

ALINE SALVIANO ZICA

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS DE
NANOCOMPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO E
ÓXIDOS METÁLICOS PARA APLICAÇÃO EM
SUPERCAPACITORES**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Física Aplicada, para obtenção do
título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2017

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

Zica, Aline Salviano, 1987-
Z77d Desenvolvimento de eletrodos de nanocompósitos de óxido
2017 de grafeno e óxidos metálicos para aplicação em
 supercapacitores / Aline Salviano Zica. – Viçosa, MG, 2017.
 xi, 49f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Maximiliano Luis Munford.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.46-49.

1. Nanocompósitos. 2. Materiais nanoestruturados.
3. Eletroquímica. 4. Eletrodos. 5. Capacitores. I. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Física. Programa de
Pós-graduação em Física. II. Título.

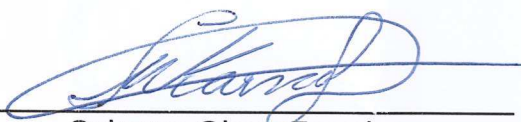
CDD 22 ed. 621.31242

ALINE SALVIANO ZICA

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS DE NANOCOMPÓSITOS DE ÓXIDO DE
GRAFENO E ÓXIDOS METÁLICOS PARA APLICAÇÃO EM
SUPERCAPACITORES**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 14 de dezembro de 2017.



Sukarno Olavo Ferreira



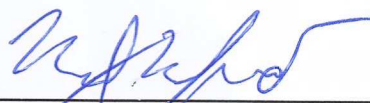
Renê Chagas da Silva



Mariana da Costa N. Pimenta Brandão



Daniel Zanetti de Florio



Maximiliano Luis Munford
(Orientador)

Dedico à minha família, especialmente à minha mãe Tânia!

Se você encontrar um caminho e ele não tiver obstáculos, ele provavelmente não te leva a lugar nenhum". (Frank Clark)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela saúde e força para conseguir chegar até aqui.

Ao meu orientador Maximiliano, pelos anos de trabalho, por todas as discussões e pelo imenso aprendizado que me proporcionou, pela ajuda em todos os momentos da minha pesquisa e também pela paciência!

Ao pessoal do LESPA, pelos momentos de discussão, aprendizado e pelos momentos de distração.

Aos professores e funcionários do departamento de física, pelo aprendizado e pelo convívio diário durante anos.

A minha família, meus pais e irmãos, pelo apoio incondicional, principalmente minha mãe, por sempre estar presente em todas as minhas batalhas, rezando e torcendo, sempre acreditando em mim!

Ao Renan, pelo apoio, compreensão, companheirismo e paciência em todos os momentos.

Aos colegas da pós graduação que tornaram os dias mais felizes.

À todos meus amigos que acompanharam toda a minha trajetória, compreendendo a minha ausência e me apoiando sempre!

À CAPES, FAPEMIG, ao CNPq pelo apoio financeiro e/ou material.

Sumário

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	ix
Resumo	x
Abstract	xi
1 Introdução	1
1.1 Dispositivos para armazenamento de energia	1
1.1.1 Processos Não Faradaicos	3
1.1.2 Processos Faradaicos	4
1.1.3 Capacitores Híbridos	5
1.2 Materiais Utilizados para Eletrodos de Supercapacitores	5
1.3 Objetivos	7
1.3.1 Objetivos Específicos	7
2 Técnicas Experimentais	8
2.1 Deposição Eletroforética	8
2.2 Técnicas Eletroquímicas	10
2.2.1 Eletrodeposição	10
2.2.2 Voltametria Cíclica	11
2.2.3 Descarga Galvanostática	12
2.3 Caracterização de Eletrodos Supercapacitores	13
2.3.1 Medida de Capacidade	15

3	Procedimentos	18
3.1	Montagem do Eletrodo	18
3.2	Deposição Eletroforética de Filmes Finos de GO	19
3.3	Eletrodeposição de metais sobre o GO	20
3.4	Tratamento térmico	21
3.5	Caracterização Física	21
3.6	Caracterização Eletroquímica	22
4	Resultados e Discussões	23
4.1	Caracterização Física	23
4.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	23
4.1.2	Espectroscopia Raman	25
4.2	Caracterização Eletroquímica - NiO/GO	26
4.2.1	Comportamento em diferentes eletrólitos (KOH x Na ₂ SO ₄)	26
4.2.2	Estudo da influência do NiO	27
4.2.3	Estudo da proporção e quantidades de GO e NiO	30
4.2.4	Curvas de Carga e Descarga	36
4.3	Comportamento Eletroquímico de Nanocompósitos de GO com Outros Metais .	37
5	Conclusões e Perspectivas	44
	Referências Bibliográficas	46

Lista de Figuras

1.1	(a) Esquema de um capacitor comum de placas paralelas; (b) Esquema de um capacitor eletrolítico; (c) Esquema de um capacitor eletroquímico.	2
1.2	Diagrama de Ragone, adaptado [4]	2
1.3	(a) Modelo proposto da região de dupla camada (adaptado [9]); (b) Esquema da representação da área porosa (adaptado[10])	3
1.4	(a) Esquema dos mecanismos faradaicos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito (adaptado [9]); (b) Esquema do mecanismo de armazenamento de carga que ocorre no eletrodo, incluindo Q_{NF} (capacidade de dupla camada) e Q_F (capacidade de difusão)(adaptado[10]).	5
2.1	Esquema da célula de deposição eletroforética.	9
2.2	Esquema da célula eletroquímica conectada ao potenciostato utilizada nas medidas eletroquímicas.	10
2.3	Esquema da eletrodeposição[19]adaptado.	11
2.4	(a) Gráfico do potencial em função do tempo para a medida de voltametria cíclica, (b) Voltamograma típico a uma velocidade de varredura constante. . . .	12
2.5	Gráfico típico de um eletrodo supercapacitor de Carga/Descarga galvanostática.	12
2.6	Voltamograma típico de um eletrodo puramente capacitivo e/ou pseudocapacitivo.	13
2.7	Voltamograma típico de um eletrodo governado pelos processos faradaicos.	14
2.8	Voltamograma de um eletrodo governado pelos processos não faradaicos e faradaicos.	14
2.9	Curvas características de carga/descarga para eletrodos com armazenamento de carga via processos não faradaicos.	15
2.10	Curvas características de carga/descarga para eletrodos com armazenamento de carga via processos faradaicos.	15
2.11	Gráfico da capacidade em função de $\nu^{-1/2}$	17

3.1	Esquema da construção do eletrodo utilizado.	19
3.2	Transiente de corrente.	21
4.1	Imagens de microscopia eletrônica de varredura de: (a)GO; (b) e (c)80 μ g de NiO/24 μ m de GO	24
4.2	Espectro Raman de Filmes Finos de: (a)GO; (b)10 μ g de NiO/2,5 μ m de GO e (c)80 μ g de NiO/2,5 μ m de GO.	25
4.3	Voltamogramas do eletrodo de nanocompósito 20 μ g de NiO/24 μ m de GO de NiO em duas soluções diferentes, 0,5M KOH e 1M Na ₂ SO ₄ , em 30mV/s.	26
4.4	Capacidade específica versus $\nu^{-1/2}$ do nanocompósito 20 μ g de NiO/24 μ m de GO em duas soluções diferentes: 0,5M KOH e 1M Na ₂ SO ₄ em 30mV/s.	27
4.5	Voltamograma de 24 μ m de GO (curva preta) e 20 μ g de NiO/24 μ m de GO (curva verde) em 10 mV/s em 0,5M KOH.	28
4.6	Voltamograma com a separação das contribuições das correntes não faradaica (região cinza) de: (a)20 μ g de NiO/24 μ m de GO; (b) eletrodo de GO, todos em 10 mV/s.	29
4.7	Capacidade versus quantidade de óxido de níquel para eletrodos com diferentes espessuras de GO.	30
4.8	Capacidade total versus $\nu^{-1/2}$ para amostras com diferentes quantidades de óxido de níquel em filmes de GO com espessura de: (a) 6 μ m e (b) 24 μ m. Linhas traçadas a partir do ajuste de retas aos dados experimentais.	32
4.9	Gráfico de descarga com densidade de corrente de 100 μ A para diferentes nanocompósitos.	36
4.10	(a)Voltamogramas dos eletrodos de nanocompósitos de óxido de manganês/GO, óxido de níquel/GO, óxido de cobalto/GO e GO em $\nu = 50$ mV/s (b) Capacidade total em função de $\nu^{-1/2}$ dos respectivos óxidos.	38
4.11	(a) Voltamogramas dos eletrodos de nanocompósitos óxido de manganês/GO, óxido de cobalto/GO, CoO-MnO/GO e GO em $\nu = 50$ mV/s (b) Capacidade total versus $\nu^{-1/2}$ dos respectivos nanocompósitos.	40
4.12	(a)Voltamogramas dos eletrodos de nanocompósitos de óxido de manganês/GO, óxido de níquel/GO, NiO-MnO/GO e GO em $\nu = 50$ mV/s (b) Capacidade total versus $\nu^{-1/2}$ dos respectivos nanocompósitos.	41
4.13	(a) Voltamogramas dos eletrodos de nanocompósitos de óxido de cobalto/GO, óxido de níquel/GO, NiO-CoO/GO e GO em $\nu = 50$ mV/s (b) Capacidade total versus $\nu^{-1/2}$ dos respectivos nanocompósitos.	43

Lista de Tabelas

3.1	Relação dos elementos utilizados para eletrodeposição e suas respectivas concentrações e potencias de redução.	20
4.1	Valores de coeficientes lineares k'_1 e angulares k'_2 (com respectivas incertezas) de linhas ajustadas ao Q^* como função de $\nu^{-1/2}$ (Figura 4.8).	33
4.2	Valores de coeficientes lineares k'_1 e angulares k'_2 (com respectivas incertezas) de linhas ajustadas ao Q^* como função de $\nu^{-1/2}$ (Figura 4.10(b)).	38
4.3	Valores de coeficientes lineares k'_1 e angulares k'_2 (com respectivas incertezas) de linhas ajustadas ao Q^* como função de $\nu^{-1/2}$ (Figura 4.11(b)).	40
4.4	Valores de coeficientes lineares k'_1 e angulares k'_2 (com respectivas incertezas) de linhas ajustadas ao Q^* como função de $\nu^{-1/2}$ (Figura 4.13(b)).	43

Resumo

ZICA, Aline Salviano, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2017. **Desenvolvimento de eletrodos de nanocompósitos de óxido de grafeno e óxidos metálicos para aplicação em supercapacitores.** Orientador: Maximiliano Luís Munford.

Neste trabalho foram desenvolvidos eletrodos baseados em nanocompósitos de grafeno oxidado (GO) e óxidos metálicos para aplicação em eletrodos supercapacitores. Estes nanocompósitos permitem grandes valores de carga armazenada comparados a eletrodos com somente um destes materiais. O ponto principal deste trabalho é estudar a influência da quantidade e proporção de cada um dos nanomateriais constituintes do nanocompósito no comportamento eletroquímico dos eletrodos. Foram utilizadas para a produção destes nanocompósitos as técnicas de deposição eletroforética e eletrodeposição. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanocompósitos de óxido de níquel sobre GO (NiO/GO) mostraram que as partículas de NiO foram depositadas sobre a superfície das folhas de GO, comprovando a formação do nanocompósito. A espectroscopia Raman confirmou a presença de NiO sobre o GO. As técnicas de voltametria cíclica e carga/descarga galvanostática foram utilizadas para caracterização eletroquímica dos eletrodos obtidos. Verificou-se que existe um limite para a capacidade voltamétrica (24mC/cm^2) com o aumento da quantidade de nanocompósito no eletrodo, independente da proporção de NiO/GO. O aumento da espessura do GO contribuiu para o aumento dos processos faradaicos. Por outro lado, o aumento na quantidade de NiO contribuiu significativamente para uma intensificação dos processos não-faradaicos, indicando um aumento da área superficial dos nanocompósitos. Foram produzidos também nanocompósitos a partir de misturas entre os seguintes metais: níquel, cobalto e manganês. O nanocompósito misto que apresentou maior capacidade voltamétrica quando comparado aos nanocompósitos produzidos apenas com um dos metais foi o nanocompósito misto de óxido de níquel com óxido de cobalto sobre GO.

Abstract

ZICA, Aline Salviano, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2017. **Development of graphene oxide and metal oxide nanocomposite electrodes for application in supercapacitors** . Adviser: Maximiliano Luís Munford.

In this work, electrodes based on nanocomposites of graphene oxide (GO) and metal oxide were developed for application in supercapacitor electrodes. These nanocomposites have large stored charge values compared to electrodes with only one of these materials. The main goal of this work is to study the influence of the quantity and proportion of each of the constituent nanomaterials of the nanocomposite on the electrochemical behavior of the electrodes. The techniques of electrophoretic deposition and electrodeposition were used for the production of these nanocomposites. Scanning electron microscopy images of the nanocomposites of nickel oxide on GO (NiO/GO) showed that the NiO particles were deposited on the surface of the GO sheets, proving the formation of the nanocomposite. Raman spectroscopy confirmed the presence of NiO on GO. The techniques of cyclic voltammetry and galvanostatic loading / discharge were used for the electrochemical characterization of the electrodes obtained. It was verified that there is a limit for the voltammetric capacity ($24\text{mC}/\text{cm}^2$) with the increase of the amount of nanocomposite in the electrode, independent of the NiO / GO ratio. The increase in GO thickness contributed to the increase in faradaic process. On the other hand, the increase in the amount of NiO contributed significantly to an intensification of the non faradaic processes, indicating an increase in the surface area of the nanocomposites. Nanocomposites were produced from mixture between the following metals: nickel, cobalt and manganese. The mixed nanocomposite that presented higher voltammetric capacity when compared to the nanocomposites produced with only one of the metals was the mixed nanocomposite of nickel oxide with cobalt oxide on GO.

Capítulo 1

Introdução

A procura por dispositivos de armazenamento de energia tem crescido bastante. Dispositivos supercapacitores são promissores e vêm sendo demasiadamente estudados em razão das suas características tais como: rápida carga/descarga, grande estabilidade cíclica e grande densidade de potência quando comparado com baterias convencionais [1, 2, 3].

1.1 Dispositivos para armazenamento de energia

A classificação dos capacitores depende da forma que cada um armazena energia e também dos materiais de que são produzidos.

Os capacitores convencionais, ou capacitores eletrostáticos como também são conhecidos, podem armazenar eletricidade através de duas placas condutoras (eletrodos) separadas por um material isolante (dielétrico), Figura 1.1(a). Durante o carregamento, os elétrons são transferidos de um eletrodo para o outro através de um circuito externo. Um campo elétrico é gerado no capacitor que polariza material dentro dele. Essa polarização é muito rápida, o que permite uma carga ou descarga quase instantânea.

Os capacitores eletrolíticos, Figura 1.1(b), possuem uma capacitância maior do que a de capacitores eletrostáticos. O que diferencia o capacitor eletrolítico do capacitor convencional é uma fina camada isolante que é criada no ânodo e atua como o dielétrico do capacitor convencional. Isso deve-se à diminuição da distância entre os eletrodos, causados pela utilização de uma fina camada de óxido, que diminui a distância entre os planos de carga.

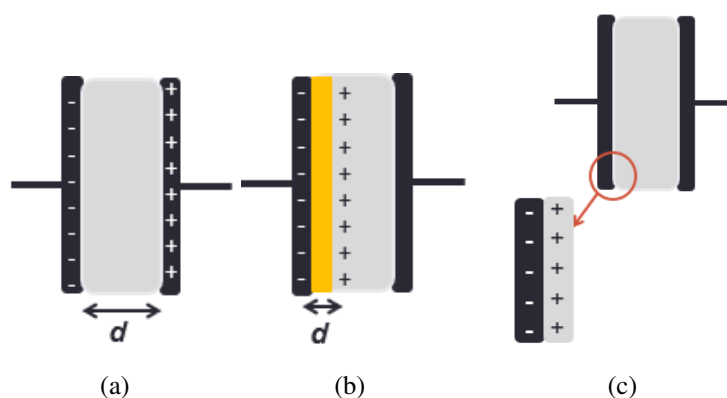


Figura 1.1: (a) Esquema de um capacitor comum de placas paralelas; (b) Esquema de um capacitor eletrolítico; (c) Esquema de um capacitor eletroquímico.

O desempenho dos dispositivos de armazenamento de energia é apresentado no diagrama de Ragone na Figura 1.2, o qual relaciona a densidade de potência versus a densidade de energia. Baterias possuem grande capacidade de armazenar energia, porém dispõe de baixa densidade de potência. Em contrapartida os capacitores convencionais possuem grande densidade de potência, entretanto com baixa densidade de energia. Capacitores eletroquímicos completam esta lacuna entre baterias e capacitores convencionais em ambos os termos potência e energia específica [1, 2].

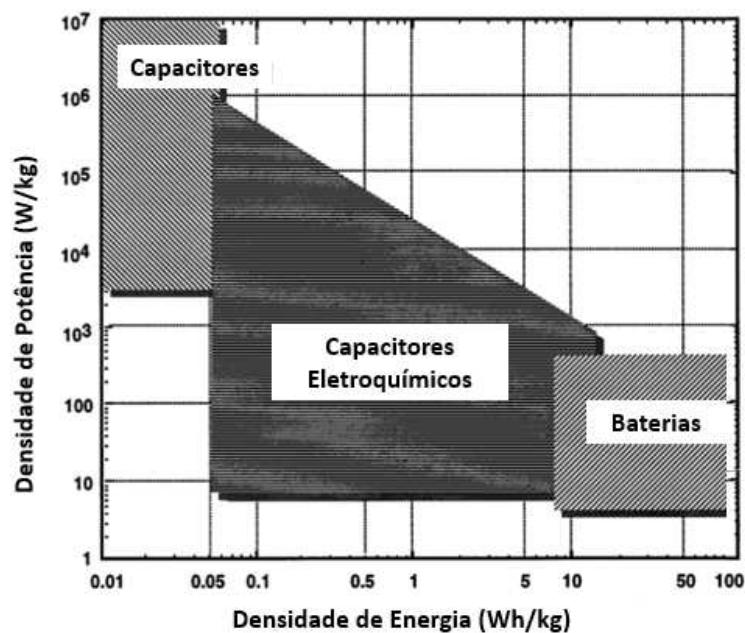


Figura 1.2: Diagrama de Ragone, adaptado [4]

Os capacitores eletroquímicos, Figura 1.1(c), consistem em dois eletrodos imersos em um

eletrólito. O armazenamento de energia nestes dispositivos se dá de maneira eletrostática, por meio dos processos não faradaicos e eletroquimicamente, por meio dos processos faradaicos [1, 2, 3, 5, 6, 7, 8]. A ausência de uma camada de material separador faz com que a distância entre os planos de cargas seja da ordem de angstroms, aumentando assim a capacitância, por isso também são conhecidos como ultracapacitores ou supercapacitores.

Antes de abordar separadamente cada tipo de capacitor eletroquímico, serão apresentados os tipos de processos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito: processos não faradaicos e processos faradaicos.

1.1.1 Processos Não Faradaicos

Os processos não faradaicos são os processos nos quais não há transferência de carga entre o eletrodo e o eletrólito. O armazenamento de energia elétrica ocorre por meio da separação física ou eletrostática de cargas nas interfaces entre o eletrodo e o eletrólito.

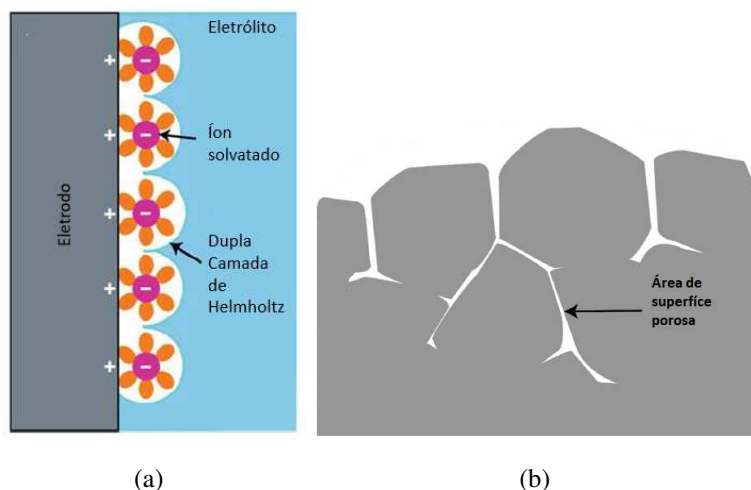


Figura 1.3: (a) Modelo proposto da região de dupla camada (adaptado [9]); (b) Esquema da representação da área porosa (adaptado[10])

Capacitores eletroquímicos de dupla camada são dispositivos que armazenam energia eletrostaticamente (processos não faradaicos) [11]. A Figura 1.3(a) apresenta um modelo do processo de armazenamento eletrostático. Ao aplicar uma diferença de potencial ao sistema, a superfície dos eletrodos é carregada e íons opostos são atraídos. O eletrodo negativo atrai os cátions, enquanto os ânions são acumulados no eletrodo positivo durante o processo de carga. Estas duas interfaces de carga são chamadas de interface de dupla camada. A camada mais interna, a qual também é chamada de camada compacta ou de Helmholtz é formada por moléculas solventes e às vezes outras espécies (íons ou moléculas) que se diz serem especificamente adsorvidos [12]. O armazenamento de carga via processos não faradaicos ocorre na área super-

ficial e na área de superfície porosa (Figura 1.3(b)). Esta área é composta pela porosidade do material do eletrodo [10].

1.1.2 Processos Faradaicos

A transferência de elétrons através da interface eletrodo/eletrólito faz com que a oxidação ou redução ocorram. Essas reações são governadas pela Lei de Faraday (ou seja, a quantidade de reação química causada pelo fluxo de corrente é proporcional à quantidade de eletricidade que passa pela interface), portanto esses processos são chamados de processos faradaicos, Figura 1.4 [12]. A corrente que atravessa a interface eletrodo/eletrólito é limitada por difusão, que é a movimentação espontânea da espécie química devido à formação de um gradiente de concentração do analito de interesse.

Alguns mecanismos dos processos faradaicos podem resultar em características capacitivas tais como: capacitância ocasionada pelos processos de oxirredução e capacitância por intercalação. Este último ocorre quando íons intercalam nos túneis ou camadas do material ativo de redução acompanhado de uma transferência de carga faradaica [2].

O armazenamento de carga por meio de processos faradaicos é um processo relativamente lento. O mecanismo de armazenamento de carga através de processos limitados por difusão é ilustrado na Figura 1.4(b). Em taxas de varredura mais elevadas, apenas uma pequena proporção do eletrodo pode ser acessado, porque as reações de redução no volume estão limitadas pela taxa de difusão dos íons através do eletrodo. Com isso a contribuição deste tipo de armazenamento de carga é relativamente pequeno em altas taxas de varredura. Ao utilizar taxas de varredura mais baixas, há mais tempo de equilíbrio para permitir que íons se difundam através do material, acessando uma maior proporção dele, resultando em mais armazenamento de carga [10].

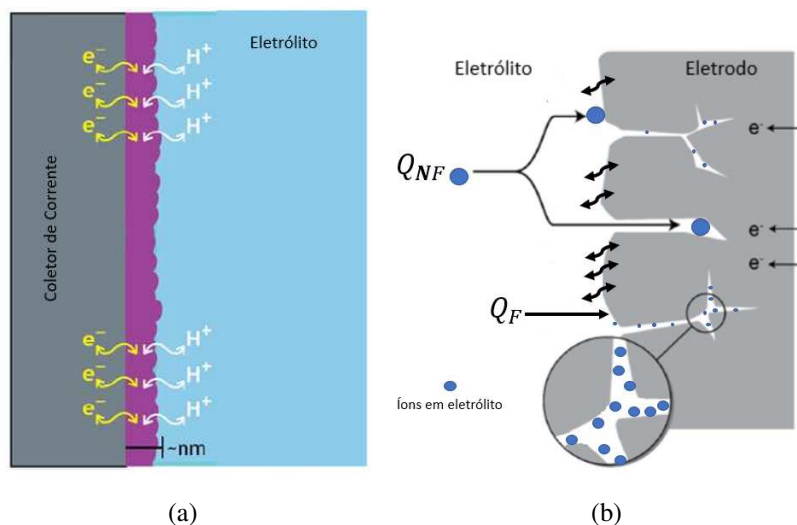


Figura 1.4: (a) Esquema dos mecanismos faradaicos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito (adaptado [9]); (b) Esquema do mecanismo de armazenamento de carga que ocorre no eletrodo, incluindo Q_{NF} (capacidade de dupla camada) e Q_F (capacidade de difusão)(adaptado[10]).

1.1.3 Capacitores Híbridos

A combinação de dois ou mais materiais permite a obtenção de nanocompósitos com grandes valores de carga armazenada quando comparados com eletrodos produzidos com somente um destes materiais. Dispositivos que unem o armazenamento de carga via processos não faradaicos e faradaicos são chamados de capacitores híbridos. Estes dispositivos tentam atenuar as desvantagens e explorar as vantagens destes processos utilizando os processos não faradaicos e faradaicos para armazenar carga, a fim de obter um desempenho melhor. Capacitores híbridos [1, 6, 13] alcançam maiores densidades de energia e de potência quando comparado aos supercapacitores que são regidos apenas por um processo de armazenamento. Nanocompósitos formados por nanomateriais de carbono associados a nanopartículas de óxidos metálicos possuem grande capacidade de armazenar energia e podem ser utilizados como eletrodos de supercapacitores.

1.2 Materiais Utilizados para Eletrodos de Supercapacitores

As propriedades dos materiais utilizados na produção dos eletrodos supercapacitores influenciam na capacidade de armazenamento de energia.

Os eletrodos que armazenam carga via processos não faradaicos são distinguíveis primeiramente pela forma do carbono utilizado como material do eletrodo. O carbono possui uma ampla gama de arquiteturas em escala nanométrica. Estes eletrodos de materiais de carbono

geralmente possuem grande área superficial, baixo custo, alta porosidade, boa condutividade eletrônica e baixa massa. Diferentes formas de carbono podem ser usadas nos eletrodos para o armazenamento de carga via processos não faradaicos tais como grafeno, carbono ativado, carbono aerogel e nanotubos de carbono [3, 5, 13, 14].

As nanoestruturas de carbono tipo floco ou folha são altamente acessíveis para os íons, pois na maioria dos casos, as superfícies internas dos carbonos nanoestruturados são inativas para os processos faradaicos. Os tipos de grafenos utilizados incluem monocamada, folhas planas e nanoflocos. Os nanoflocos de grafeno são considerados os eletrodos da próxima geração, principalmente por causa da sua alta capacidade e grande área superficial. Esta última se deve aos canais abertos interligados entre as diversas camadas, as quais facilitam o acesso dos íons nas camadas mais profundas [13]. Além disso, o grafeno oxidado (GO) possui vários grupos funcionais em sua superfície, que também podem gerar processos faradaicos, conseqüentemente o GO pode ter uma capacidade mais elevada quando comparada com o grafeno [13, 15].

Metais de transição e polímeros condutores são típicos exemplos de materiais ativos de capacidade limitada por difusão, pois eles podem ser carregados e descarregados facilmente por meio da conversão entre seus diferentes estados de oxirredução. Os óxidos de metais de transição incluem RuO_2 , MnO_2 , NiO , Co_3O_4 , SnO_2 , ZnO , TiO_2 , V_2O_5 [16].

Os capacitores híbridos são produzidos a partir da combinação de materiais de carbono e óxidos metálicos. Estes eletrodos somam as propriedades de processos não faradaicos e faradaicos na mesma estrutura. Estes nanocompósitos híbridos podem ter uma grande capacidade de armazenamento de carga. Desta forma, podemos aproveitar simultaneamente os mecanismos de armazenamento capacitivo e faradaico melhorando o desempenho eletroquímico a taxas elevadas. As estruturadas de carbono não contribuem somente como suporte físico para as partículas de óxidos metálicos, mas também fornecem os canais para o transporte de carga [17]. Para melhorias futuras nos dispositivos de armazenamento de energia, deve-se estudar os tipos de materiais, suas características isoladas e suas interações, a natureza da sua interface e os processos de transferência eletrônica [18].

1.3 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi produzir filmes finos de nanocompósitos de óxido de grafeno e óxidos metálicos, visando sua aplicação em supercapacitores. E também estudar as características eletroquímicas destes nanocompósitos.

1.3.1 Objetivos Específicos

Fazer a caracterização física dos filmes de nanocompósitos produzidos, bem como a caracterização eletroquímica dos filmes de GO com diferentes óxidos metálicos utilizando a técnica de voltametria cíclica. Estudar a influência da quantidade e proporção de GO e NiO no comportamento eletroquímico dos eletrodos produzidos.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

Neste trabalho foram produzidos eletrodos de nanocompósitos de óxido de grafeno (*graphene oxide* - GO) e óxidos metálicos sobre substrato de aço inox. A caracterização eletroquímica destes nanocompósitos foi realizada por meio de Voltametria Cíclica (*Cyclic Voltametric* - CV) e Carga/Descarga Galvanostática. As características físicas foram obtidas via Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e perfilometria ótica.

Estes nanocompósitos foram produzidos em três etapas de preparação. Inicialmente, utilizando a técnica de deposição eletroforética (*Electrophoretic Deposition* - EPD), foram produzidos os filmes finos de GO sobre o aço inox. Em seguida, partículas dos respectivos metais foram eletrodepositadas sobre a superfície das folhas de GO. Finalmente, os óxidos metálicos foram obtidos mediante tratamento térmico.

2.1 Deposição Eletroforética

A deposição eletroforética (*Electrophoretic Deposition* - EPD) é uma técnica utilizada para recobrimento de superfícies com filmes finos a partir de suspensões. Para o funcionamento da EPD são necessários dois eletrodos, sendo um de trabalho (substrato) e um contra eletrodo, tal montagem pode ser observado na Figura 2.1. Estes eletrodos devem ser inertes química e eletroquimicamente à suspensão utilizada durante a EPD. Para a deposição dos filmes, aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos, gerando assim um campo elétrico entre os mesmos. Este campo arrasta as partículas carregadas da suspensão no sentido do eletrodo de trabalho. As partículas formam um depósito no eletrodo de trabalho a partir da compactação sucessiva das mesmas.

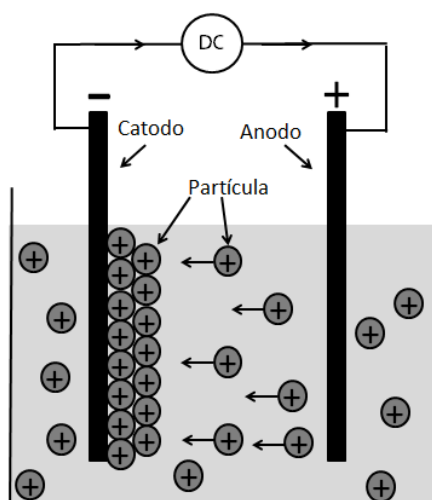


Figura 2.1: Esquema da célula de deposição eletroforética.

Na EPD pode-se ajustar os seguintes parâmetros para a formação de um depósito uniforme: intensidade do potencial, duração do pulso e o intervalo entre eles, no caso de deposição pulsada. Com um aparato experimental simples e tempos de depósitos relativamente curtos, pode-se revestir vários tipos de superfícies e produzir filmes em série.

O processo de EPD permite o uso de vários solventes orgânicos e água. Os mais utilizados são: água, etanol, acetona, álcool isopropílico, álcool etílico e dimetilformamida (DMF). Normalmente é empregado um surfactante juntamente com o solvente para ajudar na dispersão das partículas. Para que uma partícula possa ser utilizada na EPD, ela deve estar suspensa de forma estável e possuir uma carga efetiva. Estas partículas podem ser polímeros, metais ou cerâmicas, podendo possuir diferentes tamanhos e geometrias. A versatilidade desta técnica se estende a praticamente qualquer morfologia de substrato. A direção do deslocamento eletrolítico das partículas depende de quais íons foram aderidos a elas. Portanto deve-se aferir cargas às partículas suspensas quando necessário. Alguns substratos necessitam estar no eletrodo negativo para evitar uma possível oxidação, neste caso as partículas devem possuir carga positiva.

Devido ao potencial relativamente alto, concomitante a EPD, pode ocorrer a eletrólise do solvente, levando a formação de bolhas. A formação destas bolhas prejudica a uniformidade dos filmes. Durante a formação do depósito, na compactação de camadas, as bolhas bloqueiam o substrato impedindo que as partículas se depositem, ficando assim lugares com pouco depósito. Uma solução para este problema é a utilização de um potencial pulsado [20]. Neste tipo de deposição, aplicam-se pulsos de potencial entre intervalos de tempo com a célula desligada. Este procedimento é necessário para que as bolhas se desprendam do substrato. O tempo e a intensidade do pulso de potencial devem ser suficientes para mover as partículas até o substrato. Deste modo, a mobilidade eletroforética das partículas utilizadas na deposição interfere diretamente no tempo do pulso ligado e este tempo deve ser suficiente para que as partículas

difundam através do solvente para chegar ao substrato.

2.2 Técnicas Eletroquímicas

A eletroquímica estuda as relações de fenômenos elétricos e químicos que ocorrem em interfaces eletrodos/eletrólitos. Técnicas de análise eletroquímica utilizam uma célula contendo três eletrodos: (1) um eletrodo de trabalho (*working electrode* – WE), onde acontecem as reações eletroquímicas; (2) um contra eletrodo (*counter electrode* – CE), o qual é utilizado para fechar o circuito e (3) um eletrodo de referência, este último é utilizado para monitorar o potencial do eletrodo de trabalho. O esquema da célula eletroquímica conectada ao potenciostato é apresentado na Figura 2.2.

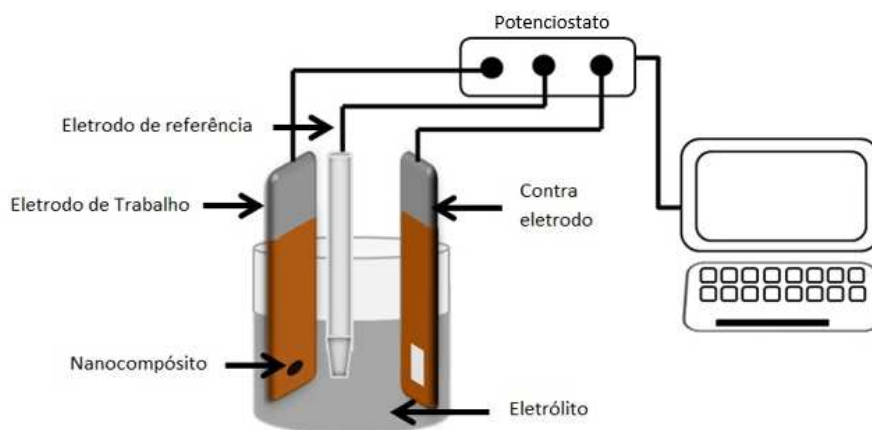


Figura 2.2: Esquema da célula eletroquímica conectada ao potenciostato utilizada nas medidas eletroquímicas.

2.2.1 Eletrodeposição

A eletrodeposição é uma técnica de produção de filmes finos na superfície do eletrodo por meio de reações eletroquímicas. O método de eletrodeposição utilizado neste trabalho foi o potenciostático, o qual mantém o eletrodo de trabalho em um potencial fixo. No caso deste trabalho ao aplicar um potencial constante ocorre uma redução de íons metálicos no substrato. Para realização da eletrodeposição é utilizado o potenciostato, que controla a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Quando a corrente passa através da célula, as espécies carregadas se movimentam ocorrendo o transporte de massa. O transporte de massa ocorre por três mecanismos: difusão, migração e convecção. A difusão ocorre devido ao gradiente de concentração das espécies. A migração é o movimento de íons causado pelo

campo elétrico aplicado entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. A convecção também é causada pelo gradiente de concentração dos íons.

A formação do depósito é realizada quando os íons solvatados se aproximam do eletrodo de trabalho. Ao se aproximarem do eletrodo, estes íons perdem a camada de solvatação. Por meio de transferência de elétrons entre o eletrodo e o eletrólito estes íons se transformam em adátomos (estado neutro, porém ainda não agregado ao depósito). Estes adátomos se deslocam pela superfície do eletrodo até as regiões de menor energia, formando novos núcleos ou agregando-se aos já existentes, Figura 2.3 [19].

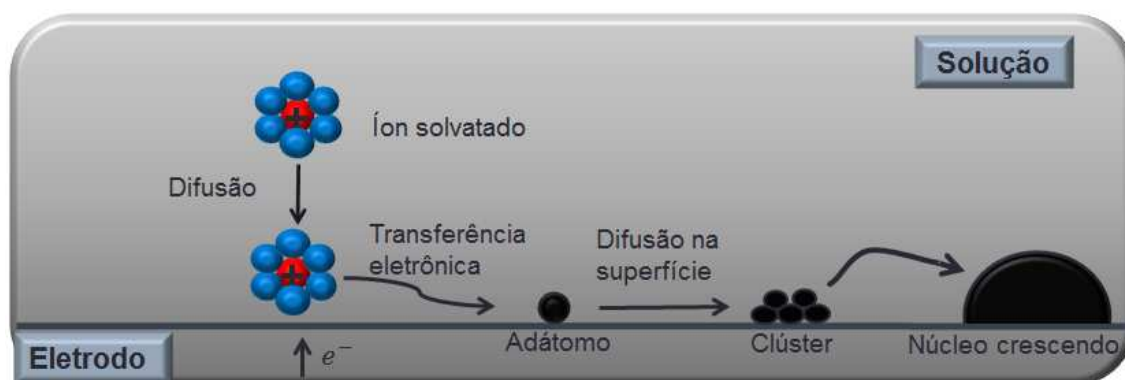


Figura 2.3: Esquema da eletrodeposição[19]adaptado.

2.2.2 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica, que fornece informações sobre o tipo de reações observadas no sistema e os potenciais em que eles ocorrem. Ela estuda a relação entre a voltagem, a corrente e o tempo, durante a eletrólise em uma célula eletroquímica. A técnica de voltametria envolve uma perturbação em um sistema eletroquímico por meio da aplicação de uma voltagem dependente do tempo, a uma velocidade de varredura constante numa faixa de potencial.

O método de três eletrodos é o mais usado, este método utiliza um eletrodo de referência, um eletrodo de trabalho e um contra eletrodo. Uma diferença de potencial é aplicada entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho e mede a corrente elétrica entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. O eletrólito geralmente é adicionado à solução de teste para garantir uma condutividade suficiente. A combinação do solvente, eletrólito e material de eletrodo de trabalho específico determina a faixa de potencial a ser aplicado.

A Figura 2.4(a) apresenta um gráfico típico do “potencial de varredura”, no qual se faz uma varredura simples em duas direções (ida e volta), onde se define um potencial inicial e final, a uma velocidade de varredura constante. O resultado da varredura gera uma curva chamada voltamograma, Figura (2.4(b)), no qual se tem a corrente gerada em função do potencial aplicado.

A análise de curvas voltamétricas de supercapacitores será discutida mais a frente.

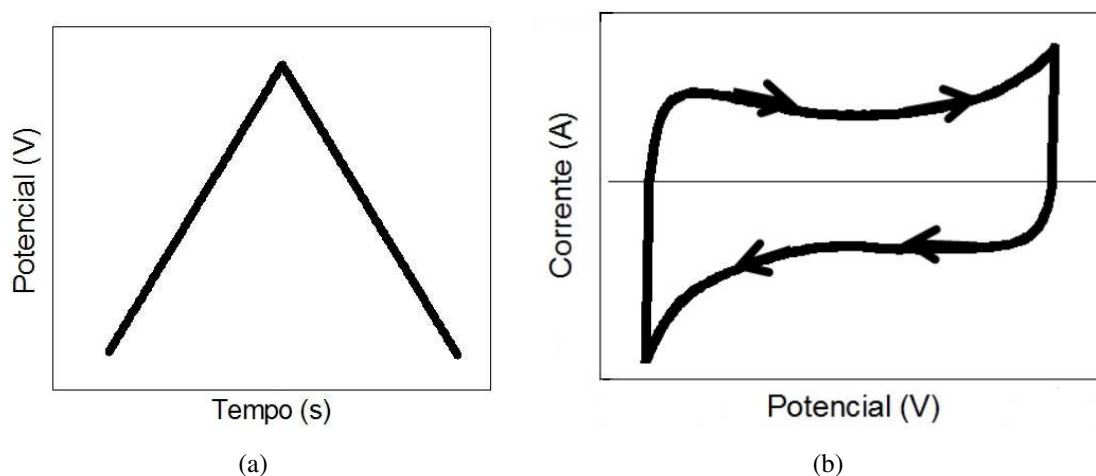


Figura 2.4: (a) Gráfico do potencial em função do tempo para a medida de voltametria cíclica, (b) Voltamograma típico a uma velocidade de varredura constante.

2.2.3 Descarga Galvanostática

A técnica de descarga galvanostática consiste na aplicação de uma corrente constante ao eletrodo de trabalho. A corrente positiva é aplicada até um potencial máximo e a corrente negativa até um potencial mínimo. A janela de potencial é a mesma onde o eletrodo apresentou um comportamento reversível durante as medidas de voltametria cíclica. A curva obtida é do potencial em função do tempo, Figura (2.5).

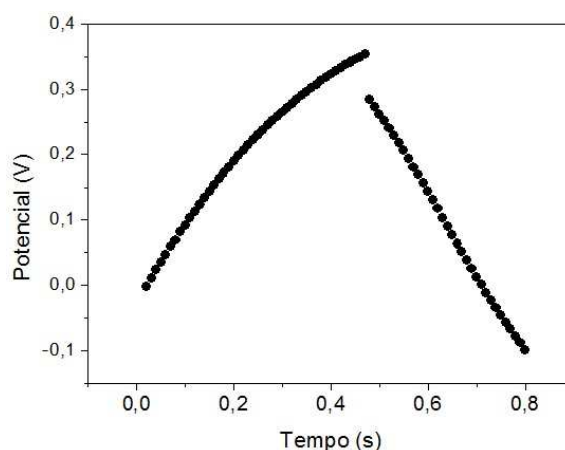


Figura 2.5: Gráfico típico de um eletrodo supercapacitor de Carga/Descarga galvanostática.

A reação no eletrodo não é totalmente reversível, portanto, apenas uma parte da energia armazenada durante a carga é liberada no descarregamento. Logo, a carga descarregada é a

carga real acumulada no eletrodo.

A densidade de energia (W) e densidade de potência (P) acumulada no eletrodo são calculadas por meio da integral da curva típica de descarga.

$$W = I \int V dt . \quad (2.1)$$

$$P = \frac{W}{t} . \quad (2.2)$$

2.3 Caracterização de Eletrodos Supercapacitores

Várias técnicas são utilizadas para caracterizar o desempenho dos supercapacitores. Nas seções acima foram apresentadas as técnicas eletroquímicas utilizadas neste trabalho. Nesta seção será apresentado como identificar o comportamento eletroquímico dos nanocompósitos por meio das caracterizações eletroquímicas.

Os voltamogramas referentes aos processos não faradaicos apresentam uma relação proporcional entre a corrente e a taxa de varredura dentro da janela de potencial, ou seja há uma simetria entre as correntes anódicas e catódicas. Com isso, os voltamogramas possuem um formato tipicamente retangular (Figura 2.6).

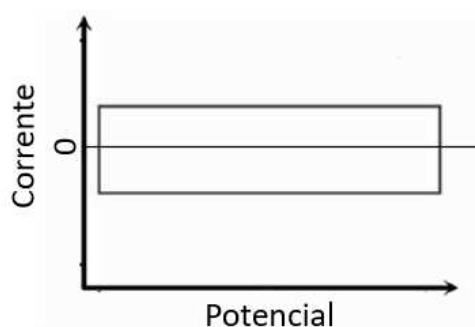


Figura 2.6: Voltamograma típico de um eletrodo puramente capacitivo e/ou pseudocapacitivo.

Os processos faradaicos possuem duas classificações quanto ao comportamento da voltametria cíclica: os pseudocapacitores e os eletrodos puramente faradaicos.

Pseudocapacitores apresentam um comportamento voltamétrico semelhante ao armazenamento via processos não faradaicos (Figura 2.6), onde a corrente é proporcional à janela de potencial medida, por este motivo que recebem o prefixo “pseudo”. Entretanto o processo eletroquímico de armazenamento de energia é governado por processos faradaicos.

Os voltamogramas referentes ao armazenamento puramente faradaicos apresentam um comportamento diferente dos pseudocapacitores. A capacitância destes dispositivos não é constante na janela de potencial, e as curvas de voltametria cíclica apresentam picos de oxirredução (Figura 2.7).

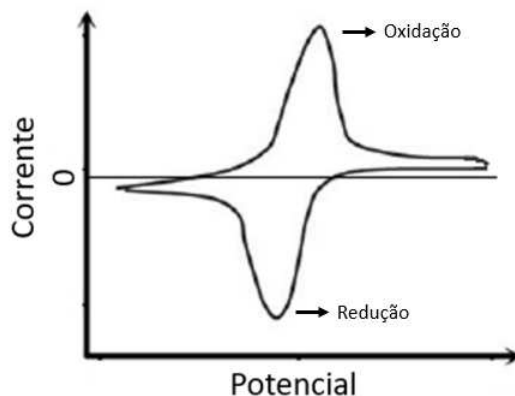


Figura 2.7: Voltamograma típico de um eletrodo governado pelos processos faradaicos.

Os capacitores híbridos possuem armazenamento de energia tanto por processos não faradaicos quanto por processos faradaicos. Os voltamogramas apresentam regiões onde a corrente é constante e regiões onde aparecem picos de oxirredução em uma mesma faixa de potencial (Figura 2.8).

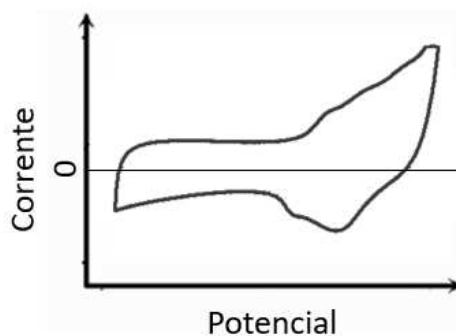


Figura 2.8: Voltamograma de um eletrodo governado pelos processos não faradaicos e faradaicos.

As curvas de carga/descarga referentes aos processos não faradaicos apresentam um comportamento linear entre o potencial e o tempo (Figura 2.9). A energia é armazenada na dupla camada e com isso a energia é entregue rapidamente para o dispositivo, ou seja, se descarregam facilmente.

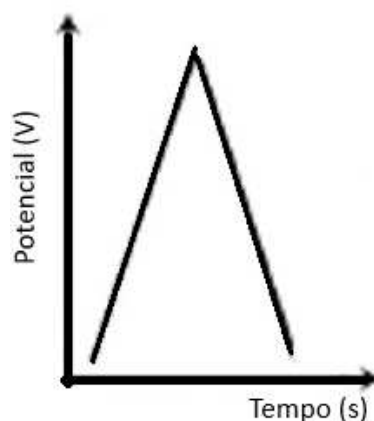


Figura 2.9: Curvas características de carga/descarga para eletrodos com armazenamento de carga via processos não faradaicos.

As curvas de carga/descarga referentes aos processos puramente faradaicos possuem um platô (Figura 2.10). Este platô representa um tempo maior para descarregar a energia entregue, o que é característico de baterias.

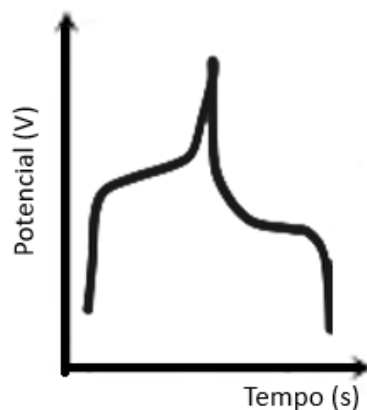


Figura 2.10: Curvas características de carga/descarga para eletrodos com armazenamento de carga via processos faradaicos.

2.3.1 Medida de Capacidade

Nos eletrodos onde existem processos não faradaicos e faradaicos, concomitantemente, deve-se adotar a medida de capacidade (Q^*), pois esses eletrodos possuem a capacitância variando com o potencial. A medida de capacidade pode ser obtida por meio da integração das curvas de CV,

$$Q^* = \frac{1}{\nu} \int I dV, \quad (2.3)$$

onde I é a corrente anódica, ν é a taxa de varredura. Esta grandeza torna a comparação com outros materiais mais coerente, portanto neste trabalho será utilizada a grandeza capacidade.

A carga armazenada pode ser analisada por meio da corrente que passa pelo eletrodo durante a medida de voltametria cíclica. Esta corrente pode ser gerada por dois processos distintos: faradaicos e não faradaicos, que podem agir concomitantemente no eletrodo. Deste modo a corrente total é dada por

$$I = I_{NF} + I_F, \quad (2.4)$$

onde I_{NF} representa as correntes não faradaicas e I_F representa as correntes limitadas por difusão. A dependência da corrente limitada por difusão envolve o acesso lento dos íons às regiões mais “profundas” do material da superfície eletrodo/eletrólito e é esperado que esta corrente seja dependente do tempo. Neste caso, o tempo de difusão pode ser assumido como inversamente proporcional a taxa de varredura [21]. Então, a corrente limitada por difusão é proporcional à $\sqrt{\nu}$. A corrente não faradaica possui uma dependência linear com a taxa de varredura. Então, a corrente total no eletrodo pode ser escrita como

$$I = k_1\nu + k_2\nu^{1/2}, \quad (2.5)$$

no qual o primeiro termo da equação representa as correntes relacionadas com os processos que são responsáveis pelo acúmulo de carga na dupla camada e o segundo termo representa os processos faradaicos (limitados por difusão) [2, 22, 23, 24].

Para comparar teoria com as medidas, divide-se a equação 2.5 por ν

$$\frac{1}{\nu} = k_1 + k_2\nu^{-1/2}, \quad (2.6)$$

e em seguida integra na faixa de potencial onde o eletrodo possui comportamento reversível

$$\int \frac{I}{\nu} dV = \int (k_1 + k_2\nu^{-1/2}) dV, \quad (2.7)$$

o termo da direita é igual a equação 2.3. Assim, têm-se a capacidade total pode ser escrita como

$$Q^* = k'_1 + k'_2\nu^{-1/2}, \quad (2.8)$$

o primeiro termo (k'_1) desta equação representa a soma das correntes devido a processos não-faradaicos puramente capacitivos; e o segundo termo ($k'_2\nu^{-1/2}$) devido a processos faradaicos, limitados por difusão [22, 23, 24]. Deste modo, a separação entre as contribuições faradaicas e não faradaicas na corrente total pode ser obtida a partir dos valores de k'_1 e k'_2 em cada potencial [23]. Estes são determinados pela análise ponto a ponto de um conjunto de voltamogramas de

um mesmo eletrodo executados com diferentes taxas de varredura (Figura 2.11) .

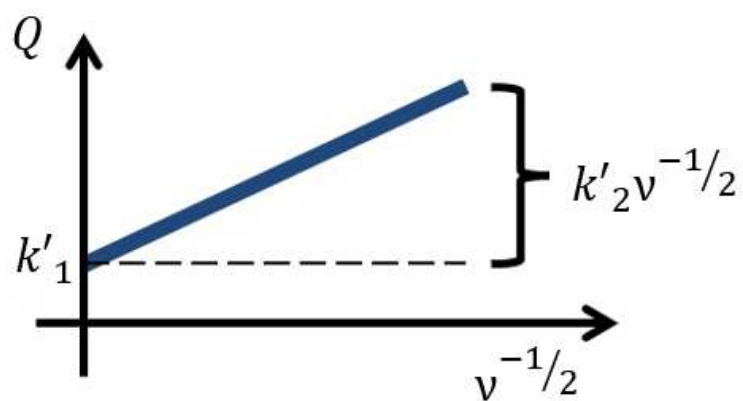


Figura 2.11: Gráfico da capacidade em função de $\nu^{-1/2}$.

Capítulo 3

Procedimentos

Neste capítulo, será apresentado todo o aparato experimental, bem como a metodologia utilizada na preparação dos nanocompósitos produzidos a partir de três etapas. Primeiramente é realizada a deposição eletroforética do GO sobre o substrato de aço inox. Em seguida, partículas metálicas são eletrodepositadas sobre a superfície dos nanoflocos de grafite. Finalmente os filmes são submetidos a um tratamento térmico para promover a oxidação dos metais. Todos os nanocompósitos foram caracterizados por meio de Voltametria Cíclica (CV). Os nanocompósitos NiO/GO também foram caracterizados via Carga/Descarga Galvanostática, Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e perfilometria ótica.

3.1 Montagem do Eletrodo

O substrato utilizado foi o aço inox cortado em quadrados de 1 cm de lado. Os eletrodos, substratos de aço inox, foram preparados a partir de uma haste metálica coberta com uma fita adesiva inerte à suspensão utilizada (Teflon). Um orifício foi feito na fita para deixar apenas uma área conhecida ($0,283\text{cm}^2$) do substrato exposta, onde foram produzidos os filmes, Figura 3.1.

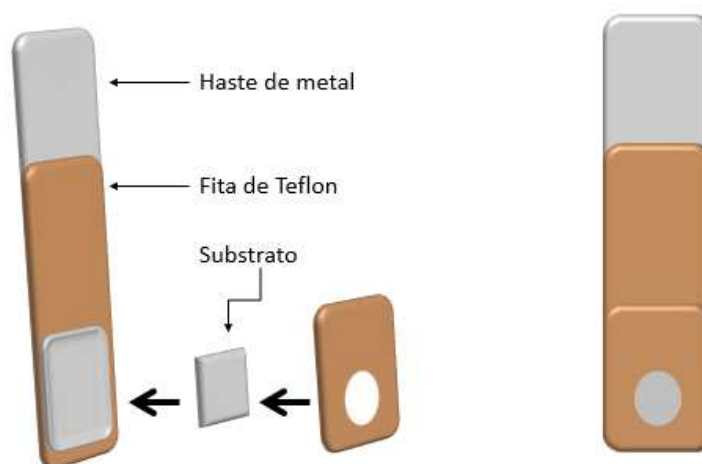


Figura 3.1: Esquema da construção do eletrodo utilizado.

3.2 Deposição Eletroforética de Filmes Finos de GO

O grafeno oxidado (GO, REDEX@-Índia) foi depositado sobre o aço inox por meio da deposição eletroforética. A suspensão de GO foi produzida utilizando 50ml de dimetilformamida (DMF) como solvente e 12mg de GO. Uma solução aquosa de álcool polivinílico (PVA) 0,5% (150 μ l) foi utilizada como surfactante. A esta suspensão foi adicionado iodo (50mg) para aferir carga efetiva positiva ao GO com o fim de depositá-lo sobre o eletrodo negativo. Ao realizar alguns experimentos de deposição com esta suspensão inicial, foi observado que o GO utilizado possui algumas partículas espessas misturadas aos nanoflocos de grafite. Portanto para evitar que tais partículas se depositem juntamente com os nanoflocos, após o procedimento de preparação, a suspensão ficou descansando por duas horas, com intuito de que as partículas mais espessas se decantassem. O sobrenadante desta suspensão foi utilizado para realizar as deposições dos filmes de GO utilizados neste trabalho. Esta metodologia se tornou padrão para a produção de filmes finos de GO por meio da deposição eletroforética.

Para este tipo de EPD pulsada foi utilizada uma fonte de tensão DC (Source-Metter, KEYTHLEY 2400), controlada por um programa desenvolvido especialmente para este procedimento, em plataforma LabView no Laboratório de Eletrodeposição, Superfícies e Películas Avançadas (LESPA) do Departamento de Física da UFV. Neste programa são definidos os seguintes parâmetros da EPD: a intensidade e duração dos pulsos e o intervalo entre estes. O contra-eletrodo utilizado na EDP neste trabalho foi o eletrodo de grafite, o qual é inerte à suspensão utilizada.

Um potencial de 150V foi utilizado para deposição pulsada com pulso de 0,8 segundos em intervalados de 15 segundos [25]. As amostras foram produzidas com diferentes quantidades de pulsos, com o propósito de obter várias espessuras de depósitos de GO. As amostras com 10,

25 e 100 pulsos possuem uma espessura média de $2,5\mu\text{m}$, $6\mu\text{m}$ e $24\mu\text{m}$, respectivamente. Estas espessuras foram medidas por meio de perfilometria ótica.

3.3 Eletrodeposição de metais sobre o GO

Na segunda etapa da fabricação dos nanocompósitos foi realizada a eletrodeposição potenciostática dos respectivos metais sobre as flocos de GO. Na célula eletroquímica (Figura 2.2) foram utilizados eletrodo de referência de Ag/AgCl, contra eletrodo de platina e eletrodo de trabalho contendo o filmes finos de GO.

Os nanocompósitos estudados seguiram o mesmo roteiro de preparo. A Tabela abaixo 3.1 apresenta as respectivas concentrações dos íons metálicos e seus potenciais de deposição. A escolha do potencial de deposição para cada nanocompósito foi baseada na análise da voltametria cíclica realizada no substrato utilizando a solução contendo os respectivos íons metálicos.

Elementos	Concentração	Potencial
Níquel (NiCl_2)	0,1M	-1,35V
Cobalto (CoCl_2)	0,1M	-1,6V
Manganês (MnSO_4)	0,1M	-1,9V
Manganês (MnSO_4) + Cobalto (CoCl_2)	0,1M Manganês + 0,1M Cobalto	-1,8V
Manganês (MnSO_4) + Níquel (Cl_2Ni)	0,1M Manganês + 0,1M Cobalto	-1,8V
Níquel(Cl_2Ni) + Cobalto (Cl_2Co)	0,1M Níquel + 0,1M Cobalto	-1,6V

Tabela 3.1: Relação dos elementos utilizados para eletrodeposição e suas respectivas concentrações e potencias de redução.

A técnica de eletrodeposição potenciostática foi utilizada para a deposição dos metais. Esta técnica permite limitar a quantidade de carga que passa no eletrodo, assim podemos limitar indiretamente a quantidade de material depositado nos eletrodos de GO. Para o níquel foi utilizado quatro limites de carga, 25mC, 50mC, 100mC e 200mC. Para os demais metais foi utilizado somente 50mC.

A Figura 3.2 exibe um gráfico de corrente em função do tempo, no qual apresenta o transiente de corrente típico no processo de eletrodeposição utilizado neste trabalho.

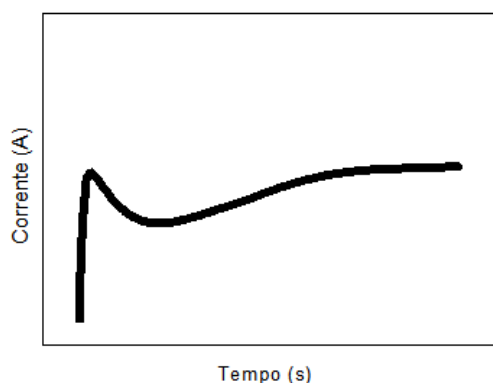


Figura 3.2: Transiente de corrente.

A massa dos depósitos dos metais eletrodepositados, considerando 100% de eficiência, foi calculada por meio da Lei de Faraday

$$m = \frac{QM}{nF}, \quad (3.1)$$

onde n é o número de elétrons na reação de redução, M é peso molar do metal, Q é a carga utilizada para deposição, a qual é obtida via integração da curva do transiente de corrente e F é a constante de Faraday. Após o tratamento térmico, a massa estimada de óxido foi

$$m_{ox} = \frac{Mn}{M_{ox}}, \quad (3.2)$$

onde m_{ox} é a massa do óxido formado na eletrodeposição e M_{ox} é a massa molar do óxido formado.

3.4 Tratamento térmico

Após a deposição, todas os nanocompósitos passaram por tratamento térmico de 300 °C por 3 horas em atmosfera aberta [26]. Esta temperatura tem a finalidade de oxidar os respectivos metais eletrodepositados sobre o GO, sem provocar a queima do mesmo.

3.5 Caracterização Física

A morfologia dos filmes finos de GO e dos nanocompósitos foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV-JEOL JSM-6010LA). A composição dos nanocompósitos foi analisada via espectroscopia Raman (MicroRaman inVia RENISHAW, equipado com laser de

514nm sendo a medida feita com objetiva de 50X e NA 0,75, spot de $1\mu\text{m}$ e potência de laser 1mW).

3.6 Caracterização Eletroquímica

Os nanocompósitos foram utilizados como eletrodos de trabalho e suas propriedades eletroquímicas foram estudadas por meio de voltametria cíclica e carga/descarga galvanostática. Tais medidas foram realizadas em célula de três eletrodos (Figura 2.2) controlada por um potenciostato (VersaSTAT3), utilizando como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano (SCE) e a platina como contra eletrodo. Estas medidas foram executadas em solução de 0,5M KOH e 1M Na_2SO_4 .

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para caracterizar e avaliar as diferentes contribuições (faradaicas e não faradaicas) do comportamento eletroquímico dos nanocompósitos. Para tal, foram utilizadas taxas de varreduras de 10, 20, 30, 40 e 50mV/s. As faixas de potências foram escolhidas de acordo com os limites reversíveis de cada sistema antes do disparo de correntes catódicas e anódicas, devido à eletrólise do solvente. Todas as medidas foram realizadas entre os potências de -0,1V a 0,5V, nesta faixa de potencial os nanocompósitos apresentam comportamento reversível.

Capítulo 4

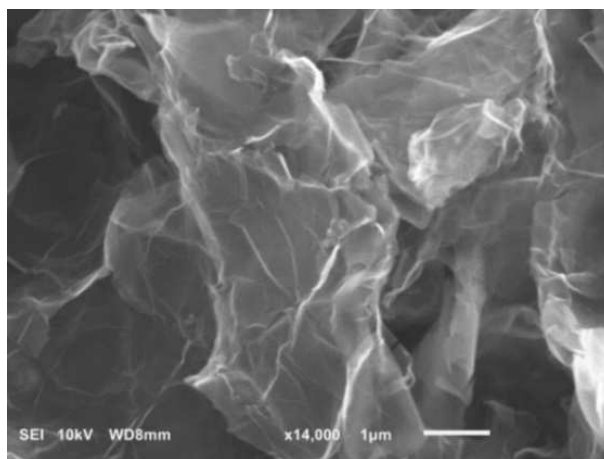
Resultados e Discussões

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos neste trabalho. A primeira parte exibe as características físicas dos nanocompósitos de NiO/GO. A segunda parte apresenta a análise e estudo do comportamento eletroquímico dos nanocompósitos de NiO/GO, com a escolha do eletrólito. Bem como o estudo da influência da quantidade e proporção de cada um destes nanomateriais no comportamento eletroquímico destes eletrodos. A terceira parte apresenta o estudo do comportamento eletroquímico de outros nanocompósitos produzidos a partir de manganês, cobalto e níquel.

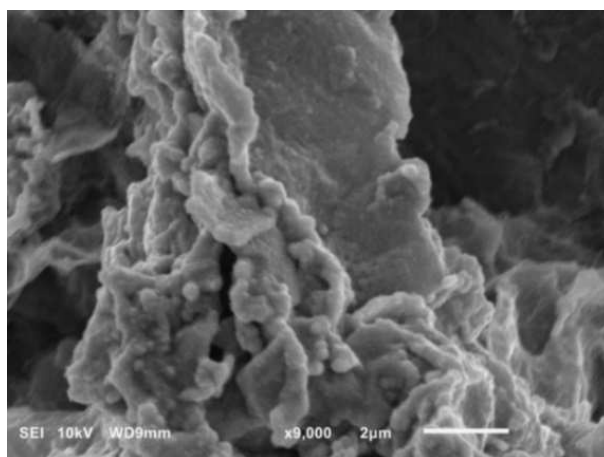
4.1 Caracterização Física

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

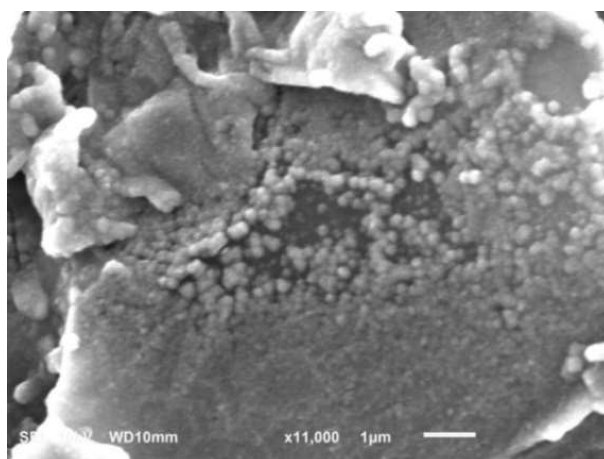
Os filmes de óxido de grafeno apresentam superfícies muito rugosas. A Figura 4.1(a) apresenta uma imagem de MEV do topo de um filme de GO com espessura de $24\mu\text{m}$. Estes nanoflocos de GO estão empilhados formando uma estrutura tridimensional similar com um aglomerado de folhas. Eles aparentam ser finos e transparentes para o feixe de elétrons. Após a eletrodeposição e o tratamento térmico, a superfície dos nanocompósitos manteve a aparência de flocos sobrepostos. No entanto, os flocos tornaram-se mais espessos e cobertos por partículas, como mostra as Figuras 4.1(b) e 4.1(c) para o nanocompósito de $80\mu\text{g}$ de NiO/ $24\mu\text{m}$ de GO. Esta modificação na aparência do GO é um sinal de que os flocos foram revestidos por partículas de NiO. Na Figura 4.1(c) é possível observar a presença das nanopartículas de NiO sobre os flocos e que as bordas dos flocos foram bem recobertas, evidenciando que as bordas são importantes sítios de nucleação do depósito.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.1: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de: (a)GO; (b) e (c)80μg de NiO/24μm de GO

4.1.2 Espectroscopia Raman

A Figura 4.2 apresenta espectros Raman de um filme fino de GO de $2,5\mu\text{m}$ de GO e de dois nanocompósitos com a mesma espessura de GO e diferentes quantidades de NiO. O espectro do filme de GO (Figura 4.2 a), possui somente os picos em 1351cm^{-1} (banda D) e 1580cm^{-1} (banda G), os quais são picos específicos de materiais grafíticos [27]. Os picos largos observados neste espectro podem ter sido produzidos pela desordem estrutural da rede, por carbono amorfo e/ou pelas bordas dos flocos de GO. O espectro do nanocompósito $10\mu\text{g}$ de NiO/ $2,5\mu\text{m}$ de GO (Figura 4.2b), exibe picos relacionados ao GO e também um pico largo correspondente ao óxido de níquel (500cm^{-1}) [28, 29, 30, 31]. Este espectro confirma a presença dos dois materiais (GO e NiO) que constituem o nanocompósito. No espectro do nanocompósito $80\mu\text{g}$ de NiO/ $2,5\mu\text{m}$ de GO (Figura 4.2 c), observa-se apenas o pico relacionado ao óxido de níquel. A ausência do pico do GO, neste caso, indica que $80\mu\text{g}$ de NiO foi o bastante para revestir completamente os flocos de GO. O espectro deste último nanocompósito apresenta também um pico pequeno em 925cm^{-1} , que pode ser atribuído ao perclorato de sódio residual [32, 33, 34].

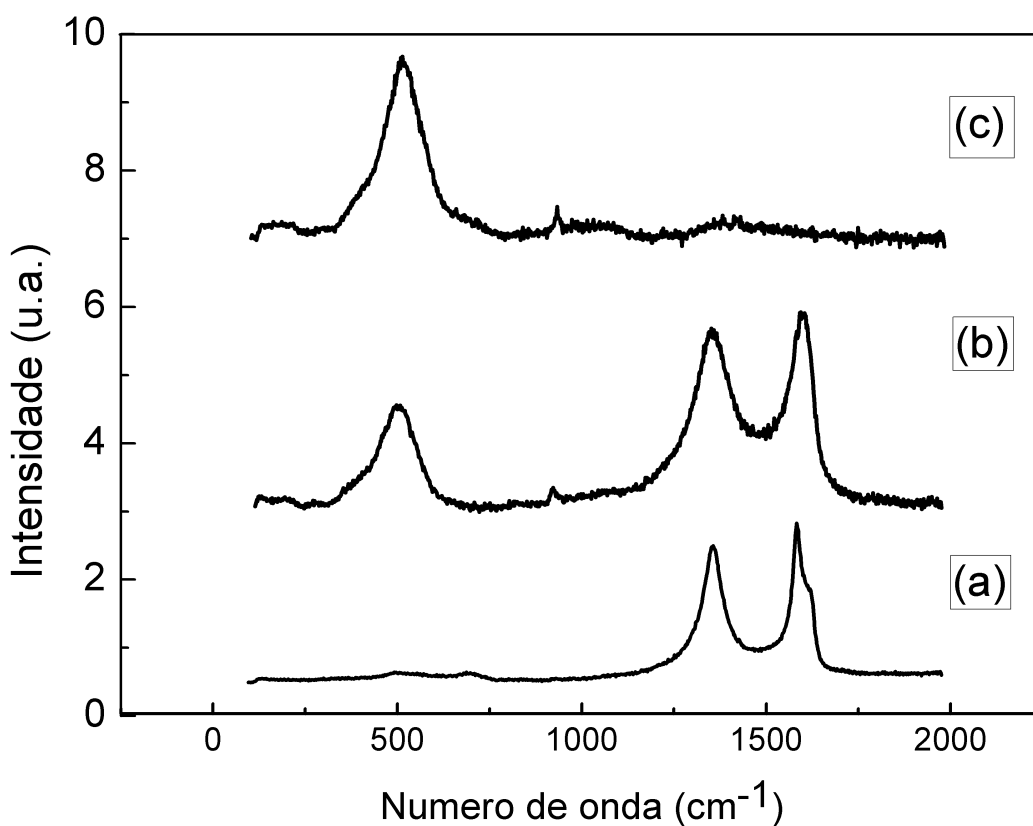


Figura 4.2: Espectro Raman de Filmes Finos de: (a)GO; (b) $10\mu\text{g}$ de NiO/ $2,5\mu\text{m}$ de GO e (c) $80\mu\text{g}$ de NiO/ $2,5\mu\text{m}$ de GO.

4.2 Caracterização Eletroquímica - NiO/GO

4.2.1 Comportamento em diferentes eletrólitos (KOH x Na₂SO₄)

A Figura 4.3 apresenta os voltamogramas de um mesmo eletrodo 20 μ g de NiO/24 μ m de GO em duas soluções diferentes: 0,5M KOH e 1M Na₂SO₄ em uma mesma taxa de varredura (30mV/s). O voltamograma do eletrodo em Na₂SO₄ (curva preta) possui um formato predominantemente retangular, com simetria entre as correntes anódicas e catódicas em toda extensão da janela de potencial medida. O voltamograma em KOH (curva verde) apresenta simetria entre as correntes e um comportamento retangular na faixa de potencial entre -0,1V a 0,2V, picos entre 0,2V a 0,5V e também uma área maior sob o voltamograma quando comparada com a medida em Na₂SO₄. A presença destes picos indica a existência de processos limitados por difusão. Tais picos estão presentes somente nas medidas realizadas em solução de KOH, pois este eletrólito possui uma concentração de OH⁻ quando comparada com Na₂SO₄ [35]. Este comportamento ocorre em todas as medidas de voltametria cíclica realizadas em todos os nanocompósitos e em qualquer taxa de varredura. O aumento da área total sob a curva revela uma intensificação dos processos limitados por difusão (presença de picos) e uma possível intensificação dos processos não faradaicos, o que implica em um aumento no valor da capacidade total do nanocompósito.

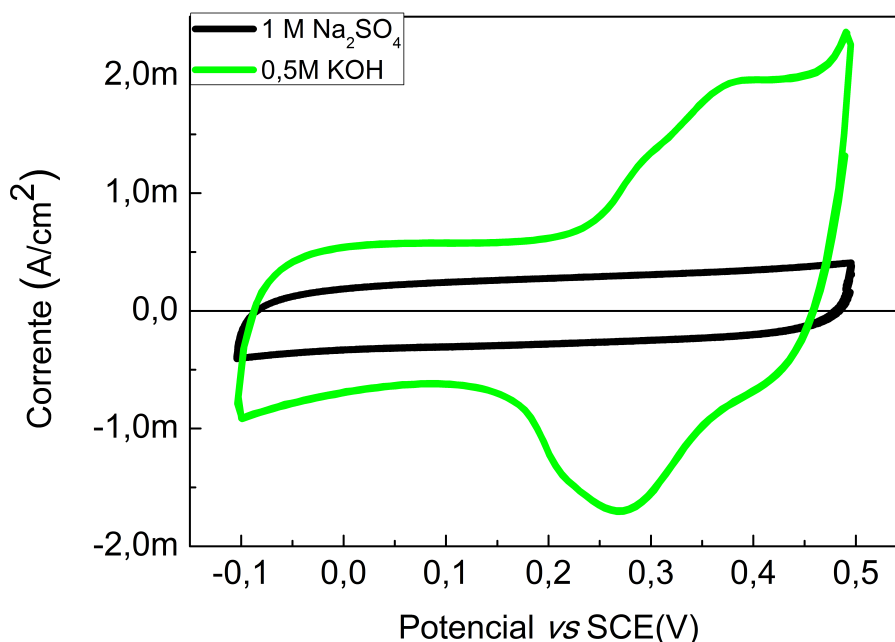


Figura 4.3: Voltamogramas do eletrodo de nanocompósito 20 μ g de NiO/24 μ m de GO de NiO em duas soluções diferentes, 0,5M KOH e 1M Na₂SO₄, em 30mV/s.

A Figura 4.4 apresenta a capacidade do nanocompósito de 20 μ g de NiO/24 μ m de GO medi-

dos nos dois eletrólitos citados anteriormente, em função de $\nu^{-1/2}$. A capacidade foi calculada por meio da integração das curvas de voltametria cíclica realizadas em diferentes taxas de varredura (10, 20, 30, 40 e 50 mV/s) e plotada segundo a equação 2.8. Para a taxa $\nu = 10\text{mV/s}$ a capacidade é de 25mC/cm^2 em $0,5\text{M KOH}$, enquanto que em $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ é de 6mC/cm^2 quase 4 vezes menor. Portanto, as medidas realizadas utilizando o eletrólito KOH obtiveram valores de capacidade total superiores, com isso, todos os experimentos seguintes foram realizados em solução de $0,5\text{M KOH}$.

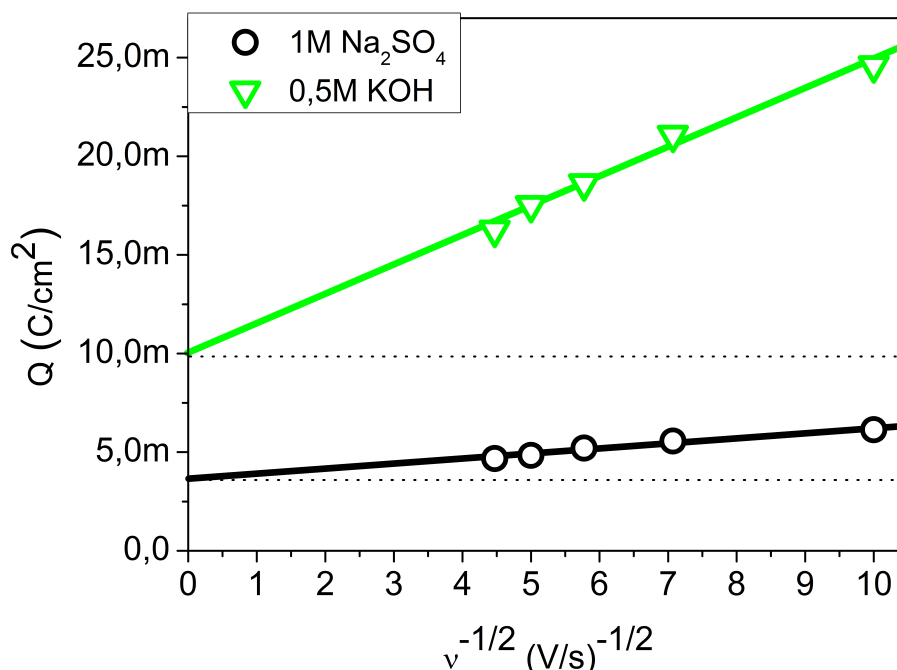
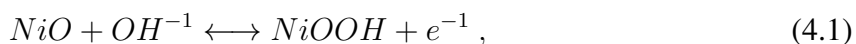


Figura 4.4: Capacidade específica versus $\nu^{-1/2}$ do nanocompósito $20\mu\text{g}$ de $\text{NiO}/24\mu\text{m}$ de GO em duas soluções diferentes: $0,5\text{M KOH}$ e $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ em 30mV/s .

4.2.2 Estudo da influência do NiO

A Figura 4.5 apresenta voltamogramas cíclicos em solução de $0,5\text{M KOH}$ de eletrodos de GO com e sem NiO. O voltamograma do eletrodo de somente GO (curva preta) possui um formato retangular com simetria entre as correntes anódica e catódica, principalmente de $-0,1\text{V}$ a $0,2\text{V}$. Esta é uma curva típica de um capacitor de dupla camada ou de um pseudocapacitor [36]. A corrente voltamétrica no eletrodo de nanocompósito $20\mu\text{g}$ de $\text{NiO}/24\mu\text{m}$ de GO (curva verde) é maior do que no eletrodo com apenas GO. O voltamograma do nanocompósito possui duas faixas de potencial com comportamentos voltamétricos distintos. Na faixa de potencial de $0,2\text{V}$ a $0,5\text{V}$ esta curva possui picos atribuídos a processos faradaicos, o que pode estar relacionado com a seguinte reação eletroquímica do óxido de níquel [29, 35]:



o pico anódico está associado à oxidação do NiO para NiOOH e o pico catódico ao processo reverso. Por outro lado, em potenciais entre -0,1V e 0,2V o voltamograma do nanocompósito possui uma forma de capacitor de dupla camada ou de um pseudocapacitor, como no eletrodo de GO, mas com maior intensidade de corrente. Este comportamento indica que o nanocompósito de GO é o principal responsável pelas correntes nesta faixa de potencial. Além disso, uma vez que esses eletrodos têm a mesma quantidade de GO, esse aumento da corrente nesta faixa de potencial está ligado à adição de NiO, o qual melhora o desempenho eletroquímico especificamente do GO.

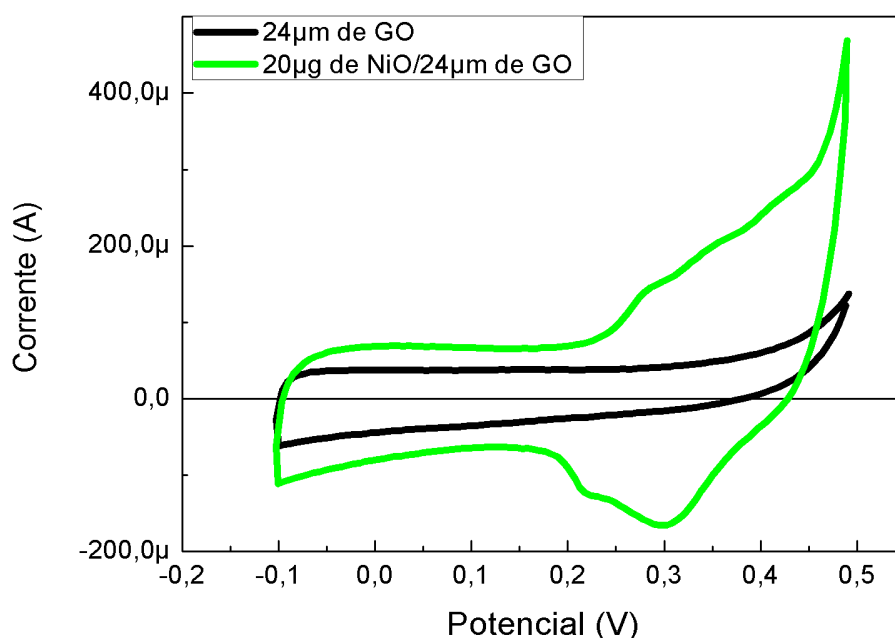


Figura 4.5: Voltamograma de 24µm de GO (curva preta) e 20µg de NiO/24µm de GO (curva verde) em 10 mV/s em 0,5M KOH.

A Figura 4.6 apresenta as contribuições não faradaicas (curva cinza interna) para a corrente voltamétrica do nanocompósito NiO/GO (Figura 4.6(a)) e para o eletrodo de GO (Figura 4.6(b)). Essa separação foi obtida ponto a ponto para cada potencial. Para isso, foi necessário plotar a corrente total (em cada potencial específico) em função de $\nu^{-1/2}$. Em seguida foi utilizada a equação 2.5 dividida por ν , e a partir dos coeficientes linear e angular foi possível separar os valores das correntes não faradaicas (coeficiente linear) e faradaicas (coeficiente angular). Na taxa de varredura $\nu = 10$ mV/s a corrente não faradaica é responsável por 41% da área total do voltamograma para o eletrodos de GO e 44 % para os eletrodos de NiO/GO. Na faixa de

potencial de -0,1V e 0,2V, onde os voltamogramas dos dois eletrodos tem formato retangular, existe uma corrente faradaica expressiva, indicando um comportamento pseudocapacitivo destes eletrodos. Além disso, ambas as correntes (faradaicas e não faradaicas) têm valor maior no eletrodo de NiO/GO nesta taxa de varredura, o que corrobora a ideia de que a presença de NiO estaria melhorando o desempenho eletroquímico do GO. Entre 0,2V e 0,5V a corrente não faradaica no eletrodo de GO reduz enquanto que no nanocompósito aumenta, indicando o surgimento de uma contribuição não faradaica proveniente exclusivamente das nanopartículas de NiO.

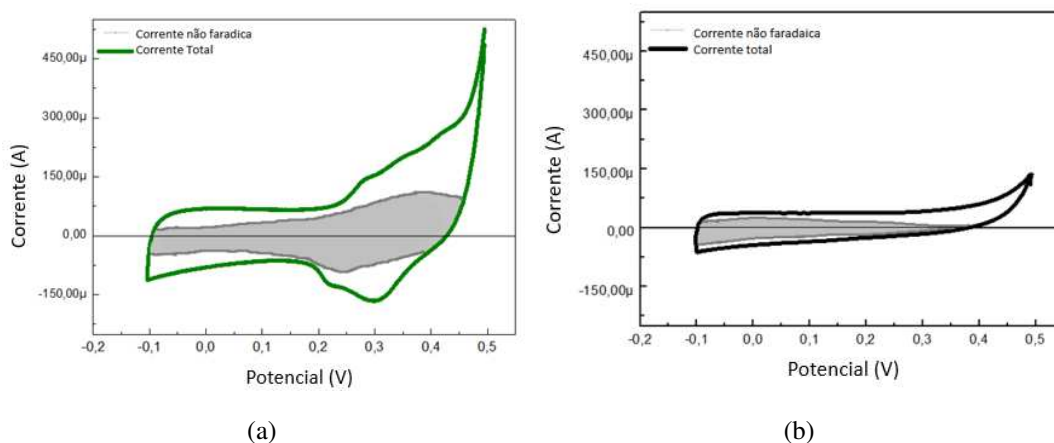


Figura 4.6: Voltamograma com a separação das contribuições das correntes não faradaica (região cinza) de: (a) 20 μ g de NiO/24 μ m de GO; (b) eletrodo de GO, todos em 10 mV/s.

4.2.3 Estudo da proporção e quantidades de GO e NiO

A Figura 4.7 apresenta as capacidades totais (Q^*) dos eletrodos em função da quantidade de NiO nos nanocompósitos com diferentes espessuras de filme precursor GO. Os valores de Q^* apresentados nesta seção foram obtidos de voltamogramas executados com $\nu = 10\text{mV/s}$. Contudo, a correlação entre os resultados discutida a seguir independe da taxa de varredura dos voltamogramas analisados (ocorrem apenas translações dos valores de Q^*). Nota-se nesta figura que a capacidade não é diretamente proporcional à quantidade de NiO (ou GO) no nanocompósito. Conseqüentemente, no sistema atual não é apropriado considerar valores de capacidade específica normalizada pela massa do nanocompósito ou de um de seus constituintes. Isto levaria a uma projeção em escalas maiores para valores irrealistas. Por estas razões nós adotamos a apresentação dos valores de capacidade por área do eletrodo, mais adequada para materiais ativos no formato de filmes finos [37].

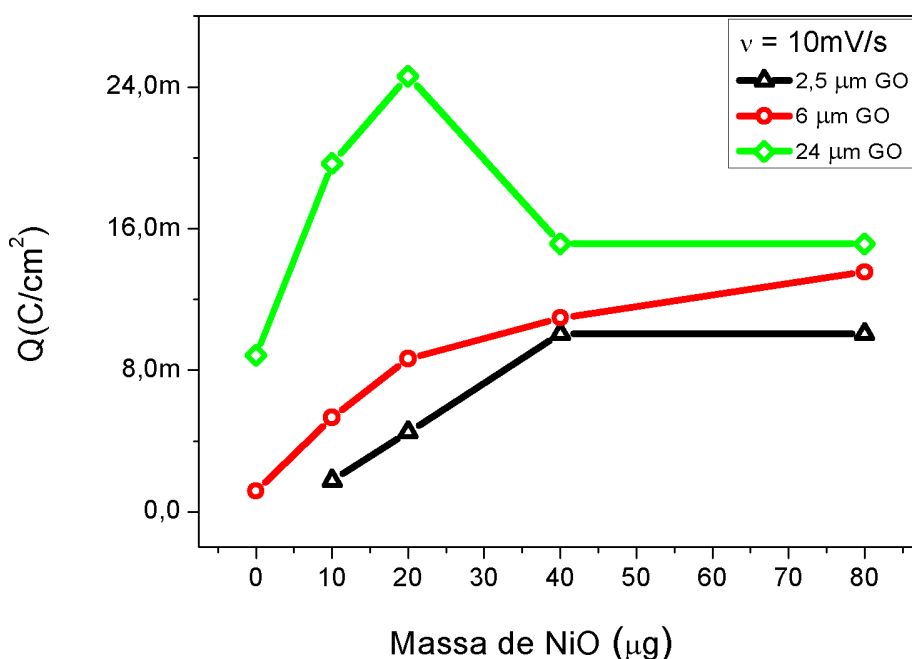


Figura 4.7: Capacidade versus quantidade de óxido de níquel para eletrodos com diferentes espessuras de GO.

Considerando a mesma massa de óxido de níquel, Q^* aumenta com a espessura de GO, e portanto com a área superficial do nanocompósito como era esperado. Por isso, a capacidade foi limitada pela quantidade total de GO e conseqüentemente pelo método de EPD empregado. Um vez que a deposição eletroforética é um método de deposição por compactação de camadas, logo, acima da espessura de $24\mu\text{m}$ de GO, o depósito ficou instável. A capacidade dos eletrodos com 2,5 e 6,0 μm de GO cresceu com a quantidade de NiO no nanocompósito até $80\mu\text{g}$ de óxido

de níquel. Por outro lado, para eletrodos com $24\mu\text{m}$ de GO, Q^* aumenta acentuadamente com a quantidade de NiO até atingir um máximo em $20\mu\text{g}$ de NiO, o qual possuiu o maior valor de Q^* ($24\text{mC}/\text{cm}^2$). Nestes eletrodos com maior quantidade de GO a capacidade diminuiu com quantidades maiores de óxido de níquel. A presença de pico de Q^* revela que há uma proporção e quantidades ideais para GO e NiO, que maximizam o desempenho eletroquímico do eletrodo. Isto também corrobora a inviabilidade da adoção de normalização por massa neste trabalho, pois a capacidade total não cresceu linearmente com o aumento da quantidade de óxido de níquel presente no eletrodo. Q^* convergiu para valores próximos nos eletrodos com $80\mu\text{g}$ de NiO, independentemente da espessura de GO. Isto indica, primeiro que diminuiu a influência do substrato de GO no comportamento eletroquímico dos eletrodos. Segundo, que mesmo adicionando mais NiO aos eletrodos, a parte eletroquimicamente ativa destes não mudou. A formação de uma camada fechada de óxido de níquel sobre o nanocompósito a partir de $80\mu\text{g}$ de NiO poderia ser responsável por este comportamento. Somente a porção superior desta sobrecamada de NiO que seria eletroquimicamente ativa no eletrodo. Portanto, parte do nanocompósito NiO/GO deve ter sido bloqueado. Assim, o NiO adicional a partir de $80\mu\text{g}$ não contribuiu para o desempenho eletroquímico do eletrodo, reduzindo sua capacidade. Deste modo, a seguir é enfatizada a análise do comportamento de eletrodos com menos óxido de níquel do que isto, cuja performance é fortemente influenciada pelas características do nanocompósito.

A Figura 4.8 apresenta a capacidade voltamétrica medida a partir de voltamogramas obtidos em várias taxas de varredura para eletrodos de $6\mu\text{m}$ e $24\mu\text{m}$ de GO com diferentes quantidades de óxido de níquel. Os gráficos da figura 4.8 também exibem linhas ajustadas aos dados experimentais de Q^* versus $\nu^{-1/2}$, cujos coeficientes lineares k'_1 e angulares k'_2 são apresentados na Tabela 4.1.

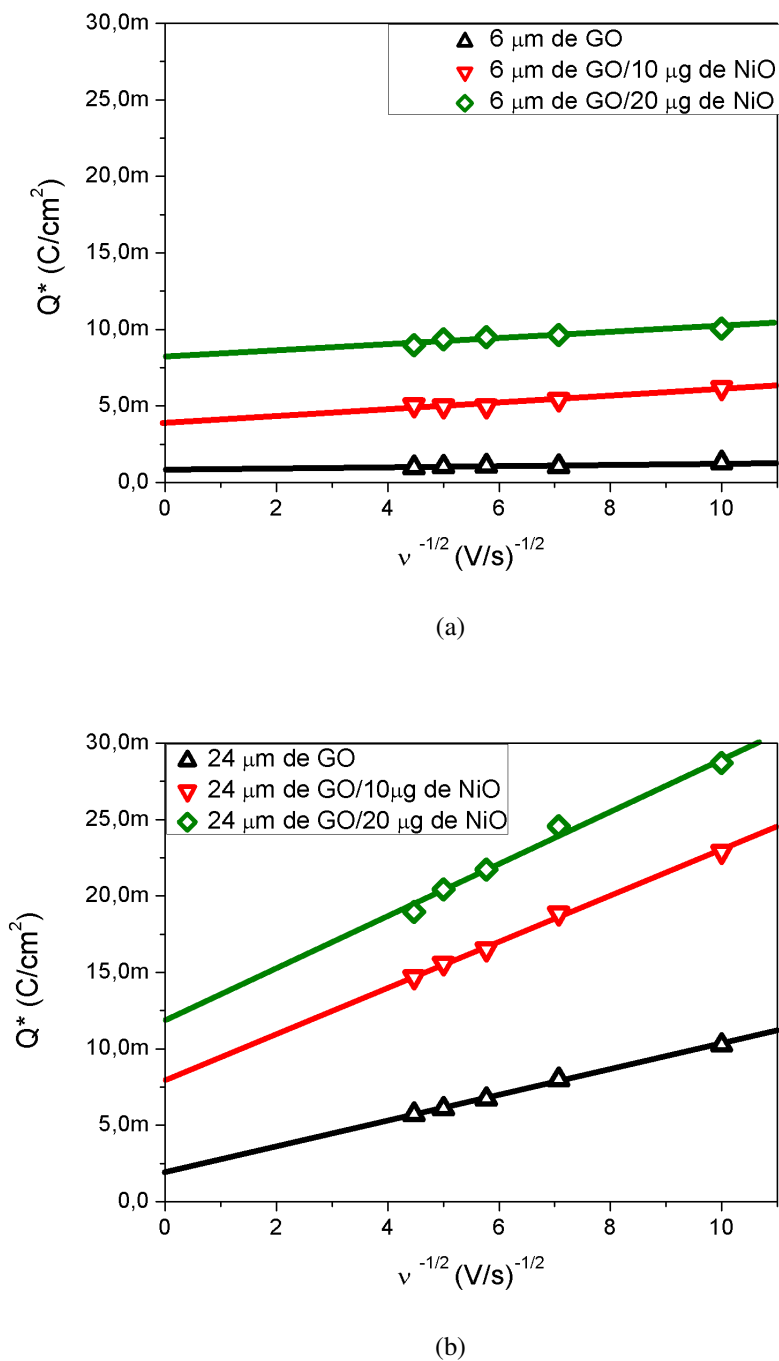


Figura 4.8: Capacidade total versus $\nu^{-1/2}$ para amostras com diferentes quantidades de óxido de níquel em filmes de GO com espessura de: (a) $6 \mu m$ e (b) $24 \mu m$. Linhas traçadas a partir do ajuste de retas aos dados experimentais.

	k'_1 (mC)			k'_2 [mC*(V/s) ^{-1/2}]		
	-NiO	10 μ g NiO	20 μ g NiO	-NiO	10 μ g NiO	20 μ g NiO
6 μ m GO	0,7(7)	3,8(2)	8,3(2)	0,05(1)	0,22(3)	0,17(3)
24 μ m GO	1,9(1)	8(2)	11,7(7)	0,83(2)	1,49(4)	1,74(1)

Tabela 4.1: Valores de coeficientes lineares k'_1 e angulares k'_2 (com respectivas incertezas) de linhas ajustadas ao Q^* como função de $\nu^{-1/2}$ (Figura 4.8).

A capacidade em função de $\nu^{-1/2}$ dos eletrodos de somente GO (linhas pretas, 4.8 possuem inclinação) indicando a existência de capacidade limitada por difusão em concordância com a análise ponto a ponto do voltamograma deste eletrodo (Figura 4.6(b)). Esta contribuição faradaica em eletrodos sem NiO estaria associada a diferentes processos eletroquímicos concomitantes, limitados por difusão, conforme será discutido a seguir.

Os grupos funcionais presentes no GO podem sofrer reações faradaicas de troca de estados de oxidação. Estes grupos são adicionados ao grafeno durante o processo de oxidação e a utilização do eletrólito de KOH favorece estas reações e o surgimento de mais grupos funcionais no GO. A presença destes grupos funcionais também aumenta o espaçamento interplanar nos nanoflocos de GO. Isto acaba contribuindo de forma indireta para outro processo limitado por difusão que é a intercalação de íons [38, 39, 40, 41]. No caso particular destes eletrodos de GO a intercalação de íons pode ocorrer tanto entre os planos em cada nanofloco como também na interfaces entre os diferentes flocos empilhados que compõem o filme de GO. Como será discutido mais adiante, além desses processos em cada nanofloco GO, propomos que, no espaço entre nanoflocos empilhados, todos os processos eletroquímicos tornaram-se limitados pela difusão.

Para eletrodos de somente GO, ao quadruplicar a espessura do filme, k'_2 se tornou aproximadamente 16 vezes maior enquanto que o k'_1 aumentou cerca de 2,5 vezes (Tabela 4.1). Isso mostra que as capacidades não faradaicas e faradaicas do eletrodo de somente GO não aumentam na mesma proporção que a quantidade acrescentada de GO ao eletrodo. Consequentemente, a área efetiva do eletrodo, que é diretamente proporcional com a capacidade não faradaica, também não aumentou proporcionalmente com o aumento da espessura do filme de GO. Os processos faradaicos são mais evidentes em taxas de varreduras mais lentas. Na taxa de varredura a 10mV/s a proporção entre os valores de capacidade não faradaica e capacidade limitada por difusão no eletrodo de 6 μ m de GO é de: 60% Q_{NF} e 40% Q_F e para o eletrodo de 24 μ m de GO é de: 20% Q_{NF} e 80% Q_F , respectivamente. Portanto, nesta taxa de varredura, ocorreu uma inversão do comportamento eletroquímico predominante no eletrodo de não faradaico para limitado por difusão ao acrescentar GO ao eletrodo.

O empilhamento de nanoflocos no filme de GO, resultante da preparação destes eletrodos por EPD, pode ser o responsável pela observação destes dois efeitos. Nestes filmes, as camadas

superiores impedem o acesso à superfície dos nanoflocos encobertos, resultando em uma área efetiva do eletrodo que não aumenta na mesma proporção que a quantidade de GO adicionada ao substrato. O aumento da capacidade não faradaica, e portanto, na área efetiva, pode estar associado também ao aumento da rugosidade da superfície do eletrodo.

Outra consequência deste empilhamento é a criação de mais sítios de interface entre os nanoflocos. Deste modo, a intercalação de íons entre os diferentes nanoflocos se torna mais expressiva conforme se aumenta a quantidade de depósito no eletrodo. Esta intercalação contribui para capacidade limitada por difusão, que acaba crescendo com uma taxa maior do que o aumento de massa de GO no eletrodo. Caso a intercalação de íons ocorra exclusivamente entre os planos de cada nanofloco é impossível ocorrer um aumento da capacidade limitada por difusão numa taxa maior do que a do aumento da quantidade de GO no eletrodo. Tanto o número de sítios de intercalação em cada nanofloco, quanto o total de grupos funcionais são proporcionais à quantidade total de GO no eletrodo. Portanto, não é possível atribuir somente a estes dois fatores o acréscimo no valor da capacidade limitada por difusão acima da taxa de deposição de GO.

Ao acrescentar NiO ao substrato de GO (Figura 4.8 curvas pretas para vermelhas), observa-se um aumento significativo dos valores de capacidade não faradaica dos eletrodos (cerca de 5 vezes para ambos os substratos). Este acréscimo indica um aumento da área efetiva do eletrodo ao formar os nanocompósitos. No entanto, considerando que as partículas de NiO sejam semi-esféricas, o simples revestimento do eletrodo com tais nanopartículas não seria capaz de gerar o aumento observado na área efetiva. A presença de NiO faria a superfície do nanocompósito mais hidrofílica, contribuindo também para o aumento da superfície efetiva do eletrodo. Este aumento da capacidade não faradaica pode estar relacionado com o aumento da superfície de GO em contato com a solução. Como os nanoflocos de GO são compostos por várias camadas de GO, potencialmente há uma abundância de superfície que ainda não está em contato com o eletrólito. A eletrodeposição nas bordas dos nanoflocos foi bastante intensa, como mostram as imagens de MEV (Figura 4.1(c)) e a subsequente formação do óxido de níquel expandiria localmente o espaço interplanar, promovendo localmente o esfoliamento dos nanoflocos da borda. Um efeito semelhante também ocorreria no espaço entre os diferentes nanoflocos. Tal exposição de GO induzida pelo NiO se estenderia para as bordas dos nanoflocos (ou para as fronteiras entre os nanoflocos empilhados) apenas até uma certa profundidade. Assim, a intercalação de íons em cada nanofloco de GO e os processos limitados por difusão entre os nanoflocos empilhados seriam simplesmente deslocados para mais fundo nestas estruturas.

Os valores de k'_2 também tiveram um acréscimo em seus valores ocasionando um aumento na capacidade faradaica nos nanocompósitos em relação ao eletrodo de só GO. Porém, a capacidade limitada por difusão não cresce na mesma proporção nos eletrodos de diferentes espessuras de GO. No eletrodo de espessura mais fina ($6\mu\text{m}$ de GO), a capacidade limitada por difusão aumentou 5 vezes e na amostra de $24\mu\text{m}$ de GO, apenas dobrou o seu valor.

A priori, a capacidade limitada por difusão estaria principalmente ligada à troca de estados de oxidação do óxido de níquel. A quantidade de níquel eletrodepositada foi a mesma em ambas as amostras de GO. Contudo, o número de clusters de Ni é diferente nos substratos de GO com diferentes espessuras. Normalmente na eletrodeposição, a nucleação ocorre nos defeitos do substrato. Os eletrodos de GO mais espessos possuem uma quantidade maior de material, conseqüentemente possuem mais bordas e mais defeitos. Com isso, a nucleação nesses eletrodos terá um número de clusters de Ni bem maior comparado à eletrodo mais finos. Essa diferença termina resultando em diferentes contribuições para as capacidades faradaicas.

Ao dobrar a quantidade de NiO (4.8, curvas vermelhas para verdes), as mudanças no comportamento eletroquímico foram similares nos dois nanocompósitos. A capacidade não faradaica dobrou em ambos os nanocompósitos com espessuras diferentes de GO. Portanto, ao acrescentar mais NiO ao nanocompósito, a área efetiva dos eletrodos teve um aumento. O processo de eletrodeposição de uma quantidade maior de níquel não cria novos núcleos, apenas são crescidos os já existentes. Com isso a área superficial aumenta em decorrência do aumento de área dos clusters já existentes. Por outro lado, as inclinações das retas ajustadas aos dados experimentais (curvas verdes) não sofreram grandes alterações em relação aos nanocompósitos com menos NiO (curvas vermelhas).

4.2.4 Curvas de Carga e Descarga

A Figura 4.9 apresenta curvas de descarga com densidade de corrente de $100\mu\text{A}$ para cada um dos nanocompósitos com espessuras diferentes de GO ($2,5$; 6 e $24\mu\text{m}$), porém com a mesma quantidade de óxido de níquel ($20\mu\text{g}$ de NiO). Há uma variação no comportamento das curvas de descarga, podendo ser observados dois regimes diferentes. O primeiro é um platô existente entre os potenciais $0,25\text{V}$ e $0,35\text{V}$, que indica um comportamento limitado por difusão [2, 31, 42]. O segundo regime possui uma reta de inclinação negativa, o qual indica um comportamento de descarga de um eletrodo que apresenta capacidade não faradaica ou pseudocapacitância.

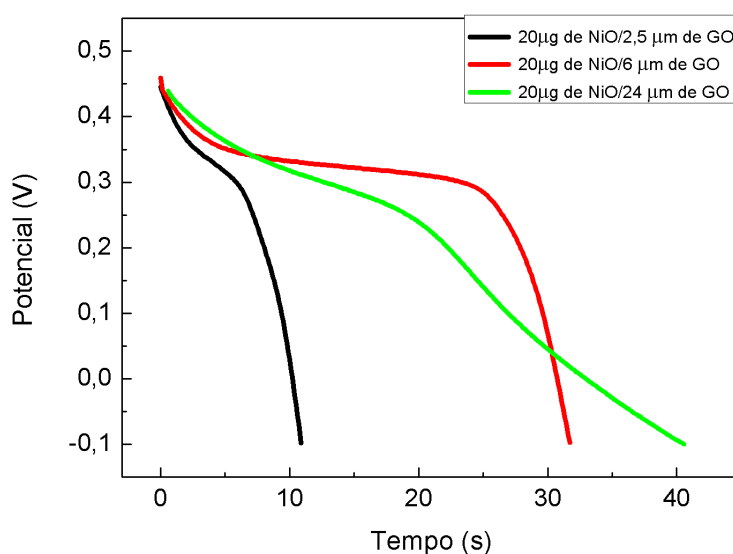


Figura 4.9: Gráfico de descarga com densidade de corrente de $100\mu\text{A}$ para diferentes nanocompósitos.

O tempo de descarga das amostras aumenta de acordo com o acréscimo na quantidade de GO. Para o nanocompósito $20\mu\text{g}$ de NiO/ $24\mu\text{m}$ de GO o platô é mais visível, indicando que este nanocompósito possui um comportamento faradaico do tipo-bateria, o qual armazena uma densidade de energia maior, porém demora mais para ser descarregado.

A energia armazenada é calculada por meio da equação 2.1. Para a amostra de $20\mu\text{g}$ de NiO/ $2,5\mu\text{m}$ de GO a energia é $0,4\text{mJ}$, para $20\mu\text{g}$ de NiO/ $6\mu\text{m}$ de GO é $1,2\text{mJ}$ e para $20\mu\text{g}$ de NiO/ $24\mu\text{m}$ de GO de NiO é $1,2\text{mJ}$.

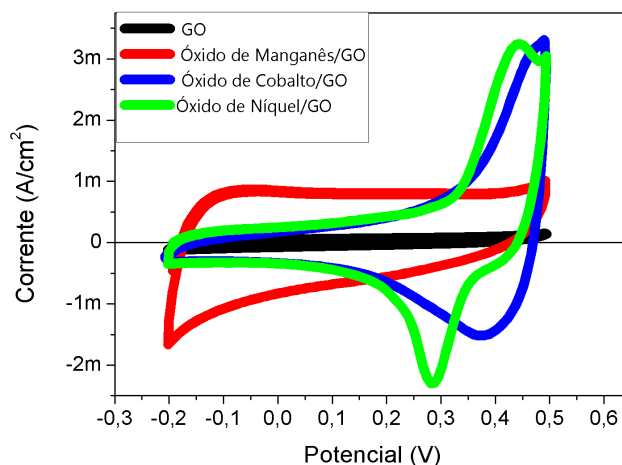
Utilizando a equação 2.2, pode-se calcular a potência dos eletrodos: $40\mu\text{W}$ para de $20\mu\text{g}$ de NiO/ $2,5\mu\text{m}$ de GO, $40\mu\text{W}$ para $20\mu\text{g}$ de NiO/ $6\mu\text{m}$ de GO e $30\mu\text{W}$ para $20\mu\text{g}$ de NiO/ $24\mu\text{m}$ de GO de NiO. Neste último nanocompósito a potência diminuiu.

4.3 Comportamento Eletroquímico de Nanocompósitos de GO com Outros Metais

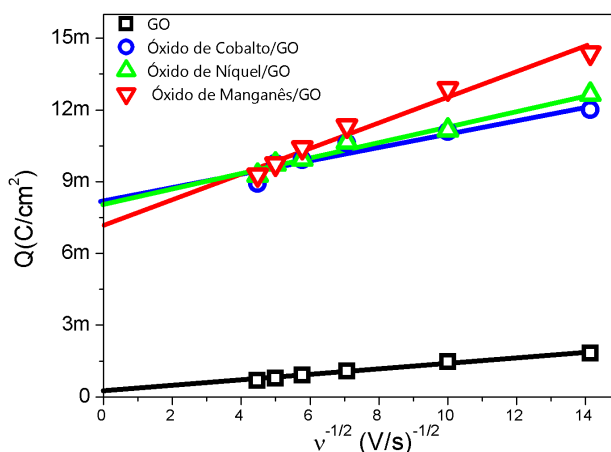
Nesta seção serão apresentados resultados de caracterização eletroquímica nanocompósitos a base de óxido metálicos obtido a partir de: cobalto, manganês e níquel sobre GO. Todos estes nanocompósitos foram produzidos conforme o capítulo Procedimentos. Os metais foram eletrodepositados com o limite de carga de 50mC. Todos os voltamogramas apresentados possuem a mesma taxa de varredura $\nu = 50\text{mV/s}$ e foram medidos na mesma faixa de potencial (-0,2 a 0,5 V), em solução de 0,5M de KOH. A faixa de potencial foi mantida constante para todos os nanocompósitos a fim de poder comparar o desempenho eletroquímico destes nanocompósitos baseado nos valores de capacidade.

A Figura 4.10(a) apresenta os voltamogramas típicos dos nanocompósitos de GO com óxido de manganês (curva vermelha), óxido de cobalto (curva azul) e óxido de níquel (curva verde). Os voltamogramas dos nanocompósitos de óxido de cobalto/GO e óxido de níquel/GO apresentam formatos semelhantes, ambos com picos de corrente evidentes e associados a processos faradaicos. No entanto, o voltamograma do óxido de manganês/GO exibe um comportamento distinto dos demais voltamogramas. O nanocompósito de óxido de manganês/GO apresenta um formato aproximadamente retangular com simetria entre as correntes anódica e catódica. Este tipo de curva é típico de um capacitor de dupla camada ou um pseudocapacitor. Os voltamogramas dos outros dois eletrodos de nanocompósitos, óxido de cobalto/GO e óxido de níquel/GO, apresentam valores de correntes mais intensos entre a faixa de potencial 0,2V a 0,5V.

As capacidades em função de $\nu^{-1/2}$ dos três nanocompósitos e do eletrodo de GO são apresentadas na Figura 4.10(b), juntamente com as linhas ajustadas aos dados experimentais, cujos coeficientes lineares k'_1 e angulares k'_2 são apresentados na Tabela 4.3. Ao observar os valores da tabela, pode-se notar que a inclinação da reta (k'_2) ajustada aos dados experimentais do eletrodo do nanocompósito de óxido de manganês/GO é maior do que as do eletrodo de GO e dos nanocompósitos de óxido de cobalto/GO e óxido de níquel/GO. Este comportamento indica que o nanocompósito de óxido de manganês/GO possui uma capacidade limitada por difusão maior que do que só GO e dos outros nanocompósitos.



(a)



(b)

Figura 4.10: (a) Voltamogramas dos eletrodos de nanocompósitos de óxido de manganês/GO, óxido de níquel/GO, óxido de cobalto/GO e GO em $\nu = 50\text{mV/s}$ (b) Capacidade total em função de $\nu^{-1/2}$ dos respectivos óxidos.

	GO	Óxido de Níquel	Óxido de Cobalto	Óxido de Manganês
$k'_1(\text{mC})$	0,2(6)	8,0(2)	8,2(4)	7,3(4)
$k'_2[\text{mC}^*(\text{V/s})^{-1/2}]$	0,117(7)	0,33(3)	0,28(4)	0,52(4)

Tabela 4.2: Valores de coeficientes lineares k'_1 e angulares k'_2 (com respectivas incertezas) de linhas ajustadas ao Q^* como função de $\nu^{-1/2}$ (Figura 4.10(b)).

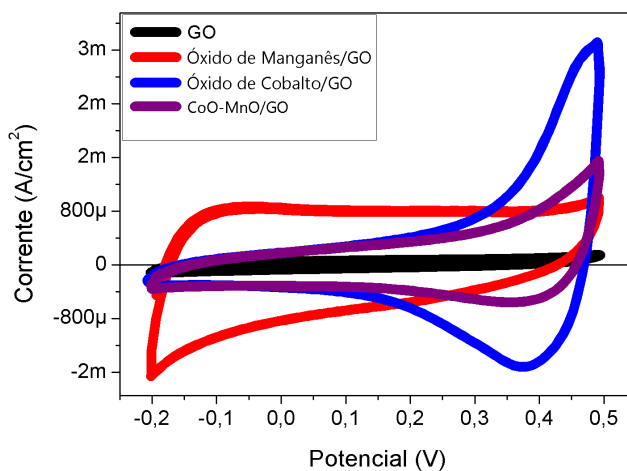
Os eletrodos de óxido de níquel/GO e óxido de cobalto/GO apresentam curvas com inclinações e coeficientes lineares bem próximos, indicando um comportamento similar. A inclinação

das retas (curvas verde e azul, respectivamente) possuem uma inclinação menor, indicando comportamento não faradaico mais predominante. A capacidade faradaica é praticamente metade da capacidade não faradaica, para ambos. A capacidade não faradaica é 8mC/cm^2 e $8,2\text{mC/cm}^2$, para óxido de níquel/GO e óxido de cobalto/GO, respectivamente.

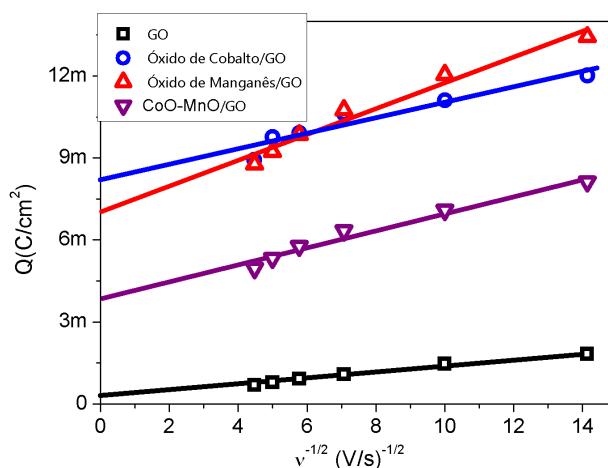
Observando o comportamento eletroquímico dos nanocompósitos de óxido de manganês/GO, óxido de níquel/GO e óxido de cobalto/GO em diferentes faixas de potencial, surgiu a ideia de mesclar tais metais com o propósito de estudar o comportamento de novos nanocompósitos. O primeiro nanocompósito misto estudado foi com óxido de manganês e óxido de cobalto. A concentração da solução utilizada para eletrodeposição e a preparação deste nanocompósito estão apresentadas no capítulo Procedimentos. Ainda não foi determinada a composição deste nanocompósito misto, mas será denominado neste trabalho como "nanocompósito de óxido de cobalto e óxido de manganês em GO" (CoO-MnO/GO). Na Figura 4.11(a) apresenta o voltamograma em $\nu = 50\text{mV/s}$ do nanocompósito CoO-MnO/GO (curva vermelha) juntamente com os nanocompósitos de óxido de manganês/GO e óxido de cobalto/GO, estes dois últimos voltamogramas foram plotados com propósito de comparar as medidas realizadas.

O voltamograma do nanocompósito CoO-MnO/GO apresenta valores de corrente inferiores aos demais nanocompósitos com somente um desses componentes, só de óxido de manganês/GO ou só óxido de cobalto/GO. Deste modo, a tentativa de unir o óxido de manganês e óxido de cobalto não formou um nanocompósito que possui um valor de capacidade total maior quando comparado com os nanocompósitos dos óxidos separados.

A Figura 4.11(b) apresenta capacidade em função de $\nu^{-1/2}$ do eletrodo de nanocompósito de CoO-MnO/GO e novamente para comparação, óxido de manganês/GO e óxido de cobalto/GO. A inclinação da reta ajustada aos dados experimentais do nanocompósito misto não variou muito quando comparado aos outros dois nanocompósitos. A tabela 4.3 apresenta os valores de coeficientes lineares k'_1 e angulares k'_2 (com respectivas incertezas) do nanocompósito misto. Ao observar os valores dos coeficientes lineares, pode-se notar que o valor de k'_1 é praticamente metade do valor dos coeficientes dos outros nanocompósitos que possuem apenas um metal. Este comportamento indica que a capacidade não faradaica diminui. Portanto, a área superficial ativa diminui quando foi utilizada a mistura dos óxidos metálicos. O coeficiente angular do nanocompósito misto CoO-MnO/GO possui um valor aproximado aos valores dos outros nanocompósitos, conseqüentemente a capacidade faradaica não teve grandes alterações. Portanto esta fusão (cobalto e manganês) não favoreceu para o aumento da capacidade total do nanocompósito.



(a)



(b)

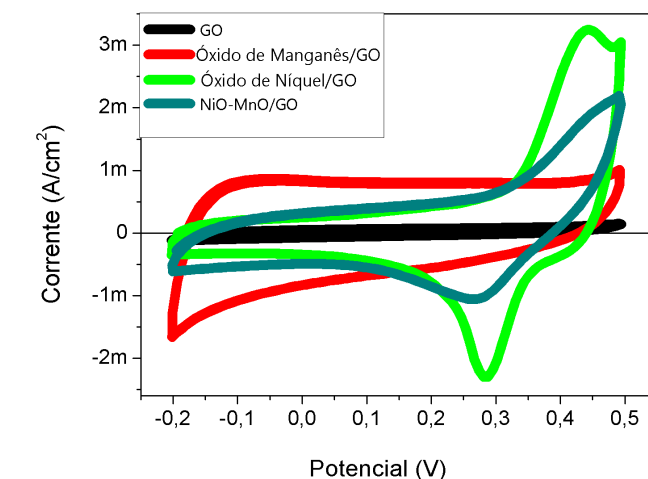
Figura 4.11: (a) Voltamogramas dos eletrodos de nanocompósitos óxido de manganês/GO, óxido de cobalto/GO, CoO-MnO/GO e GO em $\nu = 50\text{mV/s}$ (b) Capacidade total versus $\nu^{-1/2}$ dos respectivos nanocompósitos.

	CoO-MnO/GO
$k'_1(\text{mC})$	3,8(2)
$k'_2[\text{mC}*(\text{V/s})^{-1/2}]$	0,31(3)

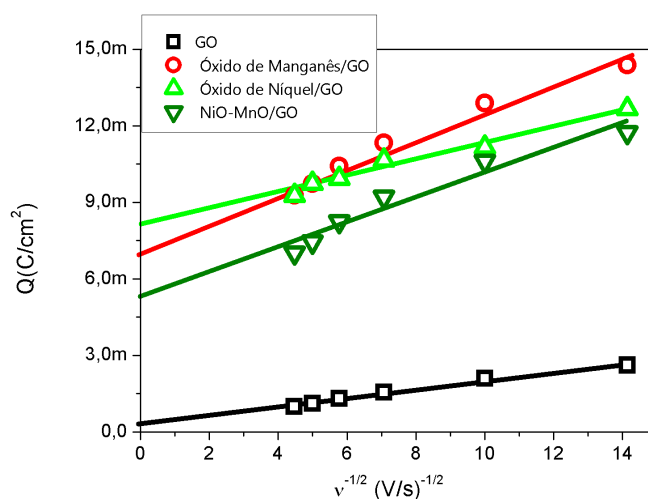
Tabela 4.3: Valores de coeficientes lineares k'_1 e angulares k'_2 (com respectivas incertezas) de linhas ajustadas ao Q^* como função de $\nu^{-1/2}$ (Figura 4.11(b)).

Na sequência outro nanocompósito misto com óxido de níquel e óxido de manganês foi estudado. A concentração da solução utilizada para eletrodeposição e o procedimento de pro-

dução deste nanocompósito se encontram no capítulo Procedimentos. A composição deste nanocompósito misto também não foi determinada, mas será denominado neste trabalho como "nanocompósito de óxido de níquel e óxido de manganês em GO"(NiO-MnO/GO). A Figura 4.12(a) apresenta o voltamograma do nanocompósito misto (curva verde oliva) em $\nu = 50\text{mV/s}$, juntamente com os voltamogramas dos nanocompósitos de óxido de manganês/GO e óxido de níquel/GO, novamente para comparação.



(a)



(b)

Figura 4.12: (a) Voltamogramas dos eletrodos de nanocompósitos de óxido de manganês/GO, óxido de níquel/GO, NiO-MnO/GO e GO em $\nu = 50\text{mV/s}$ (b) Capacidade total versus $\nu^{-1/2}$ dos respectivos nanocompósitos.

Na Figura 4.12(a), pode-se notar que o voltamograma do eletrodo misto possui a intensidade de corrente menor quando comparada com os outros nanocompósitos compostos apenas por um

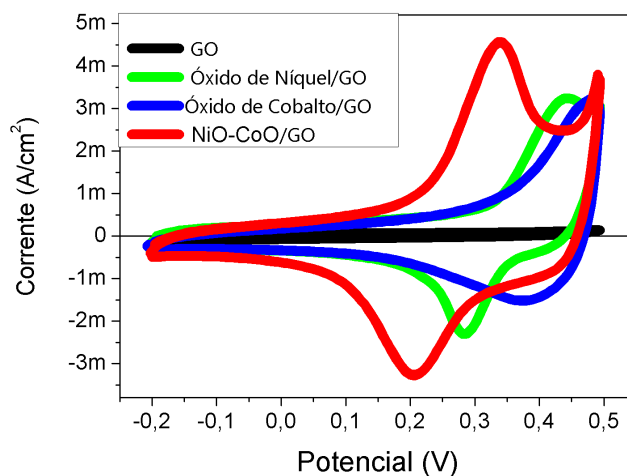
dos óxidos metálicos. A Figura 4.12(b) apresenta as capacidades em função de $\nu^{-1/2}$ destes nanocompósitos. A capacidade total do nanocompósito misto (NiO-MnO/GO) diminui quando comparada à capacidade dos outros nanocompósitos.

Por fim, a combinação dos metais cobalto e níquel também foi estudada. A concentração da solução utilizada para eletrodeposição e o procedimento de produção deste nanocompósito se encontram no capítulo Procedimentos. A composição deste nanocompósito misto também não foi determinada, mas será nominado neste trabalho como "nanocompósito de óxido de níquel e óxido de cobalto em GO"(NiO-CoO/GO).

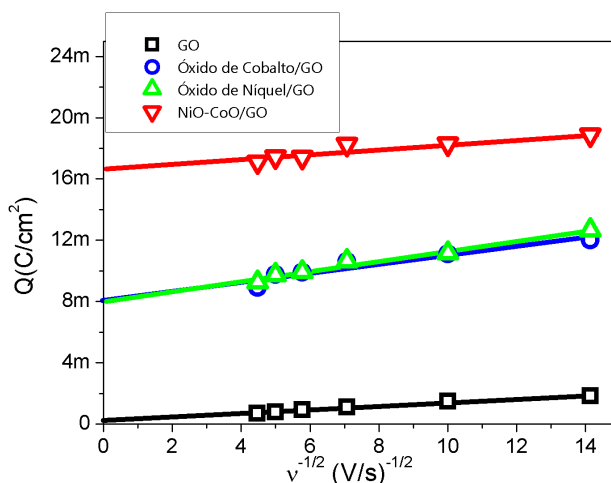
A Figura 4.13(a) apresenta o voltamograma do eletrodo de nanocompósito misto (NiO-CoO/GO), juntamente com os voltamogramas dos eletrodos de óxido de cobalto/GO e óxido de níquel/GO, novamente para comparação. O formato do voltamograma do nanocompósito misto NiO-CoO/GO é semelhante aos formatos dos voltamogramas dos outros eletrodos de nanocompósitos. Na faixa de potencial entre 0,1 e 0,5V este voltamograma possui picos atribuídos a processos faradaicos, comportamento similar aos nanocompósitos óxido de cobalto/GO e óxido de níquel/GO. Porém os valores de correntes são mais intensos que implica maior capacidade total do eletrodo misto.

A Figura 4.13(b) apresenta o gráfico das capacidades em função de $\nu^{-1/2}$ destes nanocompósitos, juntamente com as retas ajustadas aos dados experimentais, cujos coeficientes estão apresentados na tabela 4.3. Para o nanocompósito misto de NiO-CoO/GO, o valor de k'_1 dobrou, ou seja, a capacidade referente aos processos não faradaicos dobrou comparado com os outros dois nanocompósitos com somente um dos metais. Esse comportamento mostra o aumento da área superficial ativa do nanocompósito. Este aumento na área superficial ativa pode estar relacionado ao aumento de núcleos de eletrodeposição. Comportamento este que foi discutido acima.

O valor do coeficiente angular k'_2 diminuiu, o qual indica uma diminuição no armazenamento de carga dos processos limitados por difusão. Assim como o NiO, a união de óxido de níquel e óxido de cobalto influenciam muito mais na capacidade relacionada com a área efetiva do que para a capacidade limitada por difusão.



(a)



(b)

Figura 4.13: (a) Voltamogramas dos eletrodos de nanocompósitos de óxido de cobalto/GO, óxido de níquel/GO, NiO-CoO/GO e GO em $\nu = 50\text{mV/s}$ (b) Capacidade total versus $\nu^{-1/2}$ dos respectivos nanocompósitos.

	NiO-CoO/GO
$k'_1(\text{mC})$	16,6(3)
$k'_2[\text{mC}^*(\text{V/s})^{-1/2}]$	0,17(3)

Tabela 4.4: Valores de coeficientes lineares k'_1 e angulares k'_2 (com respectivas incertezas) de linhas ajustadas ao Q^* como função de $\nu^{-1/2}$ (Figura 4.13(b)).

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foram estudados eletrodos de nanocompósitos de óxidos metálicos com óxido de grafeno. A deposição eletroforética foi utilizada para a produção dos filmes de GO sobre o substrato de aço inox. As nanopartículas metálicas foram eletrodepositadas sobre o filme de GO por meio da eletrodeposição eletrostática. A oxidação das nanopartículas foi obtida via tratamento térmico. As imagens de MEV mostram que o filme de GO é formado pelo empilhamento de flocos gerando uma estrutura tridimensional e que as partículas de NiO foram eletrodepositadas sobre as folhas de GO formando um filme espesso sobre o GO. Os espectros em Raman mostraram picos típicos de grafeno e de NiO e que a quantidade de $80\mu\text{g}$ de NiO foi o bastante para revestir o filme de GO. As características eletroquímicas dos nanocompósitos foram investigadas pelas técnicas de Voltametria Cíclica (CV) e Carga/Descarga. As medidas de voltametria cíclica que foram realizadas em KOH apresentaram capacidade maior quando comparada às medidas realizadas em Na_2SO_4 . O comportamento eletroquímico foi estudado para diferentes espessuras de GO e quantidade de NiO. Os filmes de GO apresentaram comportamento similar ao de um capacitor híbrido, e o aumento da espessura do GO contribuiu para o aumento dos processos faradaicos, no qual pode ser resultado da presença dos grupos funcionais na superfície do GO e também que ocorreu uma intercalação iônica nos espaços entre flocos. Ao aumentar a quantidade de NiO, obteve-se um aumento nos processos não faradaicos, este fato pode estar relacionado à deposição das partículas de níquel na superfície, resultando em uma expansão e esfoliação das folhas de GO. Assim, NiO aumentou indiretamente a capacidade não faradaica do nanocompósito. A capacidade voltamétrica obteve um valor máximo de $24\text{mC}/\text{cm}^2$ para o nanocompósito de $20\mu\text{g}$ de NiO/ $24\mu\text{m}$ de GO. Esta quantidade de NiO ($20\mu\text{g}$ de NiO) foi suficiente para cobrir todas as folhas de GO. Acima deste valor as partículas de NiO se depositaram sobre elas mesmas, formando uma sobrecapa compacta nos eletrodos e a capacidade total atingiu um valor constante. Nanocompósitos à base de outros metais estão sendo estudados. Os nanocompósitos produzidos a partir de manganês e cobalto [CoO-MnO/GO] e manganês e níquel [NiOMnO/GO] não apresentaram aumento nos valores de capacidade quando analisados via voltametria cíclica. Por outro lado, o nanocompósito NiO-CoO/GO apresentou valores mais

intensos de capacidade quando comparado com os nanocompósitos óxido de níquel/GO e óxido de cobalto/GO. Este nanocompósito apresenta grande potencial de armazenamento de carga.

Como perspectivas, estudos poderiam ser realizados para aprofundar o conhecimento sobre as propriedades do nanocompósito NiO/GO e também realizar medidas de espectroscopia de impedância. Aprofundar os estudos do nanocompósito NiO-CoO/GO, bem como variar a quantidade de óxido eletrodepositada e realizar outros métodos de caracterização, tal como MEV, Raman e espectroscopia de impedância nestes nanocompósitos.

Referências Bibliográficas

- [1] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu et al.; "*Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review*"; International journal of hydrogen energy, **34**, 4889–4899, (2009).
- [2] V. Augustyn, P. Simonbc e B. Dunn; "*Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage*"; Energy & Environmental Science, **7**, 1597–1614, (2014).
- [3] M. Inagaki, H. Konno e O. Tanaike ; "*Carbon materials for electrochemical capacitors*"; Journal of Power Sources, **195**, 7880–7903, (2010).
- [4] M. Inagaki, H. Konno e O. Tanaike ; "*Principles and applications of electrochemical capacitors*"; Electrochimica Acta, **45**, 2483–2498, (2000)).
- [5] E. Frackowiak e F. Beguin; "*Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors*"; Carbon, **39**, 937–950, (2001).
- [6] M. Kiamahalleh, S. Hussein e S. Zein; "*Multiwalled Carbon Nanotubes Based Nanocomposites for Supercapacitors: A Review of Electrode Materials*"; NANO: Brief Reports and Reviews, **7**, 1-27, (2012).
- [7] M. Jayalakshmi e K. Balasubramanian; "*Simple capacitors to supercapacitors-an overview*"; Int. J. Electrochem. Sci, **3**, 1196 - 1217, (2008).
- [8] N. Syafira, A. Manaf, M. Shahril, et al.; "*Development of High Performance Electrochemical Capacitor: A Systematic Review of Electrode Fabrication Technique Based on Different Carbon Materials*"; ECS Journal of Solid State Science and Technology, **2**(10), M3101-M3119, (2013).
- [9] J. Long, D. Bélanger, T. Brousse, et al; "*Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes*"; Materials Research Society, **36**, 513-522, (2011).
- [10] M. Dupont e D. Donne; "*Faradaic and Non-Faradaic Contributions to the Power and Energy Characteristics of Electrolytic Manganese Dioxide for Electrochemical Capacitors*"; Journal of The Electrochemical Society, **163** (6), A888-A897, (2016).

- [11] L. Guan, L. Yu e G. Chen; "*Capacitive and non-capacitive faradaic charge storage*"; *Electrochimica Acta*, 1-15, (2015).
- [12] A. Bard e L. Faulkner; "*Fundamentals and Fundamentals and Applications*".
- [13] E. Mombeshora e V. Nyamori; "*A review on the use of carbon nanostructured materials in electrochemical capacitors*"; *International Journal of Energy Research*, **39**, 1955-1980, (2015).
- [14] J. Li, X. Cheng, A. Shashurin, et al; "*Review of Electrochemical Capacitors Based on Carbon Nanotubes and Graphene*"; *Graphene*, **1**, 1-13, (2012).
- [15] M. Zhi, C. Xiang, J. Li, et al; "*Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review*"; *Nanoscale*, **5**, 72-88, (2013).
- [16] M. Young, M. Neuber, A. Cavanagh et al; "*Sodium Charge Storage in Thin Films of MnO₂ Derived by Electrochemical Oxidation of MnO Atomic Layer Deposition Films*"; *Journal of The Electrochemical Society*, **162** (14), A2753-A2761, (2015).
- [17] M. Vangari, T. Pryor e L. Jiang; "*Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods*"; *Journal of Energy Engineering*, **139** (2), 72-79, (2012).
- [18] D. Dubal, O. Ayyad, V. Ruiz e P. Gómez-Romero; "*Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries*"; *Chemical Society Reviews*, **44**, 1777–1790, (2015).
- [19] A. Pasa e M. Munford; "*Electrodeposition*"; *Encyclopedia of Chemical Processing*, 821-832, (2016).
- [20] J. Franco; "*Caracterização eletroquímica de material ativo de eletrodo de supercapacitor baseado em nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de níquel*"; Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, MG, Brasil (2014).
- [21] S. Ardizzone, G. Fregonara e S. Trasatti; "*Inner and Outer Active Surface of RuO Electrodes*"; *Electrochimica Acta*, **35**, 263-267, (1990).
- [22] H. Vogt, D. Baronetto, N. Krstaji e S. Trasatti; "*Reply to Note on a Method to Interrelate Inner and Outer Electrode Areas*"; *Electrochimica Acta*, **39**, 2359-2362, (1994).
- [23] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, J e B. Dunn; "*Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO₂ (Anatase) Nanoparticles*"; *J. Phys. Chem. C*, **111**, 14925-14931, (2007).
- [24] T. Brezesinski, J. Wang, S. Tolbert e B. Dunn; "*Ordered Mesoporous Alpha-MoO₃ with Iso-oriented Nanocrystalline Walls for Thin-film Pseudocapacitors*"; *Nature materials*, **9**, 146-151, (2010).

- [25] A. Zica; "*Esfoliação Eletroquímica, Deposição Eletroforética e Caracterização de Nanofolhas de Óxido de Grafite*"; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, MG, Brasil (2013).
- [26] M. Wu e H. Hsieh; "*Nickel oxide/hydroxide Nanoplatelets Synthesized by Chemical Precipitation for Electrochemical Capacitors*"; *Electrochimica Acta*, **53**, 3427–3435, (2008).
- [27] A. Ferrari; "*Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite : Disorder, Electron–phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects*"; *Solid State Communications*, **143**, 47–57, (2007).
- [28] J. Huang, N. Zhu, T. Yang, et al; "*Nickel Oxide and Carbon Nanotube Composite (NiO/CNT) as a Novel Cathode Non-precious Metal Catalyst in Microbial Fuel Cells*"; *Biosensors and Bioelectronics Journal*, **72**, 332–339, (2015).
- [29] P. Cao, L. Wang, Y. Xu, et al; "*Facile Hydrothermal Synthesis of Mesoporous Nickel Oxide/Reduced Graphene Oxide Composites for High Performance Electrochemical Supercapacitor*"; *Electrochimica Acta*, **157**, 359-368, (2015).
- [30] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins et al; "*FRaman Scattering in Nanosized Nickel Oxide NiO*"; *Journal of Physics: Conference Series*, **93**, (2007).
- [31] P. Deng, H. Zhang, Y. Chen et al; "*Facile Fabrication of Graphene/Nickel Oxide Composite with Superior Supercapacitance Performance by Using Alcohols-reduced Graphene as Substrate*"; *Journal of Alloys and Compounds*, **644**, 165-171, (2015).
- [32] X. Guo, J. Shou, Y. Zhang et al; "*Micro-Raman Analysis of Association Equilibria in Supersaturated NaClO₄ Droplets*"; *The Royal Society of Chemistry*, **135**, 495–502, (2010).
- [33] P. Mosier-Boss e M. Putnam; "*Detection of Perchlorate Using Ag/DMAH⁺ SERS-active Capture Matrices*"; *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **133**, 156-164, (2014).
- [34] C. Ruan, W. Wang, B. Gu; "*Surface-enhanced Raman Scattering for Perchlorate Detection Using Cystamine-modified Gold Nanoparticles*"; *Analytica Chimica Acta*, **567**, 114–120, (2006).
- [35] M. Wu, Y. Huang, C. Yang et al.; "*Electrodeposition of Nanoporous Nickel Oxide Film for Electrochemical Capacitors*"; *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**, 4153–4159, (2007).
- [36] T. Brousse, D. Belanger e J. Long.; "*To Be or Not To Be Pseudocapacitive?*"; *Journal of The Electrochemical Society*, **162** (5), A5185-A5189, (2015).

- [37] D. Hathaway, J. Eddy, K. Petrovay et al.; "*True Performance Metrics in Electrochemical Energy Storage*"; *Science*, **334**, 917-918, (2011).
- [38] Z. Wu, G. Zhou, L. Yin et al.; "*Graphene/metal Oxide Composite Electrode Materials for Energy Storage*"; *Nano Energy*, **1**, 107-131, (2012).
- [39] D. Pan, S. Wang, B. Zhao et al.; "*Li Storage Properties of Disordered Graphene Nanosheets*"; *Chem. Mater.*, **21**, 3136–3142, (2009).
- [40] C. Peng, S. Zhang, D. Jewell, et al.; "*Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors*"; *Progress in Natural Science*, **18**, 777-788, (2008).
- [41] J. Zhang, C. Li, Z. Peng et al.; "*3D Free-standing Nitrogen-doped Reduced Graphene Oxide Aerogel as Anode Material for Sodium Ion Batteries with Enhanced Sodium Storage*"; *Scientific Reports*, **7**, 1-7, (2017).
- [42] D. Fang, Z. Chen, X. Liu et al.; "*Homogeneous Growth of Nano-sized $B - Ni(OH)_2$ on Reduced Graphene Oxide for High-performance Supercapacitors*"; *Electrochimica Acta*, **81**, 321– 329, (2012).