuS; b) CuS/C-75; c) CuS/C-150; d) CuS/C-300	44
Figura 19 - Curvas de VC na taxa de varredura 5 mVs ⁻¹ a) CuS; b) CuS/C-75; c) CuS/C-150; d) CuS/C-300	46
Figura 20 - As curvas de cargas anódicas e catódicas pelo quadrado da velocidade de varredura (1, 5, 10, 25, 50, 100 e 200mV.s ⁻¹) dos eletrodos: CuS, CuS/C-75, CuS/C- 150 e CuS/C-300	47
Figura 21 - Curvas CDG dos eletrodos CuS e CuS/C (a, b, c e d) nas diferentes densidades de corrente (0,7; 2,0; .3,3 e 4,6 A.g ⁻¹)	49
Figura 22 - (a) Curvas CDG dos eletrodos CuS e CuS/C para a densidade de corrente de 0,7 A.g ⁻¹ (b) Relação entre capacidade específica vs densidades de corrente dos respectivos eletrodos CuS e CuS/C	51
Figura 23 - Gráficos Nyquist das amostras de CuS; CuS/C-75; CuS/C-150 e CuS/C- 300.....	52
Figura 24 - Gráfico de Ragone dos eletrodos sintetizados	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Os valores capacidade das amostras em diferentes densidades de correntes.....	50
Tabela 2. Os valores de densidade de energia e potência dos eletrodos na densidade de corrente de $0,7 \text{ mA.cm}^{-2}$	53

LISTA DE SIGLAS

CAs	Capacitores Assimétricos
CDCE	Capacitor de Dupla Camada Elétrica
C-dots	Carbon dots
CDCE	Capacitor de Dupla Camada Elétrica
CE	Capacitores Eletroquímicos
C_{min}	Concentração de supersaturação mínima
DCE	Dupla Camada Elétrica
CDG	Carga-Descarga Galvanostática
CHs	Capacitores Híbridos
CHNs	Carbon Hollow Nanospheres
CMT	Calcogenetos de Metais de transição
DRX	Difração de Raio-X
EDCE	Eletrodo de Dupla Camada Elétrica
FWHM	Full Width at Half Maximum
JCPDS	Committee on Powder Diffraction Standards
Jp.a	Densidade de Corrente do pico anódico
Jp.c	Densidade de Corrente do pico catódico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-EC	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
REDOX	Redução e Oxidação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 Sistemas de armazenamento de energia eletroquímicos	13
2.1.1 Célula a Combustível	13
2.1.2 Baterias	14
2.1.3 Supercapacitores	14
2.1.3.1 Capacitores de Dupla Camada Elétrica (CDCE)	14
2.1.3.2 Pseudocapacitores (PCs)	15
2.1.4 Processos de armazenamentos de cargas para os dispositivos de armazenamento de energia	15
2.1.4.1 Eletrodos tipo bateria.....	16
2.3 Os calcogenetos.....	20
2.4 Materiais híbridos a base de carbono	21
2.5 Sínteses Hidrotermal e Solvotermal	23
3. OBJETIVOS.....	26
3.1 Objetivo Geral.....	26
3.2 Objetivos Específicos	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 Síntese de CuS e CuS/Carbono	27
4.1.1 Síntese de CuS	27
4.1.2 Síntese de CuS/C.....	28
4.2 Preparação dos Eletrodos	28
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	29
4.4 Difração de Raio-X	30
4.5 Espectroscopia Raman.....	30
4.6 Medições eletroquímicas.....	31
4.6.1 Caracterizações por Voltametria Cíclica (VC).....	31
4.6.2 Carga-Descarga Galvanostática (CDG)	32
4.6.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Caracterização Morfológica.....	36
5.2 Caracterização Estrutural	39

5.2.1 Difração de Raio-X.....	39
5.2.1 Espectroscopia Raman.....	42
5.3 Caracterização Eletroquímica	44
5.3.1 Voltametria Cíclica (CV)	44
5.3.2 Carga e Descarga Galvanostática (CDG)	48
5.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	51
5.3.2 Parâmetros de Ragone	52
6. CONCLUSÃO	55
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	57

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos é notório o agravamento da crise energética, esse cenário leva os pesquisadores a se empenhar no desenvolvimento de novos sistemas de conversão e armazenamento de energia renováveis e entre tantas fontes de energia, algumas vêm ganhando destaque como: Energia solar, energia das marés, energia geotérmica e energia eólica, por não causarem tantos danos ao meio ambiente (DURGA et al., 2018; RAZA, et al., 2018).

Pesquisas atuais estão voltadas para dispositivos confiáveis e eficientes de armazenamento e geração de energia como: baterias, células a combustíveis e supercapacitores (SCs) (FYTILI; ZABANIOTOU, 2017)

Na busca de novos materiais ou até mesmo materiais já supostamente conhecidos para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia, os Calcogenetos de Metais de Transição (CMT, por exemplo, Co_9S_8 , NiS, ZnS, MoS_2 e CuS) vêm atraindo bastante atenção como novos materiais de eletrodo para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia devido sua alta atividade eletroquímica e excelente condutividade elétrica (YU et al., 2015).

Alguns trabalhos já reportados na literatura com diferentes morfologias apresentaram os seguintes valores de capacidade específica: nanotubo de carbono@CuS $16,9 \text{ mAh.g}^{-1}$ na densidade de corrente $1,2 \text{ A.g}^{-1}$ (ZHU, et al., 2012); nanopartículas de CuS $49,8 \text{ mAh.g}^{-1}$ na densidade de corrente 1 A.g^{-1} (FU, et al., 2016) e microesferas de CuS com capacidade específica de $32,9 \text{ mAh.g}^{-1}$ em $0,5 \text{ A.g}^{-1}$ (ZHANG et al., 2015).

Embora o CuS utilizado como material de eletrodo para baterias e supercapacitores tenha muitas vantagens, ainda há muito trabalho a ser feito para melhorar ainda mais seu desempenho. Uma das soluções é projetar um novo eletrodo estruturado de CuS com boa estabilidade estrutural, alta condutividade eletrônica e cinética eletroquímica favorável, e estas características podem ser obtidas por sínteses de híbridos à base de materiais carbonosos (LIU et al., 2018).

Materiais à base de carbono como carvão ativado, nanotubos de carbono, carbono mesoporoso, grafeno e os Pontos de carbonos (do inglês “carbon dots” C-dots) estão sendo amplamente utilizados como suporte para a produção de híbridos de carbono-sulfeto de metal para diversas aplicações

devido à sua excelente flexibilidade, extraordinária área de superfície específica e sua boa estabilidade (XU et al., 2017).

Neste trabalho é estudada a síntese por rota hidrotermal de CuS e CuS/Carbono em uma única etapa com glicose para obtenção de carbono, obtido por rota hidrotermal para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia. Foram realizadas as seguintes caracterizações: Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Estrutural por Difração de Raio-X (DRX), Raman e as caracterizações eletroquímicas.

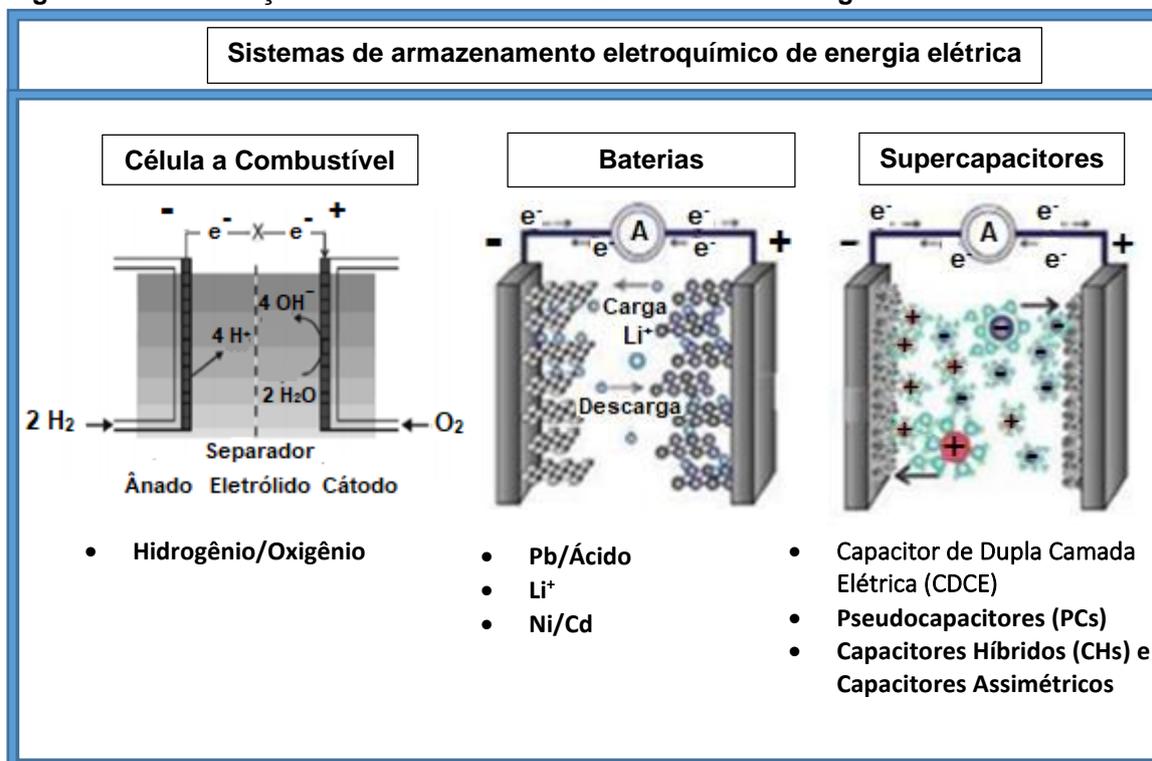
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sistemas de armazenamento de energia eletroquímicos

Com o surgimento da energia elétrica a procura por métodos efetivos para armazenar energia elétrica eficientemente. A indústria do armazenamento tem evoluído consideravelmente, no intuito de se adaptar aos requisitos e avanços da tecnologia (SILVA; BORTONI, 2016).

Os sistemas de armazenamento eletroquímicos podem ser divididos em 3 categorias: Baterias, Supercapacitores e Células a Combustíveis.

Figura 1 - Classificação dos sistemas de armazenamento de energia elétrica



Fonte: Adaptado de Jerónimo (2016).

Os principais dispositivos de armazenamento de carga eletroquímica estão ilustrados na Figura 1.

2.1.1 Células a Combustível

Nas células a combustíveis a energia elétrica é produzida pela oxidação do hidrogênio no ânodo e pela redução normalmente de O_2 atmosférico no

cátodo, produzindo água. No entanto, o elevado custo do hidrogênio é ainda uma das grandes desvantagens, por ser muito difícil de gerar, manusear e armazenar. Estas etapas de processo, acabam tornando o hidrogênio um composto excessivamente caro (WINTER; BRODD, 2004; AUGUSTYN et al., 2014).

2.1.2 Baterias

As baterias mais usadas para aplicações em dispositivos móveis ou estacionárias são: baterias de chumbo/ácido, baterias de lítio e baterias de níquel/hidreto metálico. Elas convertem energia química em energia elétrica através de reações eletroquímicas. O desempenho, eficiência e tempo de vida são afetados pelo tempo de armazenamento da bateria, condições de carga/descarga e temperatura de operação (WINTER; BRODD, 2004; HUGGINS, 2010).

2.1.3 Supercapacitores

Os supercapacitores são sistemas de armazenamento de energia com algumas características eletroquímicas desejáveis, como por exemplo: alta densidade de potência, rápida taxa de carga/descarga, extensa estabilidade cíclica, são algumas de suas principais vantagens. No entanto, a densidade de energia relativamente baixa dos supercapacitores limitam seu desenvolvimento a um certo grau. Porém uma grande gama de trabalhos já reportados na literatura em relação à pesquisa e desenvolvimento de novos materiais para supercapacitores vem buscando melhorar essa desvantagem (LIU et al., 2018).

Os Capacitores Eletroquímicos podem ser subdividido em: Capacitores de Dupla Camada Elétrica (CDCE), Pseudocapacitores (PCs).

2.1.3.1 Capacitores de Dupla Camada Elétrica (CDCE)

Nos CDCE, o armazenamento da carga é feito através da dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/eletrólito. Isto se ocorre pela adsorção

física de íons, sem qualquer reação eletroquímica, um mecanismo puramente físico. A performance dos CDCE é baseada na atração eletrostática dos íons do eletrólito ao eletrodo, ocorrendo separação de cargas na interface eletrodo/eletrólito (XIE et al., 2018).

Os íons são adsorvidos de forma reversível em eletrodos porosos, formando uma dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito. Como o processo de adsorção é reversível e não envolve mudança física do material dos eletrodos, CDCE podem suportar muito mais ciclos de carga/descarga, quando comparado com os outros dispositivos que apresentam processos redox, sendo esta uma das suas principais vantagens (PAKULSKI et al., 2019).

2.1.3.2 Pseudocapacitores (PCs)

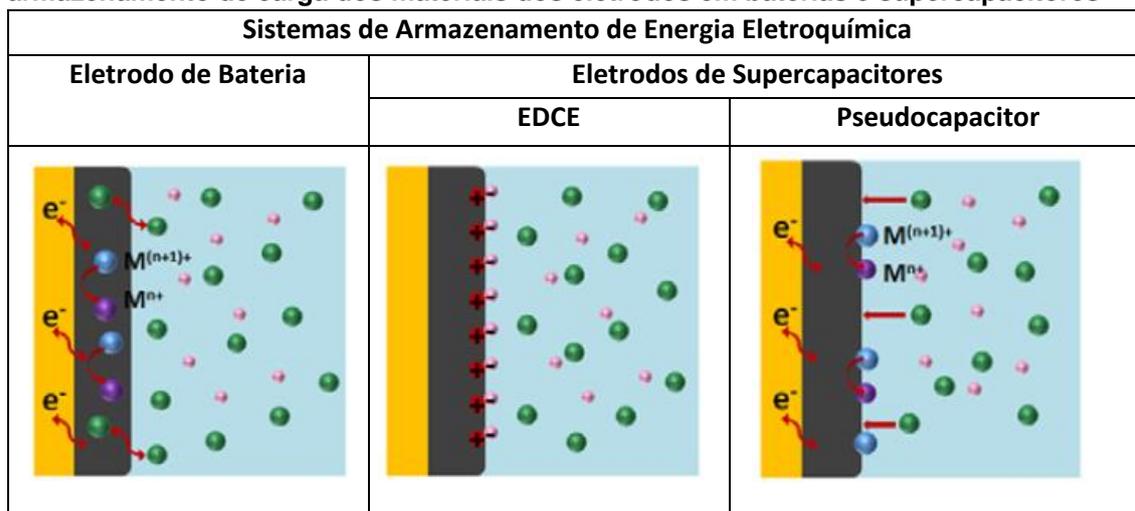
Nos pseudocapacitores (PCs), a carga é armazenada através de reações faradaicas reversíveis. Este fenômeno permite uma maior densidade de energia. A desvantagem associada a este tipo de sistemas deve-se à perda de condutividade face a muitos ciclos consecutivos de carga e descarga. Com tudo, a quantidade de energia que conseguem armazenar é inferior à de outros sistemas eletroquímicos, como as baterias ou os processos baseados em hidrogênio (AUGUSTYN et al., 2014).

Nos PCs, as reações faradaicas com alta reversibilidade de armazenar as cargas na superfície ou na superfície próxima dos materiais ativos do eletrodo acontecem devido a distância entre o eletrólito e o sítio ativo do material ser muito menor ao escolher um eletrólito com o coeficiente de difusão alta em função do tempo (s). Em um processo faradaico dos PCs, não tem nem o limite de difusão do íon e nem a transformação de fase dos materiais dos eletrodos (XIE et al., 2018).

2.1.4 Processos de armazenamentos de cargas para os dispositivos de armazenamento de energia

Os esquemas de processos de armazenamentos de cargas para os dispositivos de armazenamento de energia, estão representados na Figura 2. Os eletrodos tipo bateria usam reações eletroquímicas para armazenamento de carga através de íons presentes no seio da solução que é controlada por processo de difusão e que permite reações redox faradaica no material do eletrodo que pode ocorrer de forma lenta (LUKATSKAYA et al., 2016).

Figura 2 - Diagrama esquemático comparando os mecanismos fundamentais de armazenamento de carga dos materiais dos eletrodos em baterias e supercapacitores



Fonte: Adaptado de Jiang e Liu (2019).

Para o EDCE a densidade superficial das cargas é armazenada eletrostaticamente na interface dos eletrodos (um processo não-faradaico). O mecanismo de armazenamento de carga que envolvem materiais pseudocapacitivos ocupam um meio termo entre os EDCE e os eletrodos tipos baterias, que na definição clássica a reação ocorre predominantemente na superfície de transferência de elétrons para centros metálicos que é possível pela intercalação ou adsorção de íons compensadores de carga. (GOGOTSI; PENNER, 2018).

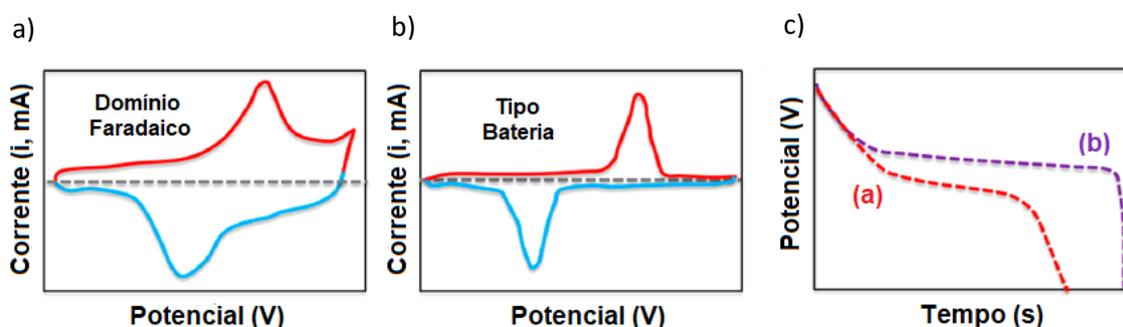
2.1.4.1 Eletrodos tipo bateria

Nos eletrodos tipo bateria, as curvas de voltametria cíclica (VC) apresentam picos de oxidação e redução intensos e claramente separados (FIGURA 3 a-b), as curvas de carga / descarga de corrente constante apresentam platôs óbvios (FIGURA 3 c) e devem ser categorizados como um

material faradaico ou do tipo bateria. Diferentemente do caso de armazenamento de carga capacitiva, o armazenamento de carga por eletrodos do tipo bateria segue uma relação não-linear com o potencial aplicado, o que torna inequivocamente errado relatar capacitância para esses sistemas (MATHIS, et al. 2019).

Mathis et al. (2019) reportam que a capacitância pode ser usada apenas quando houver uma relação linear entre carga e tensão, e o valor da capacitância deve ser um valor constante único na janela de potencial escolhida, e qualquer desvio desse comportamento exige que a integração ($Q = \int i \times t$) seja usada para calcular a carga que está sendo armazenada ou entregue no eletrodo.

Figura 3 - Resposta eletroquímica para materiais faradaico ou tipo bateria

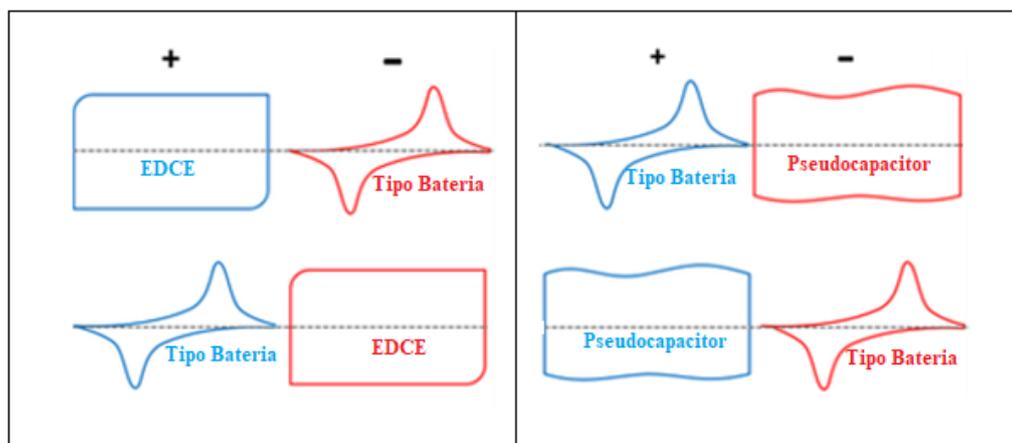


Fonte: Gogotsi, e Penner (2018).

Os valores de armazenamento de carga desses materiais de eletrodo devem ser relatados apenas em $C.g^{-1}$ ou $mAh.g^{-1}$. A capacidade, por exemplo, é relatada estritamente em termos de $mAh.g^{-1}$, que pode ser facilmente calculada dividindo a carga ($C.g^{-1}$) por um fator de 3,6, esse é o fator de conversão de tempo (segundo para hora). Os perfis CDG devem ser feito em termos de potencial (V) versus capacidade ($mAh.g^{-1}$), que fornece informações sobre os potenciais de inserção / extração de íons de compensação de carga através do material do eletrodo (GOGOTSI; PENNER, 2018).

O eletrodo tipo bateria vem sendo aplicado em dispositivos híbridos de alta eficiência, que podem apresentar 4 configurações diferentes, entre os EDCes, os eletrodos PCs e os eletrodos tipo Bateria como mostrado na Figura 4 (JIANG; LIU, 2019).

Figura 4 - Voltamogramas para diferentes configurações de dispositivos de supercapacitores híbridos



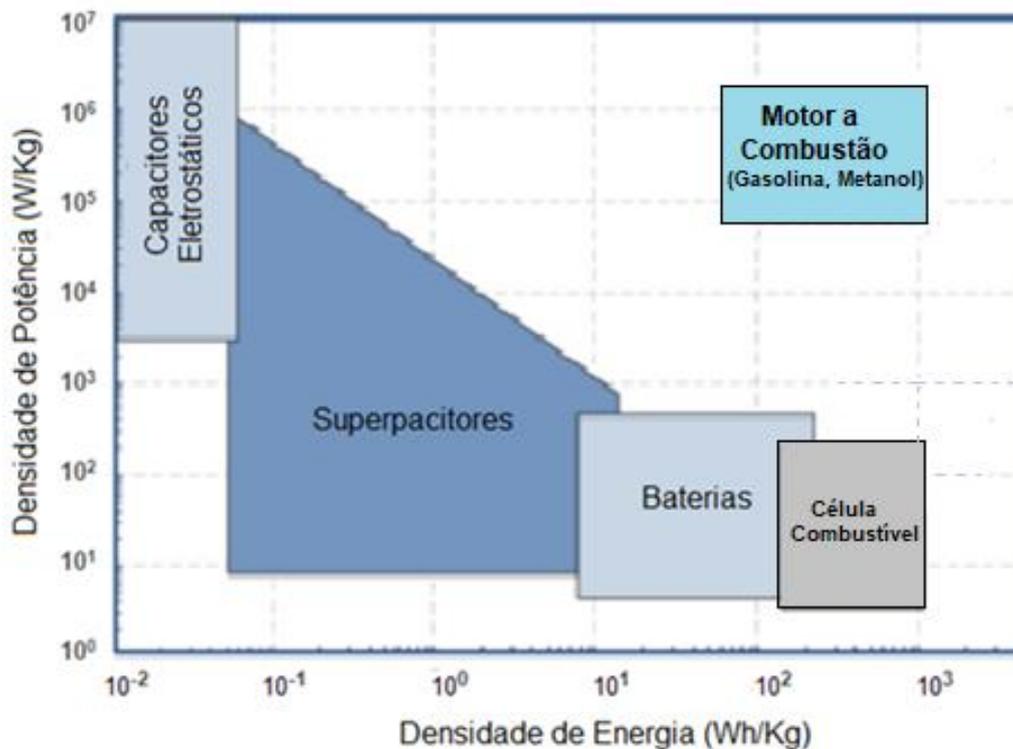
Fonte: Adaptado de Jiang e Liu (2019).

Alguns materiais em massa apresentam reações redox fortes, porém exibem comportamentos como materiais pseudocapacitivos, e quando o seu tamanho é reduzido para nanoescala, há desaparecimento dos picos redox em Voltametria Cíclica (CV) e o desaparecimento de platôs nas curvas de Carga e Descarga Galvanostática (CDG). Porém para alguns outros materiais, embora a redução de tamanho do material não possa alterar significativamente os perfis CV e CDG, sua cinética redox é totalmente diferente daquela em massa. Isso é refletido por taxas de carregamento bastante rápidas e polarizações de voltagem muito reduzidas, chegando mesmo a se aproximar da cinética pseudocapacitiva (LUKATSKAYA et al., 2017; JIANG; LIU, 2019).

Uma forma bem mais sucinta para estimar o desempenho dos dispositivos de armazenamento de energia é através do gráfico de Ragone, que apresenta os parâmetros de densidade de potência em função da densidade de energia. No entanto, ele não inclui outros fatores críticos por exemplo: estimativa de custo, ciclo de vida e segurança (ALI et al., 2017).

O gráfico de Ragone (FIGURA 5) nos fornece os limites de densidade de potência e energia disponíveis em capacitores eletrostáticos, supercapacitores, baterias e células a combustível. No gráfico é possível observar que as células a combustível são sistemas de elevada energia, enquanto os capacitores eletrostáticos são sistemas de elevada potência. As baterias e os capacitores eletroquímicos são sistemas intermediárias em termos de densidade energética e de potência (ALI et al., 2017; JERÓNIMO, 2016).

Figura 5 - Gráfico Ragone com dispositivos representativos de armazenamento de energia, como, Capacitores eletrostáticos, Supercapacitores, Baterias e Células a combustível



Fonte: Adaptado de Jerónimo (2016).

A densidade de energia e a densidade de potência são os dois parâmetros utilizados para avaliar desempenho dos dispositivos de armazenamento de energia elétrica: A densidade de energia (Wh.kg^{-1}), significa a quantidade de energia que um sistema consegue armazenar por unidade de massa, enquanto a densidade de potência (W.kg^{-1}) exprime a velocidade com que um sistema consegue carregar e/ou descarregar. No entanto, ainda nenhum sistema eletroquímico conseguiu igualar a performance do motor de combustão. Estes possuem densidades de energia até 3000 Wh.kg^{-1} e densidades de potência de 300 W.kg^{-1} . A pesquisa e desenvolvimento de novos sistemas eletroquímicos busca se aproximar das qualidades desse sistema (JERÓNIMO, 2016).

Dentre os vários materiais incorporados em eletrodos de trabalho para aplicação em dispositivos de energia, existe grande foco nos calcogenetos principalmente quando aplicados como baterias e capacitores uma vez que

possuem boa condutividade elétrica, custo baixo quando comparado a metais nobres e possuem propriedades eletroquímicas relevantes nas bibliografias atuais (DE et al., 2017).

2.3 Os calcogenetos

É comum que os três elementos mais pesados do grupo do enxofre, isto é, selênio, telúrio e polônio, sejam coletivamente chamados de “calcogenetos” e o termo calcogeneto só seja empregado para estes elementos, porém conforme os guias oficiais para nomenclatura de compostos inorgânicos, o termo é aplicado igualmente a todos os elementos do grupo 16 A da tabela periódica, também sendo assim para o próprio oxigênio e enxofre. Por outro lado, vários livros de ensino excluem o oxigênio da família dos calcogenetos, porque provavelmente tem uma discussão a parte para a química de oxigênio em um capítulo separado (BOUROUSHIAN, 2010).

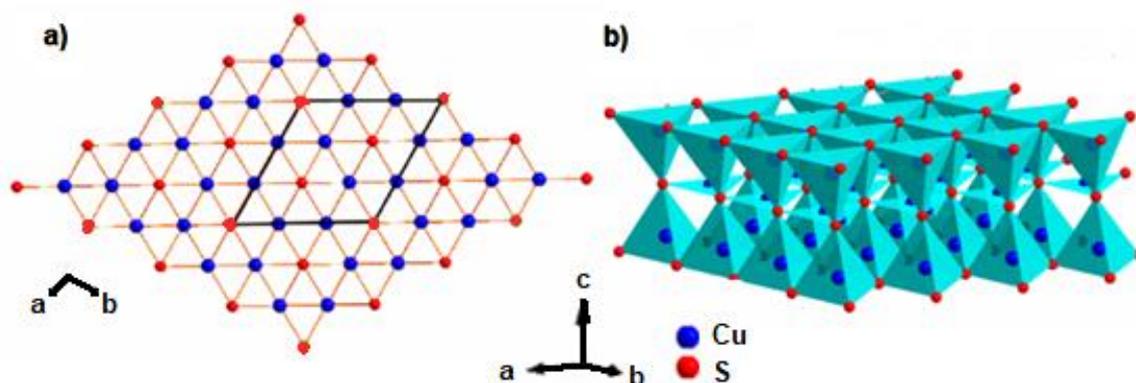
Na subdivisão dos calcogenetos de metais de transição, o calcogeneto de cobre (CuS) tem sido amplamente estudado para dispositivos de células solares, catalisadores, sensores químicos, baterias de íons de lítio e SCs, devido à sua extraordinária capacidade teórica (561 mAh.g^{-1}), condutividade ($10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$), baixo custo e valência variável (BIBEKANANDA et al., 2017).

Até agora, os nanomateriais de CuS com diferentes estruturas (nanobastões, flocos, discos, esferas, fios, plaquetas, tubos, nanofitas, estruturas semelhantes a flores e estruturas semelhantes a um ouriço) foram sintetizadas com sucesso por rota hidrotermal em diferentes solventes e em diferentes tempos de reações (SARANYA et al., 2014; XU et al., 2017).

Segundo Brown (2018), a capacitância específica do CuS depende fortemente da área superficial, porosidade, morfologia e métodos de preparação do material. Estruturas de sulfetos mesoporosos com maior área superficial específica são mais favoráveis ao transporte de íons no interior do poro, aumentando a área de interface eletrolítica do material eletroativo, o que induz o desempenho eletroquímico.

Zhang et al. (2015) reportam em seu trabalho o modelo cristalográfico e estrutura 3D da Covelite (CuS), como ilustrado na Figura 6.

Figura 6 - (a) Modelo Cristalográfico Correspondente da Estrutura de Covelite CuS Visto a partir da Direção [001]. (b) Estrutura 3D da Covelite



Fonte: Adaptado de Zhang J. et al. (2015).

A estrutura do cristal CuS hexagonal consiste de duas camadas alternada de tetraedros [CuS] e uma camada plana triangular [CuS] na direção c , como mostrado esquema 1-b.

2.4 Materiais híbridos a base de carbono

Materiais à base de carbono como carvão ativado, nanotubos de carbono, carbono mesoporoso e grafeno foram amplamente utilizados como suporte para a produção de híbridos de carbono-sulfeto de metal para diversas aplicações devido à sua excelente flexibilidade, extraordinária área de superfície específica e sua boa estabilidade (XU et al., 2017).

A essa classe de carbonos, surgiu uma nova classe de nanomateriais à base de carbono descoberta (Em 2004 durante um processo de purificação de nanotubos de carbono), chamados de pontos de carbonos, do inglês “*carbon dots*” (C-dots). Os C-dots têm sido amplamente investigados como suporte para a produção de híbridos CMT@C-dots para inúmeras aplicações devido à sua alta solubilidade em meio aquoso, boa funcionalidade, baixa toxicidade, excelente condutividade elétrica, alta estabilidade química, com tamanho de partículas <10 nm e compatibilidade com o meio ambiente (BRISCOE et al., 2015).

De et al. (2017b) reportam a síntese de CuS@C-dots, que foi preparado através de uma reação hidrotermal, na qual sulfato de cobre e tiosulfato de sódio foram utilizados para obtenção de CuS. A glicose foi utilizada como precursor de carbono e ácido ascórbico como catalisador da reação para formação dos C-dots sobre o CuS e ao final da síntese a obtenção do nano-híbrido CuS@C-dots. C-dots *in-situ* foi utilizado como estabilizador de superfície para as nanopartículas de CuS para evitar sua agregação por cobertura de superfície através de finas partículas de C-dots com tamanho abaixo de 5 nm, confirmada por imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-EC) do nano-híbrido. O valor de capacitância específica de 128,00 F.g⁻¹ (35,56 mAh.g⁻¹) a uma densidade de corrente 1 A.g⁻¹ em um eletrólito KOH 6M.

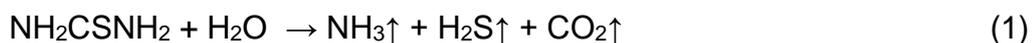
A utilização de C-dots para estabilizar o sulfeto metálico de esfera oca com base no híbrido core-shell, para desempenho eletroquímico e fotocatalítico também foi estudado por (DE et al., 2017a). Este novo híbrido de nanopartículas de CuS de esfera oca estabilizada com pontos de carbono (CuS@C-dots@CHNS), híbrido obtido por meio de um método hidrotérmico simples, escalável e de passo único usando sulfato de cobre como um precursor de cobre, tiosulfato de sódio como precursores de sulfeto e glicose como um precursor duplo para nanoesfera oca de carbono do inglês “*Carbon Hollow Nanospheres*” (CHNS) e C-dots. O CuS@C-dots@CHNS apresentou uma capacitância específica excepcional de 618,00 F.g⁻¹ (171,66 mAh.g⁻¹) na densidade de corrente de 1 A.g⁻¹ e ciclo de vida longo (94,89% de retenção de capacitância após o teste de 4000 ciclos) em KOH aquoso 6M.

Wu et al (2015) reportaram em seu trabalho a síntese de nanopartículas Cu_xS, que foram incorporadas uniformemente no carbono poroso octaédrico para a produção de materiais catódicos para aplicação em baterias de íons de lítio. E exibiu uma capacidade específica (220 mAh g⁻¹), em uma densidade de corrente de 2,5 A.g⁻¹, com uma retenção de 78%, após 200 ciclos.

De et al (2017b) projetaram um material (CuS@C-dot-GOH) com pontos de carbono (C-dot), hidrogel de óxido de grafeno (GOH) decorado com sulfeto de cobre (CuS) para uso em um sistema assimétrico de alto desempenho (supercapacitor). Este material foi preparado por uma reação hidrotérmica simples a 180° C. O CuS @ C-dot-GOH e exibiu alta capacitância específica de

920 F.g⁻¹ (255,56 mAh.g⁻¹) a uma densidade de corrente de 1 A.g⁻¹. que forneceu a maior densidade de energia até 28 Wh.kg⁻¹, juntamente com uma vida útil longa e com retenção de até 90% da capacitância específica após 5000 ciclos.

Jin et al. (2019), propuseram as rotas de reações para a formação de CuS por hidrotermal, que estão ilustradas nas equações (1 e 2).



O precipitado obtido apresenta uma coloração escura, característico do CuS.

2.5 Sínteses Hidrotermal e Solvotermal

Chamam-se de processo hidrotermal (terminologia mais genérica que tem origem na geoquímica nos processos de formação de minerais) a técnica que envolve reações em solvente aquoso em altas temperaturas e pressões de vapor. Utilizando-se outros solventes (não aquoso) em processos de síntese, pode-se definir um termo mais amplo, considerando-se um processo solvotermal (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007).

A síntese hidrotermal realizada dentro de uma autoclave (vaso de aço), pode suportar as condições drásticas de temperatura e pressão e devido a estas condições muitos materiais inorgânicos binários são produzidos (SHAMRAIZ, U., 2016).

Nas sínteses hidro e solvotermiais, a pressão do sistema é gerado tanto pela temperatura que o processo é submetido, quanto a volatilização do solvente e eventual formação de gases, e também é influenciado pelo grau de preenchimento do recipiente. As sínteses solvotermiais normalmente levam a formações de materiais de alta cristalinidade em virtude das condições mais drásticas, de modo que os produtos não necessitam obrigatoriamente de um tratamento térmico posterior (REVERCHON, 2006; FILHO; SERRA, 2015).

A utilização do método hidrotérmico na preparação de metais ou sulfuretos metálicos tornou-se uma tendência recente devido às vantagens

associadas a este método em termos de requisitos de temperatura comparativamente baixa, reprodutibilidade, homogeneidade e pureza do produto. Diferentes grupos de pesquisa relataram as mudanças nas morfologias e tamanho, alterando os precursores, concentração dos precursores, condições de reação (temperatura e pressão) e tempo de reação (WU et al., 2012).

Na síntese de nanomateriais inorgânicos em solução, a precipitação de nanopartículas a base de óxidos, oxossais, calcogenetos e haletos tende a envolver mecanismos consideravelmente mais complexos que as nanopartículas metálicas, que levam à formação de precipitados (MIALON et al., 2010).

Tanto nas sínteses hidro e solvotermiais ocorrem a nucleação, o crescimento e aumento de cristalinidade dos sólidos de interesse, de posse dessas informações, se faz necessário uma melhor compreensão dessas etapas que ocorrem no processo de formação do material. Durante a síntese há dois processos, que ocorrem de maneira praticamente simultânea, a serem considerados: a nucleação (formação de numerosos cristalitos iniciais, em equilíbrio instável com o líquido parental) e o crescimento das partículas (VISWANATHA, 2007).

É notável que esses dois processos (nucleação e crescimento das partículas), são dependentes da concentração da solução. O grau de supersaturação que pode ser considerado, portanto, como a força motriz do processo de precipitação, sendo que, quanto maior o valor da diferença entre a concentração saturada e a concentração em equilíbrio, mais favorável será a formação do precipitado (FILHO; SERRA, 2015).

Cushing et al. (2004) reportam que, se a velocidade de nucleação for maior que a velocidade de geração das espécies precursoras, haverá uma queda rápida na concentração dos precursores abaixo da concentração de supersaturação mínima (C_{min}), cessando, assim, a nucleação e os núcleos formados possuirão um tamanho abaixo de um raio crítico de equilíbrio e tenderão a ser altamente instáveis (Polidispersos). Já os núcleos com o raio maior que o raio crítico de equilíbrio têm vida suficientemente longa para se submeterem à etapa de crescimento (Monodisperso). O raio crítico de equilíbrio será tão menor quanto maior for o grau de supersaturação, ilustrando uma maior facilidade de nucleação para soluções de alto grau de supersaturação. Por fim,

a etapa de crescimento tende a prosseguir até que a concentração do soluto atinja o valor da solubilidade de equilíbrio termodinâmico.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Utilizar a rota hidrotermal em uma única etapa para sintetizar sulfeto de cobre/Carbono para aplicação em dispositivo de armazenamento de energia.

3.2 Objetivos Específicos

Sintetizar o sulfeto de cobre/carbono pela rota hidrotermal utilizando diferentes concentrações de glicose para verificar a influência da concentração de glicose sobre o CuS;

Realizar a caracterização física e calcular o tamanho de cristalito da amostra por meio da técnica de Difração de Raios-X (DRX);

Caracterizar a estrutura morfológica por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);

Utilizar a técnica de Voltametria Cíclica (VC) para analisar os processos Redox do material;

Obter os valores de capacidade específica dos eletrodos a partir da técnica de Carga e Descarga Galvanostática (CDG).

Realizar os cálculos de Densidade de Energia e Densidade de Potência para construir o gráfico de Ragone dos eletrodos preparados.

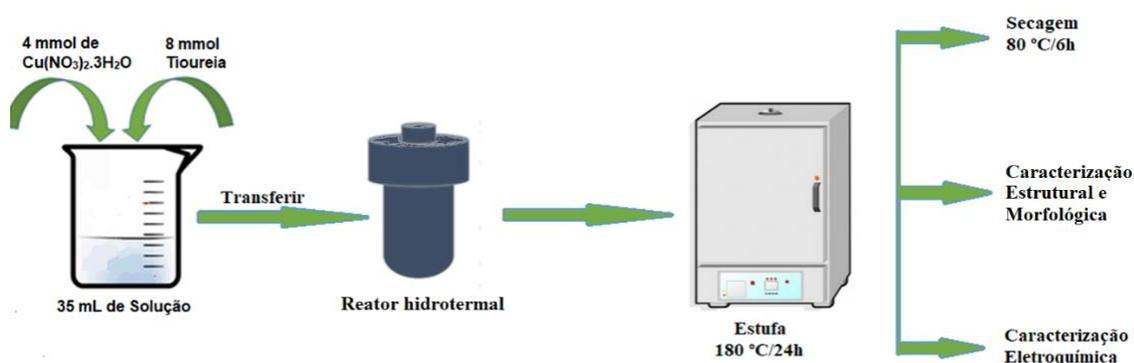
4. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os produtos químicos utilizados neste trabalho serão de grau analítico e utilizados sem purificação adicional.

4.1 Síntese de CuS e CuS/Carbono

A síntese hidrotermal em uma única etapa foi realizada para a preparação de CuS e posteriormente para a síntese de CuS/C. As etapas de síntese, secagem e as caracterizações seguiram como mostrado no fluxograma da Figura 7.

Figura 7 - Diagrama esquemático para o processo de preparação de sulfetos de cobre.



Fonte: Adaptado de Hu et al. (2017).

4.1.1 Síntese de CuS

Foi preparado 35 mL de solução, a partir de 4 mmol de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – Marca Vetec – 99%) e 8 mmol de tiourea (NH_2CSNH_2 – Marca Sigma Aldrich – 99%) na razão de 2:1 (2 tiourea : 1 nitrato de cobre), os materiais foram pesados e transferidos para um béquer onde foi preparado um volume de 35 mL de solução e em seguida a solução ficou por 15 min no agitador magnético para ajudar no processo de solubilização, após os 15 min a solução foi transferida para um recipiente de Teflon (capacidade de 50 mL) revestida por um aço inoxidável (Reator hidrotermal) e a reação hidrotermal foi realizada em

estufa a uma temperatura de 180 °C por 24 h. Após a conclusão da reação, o reator foi arrefecido naturalmente até à temperatura ambiente.

Finalmente, o precipitado escuro característico de CuS (como reportado na literatura) foi recolhido e centrifugado com água deionizada. O procedimento foi realizado na centrífuga de 3500 rpm em 4 tubos de Falcon (15 mL), num tempo de 15 min para cada lavagem, repetindo-se de 4 a 6 vezes até que a solução final ficasse incolor com o material precipitado no fundo do tubo. O material passou por processo de secagem a 80 °C por 6h em estufa.

4.1.2 Síntese de CuS/C

Para obtenção de (CuS/C) foi utilizada uma razão 10:1 (10 glicose : 1 ácido cítrico), com 4 mmol de nitrato de cobre e 8 mmol de tiourea, os materiais foram pesados e transferidos para um bquer e na sequência foi adicionado glicose (D-Glicose / C₆H₁₂O₆ – Marca Synth – 66%) e o ácido cítrico (C₆H₈O₇ – Marca Vetec – 99,5%), já devidamente pesados. Para cada síntese foi adicionado as respectivas quantidades de glicose e ácido cítrico: 75:7,5 mg (CuS/C-75); 150:15 mg (CuS/C-150) e 300:30 mg (CuS/C-300). E para cada volume de solução (35 mL) preparada foram transferidas para um recipiente de Teflon (capacidade de 50 mL) revestida por um aço inoxidável (Reator hidrotermal), e a reação hidrotermal foi realizada na estufa a uma temperatura de 180 °C por 24 h. Após a conclusão da reação, o reator foi arrefecido até à temperatura ambiente naturalmente. Repetiu-se as etapas de lavagem e secagem, anteriormente já citadas.

4.2 Preparação dos Eletrodos

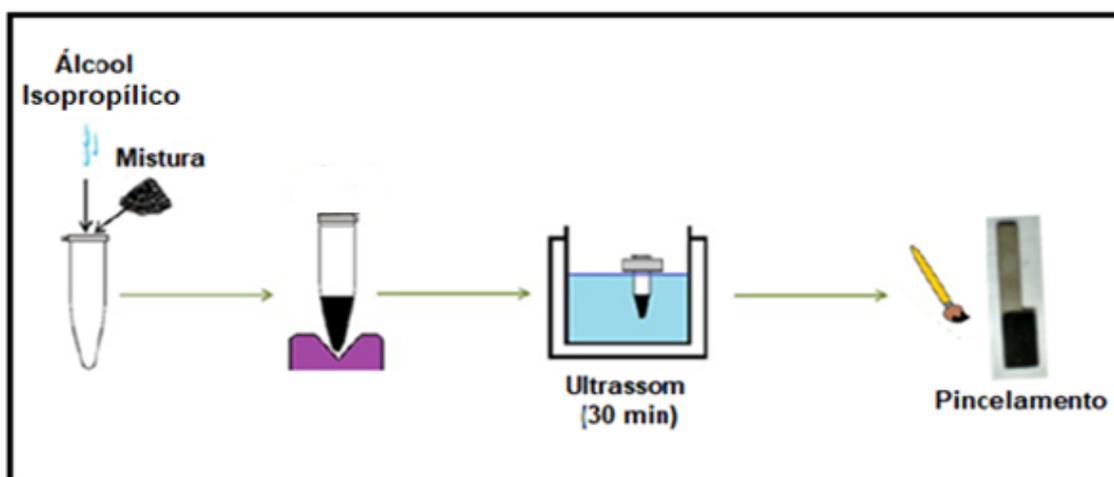
Para cada tinta preparada foram utilizados 3 eletrodos (substratos) de aço inoxidável – 303, nas dimensões de 0,5 x 1,0 cm.

A preparação do substrato foi realizado em duas etapas. Primeiramente, realizou-se o processo de jateamento de areia para retirar todas as impurezas do substrato.

Os eletrodos jateados foram lavados com água deionizada a 100 °C por 20 min para remoção de impureza, em seguida foi lavado com álcool etílico por 15 min, e então o substrato foi levado a estufa a 80 °C por 2 horas para o processo de secagem.

Para a deposição do material sintetizado no substrato, foi utilizado o método de pincelamento (Binder) (FIGURA 8). Em uma solução com álcool isopropílico (Marca Dinâmica – 99,8%), foram adicionados o material ativo, carbono vulcan (Marca – Cabot – 99,5%) e náfion (Marca - Ion Power - 5,0%), na proporção 70:20:10. A solução foi colocada em banho ultrassônico durante 30 min para obter uma boa homogeneidade da mistura e aumentar a viscosidade da tinta.

Figura 8 – Representação das metodologias empregadas para a confecção de eletrodos, realizadas por pincelamento



Fonte: Adaptado de Zutim (2018).

Com o auxílio de um pincel, a mistura foi depositada de forma homogênea em ambos os lados do substrato a fim de recobrir a área do eletrodo que vai ficar submerso na solução.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi aplicada neste trabalho com a finalidade de compreender a influência da síntese na morfologia do material.

Para que seja possível justificar as possíveis alterações de respostas eletroquímicas dos eletrodos testados.

Por MEV é possível analisar o perfil morfológico da amostra, sendo possível identificar as alterações superficiais, quando a parte estrutural é modificada ou pode apenas ocorrer modificações superficiais.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada usando um microscópio modelo Vega3 Tescan. A preparação da amostra foi realizada depositando o pó calcinado em fita de carbono. A amostra foi previamente metalizada em um equipamento de pulverização de ouro modelo Bal-Tec SCD 050.

4.4 Difração de Raio-X

A Difração de Raio-X (DRX) é uma técnica utilizada para caracterizar as amostras no estado sólido, bem como para estudos fundamentais das propriedades e estruturais das amostras. Esta técnica apresenta uma natureza não destrutiva das amostras e garante uma grande quantidade de informações sobre uma pequena quantidade de material a ser estudado (FERREIRA, 2017).

A Difração de Raio-X (DRX), foi realizada no equipamento difratômetro da marca PANalytical, modelo Empyrean, usando como parâmetros instrumentais ânodo de Cu (k_{α}) $\lambda = 0.154056$ nm), feito uma varredura em 2θ , na faixa de 10 a 70°.

4.5 Espectroscopia Raman

As técnicas espectroscópicas são constantemente utilizadas na identificação, caracterização e elucidação de estruturas de moléculas e compostos, bem como no monitoramento e controle de reações químicas. Elas estão fundamentadas na propriedade que átomos e moléculas têm de absorver ou emitir energia em uma determinada região do espectro eletromagnético, o

que oferece informações sobre a composição química e estrutura cristalina da amostra (SANTOS et al., 2019).

Os espectros Raman deste trabalho foram registrados usando um sistema Raman (Horiba Scientific T64000) com laser de 514 nm como fonte de excitação.

4.6 Medições eletroquímicas

As propriedades eletroquímicas foram examinadas usando a estação de trabalho eletroquímica AUTOLAB em solução de KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito. As análises eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica com uma configuração de três eletrodos com substratos de aço inoxidável, modificados com materiais de CuS e CuS/C como eletrodo de trabalho, um contra eletrodo de platina e um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodos de referência.

4.6.1 Caracterizações por Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria cíclica é uma técnica eletroanalítica de grande relevância para análises eletroquímicas. Utilizando-se da técnica, é possível observar os processos de oxidação e redução do material e a reversibilidade dos processos (SKOOG et al., 2002).

A voltametria cíclica e a carga descarga galvanostática foram utilizadas para medir o desempenho eletroquímico dos materiais em estudo.

O procedimento de caracterização eletroquímica foi realizado por voltametria cíclica (VC), em solução eletrolítica de KOH a $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, na faixa de potencial de -0,7 a 0,3 V para as seguintes velocidades de varreduras: 1, 5, 10, 25, 50, 100 e 200 mV.s^{-1} .

4.6.2 Carga-Descarga Galvanostática (CDG)

Foram realizadas as medidas de carga e descarga em temperatura ambiente na solução alcalina de KOH 1,0 mol.L⁻¹, para as respectivas densidade de corrente 0,7; 2,0; 3,3 e 4,6 A.g⁻¹, na faixa de potencial análogo ao da voltametria cíclica.

O teste de CDG foi realizado por aplicação de uma quantidade fixa de corrente na qual é registrada a variação do potencial em um tempo determinado. Os valores de capacidade específica foram calculados usando a Equação 3.

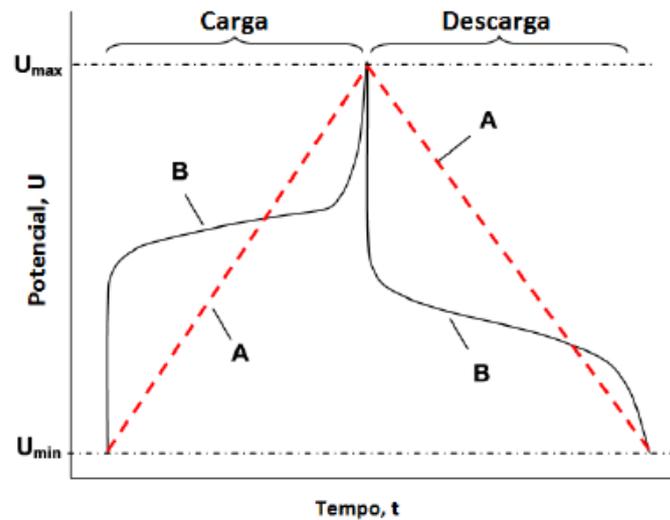
$$Q_s = \frac{I \Delta t}{m \times 3,6} \quad (3)$$

Onde Q_s (mAh.g⁻¹) é a capacidade específica, I (A) é a corrente aplicada, Δt (s) é o tempo de descarga, m (g) a massa do material depositado no eletrodo, e 3,6 é o fator de conversão de tempo (segundo para hora).

A Figura 9 ilustra as diferenças entre as curvas de carga e descarga de um supercapacitor convencional (curva A, linear) e de um supercapacitor redox (curva B, não linear). No entanto, existem algumas exceções, alguns óxidos metálicos como o RuO₂ e os Óxidos de Manganês (MnO_x) apresentam curvas de carga-descarga semelhante a curva de um supercapacitor convencional (XIE et al., 2018).

Xie et al. (2018) reportam que o comportamento de carga e descarga é essencial para o estudo das baterias e os capacitores eletroquímicos, que é medido pela técnica de cronopotenciometria. De acordo com o mecanismo de armazenamento de energia, uma diferença importante entre o capacitor e a bateria é que a tensão de carga e descarga de um capacitor eletroquímico sempre aumenta e diminui linearmente, respectivamente, em função do tempo, devido a sua natureza de armazenamento de carga controlada superficialmente.

Figura 9 - Comparação ilustrativa das curvas de carga e descarga de um supercapacitor DCE (Curva A, linear), e de um supercapacitor redox (curva B, não linear)



Fonte: Jerónimo (2016).

Para a realização dos cálculos de densidade de energia e densidade de potência, foram usadas as medidas de descarga galvanostática, através das seguintes equações:

$$E = \frac{I \Delta t \Delta V}{2m} \quad (4)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (5)$$

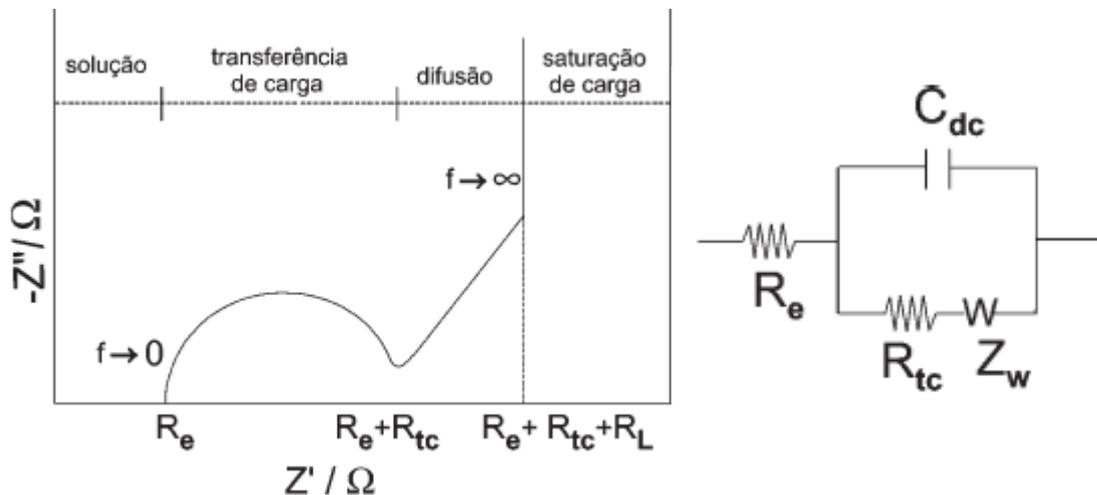
Onde E (Wh.kg^{-1}) é a densidade de energia, P (W.kg^{-1}) é a densidade de potência, ΔV (V) a janela de potencial, m (kg) é a massa e Δt (h) é o tempo de descarga.

4.6.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica usualmente aplicada na caracterização elétrica da região de interface entre o eletrodo e a solução de um sistema. O gráfico de Nyquist é a forma mais utilizada para representar os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica,

sendo possível observar os valores da parte imaginária da impedância (Z'') em função dos valores da parte real (Z') (SHEN et al, 2015).

Figura 10. Circuito do tipo Randles (no lado direito) e sua resposta idealizada no plano de impedância complexa, gráfico de Nyquist. Os diferentes elementos elétricos são descritos no texto



Fonte: Carvalho e Andrade (2006).

O circuito da Figura 10 é conhecido como circuito de Randles e será utilizado aqui como um exemplo para a aplicação da EIE. O circuito de Randles engloba a impedância de Warburg (Z_w). A região de alta frequência está associada com a resistência da solução eletrolítica, R_e . A região de frequências intermediárias está associada com a transferência de carga na interface, R_{tc} (CARVALHO; ANDRADE, 2006).

O efeito de relaxação correspondente é apresentado no plano complexo ($jZ'' - Z'$) com um semicírculo, cuja constante de tempo é dada pelo produto $R_{tc}C_{dc}$. Considerando uma reação de eletrodo onde a etapa mais lenta está relacionada ao transporte iônico em direção a interface, é razoável considerar que a cinética da reação é limitada por difusão pela acumulação de carga eletrônica na interface do eletrodo, resultando em uma capacitância C_L e a C_{dc} representa a capacitância associada com a dupla camada elétrica (SHEN et al., 2015).

Dois parâmetros são obtidos da análise do semicírculo: R_{tc} que é a medida do diâmetro e a frequência de relaxação característica, f_c , obtida no valor máximo do semicírculo. Em baixas frequências a impedância é caracterizada por processos de transporte de massa por difusão. Duas regiões podem ser

identificadas no plano de impedância complexa: uma região linear com ângulo de fase $\pi/4$ (45°), correspondendo à difusão semi-infinita e representada pela impedância de Warburg, Z_W , e uma segunda região linear ainda em baixas frequências com um ângulo de fase de $\pi/2$ (90°), associada com uma resposta puramente capacitiva (CASERO et al., 2012).

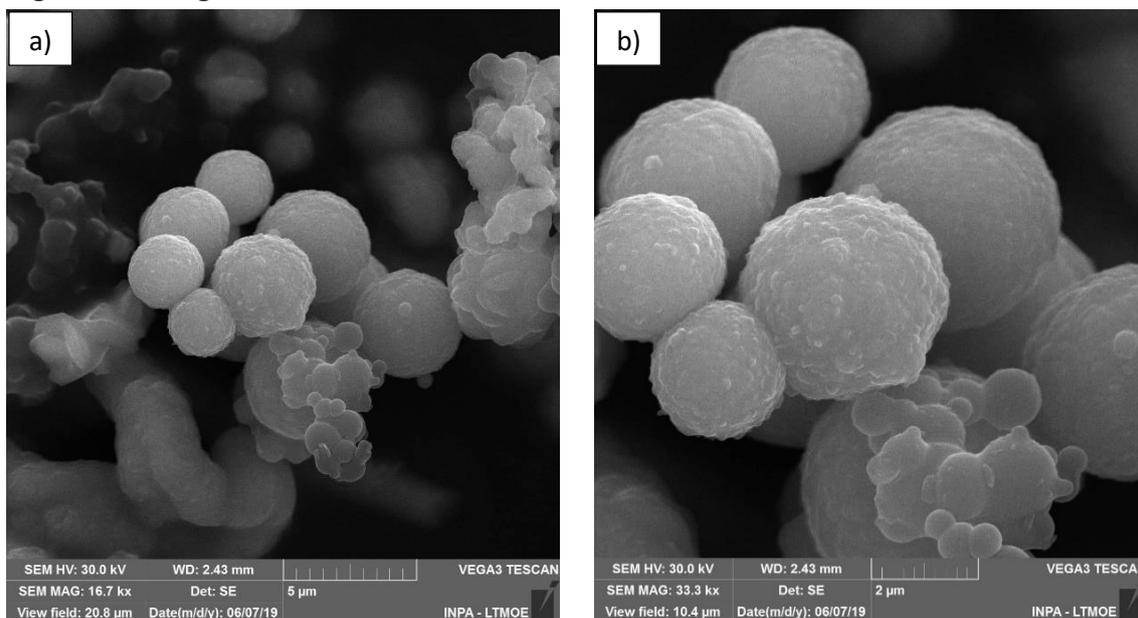
Os espectros de impedância foram coletados no intervalo de frequência de 0,01 a 10^4 Hz, num máximo de amplitude de sinal de corrente alternada de 10 mV e polarizando os eletrodos no potencial de medida por um tempo de 300 s. As medidas também foram realizadas em Potencial de Circuito Aberto com um tempo de 600 s para atingir o equilíbrio. Foi usado um potenciostato / galvanostato PGSTAT 302 da marca AUTOLAB com modulo FRA acoplado. Em solução eletrolítica de KOH 1,0 mol.L⁻¹.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Morfológica

Para o estudo morfológico utilizou-se da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na síntese de CuS, na Figura 11, observa-se a obtenção de microesferas nas escalas de 2 e 5 μm .

Figura 11 - Imagens de MEV da amostra sintetizada de CuS



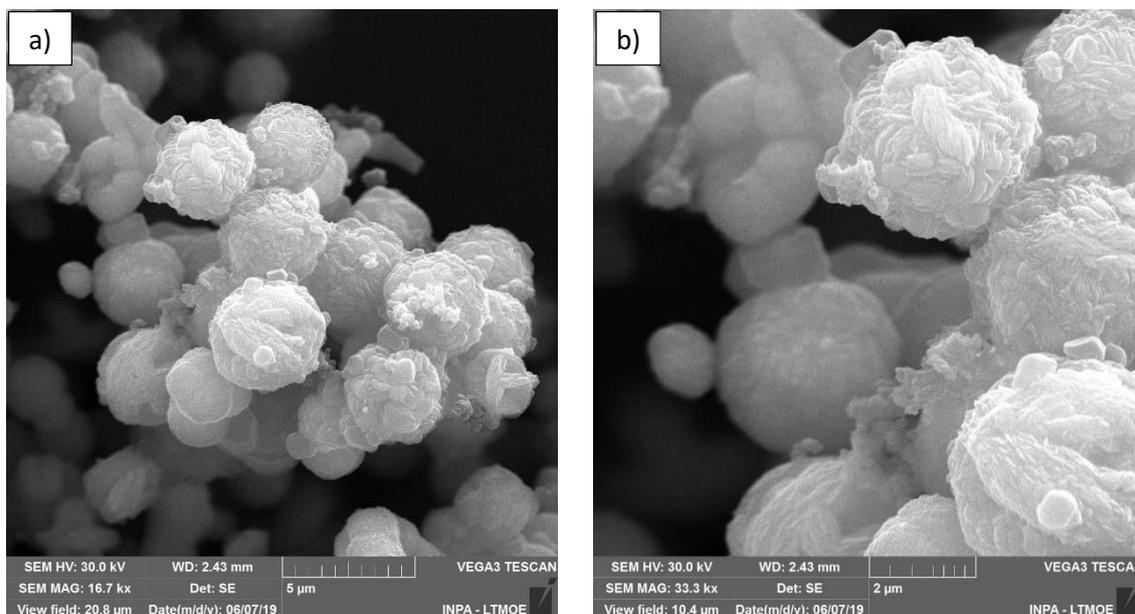
Fonte: Próprio autor (2019).

Patil et al. (2018) reportam que tanto os precursores e os modos de condições de síntese desempenham papéis importantes na formação da morfologia dos materiais. Para obter as nano partículas esférica utilizou os seguintes materiais de partida de CuSO_4 (fonte de Cu) e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (fonte de S) contribuem para formar as nanopartículas. A liberação rápida de S^{2-} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ não controla os tamanhos de nanocristais e somente partículas nano esféricas são sintetizadas.

Heydari et al. (2017), em seu trabalho reportaram a síntese de nano esferas de CuS por rota solvotermal a partir dos precursores nitrato de cobre e tioureia, nas seguintes condições de síntese, em uma temperatura de 160 $^\circ\text{C}$ por um período 24h.

Na Figura 12, a forma das partículas de CuS/C-75 não é exatamente esférica, por este motivo alguns autores utilizam o termo esferoidal ou esferoides. Outra característica observada nas imagens de MEV da Figura 12 (a-b) é formação de uma morfologia mais rugosa com presença de aglomerados ao redor dos esferoides. A Figura 12-b encontra-se em uma escala mais próxima de 2 μm , a qual é possível observar melhor a presença desses aglomerados.

Figura 12 - Imagens de MEV da amostra sintetizada de CuS/C-75



Fonte: Próprio autor (2019).

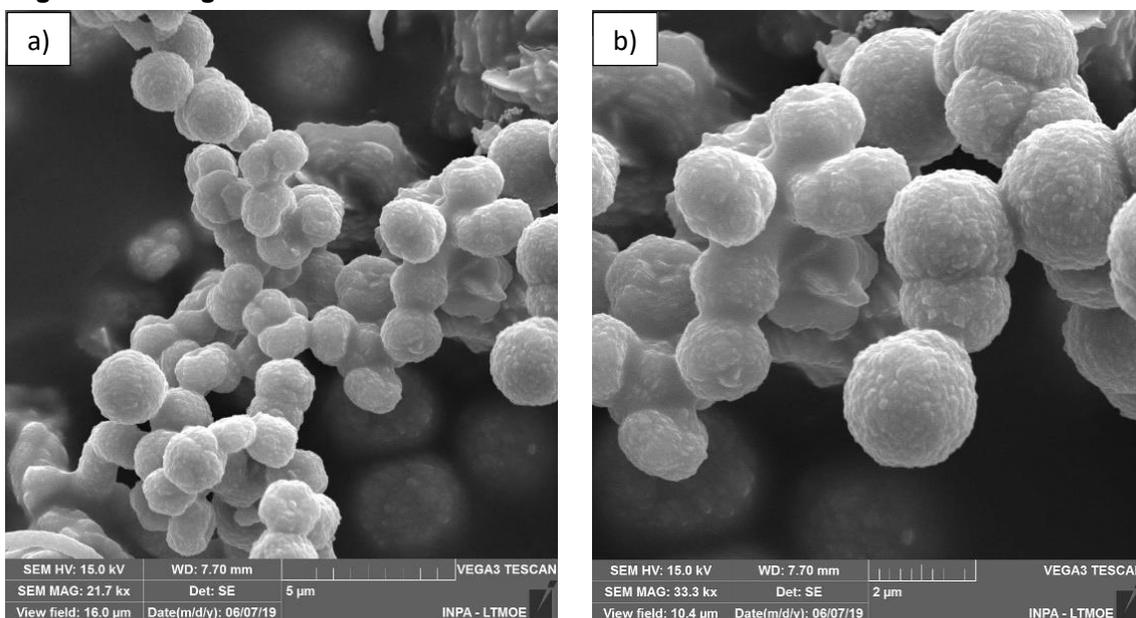
Falqueto (2017, p. 45) reporta que a presença de aglomerados pode levar à uma diminuição no valor de capacidade específica do material, uma vez que é necessário o contato entre as partículas do material ativo e do coletor de corrente a fim de drenar a maior quantidade possível de elétrons. Quando o material apresenta aglomerados, esse contato ocorre apenas nas partículas superficiais e as partículas presentes no seu interior não participam das reações de oxirredução.

Então, se o material redox ativo estiver realmente sendo recoberto por carbonos, estes vão interferir nos processos redox da amostra e conseqüentemente vai interferir no valor de capacitância específica do material e veremos quais das concentrações de carbono a síntese pode influenciar na resposta eletroquímica e na estabilidade do material.

Na Figura 13 (CuS/C-150) para uma quantidade intermediária de carbono, o material apresentou uma morfologia esferoidal, porém as partículas estão mais aglomeradas, neste caso é possível visualizar a aglutinação de algumas partículas.

As imagens da Figura 13, apresentaram uma morfologia esferoidal parecido com a morfologia da Figura 11, porém as imagens da Figura 11, apresentam uma morfologia mais esférica, que as imagens da Figura 13, logo podem até apresentarem uma resposta eletroquímica bem mais próxima uma da outra.

Figura 13 - Imagens de MEV da amostra sintetizada de CuS/C-150



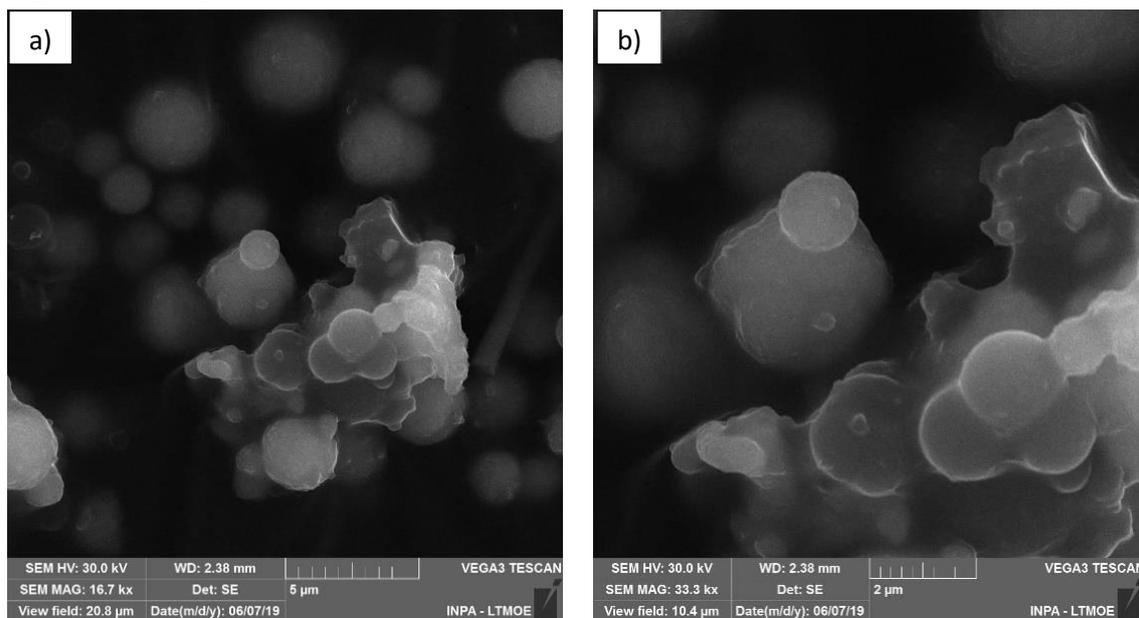
Fonte: Próprio autor (2019).

Na Figura 13 (a-b), podemos ainda observar nas duas imagens, morfologias esferoidais. Isto nos induz a dizer que para as condições iniciais de síntese (Temperatura, Tempo de reação, Volume de solução no reator e outros fatores), têm a tendência em formar microesferas. Visto que para algumas condições diferentes de síntese por rota hidrotermal, já foram obtidas diferentes morfologias para o CuS.

Peng et al. (2014) reportam em seu trabalho a síntese de CuS a partir de tioureia como precursora de enxofre e nitrato de cobre como precursora de Cobre, fixando-se o tempo de reação de 24h a uma temperatura de 150 °C e variando-se os solventes (Água, etanol, glicol e glicerol) e obtiveram as respectivas morfologias: nanoplacas; nanopartículas; microesferas e nanoflores.

Pela técnica de DRX, observou-se uma diminuição da intensidade dos picos da amostra de CuS, na presença de glicose para obtenção de carbono, à medida que a concentração de glicose na síntese aumentava havia o aparecimento de formação de um halo entre 15 a 35 graus (2θ), que foi caracterizado como a formação de material amorfo a base de carbono.

Figura 14 - Imagens de MEV da amostra sintetizada de CuS/C-300



Fonte: Próprio autor (2019).

Para as 3 condições de síntese (CuS/C-75, CuS/C-150 e CuS/C-300), o carbono amorfo obtido por desidratação e carbonização da glicose por rota hidrotermal, de uma certa forma acabou recobrando o material redox-ativo de CuS e alguns autores chamam de sistema core-shell de carbono poroso (ZEIGER, 2017).

5.2 Caracterização Estrutural

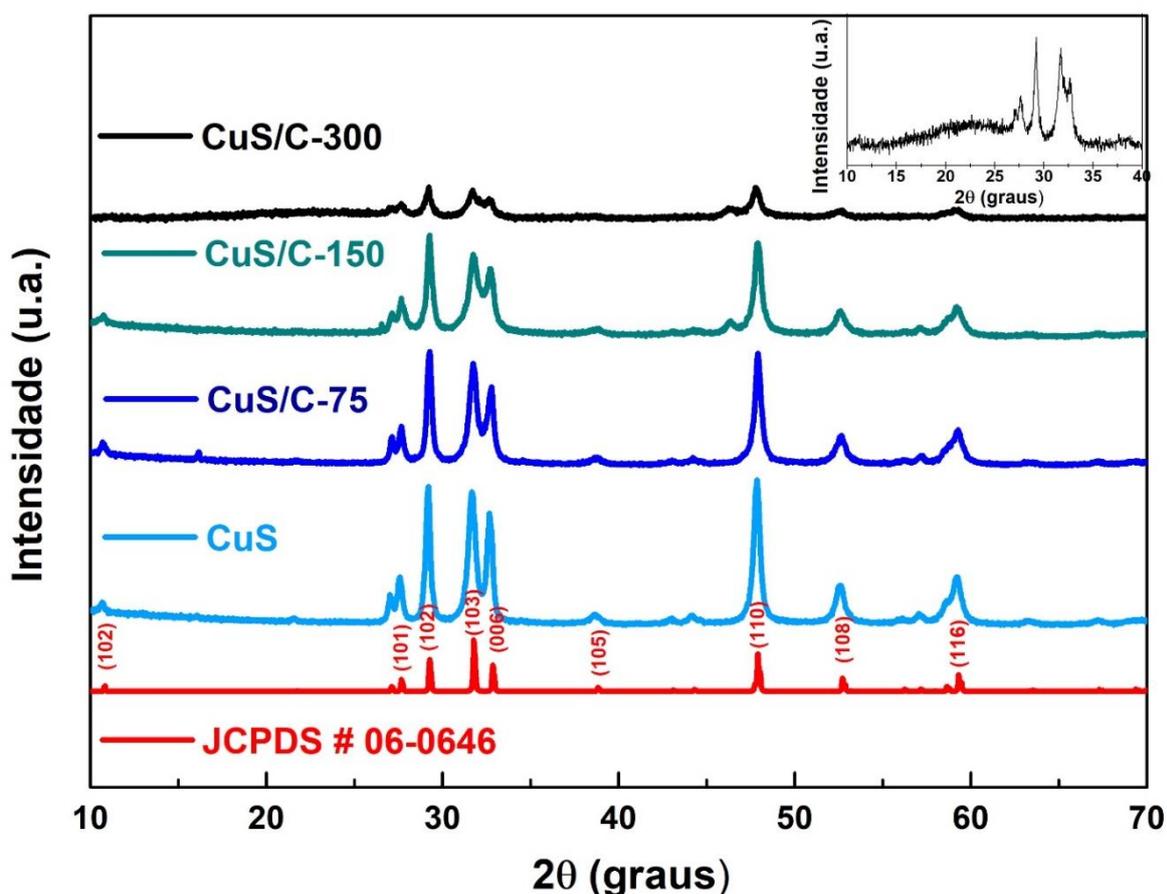
5.2.1 Difração de Raio-X

Na Figura 15 está representado o DRX das amostras sintetizadas. É possível observar que as reflexões em $2\theta = 10,79; 27,56; 29,18; 31,67; 32,69; 38,99; 47,85; 52,60$ e $59,16^\circ$, correspondendo respectivamente aos planos (h k

l) de (1 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 0 3), (0 0 6), (1 0 5), (1 1 0), (1 0 8) e (1 1 6), que está indexado com a ficha cristalográfica do Covelite CuS (JCPDS nº 06-0646).

No difratograma para a síntese de CuS é possível verificar uma boa cristalinidade do material que está diretamente relacionado com a intensidade dos picos, mas à medida que se vai adicionando glicose e ácido cítrico (CuS/C-75; CuS/C-150 e CuS/C-300) para obtenção de carbono junto a síntese de CuS observou-se que as intensidades dos picos ficaram menor, indicando uma diminuição na fase de cristalização do material de CuS.

Figura 15 - DRX das amostras CuS e CuS/C indexadas na ficha JCPDS#06-0646



Fonte: Próprio autor (2019).

No difratograma da amostra CuS/C-300 onde foi adicionado uma maior quantidade de glicose, é possível observar a presença de um halo amorfo largo e de baixa intensidade entre os ângulos de 15 e 35°, isto é uma característica de materiais amorfo a base de carbono, no caso a glicose foi utilizada como precursora de carbono usando ácido cítrico como catalisador para promover

hidrólise, desidratação, reações de condensação, polimerização, aromatização e carbonização (SAHU et al., 2012; BIBEKANANDA et al., 2017).

A presença de material amorfo na amostra de CuS/C-300, como observado no insert entre 10 e 40° da amostra, pode possivelmente confirmar a formação de material a base de carbono como descrito anteriormente nos resultados das imagens de MEV da Figura 14.

Portanto, pela técnica de DRX pode-se supor a formação de material a base de carbono em torno do material redox-ativo devido a diminuição das intensidades dos picos de CuS, até a formação do halo entre os ângulos 15 a 35° no difratograma.

O tamanho de cristalito também foi calculado de acordo com a fórmula de Scherrer.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (6)$$

Onde o comprimento de onda de raios X da radiação Cu K α , λ é 0,154056 nm e K é a constante de espaço (0,9), β é a largura e meia altura do pico de difração (FWHM) e θ é o ângulo de difração.

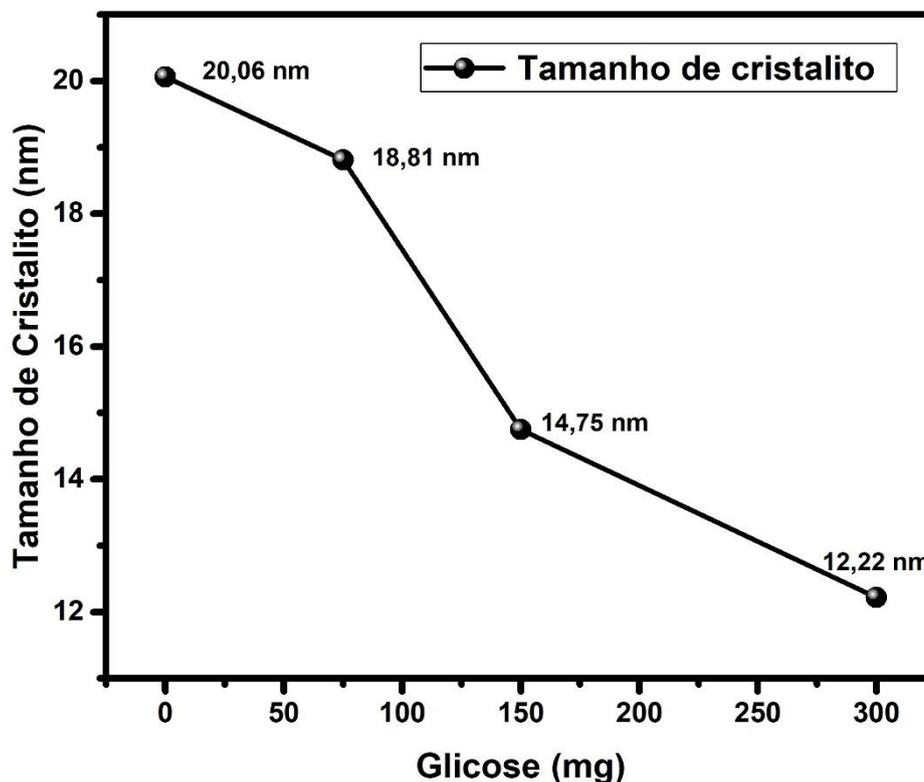
O pico localizado na posição de 2θ (29,18°) foi utilizado para realizar o cálculo do tamanho de cristalito das quatro condições de sínteses.

Na Figura 16 observa-se o comportamento do tamanho do cristalito (20,06, 18,81, 14,75 e 12,22 nm) em função da adição de glicose para as respectivas sínteses (CuS, CuS/C-75; CuS/C-150 e CuS/C-300). O raio crítico de equilíbrio será tão menor quanto maior for o grau de supersaturação, ilustrando uma maior facilidade de nucleação para soluções de alto grau de supersaturação. Por fim, a etapa de crescimento tende a prosseguir até que a concentração do soluto atinja o valor da solubilidade de equilíbrio termodinâmico (CUSHING et al., 2004).

Santos (2016), em seu trabalho fez o estudo do tamanho do cristalito, estimando pela equação de Debye-Scherrer, a partir do pico mais intenso da fase ferrita, e observou a diminuição do tamanho dos cristalitos (25, 19, 12,11, 10 e 9nm) para as respectivas concentrações de alumínio (Al=X) (X=0, X=0,2, X=0,4, X=0,8 e X=1,0).

Portanto, a Figura 16 corrobora as informações do efeito do aumento da concentração (Agora a partir da adição de glicose) com a diminuição do tamanho de cristalito.

Figura 16 - Tamanho dos cristalitos formados em função de glicose adicionada na síntese



Fonte: Próprio autor (2019).

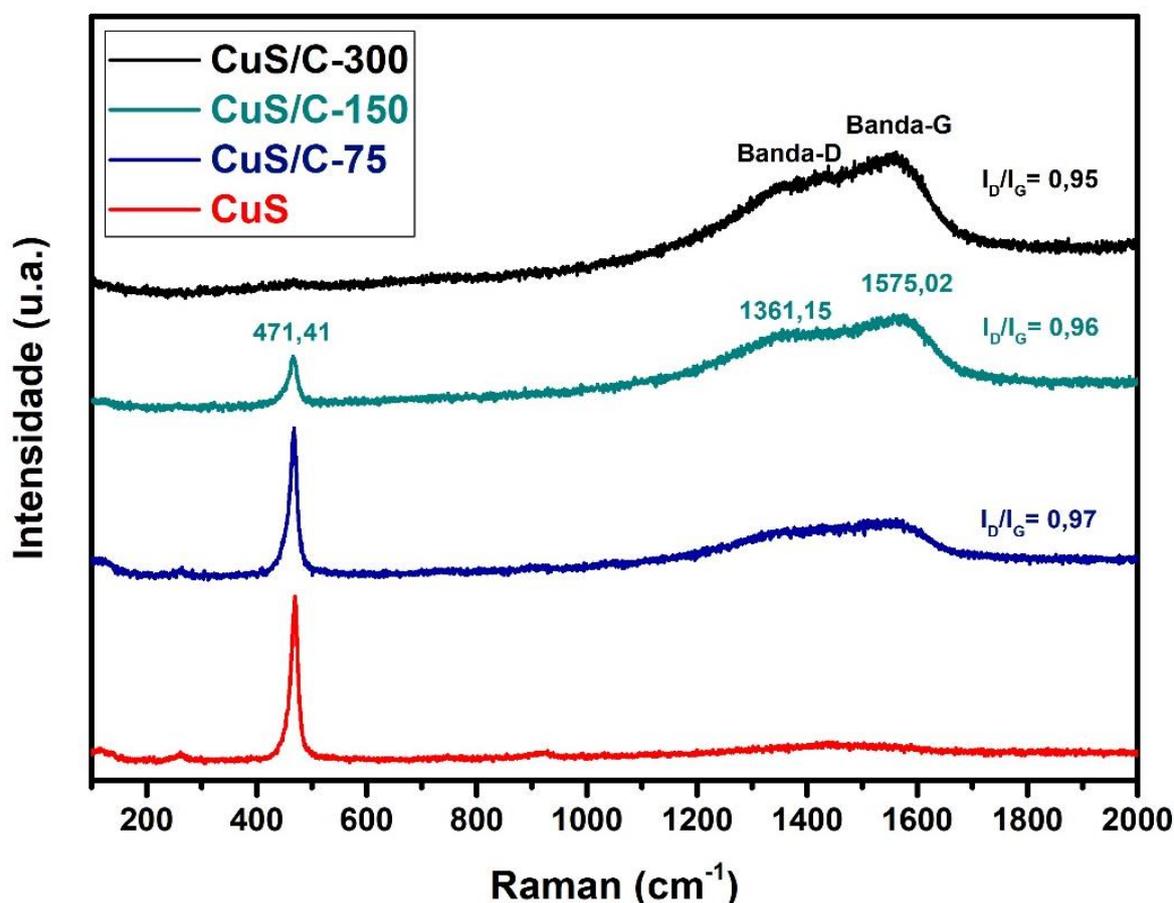
5.2.1 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman, foi usado para investigar o carbono presente nas amostras e confirma a presença de CuS. Na Figura 17, há duas bandas largas para as amostras de CuS/C-75; CuS/C-150 e CuS/C-300, com intensidades variadas, localizadas em $1361,15$ e $1575,02$ cm^{-1} para cada amostra, tornando-se cada vez mais evidente quando se adiciona mais glicose para obtenção de carbono e um pico bem intenso localizado em $471,41$ cm^{-1} , para as sínteses de CuS, que foi diminuindo a intensidade do pico para as sínteses CuS/C-75; CuS/C-150 e CuS/C-300, até quase o seu desaparecimento do pico, como observado nos quatro espectros Raman da figura 17.

Segundo Foley et al. 2018, as bandas localizadas em 1361,15 e 1575,02 cm^{-1} , são denominadas de bandas D e G de carbono respectivamente. Estas bandas estão associadas com: banda D (desordem do carbono 1361,15 cm^{-1}) e Banda G (grafitização do carbono 1575,02 cm^{-1} , correspondendo ao modo de estiramento da ligação sp^2 do átomo de carbono).

O pico intenso em 471,41 cm^{-1} é identificado como o modo de estiramento da ligação de S-S presente na molécula de CuS, confirmando a presença da covelita como já reportado em outros trabalhos (WANG et al, 2018; XIONG et al, 2018).

Figura 17 – Espectroscopia Raman das amostras de CuS, CuS/C-75, CuS/C-150 e CuS/C-300.



Fonte: Próprio autor (2019).

A relação de intensidade de pico das bandas D e G (I_D/I_G) mostra o grau de grafitação dos materiais de carbono; a menor relação de I_D/I_G , o mais alto o grau de grafitação (LIU et al. 2013). Os valores medidos de I_D/I_G foram 0,97; 0,96; e 0,95 para CuS/C-75, CuS-C-150 e CuS/C-300, respectivamente, isto

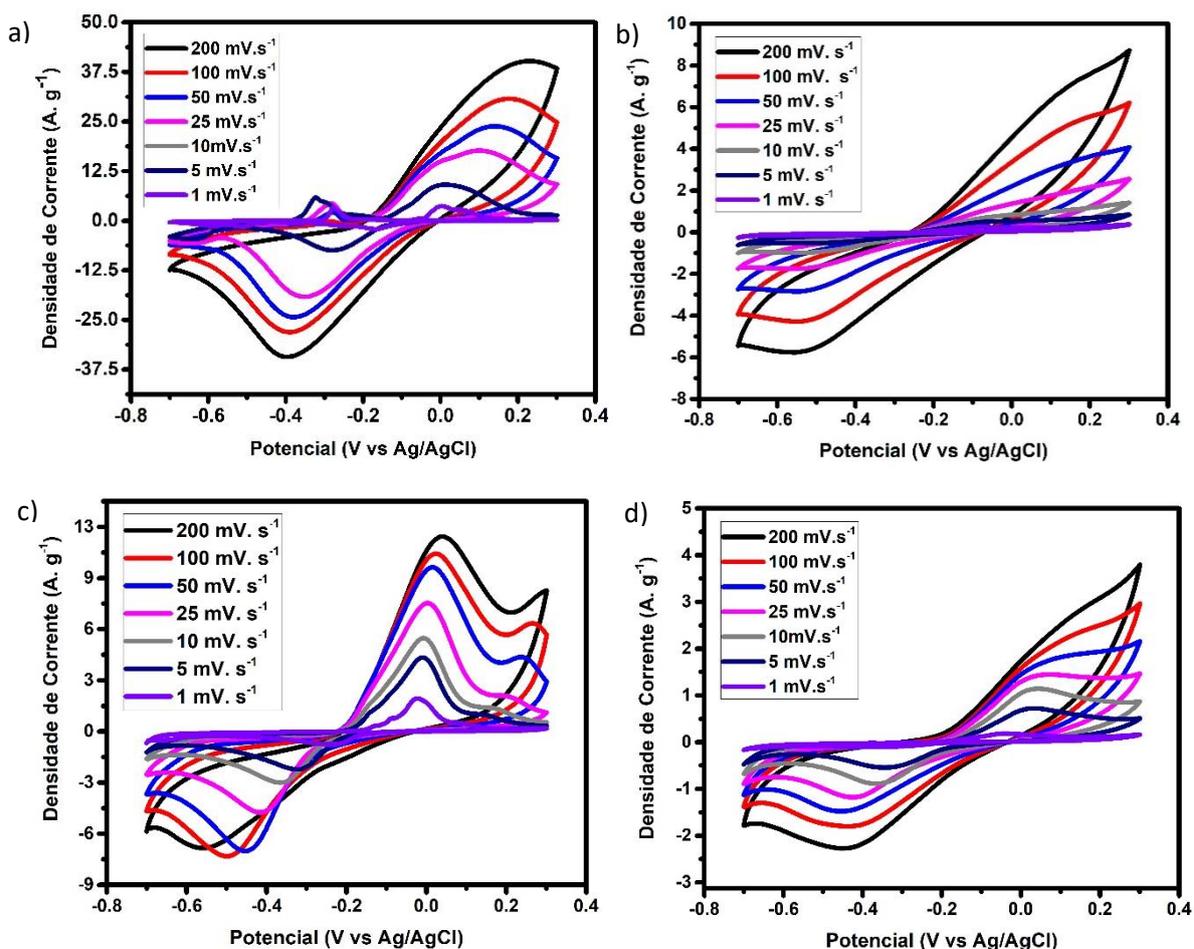
demonstra que a amostra de CuS/C-300, apresentou um grau mais alto de grafitação em relação as outras amostras de CuS/C-75, CuS/C-150 (WU et al, 2015).

5.3 Caracterização Eletroquímica

5.3.1 Voltametria Cíclica (CV)

Os perfis voltamétricos referentes as quatro condições de síntesis, podem ser observados na Figura 18.

Figura 18 - Curvas de CV das amostras sintetizadas dentro de uma janela de potencial de -0,7 a 0,3 V para as velocidades de varreduras de 1, 5, 10, 25, 50, 100 e 200 mV s^{-1} . a) CuS; b) CuS/C-75; c) CuS/150-B; d) CuS/C-300



Fonte: Próprio autor (2019).

Pode ser observado na Figura 18 (a-d) os voltamogramas para as quatro condições de sínteses, os perfis das curvas que vão se diferenciando à medida que foi sendo adicionado glicose para obtenção de carbono, mas para cada condição de síntese as curvas são semelhantes para as diferentes velocidades de varreduras.

A partir dos perfis das curvas de voltametria cíclica é observado que os materiais obtidos apresentam picos de oxidação e redução que podem ser claramente definidos e esta característica mostra um comportamento faradaico dos eletrodos, mas esses picos redox são diretamente influenciados pela formação de carbonos gerados na síntese através da adição de glicose e ácido cítrico (BROUSSE et al., 2015).

Para as menores taxas de varreduras em cada condição de síntese, a definição dos picos aumenta conforme é reduzida a velocidade de varredura, fato que ocorre por que o acesso dos íons OH^- ao interior do eletrodo ocorre de forma mais lenta, possibilitando que ocorra uma interação com maior número de sítios ativos.

Na Figura 19 - a, na síntese de CuS ocorre o aparecimento de um segundo par de pico de redox em -0,64 (catódico) e -0,31V (anódica) para a condição de síntese de CuS quando a velocidade de varredura é reduzida para $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, indicando que neste eletrodo ocorrem mais de um processo redox na faixa de potencial que vai de -0,70 a 0,30 V, porém a partir das sínteses com glicose para obtenção de carbono, os picos intermediários somem ou são mascarados pelo carbono que é obtido na síntese.

O pico anódico em 0,00 V e o pico catódico em -0,64 V nas curvas VC da Figura 19 - a, (CuS) podem ser atribuídos à reação eletroquímica reversível de CuS/CuSOH em um eletrólito aquoso alcalino, que é semelhante a outros sulfetos metálicos, como NiS/NiSOH e CoS/CoSOH (FU et al., 2016).

Jin et al. (2019), em seu trabalho fazem uma abordagem mais minuciosa para o mecanismo de reação em meio alcalino para CuS com o eletrólito OH^- , em solução aquosa de KOH 2M, numa janela de -0,7 a 0,3 V em baixas velocidades varredura. Eles propõem que para CuS em eletrólito alcalino, ocorre uma reação redox reversível de transição $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ para formar CuSOH, a reação é mostrada na eq. (7) . Além disso, pode ocorrer uma reação colateral do CuS para produzir Cu^0 em eletrólito alcalino eq. (8). Assim, o outro par de picos redox (-0,3

V/-0,25 V) pode ser devido à reação redox reversível de Cu^0/Cu^+ , como mostrado na eq. (9).

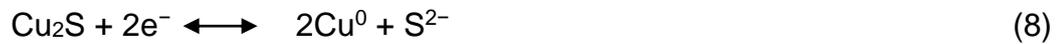
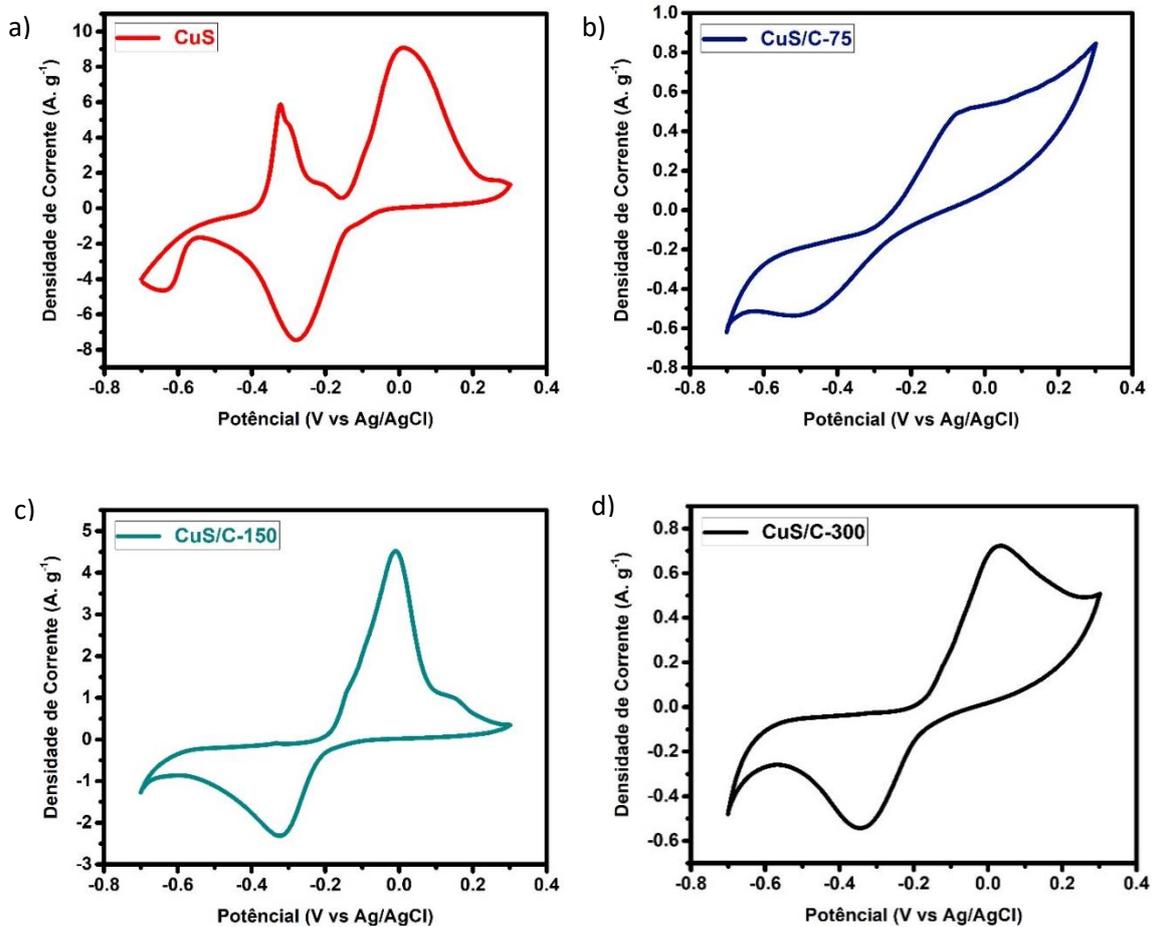


Figura 19 - Curvas de VC na taxa de varredura 5 mVs^{-1} a) CuS; b) CuS/C-75; c) CuS/C-150; d) CuS/C-300.



Fonte: Próprio autor (2019).

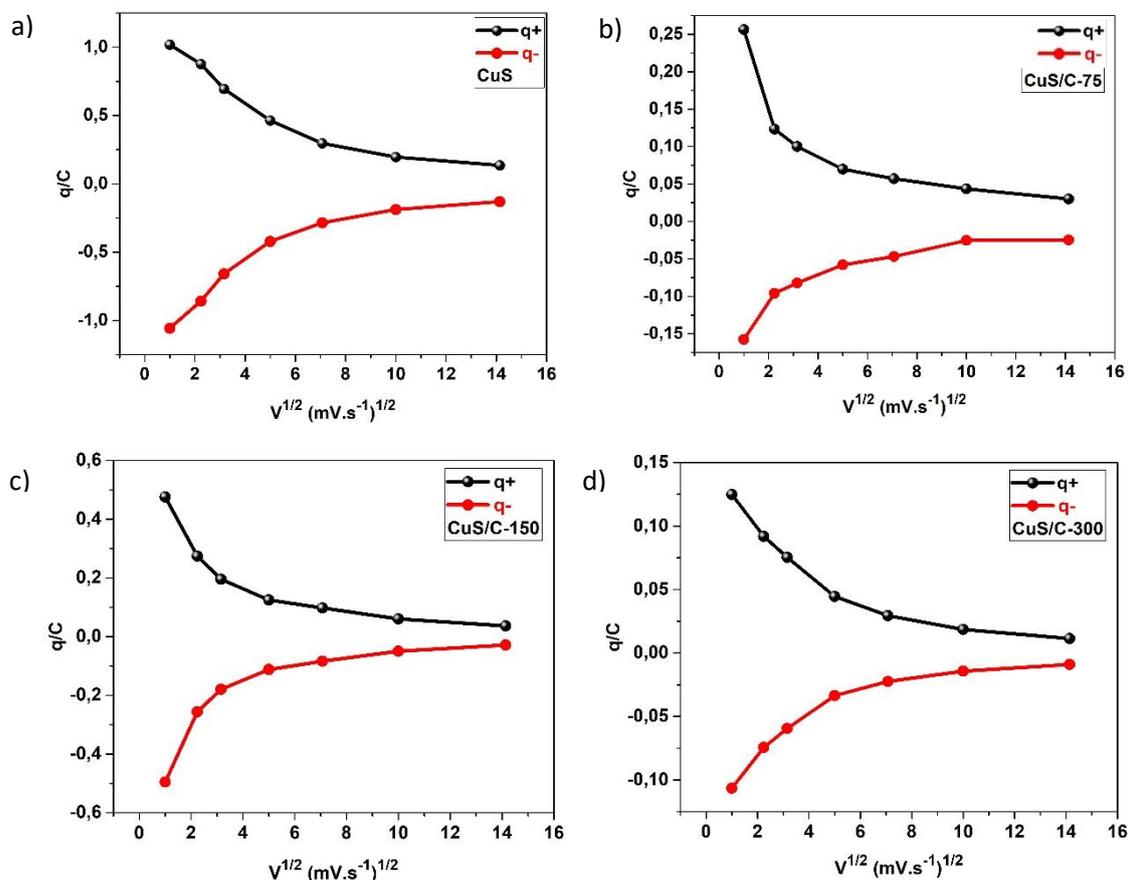
Na Figura 19. Estão representadas as curvas de VC das amostras na taxa de varredura de 5 mV.s^{-1} , para verificar a resposta eletroquímica de cada condição síntese. A área da curva corresponde à carga acumulada pelo material e de fato indica que uma maior quantidade de material ativo que está envolvido na reação

eletroquímica. Conseqüentemente a resposta eletroquímica deve ser maior para os materiais que apresentarem uma maior área.

Por voltametria cíclica, a amostra de CuS (FIGURA.19-a) apresentou uma melhor resposta eletroquímica, sendo contribuído por processos redox intermediários que aparecem em baixas velocidades de varredura. Para as outras condições de sínteses que apresentam carbono, a que apresentou melhor resposta eletroquímica foi CuS/C-150 (FIGURA 19 - c) e para as demais condições de sínteses CuS/C-75 e CuS/C-300 apresentaram uma menor área e conseqüentemente uma menor resposta eletroquímica, isto demonstra como a quantidade de material a base de carbono pode influenciar na resposta eletroquímica do material sintetizado.

Para verificar o comportamento das amostras em estudo, utilizando-se a equação de Randles-Sevcik, com adequações para construir os gráficos da figura 20.

Figura 20 - As curvas de cargas anódicas e catódicas pela raiz quadrada da velocidade de varredura dos eletrodos: CuS, CuS/C-75, CuS/C-150 e CuS/C-300



Fonte: Próprio autor (2019).

Foram analisadas as cargas catódicas ($q+$) e anódicas ($q-$), pela raiz quadrada da velocidade em $(V)^{1/2}$ para cada eletrodo.

Observa-se um comportamento logarítmico das cargas anódicas e exponencial para as cargas catódicas. Isto demonstra que para as altas taxas de varredura os materiais apresentam até certo ponto uma linearidade, porém os eletrodos perdem essa linearidade para as baixas taxas de velocidade apresentando um comportamento não linear em todos os pontos.

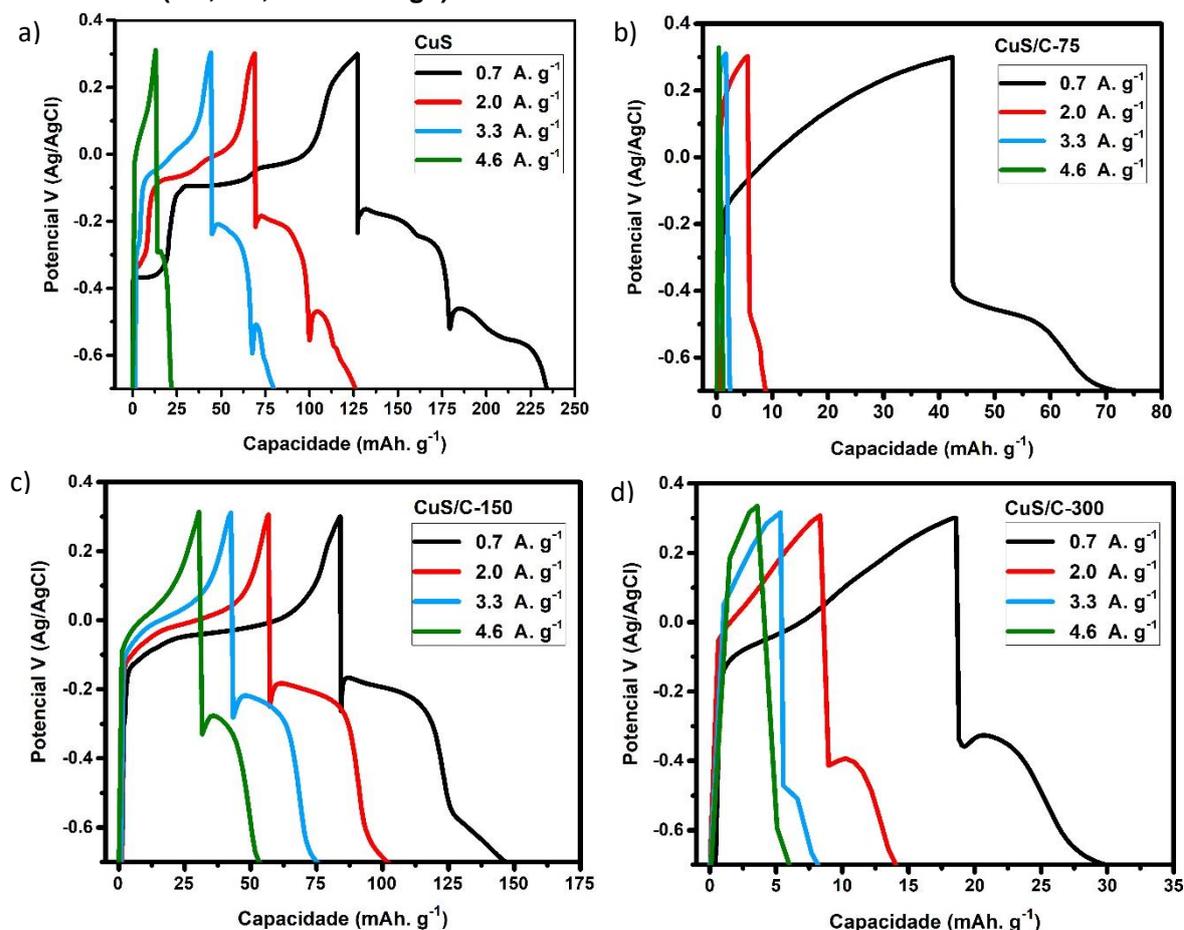
Para um processo eletroquímico que é controlado por difusão e que não existem processos de adsorção de íons, observa-se um comportamento linear das densidades de corrente de pico anódica ($J_{p,a}$) e pico catódica ($J_{p,c}$) em função de $v^{1/2}$ para ambas as superfícies, o que não vale para sistemas com adsorção de íons. Quanto à reversibilidade dos sistemas forem analisados, os valores da razão entre as densidades de corrente ($|J_{p,a} / J_{p,c}| = 1$) e o comportamento das densidades de corrente de pico anódica ($J_{p,a}$) e pico catódica ($J_{p,c}$) em função de $v^{1/2}$ apresentará um comportamento linear (MELO, J.R.S., 2016).

5.3.2 Carga e Descarga Galvanostática (CDG)

A Técnica eletroquímica de Carga-Descarga Galvanostática (CDG) é considerada como método confiável para estimar o desempenho de capacitância do eletrodo, e através dessa técnica foram realizadas medições para o cálculo das capacitâncias específicas dos eletrodos em estudos. As curvas CDG dos eletrodos CuS e CuS/C nas densidades de correntes (0,7; 2,0; 3,3 e 4,6 A.g⁻¹), na faixa de potencial de -0,7 a 0,3 V estão ilustradas na Figura 21. A forma não-linear das curvas CDG confirma que o mecanismo para o eletrodo tipo bateria é a principal fonte de armazenamento de carga nos eletrodos.

Ao observamos o perfil das curvas de CDG dos eletrodos (FIGURA 21 a-d), quando a densidade de corrente aplicada aumenta de 0,7 para 4,6 A.g⁻¹, nota-se que a curva de carga e descarga diminui drasticamente, isto indica que o material apresenta uma alta condutividade e baixa resistência interna (WANG et al, 2016).

Figura 21 - Curvas CDG dos eletrodos CuS e CuS/C (a, b, c e d) nas diferentes densidades de corrente (0.7; 2.0; 3.3 e 4.6 A.g⁻¹).



Fonte: Próprio autor (2019).

Embora os valores capacidade de específica dos eletrodos com os materiais ativos diminuam com o aumento da densidade de corrente, isto ocorre devido ao envolvimento insuficiente do material ativo na reação redox que ocorre muito rápido (HEYDARI, 2017).

Na Figura 21 observam-se as curvas de carga e descarga das amostras que apresentam características não linear, e que exibem platôs de voltagens proeminentes com diferentes zonas de polarização. Os comportamentos dos platôs de tensão são resultantes da transição de fase seguido por uma queda acentuada de tensão por polarização de concentração para os eletrodos, e estes platôs de descargas correspondem aos potenciais de picos catódicos da voltametria cíclica e podem ser bem mais evidentes em baixas velocidades de varredura, estas comparações de pico de corrente na VC com os platôs na curvas CDG é bem visível nas Figuras 19 e 21 para velocidade de varredura baixa e para uma menor densidade de corrente (WINTER, 2004).

A Tabela 1 mostra os valores de capacidade específica obtidos pelas curvas de descarga galvanostática (FIGURA 20 a - d), e todos foram calculados nas respectivas densidades de correntes (0,7; 2,0; 3,3 e 4,6 A.g⁻¹).

Tabela 1. Os valores capacidade das amostras em diferentes densidades de corrente.

Dens. Corr. (A.g⁻¹)		0,7	2,0	3,3	4,6
CuS		107,23	55,64	30,01	24,76
CuS/C-75	Capacidade (mA.h.g⁻¹)	50,04	28,65	3,37	1,36
CuS/C-150		67,28	44,85	33,37	23,28
CuS/C-300		15,73	6,93	4,49	3,56

Fonte: Próprio autor (2019).

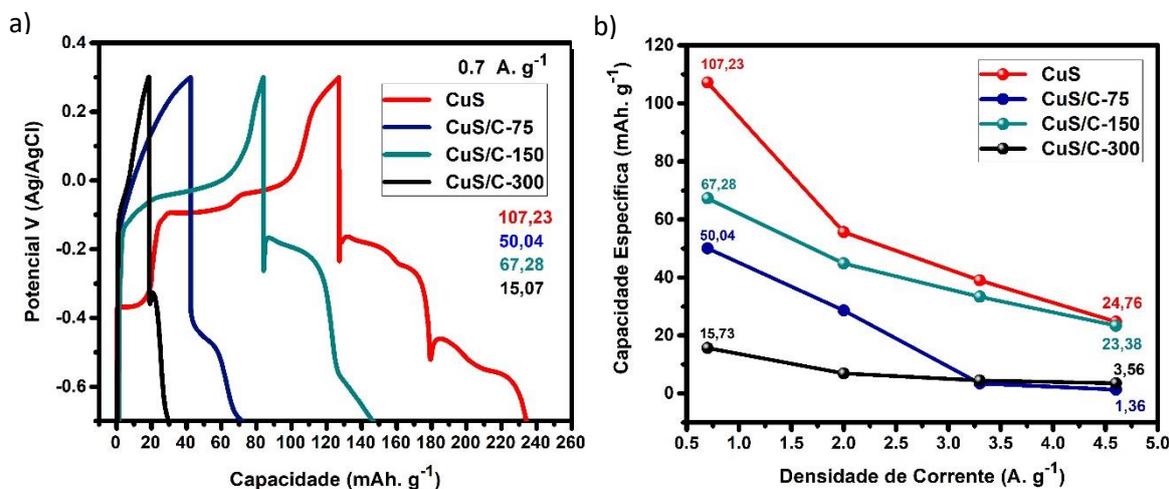
Na Figura 22 - b, está representado o gráfico da capacidade específica dos eletrodos em diferentes densidades de corrente, calculados a partir das curvas de CDG para comparação e apresentação de suas capacidades de taxa de retenção.

A partir das curvas de descargas (FIGURA 22 - a) foram calculadas pela eq. (3) os valores capacidade específica na densidade de corrente de 0,7 A.g⁻¹ dos eletrodos e os valores obtidas foram: 107,23; 50,04; 67,28 e 15,07 mA.h.g⁻¹ respectivamente para CuS, CuS/C-75, CuS/C-150 e CuS/C-300.

O que se pode notar em relação aos valores de capacidade específica através das curvas de CDG (FIGURA 22 - a), quando adicionado glicose na síntese para obtenção de carbono, em comparação com a capacitância específica do CuS sem adição de glicose, observou-se os valores bem abaixo do valor de CuS.

Para a síntese de CuS/C-75 (75mg de glicose) a capacidade específica caiu para 46,58%, para CuS/C-150 (150mg de glicose) 62,58% e para CuS/C-300 (300mg de glicose) 13,85%, porém nota-se que para um valor intermediário de glicose na síntese, o eletrodo de CuS/C-150 apresentou uma melhor resposta de capacidade específica com uma retenção de 62,58%.

Figura 22 - (a) Curvas CDG dos eletrodos CuS e CuS/C para a densidade de corrente de $0,7 \text{ A.g}^{-1}$ (b) Relação entre capacidade específica vs densidades de corrente dos respectivos eletrodos CuS e CuS/C



Fonte: Próprio autor (2019).

5.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

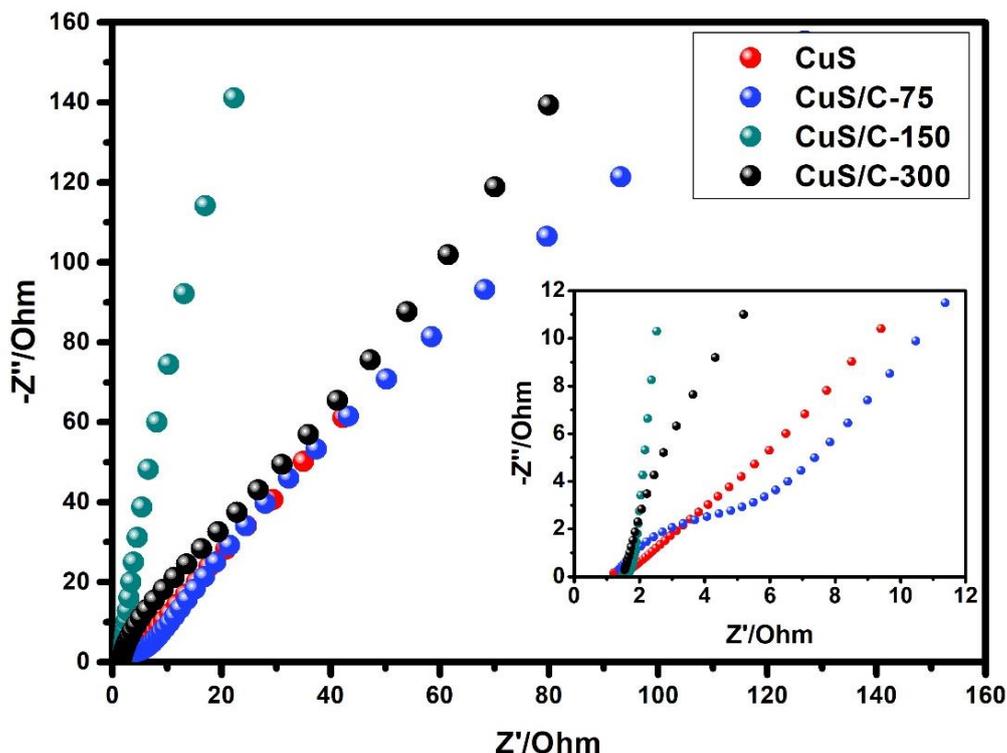
Para investigar a cinética da reação eletroquímica dos eletrodos, foi realizada espectroscopia de impedância eletroquímica. Essas medições foram realizadas a uma tensão de circuito aberto na faixa de frequência de 100 kHz a 0,01 Hz, conforme mostrado na Figura 23.

Em alta frequência no eixo real Z' , os valores resistência da solução (R_s) para o CuS ($1,21 \Omega$); CuS/C-75 ($1,39 \Omega$); CuS/C-150 ($1,48 \Omega$) e para o CuS/C-300 ($1,54 \Omega$). A resistência de transferência de carga (R_{tc}) do material é determinada pelo diâmetro do semicírculo. O CuS apresentou um pequeno semicírculo com R_{tc} de ($0,3 \Omega$), apresentando uma linha diagonal na baixa frequência e um pequeno semicírculo na alta frequência, o que sugere um típico comportamento capacitivo de Warburg controlado por difusão. A resistência de Warburg (Z_w) está ligado à resistência de difusão iônica. A amostra de CuS/C-75, teve uma pequena tendência em formar o semicírculo, mas não chegou a formar, seguido pela formação rapidamente da linha diagonal em baixa frequência. CuS/C-150; CuS/C-300 não apresenta a formação do semicírculo, porém não apresentando resistência a transferência de carga.

Carvalho e Andrade (2006), relatam que no gráfico de Nyquist há duas regiões que podem ser identificadas no plano de impedância complexa: uma

região linear com ângulo de fase $\pi/4$ (45°), correspondendo à difusão semi-infinita e representada pela impedância de Warburg, Z_w , e uma segunda região linear ainda em baixas frequências com um ângulo de fase de $\pi/2$ (90°), associada com uma resposta puramente capacitiva.

Figura 23 - Gráficos Nyquist das amostras de CuS; CuS/C-75; CuS/C-150 e CuS/C-300



Fonte: Próprio autor (2019).

A inclinação da linha da curva de CuS está mais próxima do ângulo de 45° com características de processos controlado por difusão. E a mostra de CuS/C-150 apresenta um ângulo de fase mais acentuado próximo de 90° com uma resposta mais capacitiva.

5.3.2 Parâmetros de Ragone

As densidades de energia específicas e as densidades de potência foram calculadas pelas eq. (4) e eq. (5), e a partir dos valores obtidos, foi construído o gráfico do Ragone (FIGURA 24). De acordo com a eq. (4), uma capacidade específica maior pode fornecer maior densidade de energia. As reações redox

mais ricas e a rápida transferência de elétrons/íons dos eletrodos de CuS e CuS/C-150 foram mais úteis com os melhores valores de capacitância específica, e que contribuíram para uma maior densidade de energia nos eletrodos (JIN et al., 2019).

Tabela 2. Os valores de densidade de energia e potência dos eletrodos na densidade de corrente de 0.7 A.g⁻¹

Eletrodos	Densidade de Energia (Wh.Kg ⁻¹)	Densidade de Potência (W.Kg ⁻¹)
CuS	37,53	166,67
CuS/C-75	10,33	145,83
CuS/C-150	21,68	218,75
CuS/C-300	4,97	350,00

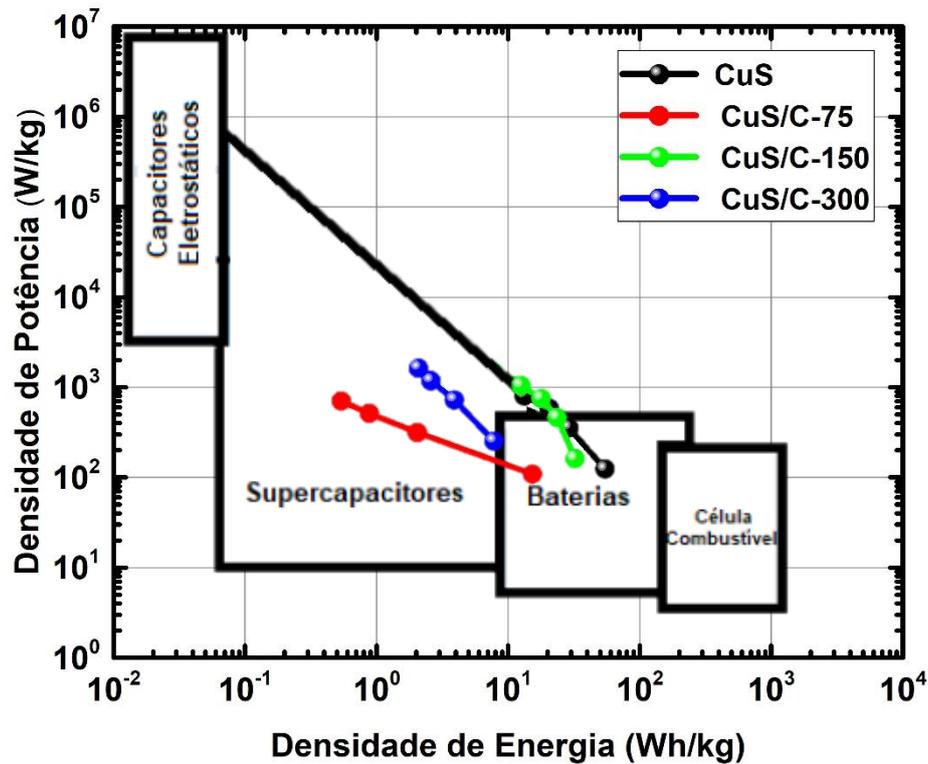
Fonte: Próprio autor (2019).

A densidade de potência e densidade de energia são parâmetros muito importantes para avaliar seu desempenho/eficiência operacional dos dispositivos de armazenamento de energia (EL-KADY et al., 2012). A fim de representar e comparar o desempenho geral dos eletrodos de CuS e CuS/C, o gráfico de Ragone (que é o gráfico da densidade de energia em função da densidade de potência) será mostrado na Figura 24.

Como visto, as densidades de energia dos eletrodos CuS e CuS/C-150 são muito mais altas do que aquelas dos eletrodos de CuS/C-75 e CuS/C-300. Na Tabela 2 as densidades de energia máximas obtidas foram de 37,53 e 21,68 W.h.kg⁻¹ alcançadas para os respectivos eletrodos CuS e CuS/C-150 com as respectivas densidades de potência de 166,67 e 218,75 W.kg⁻¹, e no gráfico de Ragone os valores destes eletrodos estão bem próximos.

Em seu recente trabalho Liu et al. (2018) sintetizaram nanoestrutura oca de covelite (CuS), além disso, montaram os dispositivos híbrido de CuS com carvão ativado que operou em uma janela de tensão de 1,55 V e exibiu uma densidade máxima de energia de 15,97 Wh.kg⁻¹ e uma densidade de potência de 3088,9 W.kg⁻¹ em solução de KOH 3M.

Figura - 24 Gráfico de Ragone dos eletrodos sintetizados



Fonte: Próprio autor (2019).

Heydari et al. (2017) reportaram a síntese de nanoesfera oca de covelite (CuS) por rota solvotermal, o eletrodo operava em uma janela de tensão de 0,5 V e exibiam uma densidade máxima de energia de 47,4 Wh.kg⁻¹, onde foi alcançada para o eletrodo de CuS com uma densidade de potência de 300 W.kg⁻¹ em solução de KOH 6M.

Os resultados no gráfico de Ragone demonstraram que os eletrodos CuS e CuS/C-150 têm grande potencial para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia, devido ao bom desempenho. Já os eletrodos CuS/C-75 e CuS/C-300, também apresentaram um bom desempenho no gráfico de Ragone, na região dos supercapacitores e baterias.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível sintetizar CuS e CuS/Carbono por meio rota de síntese hidrotermal, onde observou-se que a variação da concentração de glicose foi determinante tanto na morfologia quanto na resposta eletroquímica.

Pela técnica de MEV observou-se a formação de materiais com morfologia esferoidal para todas as condições de síntese, no entanto houve mudanças na superfície do material conforme aumentava-se a concentração de glicose. Tais mudanças foram ocasionadas devido à alta aglomeração de carbono proveniente da variação de glicose na síntese, observadas através das micrografias do MEV.

O método e as condições de sínteses proporcionaram a formação de CuS na forma covelite (JCPDS nº 06-0646), o que foi confirmado pela técnica de DRX. Observou-se a diminuição da intensidade dos picos nos difratogramas de CuS/Carbono conforme o aumento da concentração de glicose na síntese para obtenção de carbono. Havendo a presença de um halo entre 15 a 35° na amostra CuS/C-300, característico de material amorfo.

Os tamanhos médios de cristalitos dos materiais foram calculados pela equação de Debye-Scherrer, utilizando a técnica de DRX. Os valores obtidos foram de: 20,06; 18,81; 14,75 e 12,22 nm para as respectivas sínteses CuS, CuS/C-75; CuS/C-150 e CuS/C-300. Com o aumento da concentração de glicose, notou-se a diminuição do tamanho de cristalito.

Com a espectroscopia Raman, foi possível confirmar a presença de CuS e carbono nas amostras: a banda da amostra de sulfeto de cobre, como já reportado na literatura em 471,41 cm^{-1} e para as sínteses com glicose para obtenção de carbono, as bandas localizadas em 1361,15 e 1575,02 cm^{-1} , característico de átomos de carbono com ligações sp^2 .

Os valores de capacidade específica dos eletrodos de CuS, CuS/C-75; CuS/C-150 e CuS/C-300 em 0.7 A.g⁻¹ foram respectivamente: 107,23; 50,04; 67,28 e 15,07 mAh.g⁻¹, estes valores mostram que eles são bons armazenadores de cargas, com destaque para os eletrodos de CuS, CuS/C-150.

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para entender o comportamento cinético entre o eletrodo e eletrólito. A resistência da solução; A resistência de transferência de carga (R_{tc}) do material, que foi

determinada pelo diâmetro do semicírculo, na alta frequência, o que sugere um típico comportamento capacitivo de Warburg controlado por difusão. A resistência de Warburg (Z_w) está ligado à resistência de difusão iônica. E uma breve classificação pelo gráfico de Nyquist sobre o processo de armazenamento de carga (capacitiva e difusional).

Os valores de densidade de energia (37,53; 10,03; 21,68 e 4,97 Wh.Kg⁻¹) e densidade potência (166,67; 148,83; 218,75 e 350,00 W.Kg⁻¹), estes valores obtidos foram utilizados como parâmetros em uma breve classificação no gráfico de Ragone, em função do tipo de dispositivo de armazenamento de energia, que melhor se enquadra os eletrodos em estudo.

Portanto, os resultados obtidos pelas técnicas de MEV; DRX; Raman, VC, CDG e EIE foram satisfatórios nas caracterizações; estruturais, morfológica e caracterização eletroquímica do CuS e CuS/Carbono sintetizados. Tal fato mostra que a síntese por rota hidrotermal em meio aquoso foi satisfatória. E os materiais sintetizados apresentaram resultados promissores para a aplicação em dispositivo de armazenamento de energia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALI, F.; LIU, X.; ZHOU, D.; YANG, X.; XU, J.; SCHENK, T.; MÜLLER, J.; SCHROEDER, U.; CAO, F.; DONG, X. Silicon-doped hafnium oxide anti-ferroelectric thin films for energy storage. **J. Appl. Phys.**, 122: 144105, 2017.
- ALSHAMMARI, W.; PATIL, D. S.; PAWAR, S. A. & SHIN, J. C. Silver nanowires-copper sulfide core/shell nanostructure for electrochemical supercapacitors. **Materials Today Chemistry**, 5: 72-80, 2017.
- AUGUSTYN, V.; SIMON, P.; DUNN, B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. **Energy Environ. Sci.**, 7: 1597–1614, 2014.
- BIBEKANANDA, D.; JAYARAMAN, B.; NAM, H.K & JOONG, H.L. Enhanced electrochemical and photocatalytic performance of core-shell CuS@carbon quantum Dots@carbon hollow nanospheres. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 9: 2459–2468, 2017.
- BOUROUSHIAN, M. **Monographs in Electrochemistry: Electrochemistry of Metal Chalcogenides**. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. 2010. Cap. 1. p.1
- BRISCOE, J.; MARINOVIC, A.; SEVILLA, M.; DUNN, S.; TITIRICI, M. Biomass-driven carbon quantum dot sensitizers for solid-state nanostructured solar cells. **Angew. Chem.**, 54: 4463–4468, 2015.
- BROUSSE, T.; BELANGER, D.; LONG, J. W. “To Be or Not To Be Pseudocapacitive?”. **Journal of The Electrochemical Society**, 162, (5): 5185-5189, 2015.
- BYRAPPA, K. & ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. **Prog. Cryst. Growth Charact.**, 53: 117-166, 2007.
- CASERO, E. et al. Differentiation between graphene oxide and reduced graphene by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). **Electrochem. Commun**, 20, (1): 63–66, 2012.
- CARVALHO L. A & ANDRADE, A. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis **Quim. Nova**, 29, (4): 796-804, 2006.
- CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O’CONNOR, C. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. **J. Chem. Rev.**, 104: 3893- 3946, 2004.
- DE, B.; BALAMURUGAN, J.; KIM, N. H & LEE, J. H. Enhanced electrochemical and photocatalytic performance of core-shell cus@carbon quantum dots@carbon hollow nanospheres. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 9: 2459–2468, 2017a.

DE, B.; KUILA, T.; KIM, N.H & LEE, J. H. Carbon dot stabilized copper sulphide nanoparticles decorated graphene oxide hydrogel for high performance asymmetric supercapacitor. **Carbon**, 122: 247-257, 2017b.

URGA, I.; K.; RAO, S. S.; REDDY, A. E.; GOPI, C. V. V.M & KIM, H-J. Achieving copper sulfide leaf like nanostructure electrode for high performance supercapacitor and quantum-dot sensitized solar cells. **Applied Surface Science**, 435: 666–675, 2018.

EL-KADY, M. F.; STRONG, V.; DUBIN, S. & R. B. KANER, R. B. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors. **Science**. 335: 1326–1330, 2012.

FALQUETO, J. B. Desenvolvimento de uma nova rota de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas para a obtenção de nanopartículas de espinélio de manganês e lítio dopados com alumínio para aplicação em baterias de íons lítio. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2017. Dissertação de mestrado, 45 p.

FERREIRA, L.M. Caracterização eletroquímica de eletrodos de carbon black modificados com hidroquinona e g-c₃n₄ visando aplicações em supercapacitores. Curitiba, Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFP, 2017. Trabalho de conclusão de curso, 33 p.

FILHO, P. C. S & SERRA, O. A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de terras raras. **Quim. Nova**, 38 (5): 679-696, 2015.

FOLEY, S.; GEANEY, H.; BREE, G.; STOKES, K.; CONNOLLY, S.; ZAWOROTKO, M.J. & RYAN, K. M. Copper Sulfide (Cu_xS) Nanowire-in-Carbon Composites Formed from Direct Sulfurization of the Metal-Organic Framework HKUST-1 and Their Use as Li-Ion Battery Cathodes. **Adv. Funct. Mater.**, (28): 1800587, 2018.

FU, W.; HAN, W.; ZHA, H.; MEI, J.; LI, Y.; ZHANG, Z. & XIE, E. Nanostructured CuS networks composed of interconnected nanoparticles for asymmetric supercapacitors. **Phys.Chem.Chem.Phys.**, 18: 24471, 2016.

FYTILI, D. E ZABANIOTOU,A. Social acceptance of bioenergy in the context of climate change and sustainability—a review. **Curr. Opin. Green. Sustain. Chem.** 8: 5–9, 2017.

GOGOTSI, Y.; R. M. PENNER, R. M. Energy Storage in Nanomaterials – Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like? **ACS Nano**, 12: 2081, 2018.

GONZÁLEZ, A.; GOIKOLEA, E.; BARRENA, J. A. & MYSYK, R. Review on supercapacitors: technologies and materials. **Renew. Sustain. Energy Rev.** 58: 1189–1206, 2016.

HEYDARI, H.; MOOSAVIFARD, S. E.; ELYASI, S. & SHAHRAKI, M. Nanoporous CuS nano-hollow spheres as advanced material for high-performance supercapacitors. **Applied Surface Science**, 394: 425–430, 2017.

Huggins, R. A., (2010 p. 237), *Fundamentals, Materials and Applications. Energy Storage*, Springer.

HUNG, K.; MASARAPU, C.; KO, T. & WEI, B. Wide-temperature range operation supercapacitors from nanostructured activated carbon fabric. **J. Power Sources**, 193: 944–949, 2009.

JERÓNIMO, G. F. Nanoespumas de Ni-Cu Funcionalizadas com Óxidos/Hidróxidos de Cobalto para Supercondensadores do Tipo Redox. Técnico Lisboa, 2016. Dissertação de mestrado, 2-16 p.

JIANG, Y. & LIU, J. Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review. **Energy Environ. Mater.**, 2: 30–37, 2019.

JIN, K.; ZHOU, M.; ZHAO, H.; ZHAI, S.; GE, F.; ZHAO, Y. & CAI, Z. Electrodeposited CuS nanosheets on carbonized cotton fabric as flexible supercapacitor electrode for high energy storage. **Electrochimica Acta**, 295: 668-676, 2019.

LIU, Y.; ZHOU, Z.; ZHANG, S.; LUO, W. & ZHANG, G. Controllable synthesis of CuS hollow microflowers hierarchical structures for asymmetric supercapacitors. **Applied Surface Science**, 442: 711–719, 2018.

LIU, X. H.; ZHOU, L.; LIU, L. Q.; BIAN, L.; FENG, X. T & PU, Q. S. Hollow, Spherical Nitrogen-Rich Porous Carbon Shells Obtained from a Porous Organic Framework for the Supercapacitor. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 5: 10280, 2013.

LUKATSKAYA, M. R.; DUNN, B. & GOGOTSI, Y. Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage. **Nature Communications**, 7: 12647, 2016.

LUKATSKAYA, M. R.; KOTA, S.; LIN, Z. F.; ZHAO, M. Q.; SHPIGEL, N.; LEVI, M. D.; HALIM, J.; TABERNA, P. L.; BARSOUM, M. W.; SIMON, P. & GOGOTSI, Y. Ultra-high rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides. **Nat. Energy**, 2: 17105, 2017.

MATHIS, S. T.; KURRA, N.; WANG, X.; PINTO, D.; SIMON, P. & GOGOTSI, Y. Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems. **Adv. Energy Mater.** 1902007, 2019.

MELO, J. R. S. Eletrodos sólidos modificados por pontos quânticos de cdte/cd(sr) e sua caracterização eletroquímica. Recife. Programa de Pós-

Graduação em Ciência de Materiais - UFPE, 2016. Dissertação de mestrado, 47 p.

MIALON, G.; TÜRKAN, S.; DANTELLE, G.; COLLINS, D. P.; HADJIPANAYI, M.; TAYLOR, R. A.; GACOIN, T.; ALEXANDROU, A.; BOILOT, J.-P. High Up-Conversion Efficiency of YVO₄:Yb, Er Nanoparticles in Water down to the Single-Particle Level. **J. Phys. Chem.**, 114: 22449 - 22454, 2010.

PAKULSKI, D.; GORCZYŃSKI, A.; CZEPA, W.; LIU, Z.; ORTOLANI, L.; MORANDI, V.; PATRONIAK, V.; CIESIELSKI, A. & SAMORÌ, P. Novel Keplerate type polyoxometalate-surfactant-graphene hybrids as advanced electrode materials for supercapacitors. **Energy Storage Materials**, 17: 186–193, 2019.

PATIL, A.; M.; LOKHANDE, A. C.; SHINDE, P. A. & LOKHANDE, C. D. Flexible asymmetric solid-state supercapacitors by highly efficient 3d nanostructured α -mno₂ and H-CuS electrodes. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 10: 16636–16649, 2018.

PENG, H.; MA, G.; MU, J.; SUN, K. & LEI, Z. Controllable synthesis of CuS with hierarchical structures via a surfactant-free method for high-performance supercapacitors. **Materials Letters**. 122: 25–28, 2014.

RAZA, W.; ALI, F.; RAZA, N.; LUO, Y.; KIM, K.-H.; YANG, J.; KUMAR, S.; MEHMOOD, A.; KWON, E.E. Recent advancements in supercapacitor technology. **Nano Energy**, 52: 441–473, 2018.

REVERCHON, E. & ADAMI, R. Nanomaterials and supercritical fluids. **J. Supercrit. Fluids**, 37: 1-22, 2006.

SAHU, S.; BEHERA, B.; MAITI, T. K & MOHAPATRA, S. Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents. **Chem. Commun.** 48: 8835-8837, 2012.

SANTOS, A. R.; MENEZES, D. B.; ELLENA, J. & ANDRADE, M. B. Aplicação da espectroscopia raman na caracterização de minerais pertencentes a uma geocoleção. **Quim. Nova**, 42, (5): 489-496, 2019.

SANTOS, H.F. Propriedades Magnéticas de Ferritas Mistas de Níquel e Alumínio. Rio de Janeiro, Instituto Militar de Engenharia, 2016. Tese de doutorado, 36 p.

SARANYA M.; SANTHOSH, C.; RAMACHANDRAN, R.; KOLLU, P.; SARAVANAN, P.; VINOBA, M.; JEONG, S. K. & GRACE, A. N. Hydrothermal growth of CuS nanostructures and its photocatalytic properties. **Powder Technology**, 252: 25–32, 2014.

SHAMRAIZ, U.; HUSSAIN, R.A. & BADSHAH, A. Fabrication and applications of copper sulfide (CuS) nanostructures. **Journal of Solid. State Chemistry**, 238: 25–40, 2016.

SHEN, L.; WANG, J.; XU, G.; LI, H.; DOU, H.; ZHANG, X. NiCo₂S₄ Nanosheets Grown on Nitrogen-Doped Carbon Foams as an Advanced Electrode for Supercapacitors. **Adv. Energy Mater.** 5: 2–8, 2015.

SILVA, Y. F. F & BORTONI, E. C. Sistemas de armazenamento de energia elétrica em redes inteligentes: características, oportunidades e barreiras. **Rev. Bras. de Ener.**, 22 (1): 48-73, 2016.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; Princípios de análise instrumental, 5^a. ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.

SUI, Y.; HU, H.; QI, J.; ZHOU, Y.; WEI, F.; HE, Y.; MENG, Q.; REN, Y. & SUN, Z. Facile synthesis of Cu_{1.96}S nanoparticles for enhanced energy density in flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 29: 11187–11198, 2018.

VISWANATHA, R. & SARMA, D. D. In Nanomaterials Chemistry: Recent Developments and New Directions. Weinhein, 2007. Capítulo 4.

WANG, X.; WANG, M.; ZHANG, X.; LI, H. & GUO, X. New Carbon Composites and Materials: Synthesis, Properties and Applications. **J. Energy Chem.** 25: 26–34, 2016.

WANG, D. P.; KUMAR, V.; ZHOU, K.; LAW, A. W. K.; LEE, P. S.; LOU, J & CHEN, Z. MOFs-derived copper sulfides embedded within porous carbon octahedra for electrochemical capacitor applications. Cite this: **Chem. Commun.** 51: 3109, 2015.

WANG, Y.; ZHANG, Y.; LI, H.; PENG, Y.; LI, J.; WANG, J.; HWANG, B-J. & ZHAO, J. Realizing high reversible capacity: 3D intertwined CNTs inherently conductive network for CuS as an anode for lithium ion batteries. **Chemical Engineering Journal**, 332: 49–56, 2018.

WINTER, M., BRODD, R.J., (2004), What are batteries, fuel cells and supercapacitors?. **Chem. Rev.**, 104 (10): 4245–4270.

WU, D.; WANG, Y.; ZHANG, C. & ZHU, H. 3D flowerlike copper sulphide Nanostructures Synthesized from copper (I) hollow oxide Microspheres. **Procedia Eng.**, 36: 25–33, 2012.

XIE, J.; YANG, P.; WANG, Y.; QI, T.; LEI, Y. & LI, C. Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: Theory and solutions. **J. Power Sources**, 401: 213–223, 2018.

XIONG, G.; KUNDU, A. & FISHER, T. S. Thermal management in electrochemical energy storage systems. in: Thermal Effects in Supercapacitors, Springer, 2015, p.1–10.

XIONG, F.; FAN, Y.; TAN, S.; ZHOU, L.; XU, Y.; PEI, C.; AN, Q. & MAI, L. Magnesium storage performance and mechanism of CuS cathode. **Nano Energy**, 47: 210–216, 2018.

XU, Z.; LI, T.; ZHANG, F.; HONG, X.; XIE, S.; YE, M.; GUO, W. & LIU, X. Highly flexible, transparent and conducting CuS-nanosheet networks for flexible quantum-dot solar cells. **Nanoscale** 9: 3826–3833, 2017.

YU, X. Y.; YU, L.; WU, H. B. & LOU, X. W. Formation of nickel ulfidenanoframes from metal-organic frameworks with enhanced pseudocapacitive and electrocatalytic properties. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 54: 5331–5335, 2015.

ZEIGER, M. Next generation lectrochemical energy storage with nanocarbons and carbon nanohybrid materials. Saarbrucken, Universitat des Saarlandes, 2017. Dissertation zur Erlangung des Grades des Doktors der Naturwissenschaften, 25p.

ZHANG, J.; HUIJIE FENG, H.; YANG, J.; QIN, Q.; FAN, H.; CAIYING WEI, C. & ZHENG, W. Solvothermal Synthesis of Three-Dimensional Hierarchical CuS Microspheres from a Cu-Based Ionic Liquid Precursor for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 7: 21735–21744, 2015.

ZUTIM, P. Síntese, Caracterização e Testes Eletroquímicos de Dióxido de Manganês Nanométrico como Material de Eletrodo de Supercapacitores. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2018. Dissertação de Mestrado, 30 p.