

JULIANA RODRIGUES FRANCO

**CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE MATERIAL ATIVO
DE ELETRODO DE SUPERCAPACITOR BASEADO EM NANOCOMPÓSITO
DE NANOTUBOS DE CARBONO E ÓXIDO DE NÍQUEL**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL

2014

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

T

F814c Franco, Juliana Rodrigues, 1983-
2014 Caracterização eletroquímica de material ativo de eletrodo de supercapacitor baseado em nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de níquel / Juliana Rodrigues Franco. – Viçosa, MG, 2014.
xi, 99f. : il. ; 29 cm.

Orientador: Maximiliano Luis Munford.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f.94-99.

1. Eletroquímica. 2. Capacitores. 3. Eletrodo. 4. Eletródio.
5. Energia - Armazenamento . I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Física. Programa de Pós-graduação em Física. II. Título.

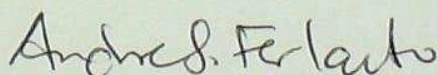
CDD 22. ed. 621.315

JULIANA RODRIGUES FRANCO

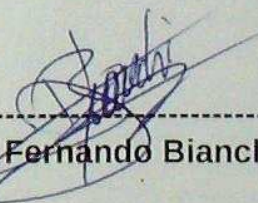
CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE MATERIAL ATIVO DE ELETRODO DE
SUPERCAPACITOR BASEADO EM NANOCOMPÓSITO DE NANOTUBOS
DE CARBONO E ÓXIDO DE NÍQUEL

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*.

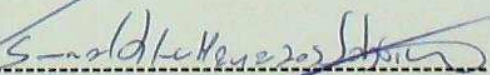
APROVADA: 06 de junho de 2014.



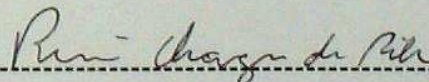
André Santarosa Ferlauto



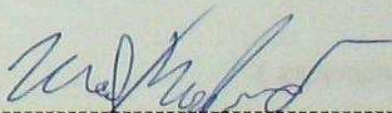
Rodrigo Fernando Bianchi



Ismael Lima Menezes Sobrinho



Renê Chagas da Silva



Maximiliano Luis Munford
(Orientador)

*“A experiência nunca falha, apenas as nossas
opiniões falham, ao esperar da experiência
aquilo que ela não é capaz de oferecer.”*

Leonardo da Vinci

Agradecimentos

Agradeço a Deus por essa vitória alcançada.

Agradeço a minha família e amigos pelo apoio.

Agradeço a todo o corpo docente e funcionários do DPF da UFV.

Agradeço a CAPES, a FAPEMIG e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Agradeço ao Laboratório de Nanomateriais da UFMG, pelo fornecimento de nanotubos de carbono e contribuições nas discussões.

Agradeço ao INCT de Nanomateriais de Carbono pelo apoio financeiro, tanto através da bolsa de doutorado como pela compra de equipamentos e insumos.

Agradeço aos meus colegas e amigos do Laboratório LESPA-UFV - Aline, Hamilton e Natália – pela amizade e apoio que fizeram de nosso ambiente de trabalho um lugar produtivo e agradável.

Agradeço ao meu orientador, professor Maximiliano Munford pela amizade, pelas orientações e compreensão nesse período de trabalho em conjunto.

Sumário

Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas.....	ix
Resumo.....	x
Abstract	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivo	1
1.2 Capacitores	1
1.3 Capacitância, Densidade de Energia, Densidade de Potência e Pseudocapacitância de um capacitor	7
1.4 Materiais para eletrodos de alto desempenho para capacitores eletroquímicos	12
1.5 Espectroscopia de Impedância Aplicada a Sistemas Eletroquímicos	16
2. EXPERIMENTAL	41
2.1 Aparato experimental.....	41
2.2 Preparações dos Eletrodos de Trabalho	43
2.3 Obtenção e Análise de Dados.....	44
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
3.1 Efeitos de Tratamento Térmico em Cada Tipo de Eletrodo	49
3.2 Comparações Entre Diferentes Eletrodos Finais	65
3.3 Efeitos da Variação do Potencial Aplicado para o Eletrodo NiO/CNT/ITO	72
3.4 Análise EIE para o eletrodo NiO/CNT/ITO com diferentes concentrações de óxido	79
3.5 Análise de curvas de carga e descarga e de curvas de voltametria cíclica	84
4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	92
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

Lista de Figuras

Figura 1.1: Esquema de um capacitor eletrostático: a) com ar entre as placas e b) com um dielétrico sólido, onde D_{diel} representa a espessura do dielétrico que separa o catodo do anodo.....	2
Figura 1.2: Esquema de um capacitor eletrolítico, onde D_{oxi} representa a espessura do óxido que separa o catodo do anodo.	3
Figura 1.3: Esquema de um capacitor eletroquímico.	4
Figura 1.4: Modelo da dupla camada formada na interface eletrodo-eletrólito [5, adaptada].	5
Figura 1.5: Organograma para os capacitores eletroquímicos.	7
Figura 1.6: Capacitor plano de placas paralelas imerso no vácuo.	8
Figura 1.7: Diagrama de Ragone: limites de densidade de energia e potência para diferentes dispositivos [6, adaptada].	9
Figura 1.8: Curva típica de carga e descarga de um capacitor à corrente constante (1,25 A/g).	11
Figura 1.9: Curva típica de CV à taxa de varredura constante (50 mV/s).	12
Figura 1.10: Esquema das formas de ondas senoidais, com uma frequência ω , do potencial aplicado e a corrente medida versus tempo em um experimento de impedância eletroquímica. A corrente medida está defasada de ϕ em relação ao potencial aplicado.	17
Figura 1.11: Representação do vetor impedância Z no plano complexo.	18
Figura 1.12: Elementos de impedância em um circuito: resistor (R), capacitor (C) e indutor (L).	19
Figura 1.13: Circuitos simples exclusivamente: a) resistivo; b) capacitivo e c) indutivo conectados a uma fonte de tensão alternada.	20
Figura 1.14: Representação da impedância de um resistor R , um capacitor C e um indutor L no plano complexo.	20
Figura 1.15: Representação de um circuito RC simples. a) em série; b) em paralelo.	22
Figura 1.16: Diagrama de Nyquist para um circuito RC série, onde $R = 100 \Omega$ e $C = 1 \mu\text{F}$	23
Figura 1.17: Diagramas de Bode Magnitude de Z (a) e Fase (b) para um circuito RC série, onde $R = 100 \Omega$ e $C = 1 \mu\text{F}$	25
Figura 1.18: Diagrama Nyquist para um circuito RC paralelo, onde $R = 100 \Omega$ e $C = 1 \mu\text{F}$	27
Figura 1.19: Diagramas de Bode Magnitude de Z (a) e Fase (b) para um circuito RC paralelo ($R = 100 \Omega$; $C = 1 \mu\text{F}$).	29
Figura 1.20: Representação de um circuito RC paralelo, em série com uma resistência R_s	30
Figura 1.21: Nyquist para um circuito RC_{sp} , constituído de um capacitor C em paralelo com uma resistência R_p e em série com uma resistência R_s , onde $R_s = 10$ ohms, $R_p = 100$ ohms e $C = 20 \mu\text{F}$. A frequência angular característica desse sistema $\omega_c[RC_{\text{sp}}] = 1/R_p C$, com $\omega_c[RC_{\text{sp}}] = 2\pi f_c[RC_{\text{sp}}]$	32
Figura 1.22: Diagramas de Bode Magnitude de Z (a) e Fase (b) para um circuito RC_{sp} , constituído de um capacitor C em paralelo com uma resistência R_p e em série com uma resistência R_s , onde $R_s = 10$ ohms, $R_p = 100$ ohms e $C = 20 \mu\text{F}$. A frequência angular característica desse sistema $\omega_c[RC_{\text{sp}}] = 1/R_p C$, com $\omega_c[RC_{\text{sp}}] = 2\pi f_c[RC_{\text{sp}}]$	34
Figura 1.23: Esquema de diagramas de Nyquist para diferentes resistências em série. a) RC_s e b) RC_{sp}	35
Figura 1.24: Esquema de diagramas de Nyquist para diferentes resistências em paralelo para um circuito RC_{sp}	36
Figura 1.25: Esquema de gráficos de Bode Magnitude de Z para diferentes resistências. a) RC_s e b) RC_{sp}	36
Figura 1.26: Esquema de gráficos de Bode Fase de Z para um circuito RC série com diferentes resistências em série ou capacitâncias.	37

Figura 1.27: Esquema de gráficos de Bode Fase de Z para um circuito RC_{sp} com diferentes resistências a) em série e b) paralelo.	37
Figura 1.28: Esquema de gráficos de Bode Fase de Z para um circuito RC_{sp} com diferentes capacitâncias.	38
Figura 1.29: Plano complexo da capacitância para um circuito RC série.	38
Figura 1.30: Plano complexo da capacitância para um circuito RC_{sp}	39
Figura 1.31: Três circuitos elétricos diferentes que podem gerar espectros de impedância idênticos [40].	40
Figura 2.1: a) Montagem para a Deposição Eletroforética (EPD); b) Esquema da célula de EPD.	41
Figura 2.2: Montagem Processo final de montagem do eletrodo de trabalho. a) Substrato de ITO posicionado na cavidade do eletrodo, detalhe para o contato elétrico com a lâmina de aço. B) eletrodo pronto para EPD [35].	42
Figura 2.3: Esquema do equipamento de eletroquímica.	43
Figura 3.1: a) Microscopia de Varredura Eletrônica a) CNT/ITO e b) NiO/CNT/ITO ($140\mu\text{g}/\text{cm}^2$).	47
Figura 3.2: Circuitos eletroquímicos equivalentes para os diferentes eletrodos. a) ITO puro ou NiO/ITO; b) CNT/ ou NiO/CNT/ITO. R_e = resistência do eletrólito; R_1 = Resistência faradaica; R_2 = resistência de transferência à carga elétrica; R_{ITO} = resistência do ITO somada à resistência de contato entre o ITO e o coletor; $C_{NiO/ITO}$ = capacitância da interface ITO/eletrólito ou pseudocapacitância da interface NiO/eletrólito e $C_{NiO/CNT}$ = capacitância da interface CNT/eletrólito ou a pseudocapacitância da interface NiO/CNT/eletrólito.	48
Figura 3.3: Espectros de impedância para o substrato de ITO em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V VS ER, amplitude de 10 mV, antes e após aquecimento (2h, 300°C).	50
Figura 3.4: Gráfico de EIE para um substrato de ITO antes do aquecimento em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V VS ER, amplitude de 10 mV. Ajuste para um circuito do tipo Fig. 3.1a com $R = 42,4 \Omega$, $R_1 = 2,65 \text{ M}\Omega$, e $C_{ITO} = 2,5 \mu\text{F}$	52
Figura 3.5: Gráficos de EIE para um substrato de ITO antes do aquecimento em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V VS ER, amplitude de 10 mV. Ajuste para um circuito do tipo Fig. 3.1a, substituindo o capacitor por um CPE. $R = 39,4 \Omega$, $R_1 = 46,16 \text{ M}\Omega$, e $CPE = 3,2 \mu\text{F}$ ($CPE-P=0,94$).	53
Figura 3.6: Gráficos de EIE para um substrato de ITO após o tratamento térmico obtido em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V VS ER, amplitude de 10 mV. Ajuste para um circuito do tipo Fig. 3.1a com $R = 32,2 \Omega$, $R_1 = 62,4 \text{ K}\Omega$, e $C_{ITO} = 4,0 \mu\text{F}$	55
Figura 3.7: Gráficos de EIE para um substrato de ITO após o aquecimento em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V VS ER, amplitude de 10 mV. Ajuste para um circuito do tipo Fig. 3.1a, substituindo o capacitor por um CPE. $R = 30,1 \Omega$, $R_1 = 198,2 \text{ K}\Omega$, e $CPE = 9,2 \mu\text{F}$ ($CPE-P=0,84$).	56
Figura 3.8: Espectros de impedância para o eletrodo de Ni/ITO, em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V VS ER, amplitude de 10 mV, antes e após aquecimento (2h, 300°C).	57
Figura 3.9: Gráfico de EIE para um eletrodo $84 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ -Ni/ITO em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V VS ER, amplitude de 10 mV. Ajuste para um circuito do tipo Fig. 28.a, substituindo o capacitor por um CPE. $R = 46,0 \Omega$, $R_1 = 4,3 \text{ M}\Omega$, e $CPE = 45,1 \mu\text{F}$ ($CPE-P=0,93$).	59
Figura 3.10: Espectros de impedância para o eletrodo de CNT/ITO, em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V VS ER, amplitude de 10 mV, antes e após aquecimento (2h, 300°C).	61
Figura 3.11: Gráficos de EIE para um eletrodo de CNT/ITO antes do tratamento térmico em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V VS ER, amplitude de 10 mV. Fit para um circuito do tipo Fig. 3.1b, substituindo os capacitores por um CPEs. $R = 40,4 \Omega$,	

$R_1 = 8,3 \text{ T}\Omega$, $R_2 = 122,1 \text{ }\Omega$, $CPE1 = 4,56 \text{ }\mu\text{F}$ (CPE-P=0,90) e $CPE2 = 179,1 \text{ }\mu\text{F}$ (CPE-P=0,88).....	63
Figura 3.12: Gráficos de EIE para um eletrodo de CNT/ITO após o aquecimento em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V VS ER, amplitude de 10 mV. Ajuste para um circuito do tipo Fig. 3.1b, substituindo os capacitores por CPEs. $R = 25,7 \text{ }\Omega$, $R_1 = 308,6 \text{ K}\Omega$, $R_2 = 11,5 \text{ }\Omega$, $CPE1 = 8,6 \text{ }\mu\text{F}$ (CPE-P=0,87) e $CPE2 = 261,2 \text{ }\mu\text{F}$ (CPE-P=0,95).....	64
Figura 3.13: Comparação entre a resposta de corrente entre ITO, CNT/ITO, NiO/ITO e NiO/CNT/ITO em 500 mM de NaCl. Todos os eletrodos passaram por tratamento térmico de 2 h, 300 °C. Taxa de Varredura = 50 mVs ⁻¹	66
Figura 3.14: Curvas de carga e descarga para diferentes eletrodos em solução aquosa de 500 mM de NaCl com uma corrente constante de de 0,25 A/g de óxido.	67
Figura 3.15: Espectro de impedância Bode Magnitude de Z para diferentes eletrodos em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V vs ER, amplitude de 10 mV.....	68
Figura 3.16: Espectro de impedância Bode Fase para diferentes eletrodos em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V vs ER, amplitude de 10 mV. As frequências característica para o ângulo de 45° estão indicadas na figura.	69
Figura 3.17: Espectro de impedância Nyquist para diferentes eletrodos em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V vs ER, amplitude de 10 mV. Ampliação mostrando o comportamento na região de altas frequências.....	70
Figura 3.18: EIE para um substrato de 84 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ -NiO/CNT/ITO após o aquecimento em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V VS ER, amplitude de 10 mV. Fit para um circuito do tipo Fig. 3.1b, substituindo os capacitores por CPEs. $R = 26,0 \text{ }\Omega$, $R_1 = 90,2 \text{ M}\Omega$, $R_2 = 2,26 \text{ }\Omega$, $CPE1 = 46,1 \text{ }\mu\text{F}$ (CPE-P=0,89) e $CPE2 = 886,6 \text{ }\mu\text{F}$ (CPE-P=0,96).....	71
Figura 3.19: Espectro de impedância Nyquist para um eletrodo NiO/CNT/ITO em diferentes potenciais aplicados VS ER, em solução aquosa de 500 mM de NaCl e amplitude de 10 mV.....	73
Figura 3.20: Espectro de impedância Bode Fase para eletrodo NiO/CNT/ITO em diferentes potenciais aplicados VS ER, em solução aquosa de 500 mM de NaCl e amplitude de 10 mV.....	74
Figura 3.21: Espectro de impedância Bode Magnitude de Z para eletrodo NiO/CNT/ITO em diferentes potenciais aplicados VS ER, em solução aquosa de 500 mM de NaCl e amplitude de 10 mV.....	75
Figura 3.22: a) Dependência da capacitância com a voltagem de aplicação e b) Dependência da capacitância com a voltagem de aplicação para diferentes frequências. Curvas referente a um eletrodo de 84 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ -NiO/CNT/ITO após o aquecimento em solução aquosa de 500 mM de NaCl. A linha serve apenas de guia para os pontos.....	77
Figura 3.23: Plano complexo de capacitância para um eletrodo de 84 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ -NiO/CNT/ITO após o aquecimento em em solução aquosa de 500 mM de NaCl.	79
Figura 3.24: Gráficos obtidos a partir do espectro de impedância Bode para o substrato de NiO/CNT/ITO, em diferentes concentrações de oxido, em solução aquosa de 1 M de NaCl, para diferentes potenciais VS ER, na amplitude de 10 mV: a) constante de fase para o elemento CPE determinado a partir da inclinação do gráfico Bode Magnitude de Z na região de baixas frequências; b) fase máxima determinado a partir do gráfico Bode Fase. (Média sobre 10 amostras de 70 e 140 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e 4 amostras de 280 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$).....	81
Figura 3.25: Gráficos obtidos a partir do espectro de impedância Bode para o substrato de NiO/CNT/ITO, em diferentes concentrações de oxido, em solução aquosa de 1 M de NaCl, para diferentes potenciais VS ER, na amplitude de 10 mV: a) resistência em série determinada a partir do gráfico Bode Magnitude de Z na região de altas frequências; b) Capacitância determinada a partir da inclinação do gráfico Bode Magnitude de Z na região de baixas frequências. (Média sobre 10 amostras de 70 e 140 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e 4 amostras de 280 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$).....	83

Figura 3.26: a) Curvas de descargas para diferentes valores de densidade de corrente: 0,25 A/g, 0,5 A/g, 1,0 A/g, 1,5 A/g, 2,0 A/g e 2,5 A/g; b) capacitância específica para os respectivos valores de densidade de corrente, para um para o substrato de NiO/CNT/ITO ($140\mu\text{g}/\text{cm}^2$), em solução aquosa de 1M NaCl.	85
Figura 3.27: Voltametria Cíclica em diferentes taxas de varreduras: 30 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 150 mV/s, 200 mV/s, 250 mV/s e 300 mV/s. para o substrato de NiO/CNT/ITO ($140\mu\text{g}/\text{cm}^2$), em solução aquosa de 1M NaCl.	88
Figura 3.28: Diagrama de Ragone para um substrato de NiO/CNT/ITO ($140\mu\text{g}/\text{cm}^2$), em solução aquosa de 1M NaCl. As densidades de potencia e energia foram determinadas através das curvas de descarga para diferentes densidades de corrente e através das curvas de voltametria cíclica para diferentes taxas de varreduras.	88
Figura 3.29: a) Gráfico da capacitância específica em função do número de ciclos obtido através da curva de descarga para diferentes densidades de corrente: 1,9 A/g e 3,8 A/g para substrato de NiO/ITO ($140\mu\text{g}/\text{cm}^2$); 1,9 A/g e 5,6 A/g para substrato de NiO/CNT/ITO ($140\mu\text{g}/\text{cm}^2$). b) Curva de carga e descarga para o 1º. e 1000º. ciclo com densidade de corrente 1,25 A/g para substrato de NiO/ITO ($140\mu\text{g}/\text{cm}^2$); em solução aquosa de 1M NaCl.	91

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Tabela de ajustes de resistência em série e capacitância para o ITO sem* e com** tratamento térmico e para o eletrodo NiO/ITO.....	60
Tabela 3.2: Tabela de ajustes de resistência em série e capacitância para o eletrodo CNT/ITO sem* e com** tratamento térmico.	65
Tabela 3.3: Tabela de ajustes de resistência em série e capacitância para os eletrodos CNT/ITO e NiO/CNT/ITO após o tratamento térmico.	72

Resumo

FRANCO, Juliana Rodrigues, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, junho de 2014. **Caracterização Eletroquímica de Material Ativo de Eletrodo de Supercapacitor baseado em Nanocompósito de Nanotubos de Carbono e Óxido de Níquel.** Orientador: Maximiliano Luís Munford. Coorientadores: Sukarno Olavo Ferreira e Álvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira.

Motivado pela demanda atual de dispositivos de armazenamento de energia mais eficientes e sustentáveis, nesse trabalho foram fabricados eletrodos de supercapacitor baseado em nanocompósitos de nanotubos de carbono (CNT) e óxido de níquel (NiO) em substrato de óxido de índio-estanho (ITO). Capacitores eletroquímicos ou supercapacitores são dispositivos de armazenamento de energia caracterizados por sua alta densidade de energia, alta densidade de potência, longo ciclo de vida e curto tempo de carga e descarga. Neste contexto, nanocompósitos baseados em CNTs e NiO podem apresentar excelente desempenho eletroquímico para aplicação em eletrodos de supercapacitores. A capacitância total desse tipo de nanocompósito é a soma de duas contribuições: a elevada capacitância da dupla camada elétrica, devido a alta área superficial específica dos CNTs e a pseudocapacitância do NiO, que, por meio de processos faradaicos, contribui para o armazenamento de energia eletroquimicamente. Neste trabalho, para produzir os eletrodos NiO/CNT/ITO, primeiramente foram depositados filmes de nanotubos sobre substrato de ITO através da técnica de deposição eletroforética. Em seguida, níquel metálico foi eletrodepositado sobre os nanotubos, e finalmente o eletrodo passou por tratamento térmico para a formação do óxido. O eletrodo de NiO/CNT/ITO desenvolvido nesse estudo apresentou alto desempenho eletroquímico, sendo predominantemente capacitivo na faixa de potencial de 0,0 V à 0,8 V, com capacitância máxima de ~35 F/g. Tal nanocompósito apresentou densidades de energia máxima de ~15 kJ/kg e potência máxima de ~ 5 kW/kg. Segundo o Diagrama de Ragone, estas densidades são compatíveis com os valores esperados para supercapacitores. Além disso, o eletrodo com nanocompósito apresentou maior estabilidade cíclica que o eletrodo com somente óxido, sem nanotubo. Devido às propriedades apresentadas, esse nanocompósito é um material promissor para o desenvolvimento de dispositivos supercapacitores com alta densidade de energia e alta densidade de potência.

Abstract

FRANCO, Juliana Rodrigues, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, June, 2014. **Electrochemical Characterization of Electrode Active Material for Supercapacitor based on Carbon Nanotubes and Nickel Oxide Nanocomposites.** Adviser: Maximiliano Luís Munford. Co-advisers: Sukarno Olavo Ferreira and Álvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira.

Motivated by the current demand of storage devices more energy efficient and sustainable, in this work were manufactured electrodes for supercapacitor based on carbon nanotubes (CNT) and nickel oxide (NiO) nanocomposites supported on indium tin oxide (ITO) substrate. Electrochemical capacitors, known as supercapacitors, are energy storage devices characterized by their high energy density, high power density, long life cycle and short charge and discharge time. In this context, nanocomposites based on carbon nanotubes and metal oxides can exhibit excellent electrochemical performance in applications for supercapacitor electrodes. The total capacitance of electrode nanocomposite is the addition of both contributions: the high capacitance of the electric double layer, due to high specific surface area of carbon nanotubes and pseudocapacitance performance of nickel oxide, due stored energy electrochemically by faradaic processes. There are several metal oxides that have pseudocapacitive features, but many are too expensive. The nickel oxide has a comparable performance with other pseudocapacitive oxides and conductive polymers, and have a low cost. To produce the NiO/CNT/ITO electrodes in this work, first nanotube films were prepared by electrophoretic deposition on ITO substrate. Then nickel metallic was electrodeposited on the nanotubes, and finally the electrode passed through a thermal treatment to form the oxide. The NiO/CNT/ITO electrode developed in this study showed a high electrochemical performance for the potential ranging from 0.0 V to 0.8 V, with ~ 35 F/g of maximum capacitance. This nanocomposite showed ~ 15 kJ/kg of maximum power densities and ~ 5 kW/kg of maximum power. These densities are consistent with expected values for supercapacitors according to the Ragone Plot. Moreover, this nanostructured electrode showed higher cyclic stability than oxide without carbon nanotubes. These properties make this nanocomposite a promising material for the development of high energy density and high power density supercapacitors devices.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho é a caracterização eletroquímica de material ativo de eletrodo de supercapacitor baseado em nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxido de níquel.

1.2 Capacitores

Os capacitores são dispositivos que armazenam energia assim como as baterias. A diferença básica entre esses elementos é que as baterias armazenam energia na forma de energia química e os capacitores na forma de energia elétrica. A quantidade de energia que um capacitor armazena depende de sua geometria e do material do qual é constituído. Em geral um capacitor é constituído por dois eletrodos condutores elétricos separados por um isolante elétrico (ou dielétrico) [1]. Nos eletrodos são armazenadas as cargas elétricas e o dielétrico tem a função de impedir a passagem dessas cargas de um eletrodo ao outro, o que descarregaria o capacitor. Além disso, o dielétrico tem a propriedade de determinar a quantidade total de carga elétrica que um capacitor poderá armazenar.

Capacitores com aplicações específicas diferenciam-se nos aspectos de fabricação, ou seja, o material utilizado como dielétrico, o tipo de eletrodo ou de encapsulamento. Quanto à forma de armazenagem da energia elétrica os capacitores podem ser divididos em eletrostáticos, eletrolíticos e eletroquímicos. O capacitor mais simples de conceber é o capacitor plano mostrado na Fig.1.1a. O capacitor plano é constituído de duas placas metálicas idênticas paralelas entre si e separadas por um meio dielétrico. Aplicando-se uma diferença de potencial (ddp) entre seus terminais, as placas acumularão cargas elétricas de sinais opostos. A placa carregada positivamente é chamada anodo, e a carregada negativamente é chamada de catodo.

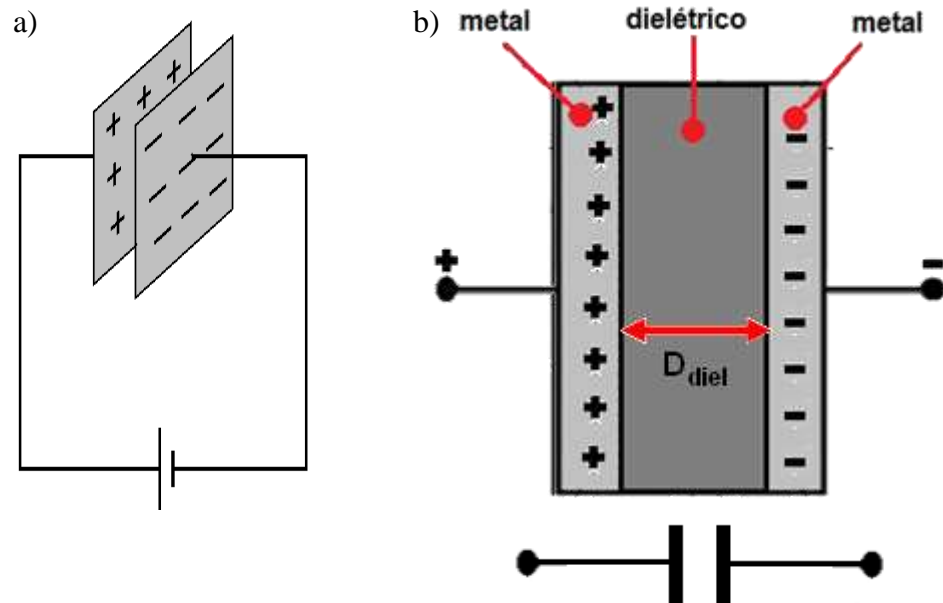


Figura 1.1: Esquema de um capacitor eletrostático: a) com ar entre as placas e b) com um dielétrico sólido, onde D_{diel} representa a espessura do dielétrico que separa o catodo do anodo.

Capacitores baseados no funcionamento do capacitor plano e de placas paralelas, onde as cargas elétricas são acumuladas em duas placas condutoras metálicas separadas por um meio dielétrico, são denominados capacitores eletrostáticos, pois armazenam energia eletrostaticamente [1]. Como mostrado na Fig. 1.1b, em geral, capacitores eletrostáticos comerciais possuem um dielétrico (mica, vidro, cerâmica, poliéster, polietileno, papel kraft, etc.) inserido entre as placas do capacitor, pois aumenta a sua capacidade de armazenar energia.

A Fig. 1.2 mostra o esquema de um capacitor eletrolítico. Os capacitores eletrolíticos também acumulam cargas eletrostáticas em dois eletrodos separados por um dielétrico sólido, semelhantemente ao capacitor eletrostático descrito anteriormente. A diferença é que o catodo no capacitor eletrolítico é uma solução eletrolítica.

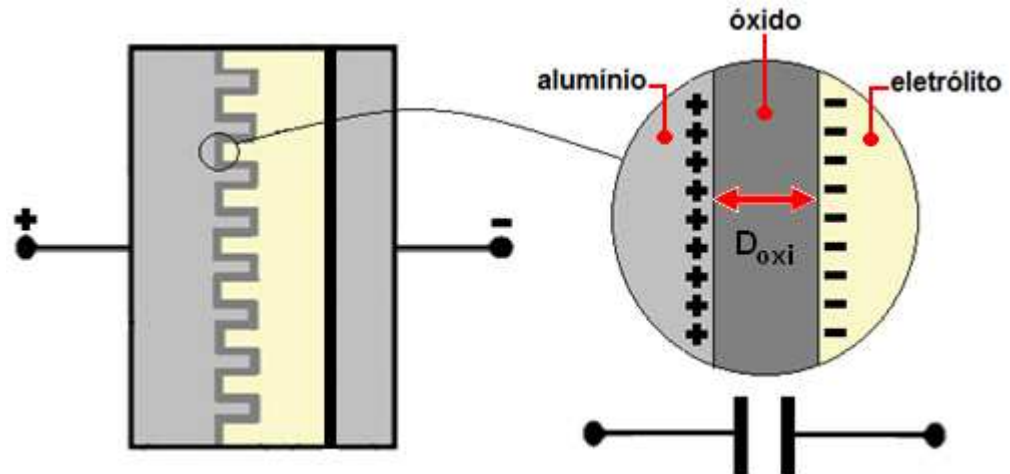


Figura 1.2: Esquema de um capacitor eletrolítico, onde D_{oxi} representa a espessura do óxido que separa o catodo do anodo.

O anodo do capacitor eletrolítico é uma placa de alumínio, recoberta por uma fina camada de óxido de alumínio (dielétrico) formada através de oxidação anódica. O catodo é constituído de um fluído condutor, o eletrólito, e fica em contato com outra folha de alumínio (não oxidada) [2]. Durante a carga do capacitor eletrolítico cargas elétricas de sinal positivo se acumulam na folha de alumínio oxidada enquanto cargas elétricas negativas se acumulam no eletrólito na região da interface formada por esta folha e o eletrólito. Essas cargas são mantidas separadas devido à fina camada de óxido isolante [3].

Os capacitores eletrostáticos e eletrolíticos só armazenam energia eletrostaticamente, mas os capacitores eletroquímicos podem armazenar energia de dois modos diferentes: eletrostaticamente e eletroquimicamente. Por esses motivos conseguem alcançar uma maior densidade de energia e são conhecidos como supercapacitores ou ultracapacitores [4].

O esquema de um capacitor eletroquímico é mostrado na Fig. 1.3. O capacitor eletroquímico é constituído de dois condutores elétricos dispostos paralelamente e embebidos em um eletrólito. Os eletrodos do capacitor eletroquímico são coletores metálicos revestidos com um material ativo. Durante a carga do capacitor eletroquímico cada uma das interfaces eletrodo/eletrólito funciona como um capacitor. Portanto, o capacitor eletroquímico é formado por dois capacitores em série como representado na Fig. 1.3. A diferença entre os capacitores eletrolíticos e eletroquímicos é que no eletroquímico não existe um dielétrico sólido separando os eletrodos do eletrólito [5]. Portanto a formação dos planos de cargas elétricas opostas não ocorre

pela interposição física de um isolante elétrico sólido entre o catodo e o anodo, mas por outro mecanismo.

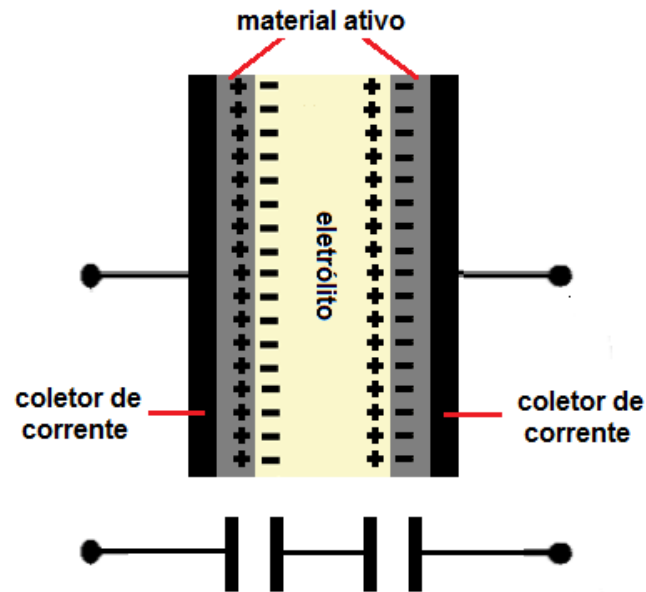


Figura 1.3: Esquema de um capacitor eletroquímico.

Eletrostaticamente, os capacitores eletroquímicos acumulam energia através da formação de uma dupla camada elétrica na interface material ativo com eletrólito. Devido à diferença de potencial entre o eletrodo e o eletrólito os íons do eletrólito irão se acumular, na solução, na interface eletrodo/eletrólito formando uma camada de carga elétrica contrária à acumulada na superfície do eletrodo. Esse processo não envolve transferência de carga elétrica entre eletrodo e eletrólito (dito processo não-fadaraico).

Vários modelos foram propostos para explicar a formação da dupla camada elétrica [6]. A Fig. 1.4 mostra o modelo atualmente aceito. Neste modelo os íons na interface encontram-se divididos em três regiões: a região dos íons dessolvatados especificamente adsorvidos (íons mais próximos ao eletrodo); a região dos íons solvatados e não-especificamente adsorvidos e a região difusa [7]. Essas regiões são delimitadas pela superfície do eletrodo, plano interno de Helmholtz (PIH), plano externo de Helmholtz (PEH) e o plano de Gouy. O PIH passa pelo centro dos íons especificamente adsorvidos e o PEH passa pelo centro dos íons solvatados e não-especificamente adsorvidos. O plano de Gouy delimita a região, a partir da qual a concentração de íons solvatados passa a ser constante, isto é, passa a ser igual ao interior da solução. A região de cisalhamento limita a região, dentro da dupla camada,

onde a fixação de íons devido à carga do eletrodo deixa de acontecer, podendo coincidir ou não com o PEH [8].

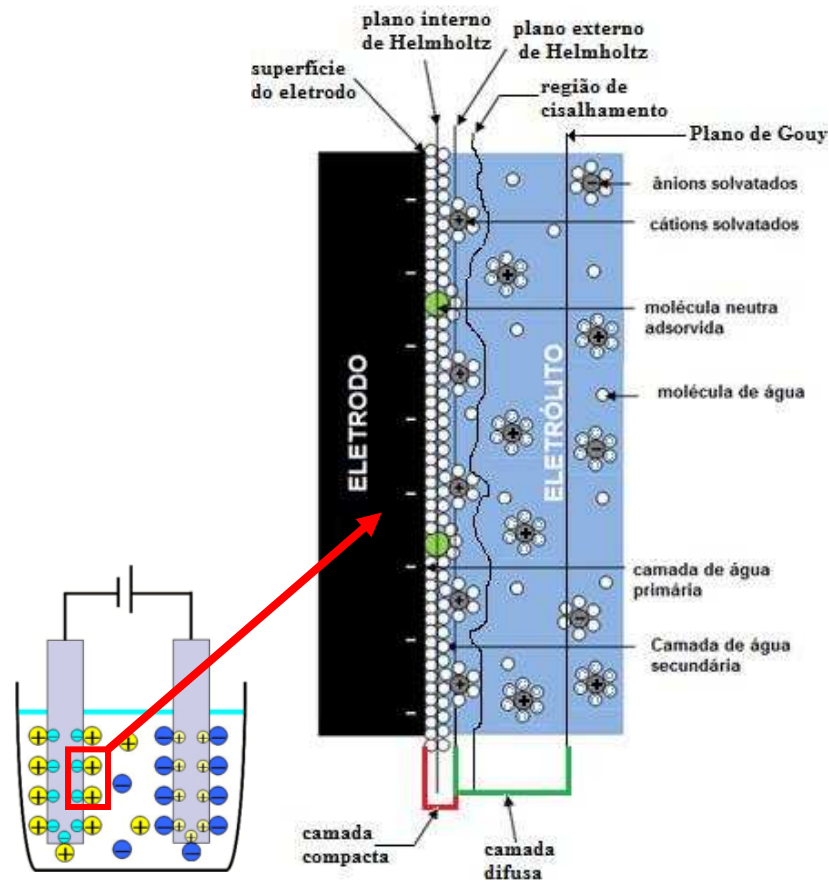


Figura 1.4: Modelo da dupla camada formada na interface eletrodo-eletrólito [10, adaptada].

A região compreendida entre a superfície do eletrodo e o PEH é denominada de camada de Helmholtz ou simplesmente camada interna ou compacta. A região compreendida entre o PEH e o plano de Gouy, é denominada de camada difusa. Para o caso de soluções suficientemente concentradas a maior parte da carga elétrica acumulada no eletrólito está comprimida na camada compacta dentro do plano PEH, ou seja, pouca carga está dispersa na solução (camada difusa) [9]. Nessa situação, a dupla camada elétrica, formada em uma interface eletrodo/eletrólito, pode ser representada aproximadamente por um único capacitor plano em que a espessura da camada compacta pode ser interpretada como a distância de separação entre dois planos de cargas elétricas opostas – um plano na superfície do eletrodo e o outro no PEH. Portanto a espessura da separação entre os planos de cargas em um capacitor eletroquímico é muito menor em relação aos demais capacitores [10].

Os capacitores eletroquímicos cuja energia é armazenada principalmente na forma eletrostática, devido à formação da dupla camada elétrica, são denominados capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (EDLC – Electric Double Layer Capacitor).

Num capacitor eletroquímico a energia também pode ser armazenada eletroquimicamente através de processos que envolvem transferência de carga elétrica entre o material ativo e o eletrólito (processos faradaicos). Existe uma diferença fundamental entre o comportamento eletroquímico destes capacitores em relação ao de baterias (IV). A forma como uma bateria e um capacitor eletroquímico armazenam energia química e a reverterem em energia elétrica são diferentes. Pelo menos idealmente, o armazenamento de energia eletroquímica em um capacitor eletroquímico ocorre localmente numa região bidimensional, na interface eletrodo/eletrólito, através de reações rápidas e reversíveis, e, portanto, não envolvem mudanças de densidade no interior do eletrólito ou eletrodo (V). Já nas baterias, o armazenamento da energia eletroquímica envolve uma região no volume tridimensional, no interior do eletrólito e eletrodos, onde ocorrem mudanças de densidade através de reações químicas reversíveis, porém mais lentas. Por ocorrer numa interface e ter rápida reversibilidade, assemelhando-se muito a um armazenamento de energia eletrostática, o armazenamento de energia eletroquímico em capacitores eletroquímicos é denominado pseudocapacitância C_{ps} .

A pseudocapacitância C_{ps} está associada à relação entre a corrente I que flui pela dupla camada elétrica, devido a uma transferência de carga elétrica Q_F , e a variação do potencial $\Delta V_{d.c.}$ da dupla camada:

$$C_{ps} = \frac{\partial(Q_F)}{\partial(\Delta V_{d.c.})} = \frac{\partial(I\Delta t)}{\partial(\Delta V_{d.c.})} \quad (1.1)$$

A pseudocapacitância está relacionada com processos faradaicos altamente reversíveis tais como: eletrossorção de hidrogênio (“protonação/desprotonação”) ou átomos metálicos e/ou reações de oxirredução de espécies eletroativas.

Os capacitores eletroquímicos cujo armazenamento de energia é principalmente eletroquímico são chamados pseudocapacitores. Os capacitores eletroquímicos híbridos têm ambas as contribuições de armazenamento de energia expressivas. A Fig. 1.5 mostra um fluxograma para o capacitor eletroquímico.

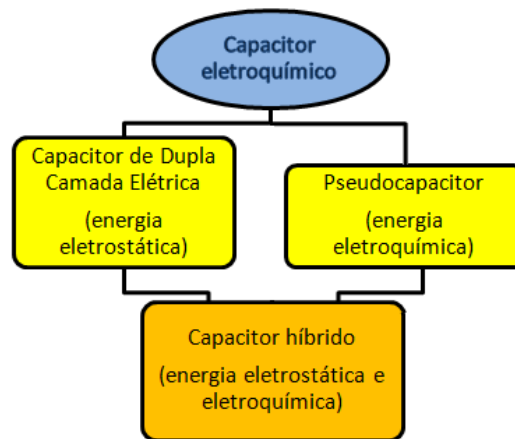


Figura 1.5: Organograma para os capacitores eletroquímicos.

A capacitância específica (capacitância/área) de um capacitor eletroquímico pode superar em até ~ 10000 vezes a capacitância específica de capacitores comuns. Isso é devido ao fato da separação entre as cargas num capacitor eletroquímico ser da ordem de ~ 1 nm. Ou seja, é muito menor em comparação com a espessura típica de uma camada de óxido (~10² nm) ou de um dielétrico cerâmico ou plástico (~10³ nm). Além disso, o capacitor eletroquímico pode armazenar uma energia extra através de sua propriedade de pseudocapacitância. E, apesar da energia total estocada em um capacitor eletroquímico ser menor se comparada com uma bateria, esse possui a vantagem de ter um longo tempo de vida útil sem a degradação de suas propriedades de potência e de armazenamento de energia após muitos ciclos de carga e descarga.

1.3 Capacitância, Densidade de Energia, Densidade de Potência e Pseudocapacitância de um capacitor

A capacitância C de um capacitor é dada pela equação:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V} \quad (1.2)$$

onde ΔQ é a quantidade de carga elétrica armazenada e ΔV é diferença de potencial entre os eletrodos [1]. Logo, a quantidade máxima de carga que um capacitor armazena depende da diferença de potencial máxima que poderá existir entre seus eletrodos. Essa ddp é chamada de ddp de trabalho ou de operação do capacitor.

A capacitância de um capacitor depende basicamente de sua geometria e do meio dielétrico que separa seus eletrodos. A Fig. 1.6 mostra um capacitor plano, constituído de duas placas metálicas paralelas de área A , separadas por uma distância d no dielétrico. A capacitância C do capacitor plano é dada pela equação:

$$C = \frac{\epsilon A}{d}, \quad (1.3)$$

onde ϵ representa a permissividade elétrica do dielétrico entre as placas.

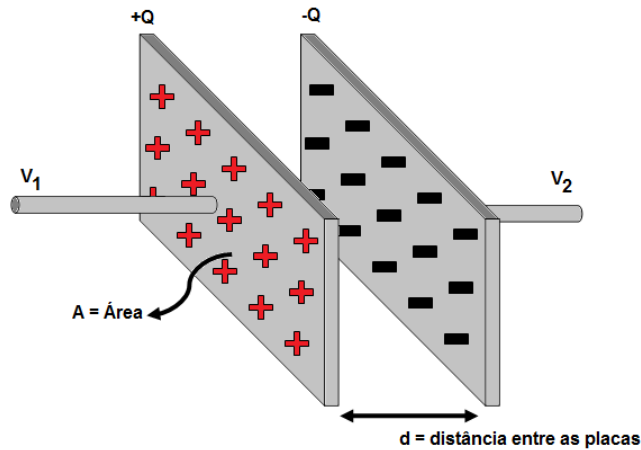


Figura 1.6: Capacitor plano de placas paralelas imerso no vácuo.

A Eq. 1.3 mostra que quanto maior a área das placas e a permissividade elétrica do dielétrico, e menor a distância entre as placas, maior será a capacitância. A princípio não há limites de área para a construção de um capacitor, mas um capacitor volumoso e pesado pode não ser funcional. Por isso os capacitores em geral são construídos de maneira que apresentem uma grande área por unidade de massa (área específica).

Um capacitor de capacitância C armazenará uma energia W quando for carregado com carga Q . Isso ocorre quando se aplica uma ddp ΔV nos terminais do capacitor:

$$W = \frac{1}{2} C \Delta V^2, \quad (1.4)$$

onde $\Delta V = \frac{Q}{C}$.

Deste modo, o capacitor atingirá a energia total de armazenamento quando ΔV for igual a ddp de trabalho do capacitor. Logo, os fatores limitantes da energia total armazenada em um capacitor são sua capacitância e ddp de trabalho.

Um capacitor ideal não possui resistência elétrica interna, mas capacitores reais sim. Por isso, quando um capacitor é conectado a um circuito parte da energia armazenada nele é dissipada na forma de calor através de sua resistência em série interna (efeito Joule). A energia dissipada via efeito Joule é diretamente proporcional à resistência equivalente em série R_s do capacitor. Quanto menor essa resistência, menor

será a perda de energia via efeito Joule. Adicionalmente o capacitor aquecerá menos, evitando outros danos ao circuito. A potência máxima P_{max} que um capacitor pode fornecer é dada pela equação:

$$P_{max} = \frac{\Delta V_{max}^2}{4 \times R_s} \quad (1.5)$$

Deste modo, para um capacitor que pode armazenar uma energia W , com capacitância C com ddp de trabalho ΔV_{max} , a resistência equivalente em série R_s é o fator limitante da potência máxima P_{max} que esse dispositivo pode fornecer.

Os capacitores são dispositivos reconhecidos por sua alta densidade de potência e as baterias pela sua alta densidade de energia, como se pode verificar no diagrama da Fig. 1.7. Os capacitores eletroquímicos (supercapacitores) são os ditos dispositivos intermediários (Fig. 1.7). Esses são capazes de oferecer uma alta densidade de energia em relação aos outros capacitores (eletrostáticos e eletrolíticos) e uma alta densidade de potência comparada às baterias convencionais [11; 12].

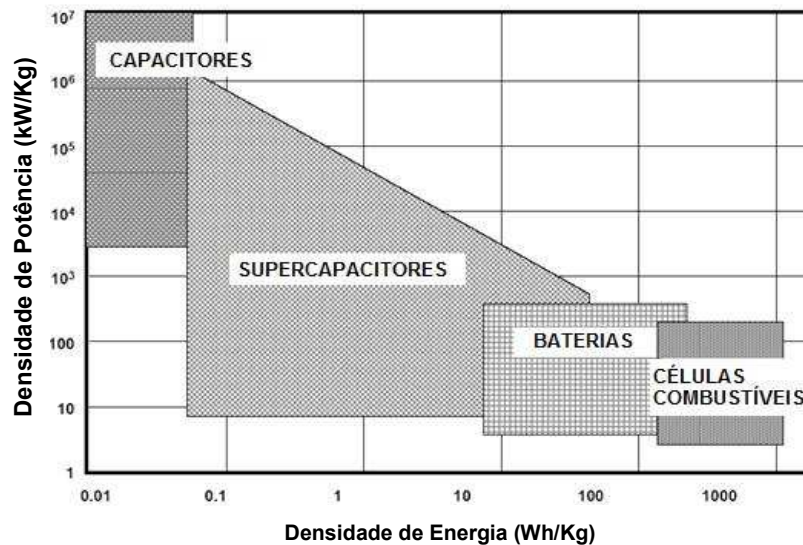


Figura 1.7: Diagrama de Ragone: limites de densidade de energia e potência para diferentes dispositivos [11, adaptada].

Capacitores eletroquímicos utilizam ddps de operação menores em relação aos outros capacitores e baterias. Como não há um meio dielétrico sólido separando os planos de cargas, a diferença de potencial fica limitada aos potenciais de decomposição do eletrólito, que em geral tem valores da ordem de alguns volts. Em compensação, a ausência de um dielétrico sólido faz com que a distância de separação entre os planos de carga elétrica seja bem menor, da ordem de alguns nanômetros. Além disso, os capacitores eletroquímicos são construídos com materiais carbonosos que apresentam

elevada relação área por unidade de massa. Assim, o baixo valor da ddp de operação é compensado pela alta capacitância, garantindo uma densidade de energia superior em relação aos outros capacitores.

As baterias apresentam uma resistência interna alta em comparação com capacitores, devido aos processos químicos que determinam o armazenamento de energia nesse tipo de dispositivo. Portanto, apesar das baterias terem um potencial de operação maior que os capacitores, superando-os em densidade de energia, em geral, capacitores têm densidade de potência maior que baterias (baixo tempo de carga). Também, os capacitores eletroquímicos ainda possuem outras vantagens como alta ciclagem (carga/descarga) e são confeccionados com materiais menos tóxicos que as baterias [4, 5].

Um desafio tecnológico atual é conseguir capacitores de alta densidade de energia e potência, com baixa dissipação de energia. Muitas pesquisas têm sido direcionadas no estudo de novos materiais nanocompósitos para a fabricação de eletrodos de capacitores eletroquímicos que possam ter esse desempenho.

Uma das técnicas utilizadas para caracterizar capacitores é a Descarga Galvanostática (DG) (Fig. 1.8). Através da curva de descarga em corrente constante pode-se determinar a capacitância C , a potência P e energia W de um capacitor a partir das seguintes equações:

$$C = \frac{I}{(\Delta V / \Delta t)} \quad (1.6)$$

$$W = I \int V(t) dt \quad (1.7)$$

$$P = \frac{W}{\Delta t} \quad (1.8)$$

onde Δt é o tempo e ΔV é a ddp da curva de descarga.

Em um experimento de carga/descarga, a resistência equivalente em série do capacitor pode ser determinada através da queda ôhmica de potencial ΔV_{drop} (ver detalhe da Fig. 1.8) durante a descarga ($\Delta V_{\text{drop}} = R_s I$).

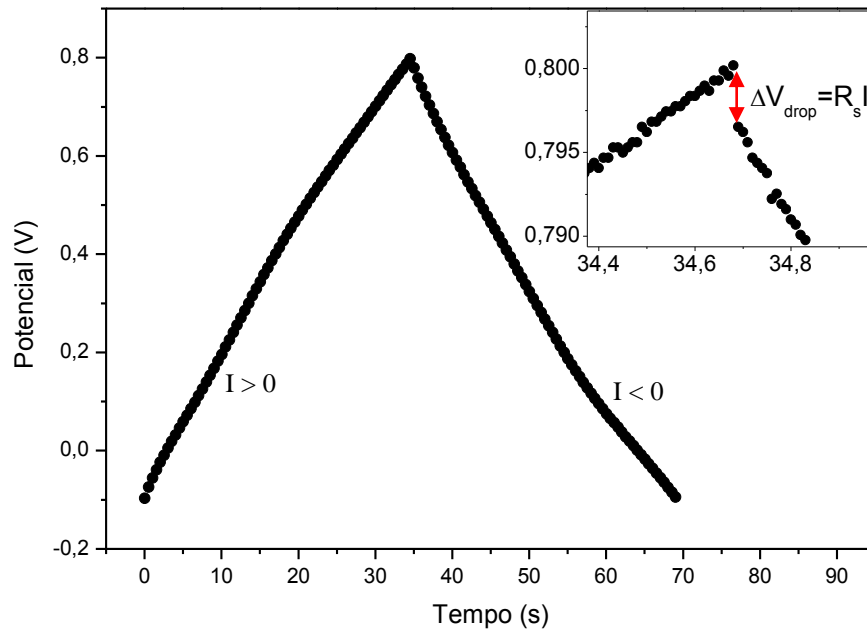


Figura 1.8: Curva típica de carga e descarga de um capacitor à taxa de corrente constante em módulo (1,25 A/g).

Estas propriedades do capacitor também podem ser obtidos através dos experimentos de Voltametria Cíclica (CV). Em um experimento de CV (Fig. 1.9) pode-se determinar a capacitância C , a potência P e energia W de um capacitor através das seguintes relações:

$$C = \frac{1}{v\Delta V} \int I(V)dV \quad (1.9)$$

$$P = \int I(V)dV \quad (1.10)$$

$$W = \frac{\Delta V}{v} \int I(V)dV \quad (1.11)$$

onde ΔV é a janela de potencial, v é a taxa de varredura e a integral $\int I(V)dV$ é obtida da relação:

$$\int I(V)dV = \frac{\int |I_{cat}|(V)dV + \int I_{anod}(V)dV}{2} \quad (1.12)$$

onde $|I_{cat}|$ é o módulo da corrente catódica e I_{anod} é a corrente anódica.

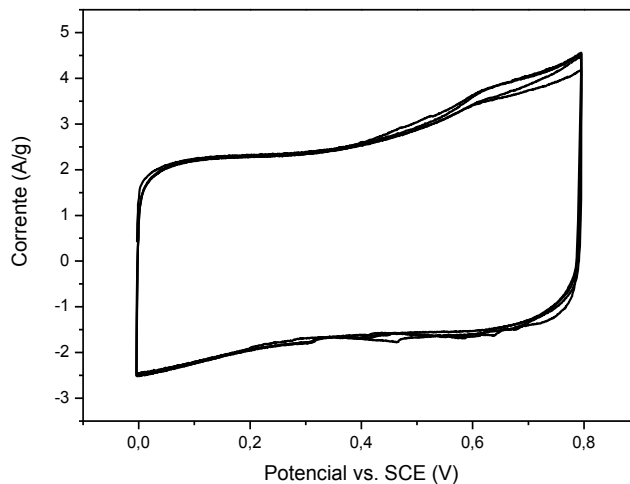


Figura 1.9: Curva típica de CV à taxa de varredura constante (50 mV/s).

1.4 Materiais para eletrodos de alto desempenho para capacitores eletroquímicos

Existem pelo menos dois fatores que influenciam nas propriedades de um capacitor eletroquímico: o eletrólito e o material dos eletrodos. A escolha do eletrólito depende da aplicação do supercapacitor. Em geral, soluções aquosas conferem ao capacitor resistência em série mais baixa em relação às soluções orgânicas, enquanto essas permitem uma faixa de potencial de funcionamento maior [13]. O material do eletrodo é o fator de maior influência na capacitância específica do capacitor, porque determinará sua forma de armazenar energia – eletrostática e/ou eletroquímica.

Materiais carbonosos como o carbono ativado, carbono aerogel e nanotubos de carbono são empregados na preparação de eletrodos de capacitores eletroquímicos devido principalmente a sua elevada área superficial específica, que conseqüentemente geram altas capacitâncias de dupla camada elétrica [14]. Outra vantagem é que capacitores baseados em materiais de carbono têm alta estabilidade cíclica.

O carbono ativado é um dos materiais mais estudado para a produção em larga-escala de capacitores eletroquímicos, pois além de ser de baixo custo com várias fontes disponíveis, ele tem uma área superficial maior em relação a outros materiais carbonosos [15]. A área superficial do carbono ativado é conseqüência de sua porosidade e defeitos. Mas estudos mostram que nem toda a área superficial do carbono ativado é eletroquimicamente ativa porque os íons do eletrólito não conseguem penetrar em todos os poros deste material [16; 17]. Isso acontece porque o carbono ativado possui uma distribuição de tamanhos de poros, e alguns deles são pequenos em relação

ao tamanho dos íons. Além da densidade de energia, a densidade de potência energética desse material também é influenciada pela distribuição de tamanho dos poros, pois o tempo que os íons demoram a penetrar no material varia de acordo com o tamanho dos poros. Outro fator que pode influenciar na densidade de potência do eletrodo de carbono ativado é a técnica utilizada em sua fabricação. O carbono ativado é um pó que passa por um processo para se transformar em um eletrodo compacto. Esses processos de compactação podem envolver adição de ligantes que aumentam a resistência em série equivalente do eletrodo de carbono ativado e conseqüentemente baixam a sua densidade de potência energética [17].

O carbono aerogel ou xerogel é um material poroso produzido a partir de nanopartículas de carbono compactadas em uma rede tridimensional. A síntese do xerogel é feita através da policondensação de um gel orgânico (resorcinol). Esse processo é dividido em etapas de síntese, secagem e pirólise do gel (processo sol-gel) [16; 18]. Esse material apresenta uma área de superfície elevada, baixa densidade e boa condutividade elétrica e não requer adição de ligantes na sua compactação. Estudos têm indicado uma resistência em série equivalente menor para eletrodos a base de carbono aerogel em relação ao carbono ativado [18; 19]. Mas, como no carbono ativado, a área efetivamente ativa do carbono aerogel depende da distribuição de tamanho dos poros. Existem alguns estudos visando o desenvolvimento de técnicas de controle de distribuição de tamanhos de poros durante o processo de fabricação desses tipos de eletrodos. Além disso, problemas de alterações estruturais ou grupos superficiais muito reativos podem comprometer a estabilidade cíclica de eletrodos de carbono aerogel [19].

Eletrodos baseados em nanotubos de carbono (CNTs – Carbon Nanotubes) podem ser uma boa alternativa para substituir o carbono ativado e o carbono aerogel na fabricação de eletrodos para supercapacitores. Os nanotubos se destacam pelo desempenho eletroquímico muito superior ao do carbono ativado. CNTs têm excelentes propriedades mecânicas, alta condutividade elétrica, área superficial elevada, boa resistência à corrosão e estabilidade a alta temperatura. Além disso, os nanotubos de carbono podem ser funcionalizados para melhorar as suas propriedades eletroquímicas [20].

A técnica de preparação pode influenciar na capacitância específica do eletrodo baseado em nanotubos de carbono, assim como dito para os anteriores. Mas, dependendo da técnica empregada, o emaranhado de nanotubos forma poros conectados

que permitem que os íons do eletrólito se difundam facilmente acessando toda a superfície disponível. Isto faz com que toda a superfície dos nanotubos possa efetivamente ser utilizada para armazenar energia, o que não ocorre no carbono ativado. Portanto, utilizando-se uma técnica adequada, eletrodos de CNT podem apresentar essa estrutura percolada, e conseqüentemente, uma resistência equivalente menor que a dos eletrodos de carbono ativado e comparável com a dos baseados em carbono aerogel. Essas vantagens fazem o nanotubo de carbono ser um dos materiais mais atrativos atualmente para supercapacitores [16; 21].

Várias técnicas de preparo têm sido estudadas para melhorar o desempenho dos eletrodos baseados em nanotubos de carbono. No método de eletrodo de pasta os nanotubos de carbono são misturados a um ligante e este material é espalhado na superfície do coletor [22]. Através da técnica de pulverização eletrostática forma-se uma estrutura porosa de emaranhados de CNTs interligados, com boa aderência ao substrato e com a vantagem de ser uma técnica que não exige um aglutinante, que em geral aumenta a resistência do eletrodo [23]. No entanto, na maioria das técnicas de deposição de partículas que envolvem processos coloidais, como a pulverização eletrostática, são utilizadas suspensões com altas concentrações e muitas das vezes, grandes volumes também. A alta viscosidade é uma desvantagem ao manusear tais suspensões [24].

Uma técnica que tem sido utilizada para depositar filmes finos de CNT sobre substratos condutores é a deposição eletroforética (EPD – Electrophoretic Deposition). Filmes de nanotubos de carbono produzidos por EPD apresentam uma estrutura padronizada de alta densidade, flexibilidade mecânica e uma boa homogeneidade microscópica [25]. Nesta técnica, nanotubos de carbono tornam-se eletricamente carregados quando dispersos em um meio aquoso ou orgânico, e devido à ação de um campo elétrico depositam-se sobre uma superfície condutora polarizada anódica ou catódicamente. Comparados com outros métodos, a EPD oferece várias vantagens como baixo custo, processo simplificado, depósitos uniformes, controle de espessura do depósito, tempo curto de formação do filme (poucos segundos), equipamento simples e melhor aderência ao substrato. Essa técnica em comparação com outras técnicas coloidais utiliza suspensões de pequenos volumes com concentrações mais baixas de nanotubos, e possibilidade de depósito em substratos com formatos diferenciados, incluindo infiltração em substratos porosos e facilidade para a produção em larga-escala. Todas essas características tornam a EPD uma rota extremamente

atrativa para preparação de eletrodos baseados em nanotubos de carbono para aplicação em supercapacitores de alto desempenho e outros dispositivos.

Dos materiais carbonosos apresentados o nanotubo de carbono é o mais promissor para aumentar a energia armazenada eletrostaticamente em capacitores eletroquímicos. Por outro lado, óxidos metálicos e polímeros condutores podem aumentar ainda mais a energia armazenada em um eletrodo nanocompósito com CNTs via processos faradaicos reversíveis (pseudocapacitância).

Os polímeros condutores, como o polipirrol (PPy), polianilina (PANI) ou poli(etileno dioxitiofeno) (PEDOT), podem ser oxidados ou reduzidos eletroquimicamente por retirada ou injeção de elétrons, respectivamente [26; 27]. São materiais de baixo custo e, apresentam uma maior capacitância e condutividade elétrica e uma resistência menor em relação aos materiais de carbono. A desvantagem dos polímeros condutores é sua baixa estabilidade cíclica devido à intercalação e depleção dos íons durante a carga e descarga que acarreta mudanças estruturais no polímero diminuindo o seu desempenho. Outro problema limitador na aplicação em eletrodos para capacitores é sua assimetria de polarização. Em geral o polímero dopado negativamente é menos eficiente do que o dopado positivamente [28; 29].

Os óxidos metálicos são os materiais mais empregados em pesquisas e desenvolvimento de pseudocapacitores. Isso é devido à combinação da alta pseudocapacitância com alta condutividade e estabilidade cíclica que leva às altas densidades de energia e potência e à autonomia [30-32].

Eletrodos baseados em RuO_2 , NiO_x , CuO , Fe_2O_3 ou MnO_2 têm sido largamente estudados com essa finalidade, sendo o RuO_2 o que apresenta o melhor desempenho pseudocapacitivo [33-35]. A pseudocapacitância do RuO_2 vem da inserção, remoção ou intercalação do cátion H^+ em sua estrutura amorfa. Um pseudocapacitor baseado em RuO_2 pode superar a potência e a densidade de energia de capacitores EDLC baseados exclusivamente em materiais de carbono. Mas devido a toxicidade e alto custo, estudos de desempenho eletroquímico de outros óxidos metálicos, menos tóxicos e econômicos, tornaram-se alvo de pesquisas recentes (MnO_2 , NiO_x , Co_3O_4 e CuO) [36-38].

A princípio, como a alta capacitância e o rápido carregamento promovido pelo óxido de rutênio são associados à adsorção de hidrogênio, a maioria das pesquisas

existentes se limitava a utilização de ácido sulfúrico concentrado como eletrólito para garantir uma quantidade de H^+ disponível elevada [39]. O problema é que a maioria dos óxidos metálicos se decompõe rapidamente em soluções ácidas. Devido à limitação imposta pelas soluções ácidas outros eletrólitos, como o KOH, KCl e o Na_2SO_4 , estão sendo estudados [40-42].

1.5 Espectroscopia de Impedância Aplicada a Sistemas Eletroquímicos

A Espectroscopia de Impedância aplicada a sistemas eletroquímicos, comumente denominada Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE ou EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy) é uma técnica muito versátil amplamente empregada em estudos das propriedades eletroquímicas de diferentes materiais e suas interfaces, tais como capacitância de dupla camada ou pseudocapacitância de uma interface eletrodo/eletrólito ou a resistência equivalente em série de um eletrodo [10]. A EIE, também é uma ferramenta muito útil na caracterização de tintas, principalmente nos estudos dos mecanismos de corrosão e pesquisas de seus inibidores [43; 44]. Trata-se de uma técnica não-destrutiva – uma mesma amostra pode ser analisada várias vezes; com parâmetros controláveis; rápida e de resultados quantitativos e precisos. Esta técnica de análise permite, por exemplo, monitorar a degradação de uma tinta quando esta é exposta em um ambiente agressivo ou estudar a capacitância de uma mesma interface eletrodo/eletrólito ou sua resistência à transferência de carga elétrica, em sucessivos experimentos com diferentes potenciais aplicados. Essa técnica também pode ser utilizada para estudar a influência nas propriedades eletroquímicas de uma interface eletrodo/eletrólito causadas por um tratamento térmico ou pela modificação na constituição do material do eletrodo.

A partir dos dados de impedância, o comportamento apresentado por uma interface eletroquímica pode ser interpretado representando a interface por um circuito elétrico equivalente. Neste circuito, as associações de capacitores e resistores representam cada um dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito dentro de uma célula eletroquímica. Contudo, esta interpretação não é uma tarefa trivial, pois diferentes circuitos podem gerar espectros de impedância idênticos, como será mostrado a seguir.

A impedância eletroquímica é uma técnica que consiste em medir a resposta de uma célula eletroquímica ao aplicar um potencial senoidal de pequena amplitude com frequência ω ($\omega = 2\pi f$). Os valores medidos são o sinal de corrente alternada, que oscila na mesma frequência ω do sinal senoidal aplicado, e a diferença de fase φ entre esses dois sinais. A Fig. 1.10 mostra um esquema das formas de ondas senoidais relacionando o potencial aplicado e a corrente resultantes em uma medida de impedância.

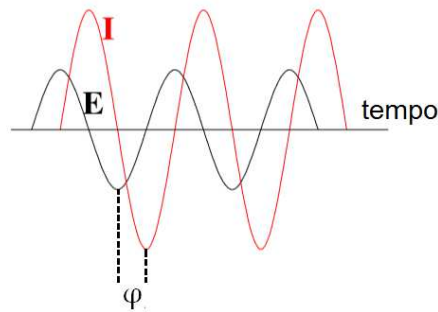


Figura 1.10: Esquema das formas de ondas senoidais, com uma frequência ω , do potencial aplicado e a corrente medida versus tempo em um experimento de impedância eletroquímica. A corrente medida está defasada de φ em relação ao potencial aplicado.

Os sinais de potencial e corrente podem ser representados por números complexos:

$$E(\omega, t) = E_0 e^{i\omega t}, \quad (1.13)$$

onde

$$e^{i\omega t} = \cos(\omega t) + i \text{sen}(\omega t); \quad (1.14)$$

$$I(\omega, t) = I_0 e^{i(\omega t + \varphi)}, \quad (1.15)$$

onde:

$$e^{i(\omega t + \varphi)} = \cos(\omega t + \varphi) + i \text{sen}(\omega t + \varphi). \quad (1.16)$$

De acordo com a Lei de Ohm, para um circuito exclusivamente resistivo, submetido ao potencia de sinal senoidal descrito pela Eq. 1.13, sua resistência R pode ser escrita como:

$$R = \frac{E(\omega, t)}{I(\omega, t)}, \quad (1.17)$$

De maneira semelhante, obtém-se a reatância de um capacitor ou indutor para um circuito exclusivamente capacitivo ou indutivo. A impedância total Z de um circuito é uma grandeza equivalente à soma das contribuições das resistências e reatâncias existentes nesse circuito. A impedância Z é definida por:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega,t)}{I(\omega,t)}, \quad (1.18)$$

A impedância $Z(\omega)$ total de um circuito qualquer é um número complexo que pode ser representado tanto em coordenadas polares quanto em coordenadas cartesianas:

$$Z(\omega) = |Z|e^{-i\varphi} \text{ (representação em coordenadas polares)} \quad (1.19)$$

$$Z(\omega) = Z_{re} + iZ_{im} \text{ (representação em coordenadas cartesianas)} \quad (1.20)$$

onde:

$$|Z| = \frac{E_0}{I_0} = \text{módulo da impedância};$$

ω = frequência ($\omega = 2\pi f$, com f em Hertz);

φ = diferença de fase entre os sinais senoidais de potencial aplicado \tilde{E} e de resposta em corrente medido \tilde{I} ;

Z_{re} = parte real da impedância;

Z_{im} = parte imaginária da impedância.

Deste modo a impedância Z pode ser representada como um vetor em um plano complexo conforme ilustra a Fig. 1.11.

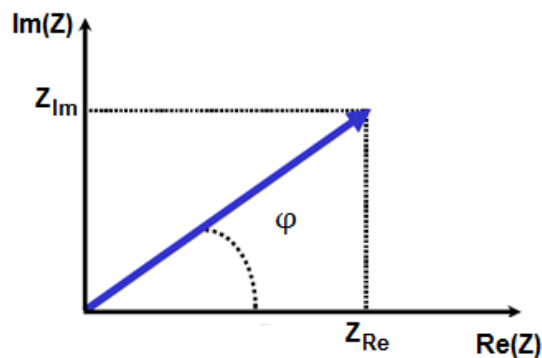


Figura 1.11: Representação do vetor impedância Z no plano complexo.

Da Fig. 1.11 obtemos:

$$\text{tg}\varphi = \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \text{ ou } \varphi = \text{arctg}\left(\frac{Z_{im}}{Z_{re}}\right) \quad (1.21)$$

O módulo de Z pode ser calculado por:

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \quad (1.22)$$

Para um sistema analisado através de EIE em uma dada frequência ω , através da medida da resposta de corrente \tilde{I} é possível determinar sua diferença de fase φ entre o potencial aplicado \tilde{E} e determinar o valor do módulo de Z (ver Eq. 1.18). Sabendo-se o módulo de Z e a diferença de fase φ , fica determinada através das Eqs. 1.21 e 1.22, os valores das partes real e imaginária da impedância. A partir dos dados experimentais da impedância – φ , Z , Z_{im} e Z_{re} – medidos em diferentes frequências ω , podem-se obter os espectros de impedância. Esses espectros são fundamentais para analisar quali e quantitativamente um sistema e propor um circuito equivalente que apresente e descreva o comportamento eletroquímico apresentado por este sistema durante o experimento de EIE. Esses espectros são representados principalmente pelo diagrama de Nyquist e os diagramas de Bode Magnitude de Z e Fase. O diagrama de Nyquist apresenta o componente imaginário da impedância (Z_{im}) contra o componente real da impedância (Z_{re}), em escala linear, para diferentes frequências. O diagrama de Bode Magnitude de Z apresenta os dados do módulo da impedância ($\log|Z|$) versus a frequência ($\log\omega$). O diagrama de Bode Fase apresenta a diferença de fase (φ) versus a frequência ($\log\omega$).

Em um circuito, é denominado elemento de impedância qualquer componente que ofereça resistência à passagem de corrente. Como mostrado na Fig. 1.12, um elemento de impedância poderá ser um resistor, um capacitor ou um indutor. Um circuito qualquer será formado pela combinação desses elementos de impedância. O termo elemento de fase constante (CPE - constant-phase element) é aplicado a qualquer elemento de um circuito que apresenta um ângulo de fase constante. Deste modo, o resistor, capacitor, indutor podem ser todos considerados como elementos de fase constante.

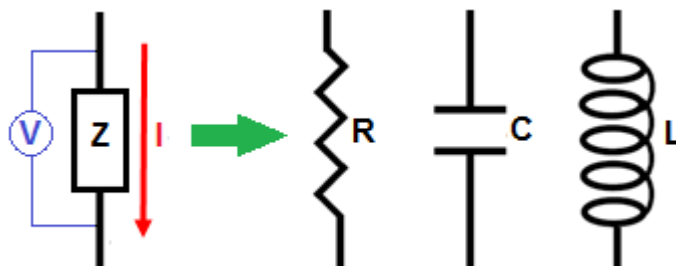


Figura 1.12: Elementos de impedância em um circuito: resistor (R), capacitor (C) e indutor (L).

A Fig. 1.13 mostra os três circuitos mais simples que existem, formados exclusivamente por um único tipo de elemento de impedância ligado em série com uma fonte de tensão alternada.

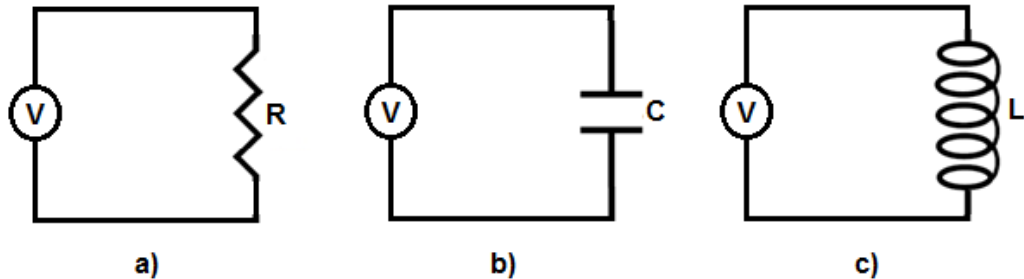


Figura 1.13: Circuitos simples exclusivamente: a) resistivo; b) capacitivo e c) indutivo conectados a uma fonte de tensão alternada.

A impedância para os circuitos exclusivamente resistivo, capacitivo e indutivo são determinadas respectivamente pelas equações 1.23, 1.24 e 1.25:

$$Z = R \quad (1.23)$$

$$Z = -\frac{i}{\omega C} \quad (1.24)$$

$$Z = i\omega L \quad (1.25)$$

De acordo com as Eqs. 1.23, 1.24, 1.25 e 1.20, a impedância de um resistor pode ser reescrita por $Z = R + 0i$, de um capacitor por $Z = 0 - \frac{i}{\omega C}$ e de um indutor é dada por $Z = 0 + i\omega L$. As impedâncias de um resistor R , um capacitor C e um indutor L , são representadas no plano complexo conforme mostrado na Fig. 1.14.

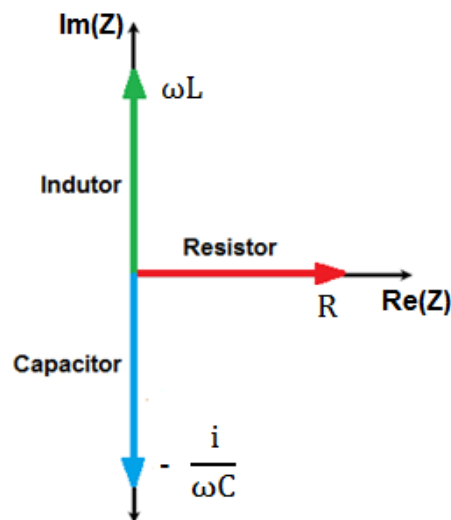


Figura 1.14: Representação da impedância de um resistor R , um capacitor C e um indutor L no plano complexo.

De acordo com a Eq. 1.21 e o plano complexo de impedância da Fig. 1.14, os ângulos de fase para circuitos puramente resistivo, capacitivo e indutivo são: $\varphi_R = 0$; $\varphi_C = -\frac{\pi}{2}$ e $\varphi_L = \frac{\pi}{2}$.

A impedância de qualquer CPE (capacitor, resistor ou indutor) pode ser generalizada de acordo com a equação [45] :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(i\omega)^\alpha Q} \quad (1.26)$$

onde α é a fase do CPE, e pode assumir valores entre -1 e 1, e Q é a sua magnitude, com unidade igual a $F \cdot s^{\alpha-1}$. Logo a Eq. 1.26 pode ser equivalente a qualquer uma das equações – Eq. 1.23 ou 1.24 ou 1.25, dependendo do valor de α . Se o CPE for um resistor, $Q = \frac{1}{R}$, $\alpha = 0$, e Q terá unidade de $F \cdot s^{-1} = \Omega^{-1}$. Se o CPE representar um capacitor, $Q = C$, $\alpha = 1$ e Q terá unidade de F (farad). Para um indutor, $Q = \frac{1}{L}$, $\alpha = -1$, e Q terá unidade de $F \cdot s^{-2} = H^{-1}$.

Um circuito qualquer pode ser formado por vários elementos de impedância, que podem ser associados em série ou em paralelo. Para circuitos com n elementos em série a impedância equivalente em série Z_s é determinada pelo seguinte somatório:

$$Z_s = \sum_{i=1}^n Z_n \quad (1.27)$$

Para circuitos com n elementos em paralelo a impedância equivalente em paralelo Z_p é determinada por:

$$\frac{1}{Z_p} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{Z_n} \quad (1.28)$$

Um sistema eletroquímico poderá ser representado por um circuito equivalente montado apenas a partir da combinação de resistores e capacitores, pois nesse tipo de sistema não é esperado um comportamento indutivo. As combinações mais simples de resistores e capacitores estão esquematizadas na Fig. 1.15.

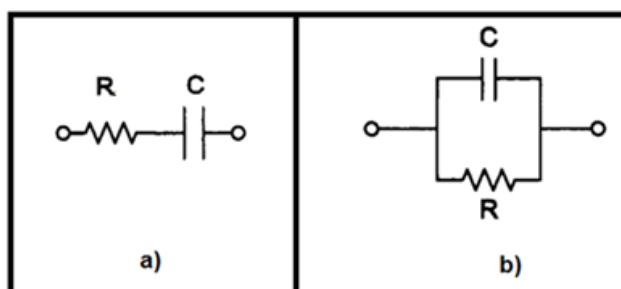


Figura 1.15: Representação de um circuito RC simples. a) em série; b) em paralelo.

De acordo com a Eq. 1.27, para o circuito RC em série (Z_{RCs}) representado na Fig. 1.15a, a impedância equivalente Z_{RCs} será:

$$Z_{RCs} = R - \frac{i}{\omega C} \quad (1.29)$$

Para um circuito RC em série observa-se através da Eq. 1.29 que a parte real da impedância, $\text{Re}[Z_{RCs}] = R$, não depende da frequência e a parte imaginária, $\text{Im}[Z_{RCs}] = -\frac{1}{\omega C}$, varia com o inverso da frequência. Logo, no limite de corrente contínua, quando $\omega \rightarrow 0$, o valor da parte imaginária tende a menos infinito ($\lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Im}[Z_{RCs}] = -\infty$). Ou seja, no limite de corrente contínua, esse sistema não permite a passagem de corrente elétrica faradaica e toda a carga elétrica é acumulada na interface. No limite de altas frequências a parte imaginária tende a zero ($\lim_{\omega \rightarrow \infty} \text{Im}[Z_{RCs}] = 0$), logo a impedância total tem um valor finito igual a parte real que é a resistência em série R . Portanto, um circuito RC em série pode representar um sistema eletroquímico, onde apenas ocorram processos não faradaicos, ou seja, toda a carga elétrica que flui é acumulada na interface. Sistemas eletroquímicos que podem ser descritos por esse tipo de circuito são denominados sistemas de bloqueio (blocking systems [45]).

Para um circuito RC em série o diagrama de Nyquist será uma reta vertical que intercepta o eixo da parte real da impedância, no valor da resistência em série. A Fig. 1.16, mostra o diagrama de Nyquist para um circuito RC série onde a resistência em série vale 100 ohms e a capacitância vale 1 microfarad.

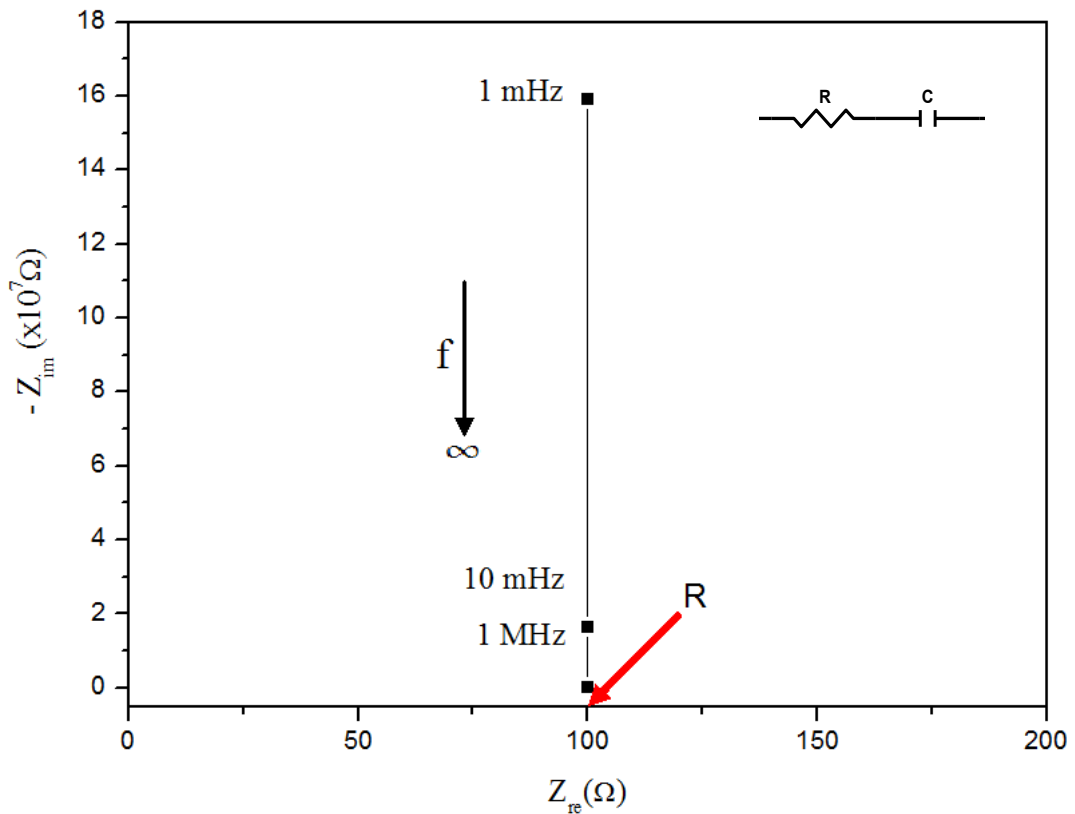


Figura 1.16: Diagrama de Nyquist para um circuito RC série, onde $R = 100 \Omega$ e $C = 1 \mu\text{F}$.

Para um circuito RC série, de acordo com equação 1.29, o módulo de Z_{RCs} , pode ser obtido da equação:

$$|Z_{RCs}|^2 = R^2 + \frac{1}{(\omega C)^2} \quad (1.30)$$

Nesse caso, aplicando logaritmo à relação 1.30, tem-se:

$$\log(|Z_{RCs}|^2) = \log\left(R^2 + \frac{1}{(\omega C)^2}\right) \quad (1.31)$$

A Fig. 1.17 mostra os diagramas de Bode respectivos ao Nyquist da Fig. 1.16.

Analisando-se a Eq. 1.30 percebe-se que acima de certo valor de frequência, numa região de altas frequências, o termo à direita $\left(\frac{1}{(\omega C)^2}\right)$ tem um valor desprezível em relação ao termo à esquerda (R^2). Portanto, o módulo de Z nesta faixa de frequência será constante e $\log|Z_{RCs}| = \log R$. Logo, o valor da resistência em série R pode ser determinada diretamente do diagrama Bode Magnitude de Z para essa região de altas frequências, sendo $R = |Z_{RCs}|$. Observa-se também que abaixo de certo valor de frequência, numa região de baixas frequências, o termo à esquerda (R^2) da Eq. 1.30

tem um valor desprezível em relação ao termo à direita $\left(\frac{1}{(\omega C)^2}\right)$. Portanto nesta faixa pode-se escrever que $\log |Z_{RCs}| = -\log(\omega C)$. Deste modo, nessa região de baixas frequências, em uma escala logarítmica, o $|Z_{RCs}|$ varia linearmente com a frequência ω com uma inclinação igual a $\frac{\Delta \log |Z_{RCs}|}{\Delta \log \omega} = -1$. Também é possível determinar graficamente o valor da capacitância C , sendo $C = \frac{1}{\omega |Z_{RCs}|}$, tomando ω e $|Z_{RCs}|$ na região de baixas frequências do diagrama Bode Magnitude de Z .

O gráfico de Bode Fase é apresentado em " φ " versus $\log(f)$. No caso de um circuito RC em série, observa-se que a equação que relaciona o ângulo de fase φ e as partes imaginária e real da impedância, Z_{im} e Z_{re} , também não é linear:

$$\varphi = \text{arctg} \left(\frac{Z_{im}}{Z_{re}} \right) = \text{arctg} \left(\frac{-\frac{1}{\omega C}}{R} \right) = \text{arctg} \left(-\frac{1}{\omega RC} \right), \quad (1.32)$$

Na região de altas frequências obtém-se $\varphi = 0$, ou seja, característico de um resistor. No limite de baixas frequências temos $\varphi = -\frac{\pi}{2}$, característico de um capacitor. Nota-se claramente esse comportamento da fase para um circuito RC série na Fig. 1.17b.

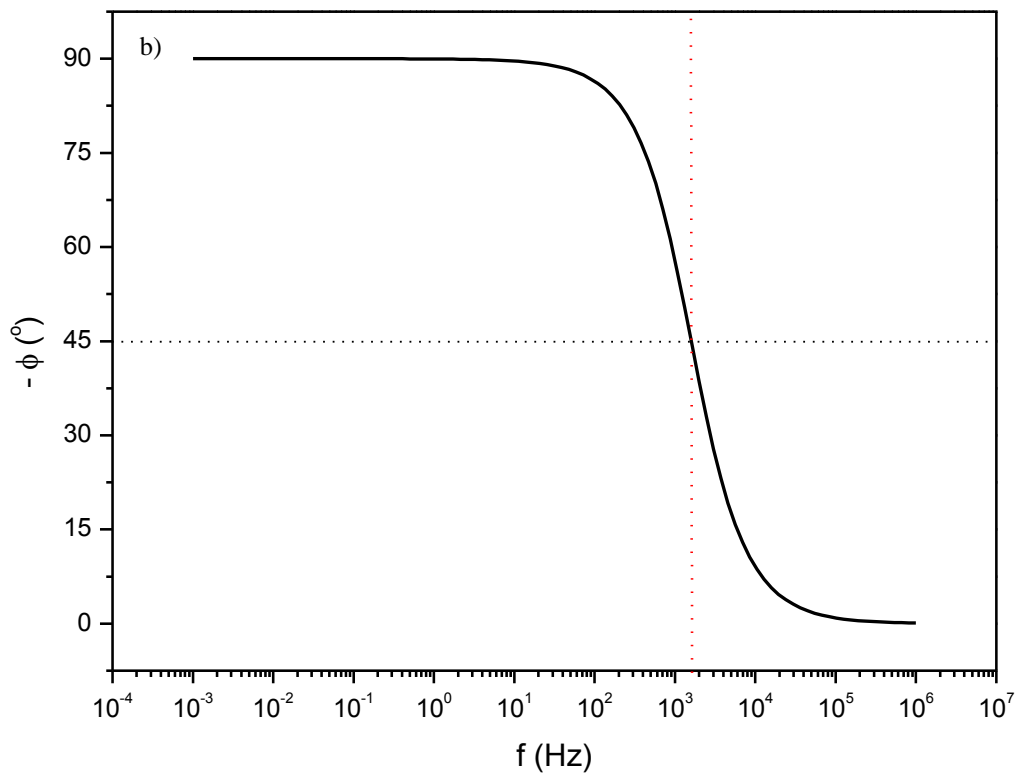
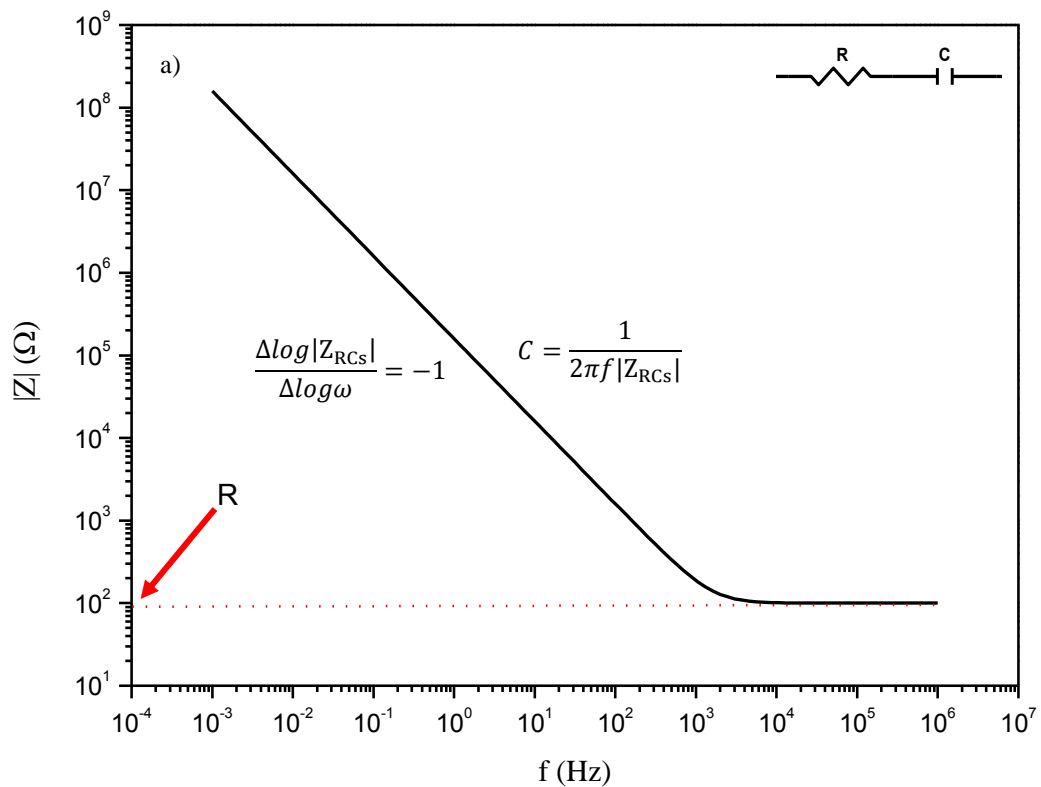


Figura 1.17: Diagramas de Bode Magnitude de Z (a) e Fase (b) para um circuito RC série, onde $R = 100 \Omega$ e $C = 1 \mu\text{F}$.

De acordo com a Eq. 1.28, para o circuito RC paralelo (RC_p) representado na Fig. 1.15b, a impedância equivalente Z_{RCp} será:

$$\frac{1}{Z_{RCp}} = \frac{1}{R_p} + \frac{1}{-\frac{i}{\omega C}} = R_p^{-1} + i\omega C$$

$$Z_{RCp} = \frac{R_p}{1+i\omega R_p C} \quad (1.33)$$

Ao multiplicar o numerador e o denominador pelo conjugado complexo do denominador ($1 - i\omega RC$) separa-se a parte real da imaginária:

$$Z_{RCp} = \left[\frac{R_p}{1+(\omega R_p C)^2} \right]_{\text{Re}} + \left[-\frac{\omega C R_p^2}{1+(\omega R_p C)^2} \right]_{\text{Im}} i \quad (1.34)$$

Para um circuito RC em paralelo observa-se através da Eq. 1.34 que tanto a parte real quanto a parte imaginária da impedância são dependentes da frequência. No limite de corrente contínua, quando $\omega \rightarrow 0$, a parte real tende ao valor de R – o máximo valor atingido pela parte real da impedância e a parte imaginária tende a zero. Portanto, no limite de corrente contínua a impedância total de um circuito RC paralelo tem um valor finito igual à resistência em paralelo R . Diferentemente do circuito RC série, no limite de corrente contínua, esse circuito não bloqueia totalmente a passagem da corrente elétrica. No limite de altas frequências ($\omega \rightarrow \infty$) tanto a parte real, quanto a imaginária da impedância tende a zero indicando uma impedância nula nessa situação, ou seja, toda a carga elétrica passa pelo circuito sem nenhuma limitação de corrente. Essa última característica não caracteriza nenhum sistema eletroquímico observável. Apesar do circuito RC paralelo não ser útil para a representação de um sistema eletroquímico, a compreensão de seus espectros de impedância ajudam o entendimento de outros espectros.

A Fig. 1.18 mostra o diagrama de Nyquist para um circuito RC paralelo onde a resistência em paralelo vale 100 ohms e a capacitância vale 1 microfarad. O módulo da impedância $|Z_{RCp}|$ para esse circuito é obtido facilmente pela Eq. 1.33:

$$|Z_{RCp}|^2 = \frac{R^2}{1+(\omega RC)^2} \quad (1.35)$$

A frequência para qual ocorre o máximo da parte imaginária da impedância do circuito RC em paralelo é denominada frequência característica $\omega_{c[RCp]}$. Essa

frequência pode ser determinada através da derivada da função da parte imaginária da impedância (Eq. 1.33):

$$\left. \frac{dZ_{im}}{d\omega} \right|_{\omega_{c[RCp]}} = 0 \rightarrow \omega_{c[RCp]} = \frac{1}{RC}, \quad (1.36)$$

Potanto, o máximo valor alcançado pela parte imaginária da impedância é $Im[Z_{RCp}]_{max} = \frac{R}{2}$ e verifica-se que $Im[Z_{RCp}]_{max} = Re[Z_{RCp}]$. Logo, este máximo ocorre para o ângulo de fase $\varphi = -45^\circ$. Como se observa na Fig. 1.18 o Nyquist apresenta um semicírculo de raio $R/2$.

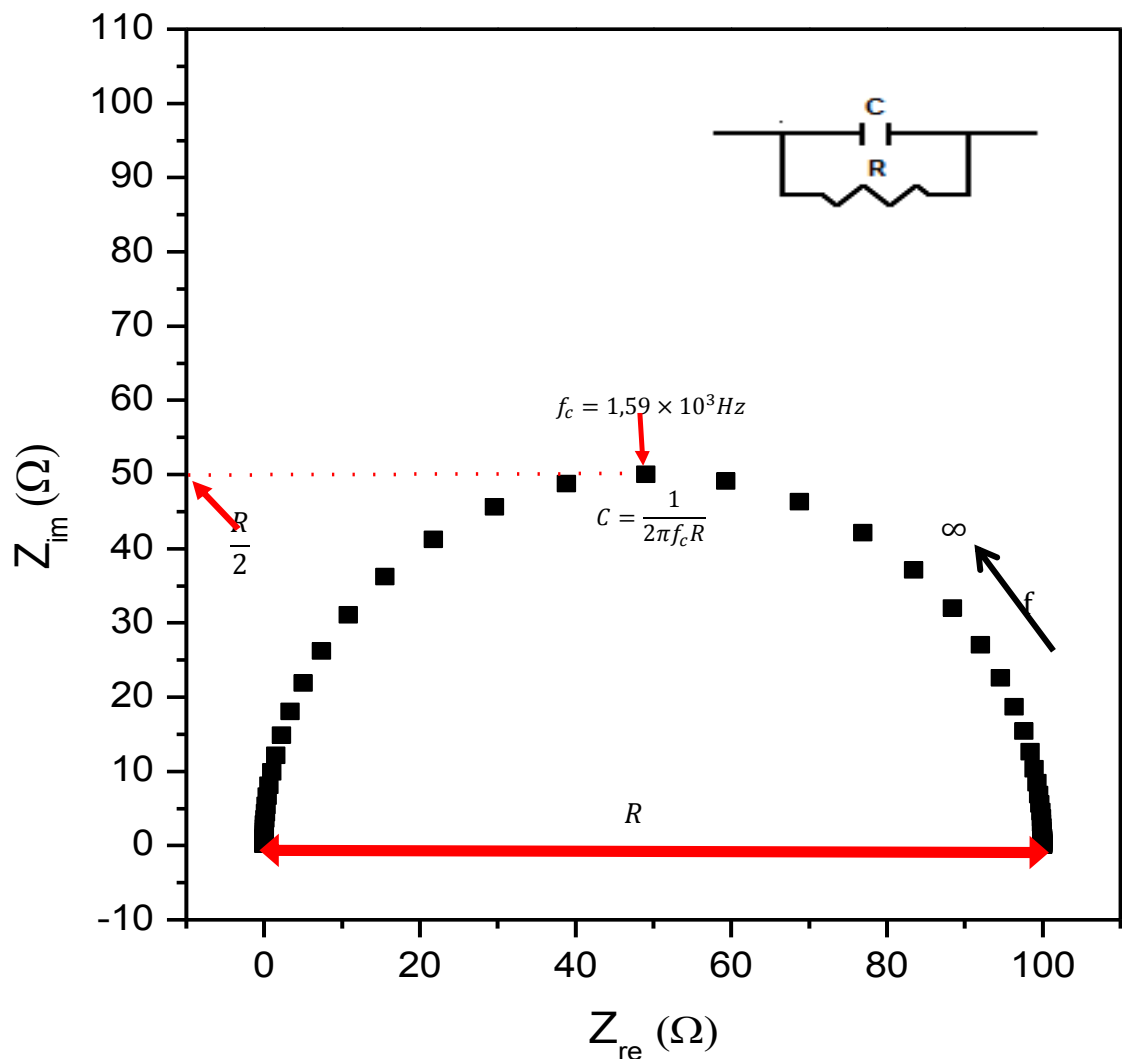


Figura 1. 1.18: Diagrama Nyquist para um circuito RC paralelo, onde $R = 100 \Omega$ e $C = 1 \mu\text{F}$.

Analisando-se a equação 1.33 conclui-se que na região de baixas frequências, $|Z_{RCp}| = R$, portanto, o módulo de Z tende a um valor constante igual a resistência em paralelo R . Na região de altas frequências o módulo de Z pode ser escrito

como $|Z_{RCp}| = \frac{1}{\omega C}$, e nesse caso, tem-se $\log(|Z_{RCp}|) = -\log(\omega C)$ e $\frac{\Delta \log |Z_{RCp}|}{\Delta \log \omega} = -1$.

Novamente, através dessas relações é possível determinar, graficamente, os valores da capacitância C e da resistência em paralelo R diretamente do diagrama Bode Magnitude de Z. A Fig. 1.19 mostra os diagramas de Bode respectivos ao circuito usado no Nyquist da Fig. 1.18.

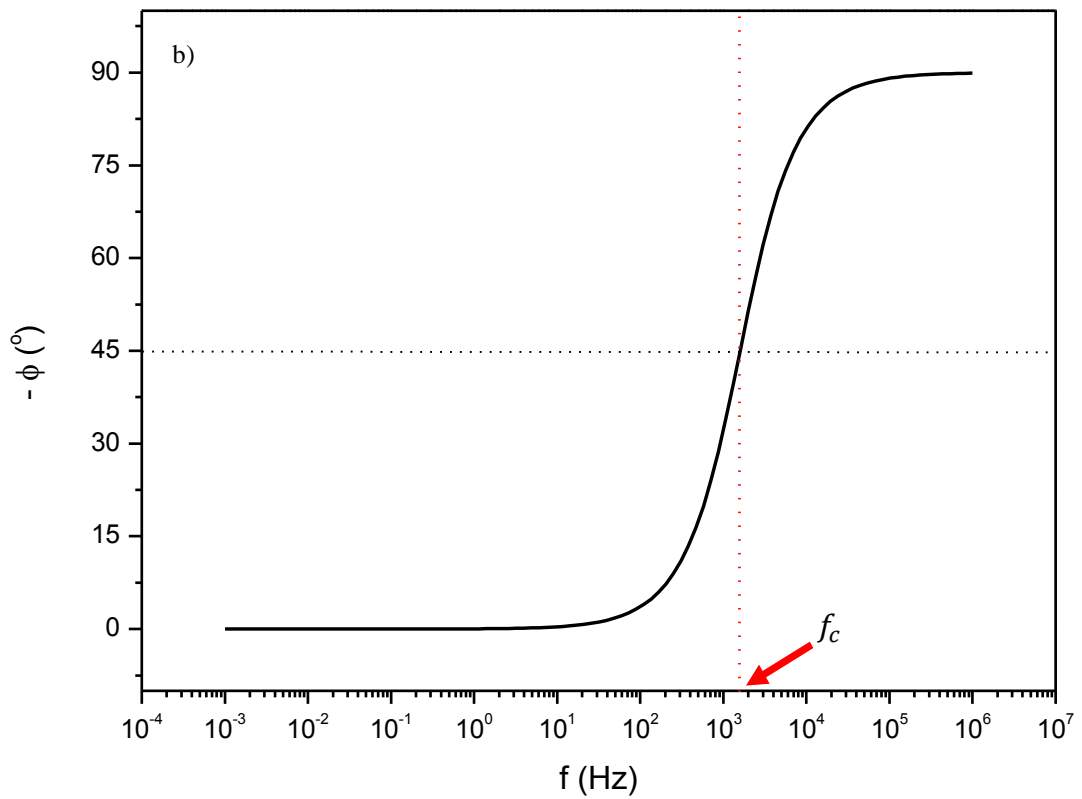
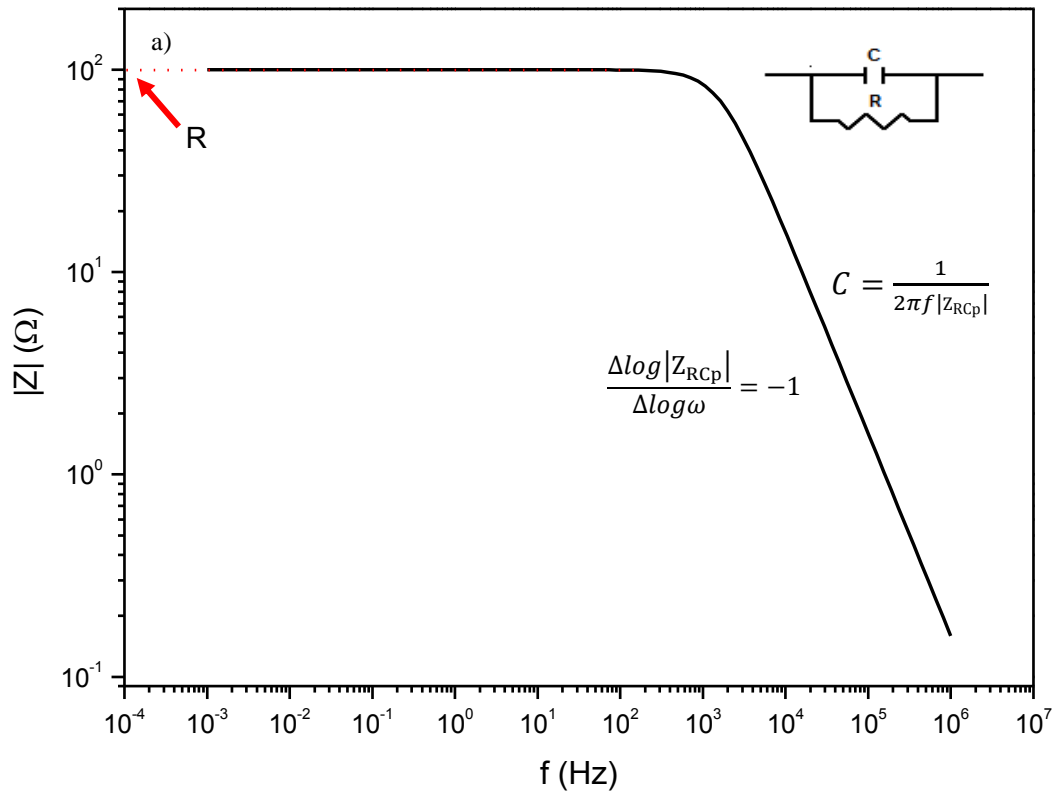


Figura 1.19: Diagramas de Bode Magnitude de Z (a) e Fase (b) para um circuito RC paralelo ($R = 100 \Omega$; $C = 1 \mu\text{F}$).

A Fig. 1.19b apresenta o Bode Fase para esse mesmo circuito, apresentado graficamente em " $-\varphi$ " versus $\log(f)$. Da equação que relaciona o ângulo de fase φ e as partes imaginária e real da impedância obtém-se:

$$\varphi = \arctg\left(\frac{Z_{im}}{Z_{re}}\right) = \arctg(-\omega RC), \quad (1.37)$$

Conforme mostra a Fig. 1.19b e a Eq. 1.37 na região de altas frequências $\varphi = -\frac{\pi}{2}$, ou seja, característico de um capacitor. Na região de baixas frequências $\varphi = 0$, característico de um resistor.

Um sistema eletroquímico pode permitir que uma parte da carga elétrica se acumule na interface e a outra parte da carga elétrica flua através da interface. Um circuito equivalente que satisfaz esse tipo de sistema eletroquímico é apresentado na Fig. 1.20.

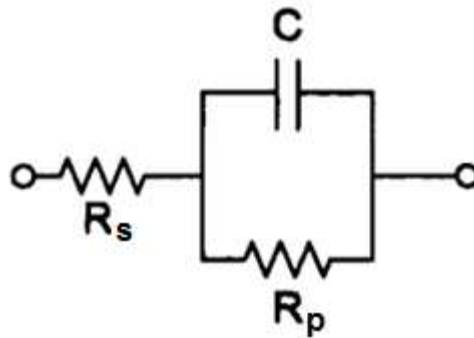


Figura 1.20: Representação de um circuito RC paralelo, em série com uma resistência R_s .

A Fig. 1.20 traz um circuito (RC_{sp}), onde um capacitor C encontra-se em paralelo com uma resistência R_p e em série com uma resistência R_s . A impedância desse circuito $Z_{RC_{sp}}$ é a impedância de um circuito RC paralelo, dada pela Eq. 1.33, somada com a resistência em série R_s :

$$Z_{RC_{sp}} = \left[R_s + \frac{R_p}{1+(\omega R_p C)^2} \right]_{Re} + \left[-\frac{\omega C R_p^2}{1+(\omega R_p C)^2} \right]_{Im} i \quad (1.38)$$

Para o circuito RC_{sp} da Fig. 1.20, no limite de corrente contínua, quando $\omega \rightarrow 0$, a parte real tende ao valor de $R_s + R_p$ – o máximo valor atingido pela parte real da impedância. Como nesse caso a parte imaginária tende a zero, a impedância total tem um valor finito no limite de corrente contínua e o circuito permite a passagem de corrente elétrica. Observa-se que o comportamento desse circuito, no limite de corrente contínua, é igual ao comportamento do circuito RC paralelo simples. A diferença entre

os dois está no limite de altas frequências. Para este circuito RC_{sp} , no limite de altas frequências ($\omega \rightarrow \infty$) a parte imaginária da impedância tende a zero, mas a parte real tende a R_s – o mínimo valor atingido pela impedância. Desde que apenas a parte imaginária da impedância tende a zero, o circuito RC_{sp} possui uma impedância total finita no limite de altas frequências e não nula como no caso do circuito RC paralelo simples (RC_p). Um sistema eletroquímico pode apresentar esse tipo de comportamento, onde parte da carga elétrica que flui para o sistema é acumulada na interface e parte da carga flui através dessa interface (corrente faradaica). Sistemas eletroquímicos que podem ser descritos pelo circuito RC_{sp} da Fig. 1.20 são chamados de sistemas reativos ou sistemas de não-bloqueio (reactive ou nonblocking system [45]).

A frequência característica desse sistema $\omega_{c[RCsp]}$ para qual ocorre o máximo da parte imaginária da impedância pode ser determinada através da derivada de sua função. Como a parte imaginária desse circuito é idêntica ao de um circuito RC paralelo simples sua frequência característica será a mesma da Eq. 1.36 substituindo R por R_p :

$$\omega_{c[RCsp]} = \frac{1}{R_p C} \quad (1.39)$$

De modo similar, o máximo valor alcançado pela parte imaginária da impedância é $\text{Im}[Z_{RCsp}]_{\max} = \frac{R_p}{2}$ e, nesse caso, verifica-se que $\text{Re}[Z_{RCsp}] = \frac{R_p}{2} + R_s$ para $\omega_{c[RCsp]}$. Portanto, o ângulo de fase φ para o qual a parte imaginária atinge o valor

máximo é $-\varphi = \text{arctg}\left(\frac{1}{1+2\frac{R_s}{R_p}}\right) < 45^\circ$. Novamente, o gráfico de Nyquist é

representado por um semicírculo de raio $\frac{R_p}{2}$, mas transladado de R_s no eixo do Z_{re} . A Fig. 1.21 mostra o diagrama de Nyquist para o circuito da Fig. 1.20 onde a resistência em paralelo R_p vale 100 ohms, a resistência em série R_s vale 10 ohms e a capacitância vale 1 microfarad.

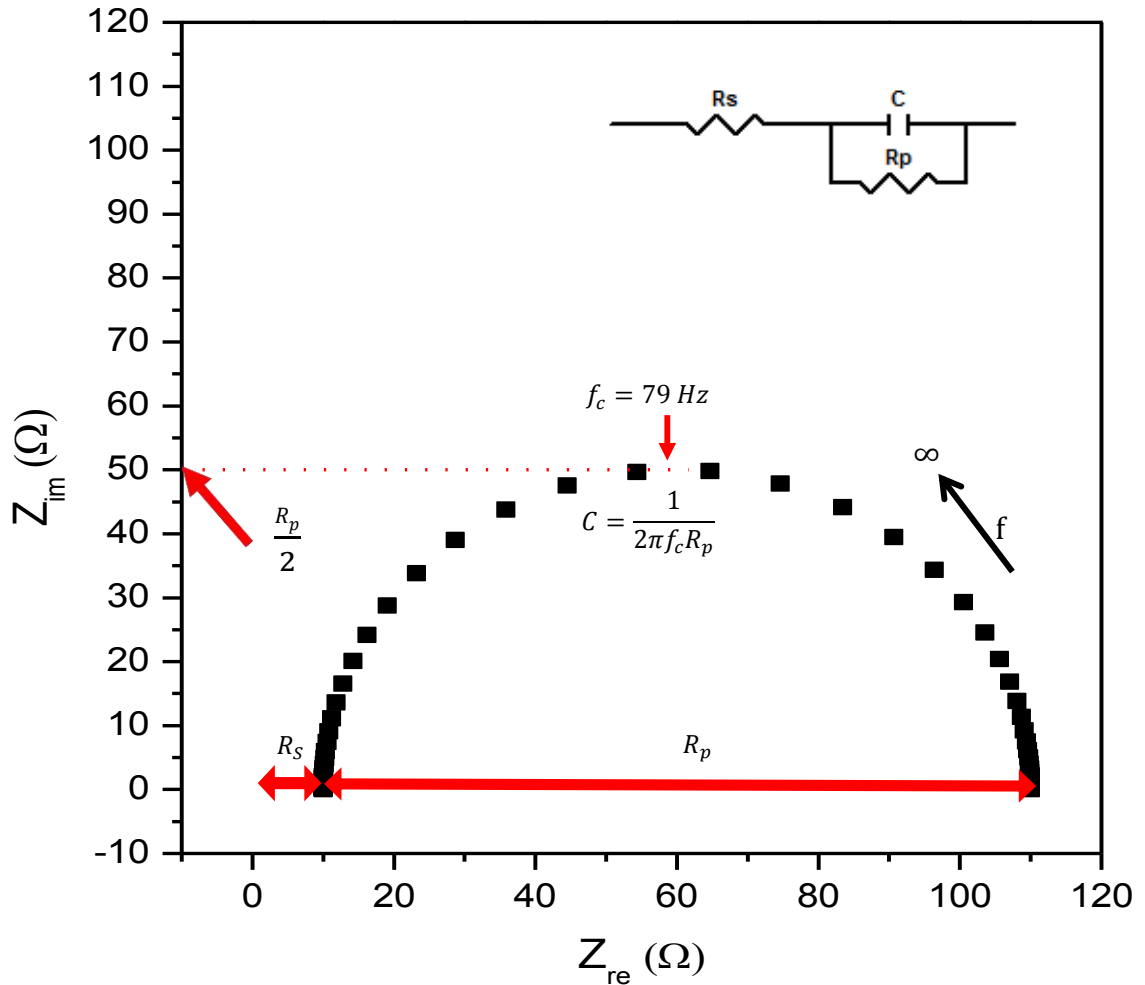


Figura 1.21: Nyquist para um circuito RC_{sp} , constituído de um capacitor C em paralelo com uma resistência R_p e em série com uma resistência R_s , onde $R_s = 10$ ohms, $R_p = 100$ ohms e $C = 20 \mu F$. A frequência angular característica desse sistema $\omega_{c[RC_{sp}]} = \frac{1}{R_p C}$, com $\omega_{c[RC_{sp}]} = 2\pi f_{c[RC_{sp}]}$.

A Fig. 1.22 mostra os diagramas de Bode respectivos ao Nyquist da Fig. 1.21. No diagrama Bode Magnitude de Z (Fig. 1.22a), em analogia aos circuitos anteriores, na região de frequências onde o $|Z_{RC_{sp}}|$ varia com a frequência, a capacitância C do circuito RC_{sp} pode ser determinada através da relação $\log(|Z_{RC_{sp}}|) = -\log(\omega C)$. Na região de altas e baixas frequências, onde o módulo de Z é constante, pode-se escrever que $\log(|Z_{RC_{sp}}|) = \log(R_s)$ e $\log(|Z_{RC_{sp}}|) = \log(R_s + R_p)$. Novamente, através dessas relações é possível determinar, graficamente, os valores da capacitância C e das resistências em paralelo R_p e em série R_s diretamente do diagrama Bode Magnitude de Z .

Nota-se nos diagramas de Bode que no limite de altas frequências esse circuito RC_{sp} , que representa um sistema eletroquímico reativo, funciona semelhantemente ao circuito RC série (RC_s), que representa um sistema eletroquímico de bloqueio. Ambos possuem um valor finito para a impedância nesse limite, igual à resistência em série do circuito.

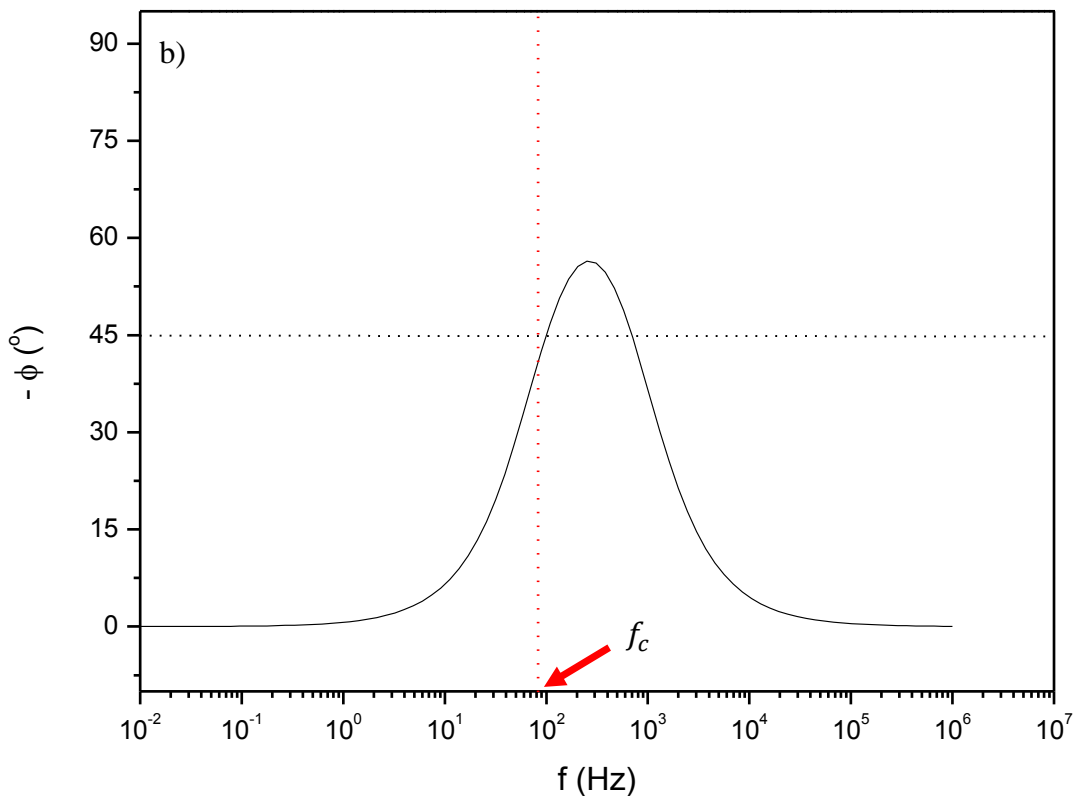
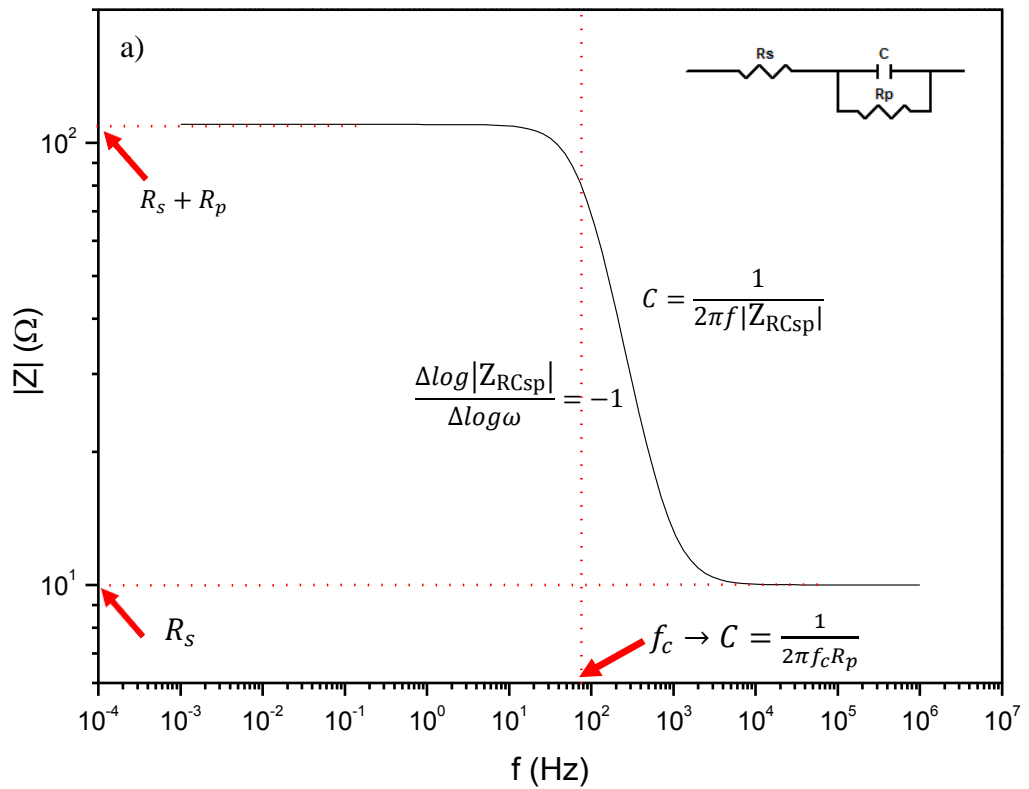


Figura 1.22: Diagramas de Bode Magnitude de Z (a) e Fase (b) para um circuito RC_{sp} , constituído de um capacitor C em paralelo com uma resistência R_p e em série com uma resistência R_s , onde $R_s = 10$ ohms, $R_p = 100$ ohms e $C = 20 \mu\text{F}$. A frequência angular característica desse sistema $\omega_{c[RCsp]} = \frac{1}{R_p C}$, com $\omega_{c[RCsp]} = 2\pi f_{c[RCsp]}$.

Observando a equação que relaciona o ângulo de fase φ e as partes imaginária e real da impedância, Z_{im} e Z_{re} , no caso de um circuito RC_{sp} temos:

$$\varphi = \text{arctg}\left(\frac{Z_{im}}{Z_{re}}\right) = \text{arctg}\left(-\frac{CR_P^2}{\frac{R_s+R_P}{\omega} + \omega(R_s C)^2}\right), \quad (1.40)$$

De acordo com a Eq. 1.40, e com o observado no diagrama Bode Fase (Fig. 1.22b), na região de altas frequências a fase começa do ângulo $\varphi = 0$, característico de um resistor, no caso, R_s , atinge um máximo, $-\varphi_{\max} < \frac{\pi}{2}$, indica um comportamento capacitivo, e depois volta a atingir o ângulo $\varphi = 0$ na região de baixas frequências, característico de outro resistor, no caso, $R_s + R_P$. De acordo com a Eq. 1.40, à medida que a razão $\frac{R_P}{R_s}$ cresce, $-\varphi_{\max}$ se aproxima de $\frac{\pi}{2}$ e o circuito se aproxima cada vez mais de um circuito RC em série.

As resistências R_P e R_s e a capacitância C em um circuito RC_s ou RC_{sp} podem assumir diferentes significados para diferentes sistemas eletroquímicos. Uma resistência em paralelo pode, por exemplo, ser associadas com o limite de transferência de carga numa reação eletroquímica, ou com a resistência elétrica de uma camada de óxido que recobre parcialmente o eletrodo. Uma resistência em série pode estar associada com a resistência do eletrólito e um capacitor pode estar associado com a capacitância de dupla camada de uma interface eletrodo/eletrólito ou com a pseudocapacitância de um óxido metálico.

No presente estudo é necessário fazer algumas considerações importantes sobre os espectros de impedância dos circuitos RC_s e RC_{sp} . Primeiramente, no diagrama de Nyquist um deslocamento da curva, no eixo de Z_{re} , para direita, indica um aumento da resistência em série como esquematizado na Fig. 1.23.

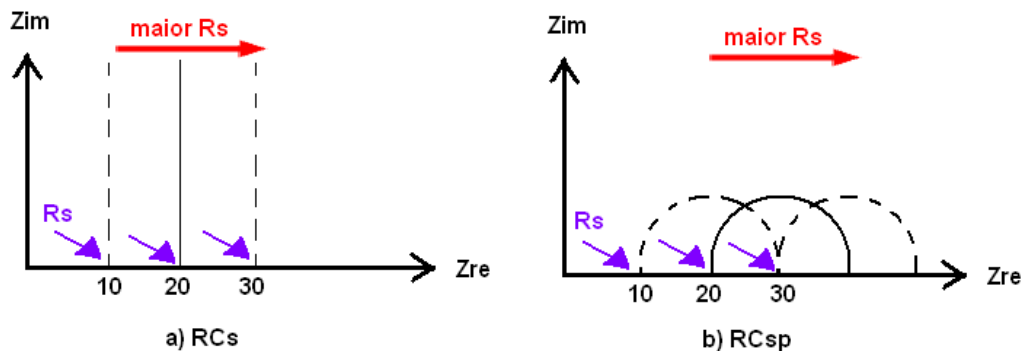


Figura 1.23: Esquema de diagramas de Nyquist para diferentes resistências em série. a) RC_s e b) RC_{sp} .

No diagrama de Nyquist de um circuito RC_{sp} , o aumento do diâmetro do semicírculo indica um aumento da resistência em paralelo como esquematizado na Fig. 1.24.

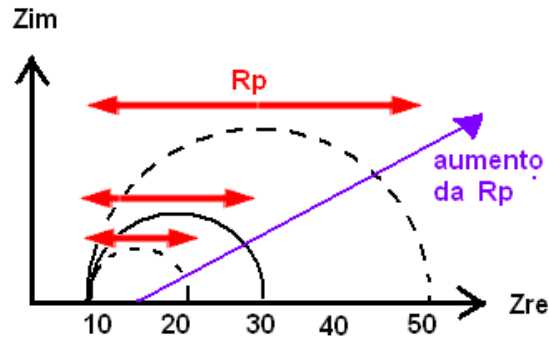


Figura 1.24: Esquema de diagramas de Nyquist para diferentes resistências em paralelo para um circuito RC_{sp} .

No diagrama de Bode Magnitude de Z um aumento da capacitância, leva ao deslocamento da curva para a esquerda no eixo das frequências, e um aumento das resistências leva ao deslocamento das curvas para cima no eixo da magnitude de Z como esquematizado na Fig. 1.25.

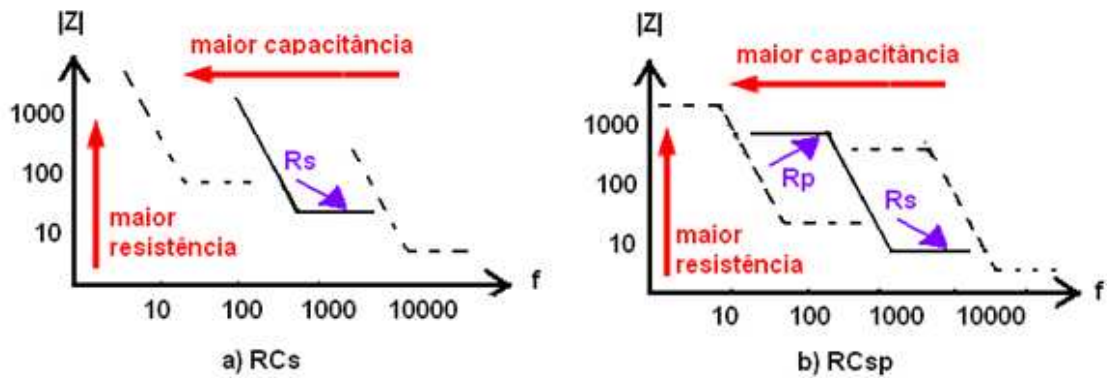


Figura 1.25: Esquema de gráficos de Bode Magnitude de Z para diferentes resistências. a) RC_s e b) RC_{sp} .

No diagrama de Bode Fase de um circuito RC_s um aumento da capacitância ou da resistência em série, leva ao deslocamento da curva no eixo das frequências, para esquerda, como esquematizado na Fig. 1.26. Para esse circuito, aumentar a capacitância ou aumentar a resistência causa o mesmo efeito no Bode Fase. Por isso, para evitar conclusões errôneas, os espectros de impedância devem sempre ser analisados em conjunto.

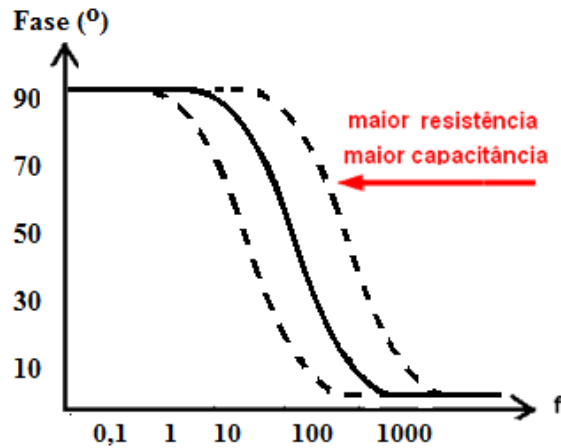


Figura 1.26: Esquema de gráficos de Bode Fase de Z para um circuito RC série com diferentes resistências em série ou capacitâncias.

No diagrama de Bode Fase de um circuito RC_{sp} um aumento da resistência em paralelo, leva ao aumento do máximo da fase a partir do lado esquerdo (lado das frequências mais baixas) da curva, como esquematizado na Fig. 1.27a. O aumento da resistência em série, leva à diminuição do máximo da fase a partir do lado direito (lado das frequências mais altas) da curva, como esquematizado na Fig. 1.27b.

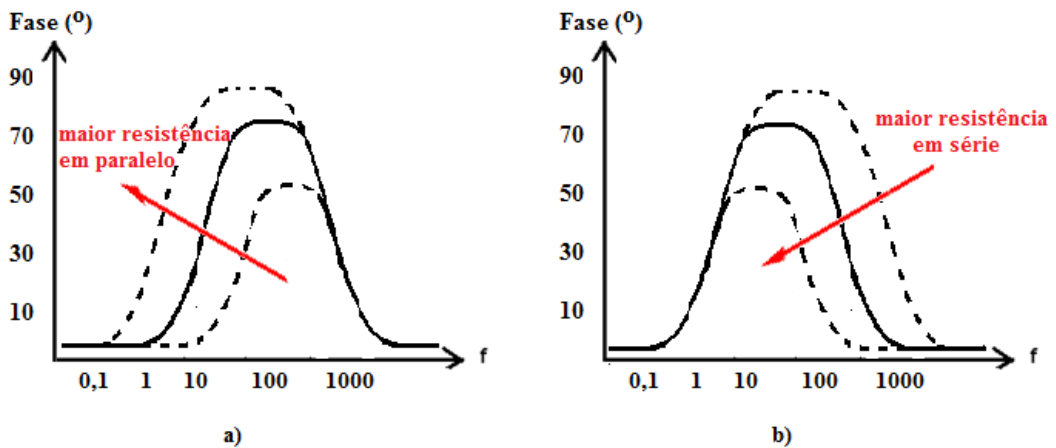


Figura 1.27: Esquema de gráficos de Bode Fase de Z para um circuito RC_{sp} com diferentes resistências a) em série e b) paralelo.

No diagrama de Bode Fase de um circuito RC_{sp} um aumento da capacitância, leva a um deslocamento da curva para a esquerda, no eixo das frequências, como esquematizado na Fig. 1.28.

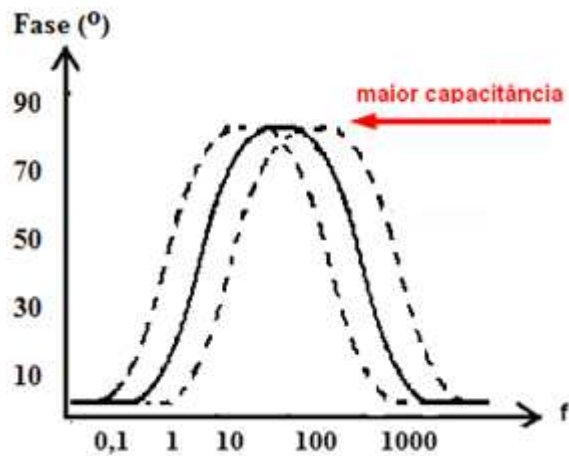


Figura 1.28: Esquema de gráficos de Bode Fase de Z para um circuito RC_{sp} com diferentes capacitâncias.

Através de experimentos de espectroscopia de impedância é possível obter outros diagramas importantes a partir das partes imaginária e real da impedância.

Considerando-se um circuito exclusivamente capacitivo, a capacitância pode ser calculada pela seguinte equação:

$$C(\omega, Z_{im}, Z_{re}) = -\frac{i}{\omega Z} \quad (1.41)$$

Logo, a capacitância dada pela Eq. 1.40 é um número complexo, e suas componentes ($C_{re}; C_{im}$) podem ser reescritas em função das componentes ($Z_{re}; Z_{im}$) da impedância. A Fig. 1.29 mostra o plano complexo da capacitância para um circuito RC_s. A Fig. 1.30 mostra o mesmo diagrama para um circuito RC_{sp}.

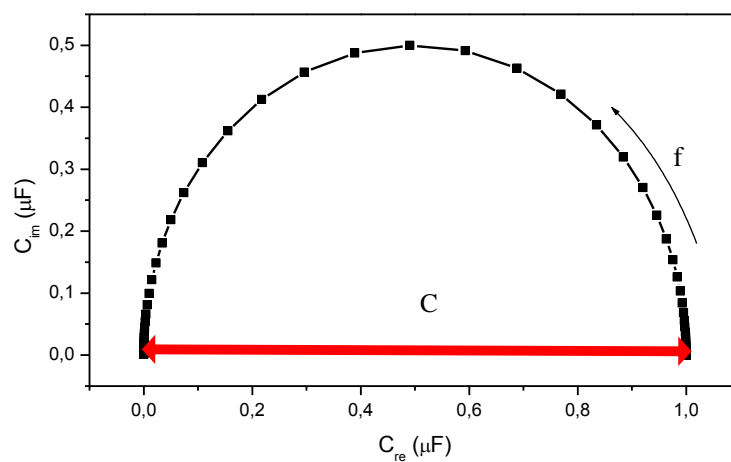


Figura 1.29: Plano complexo da capacitância para um circuito RC série.

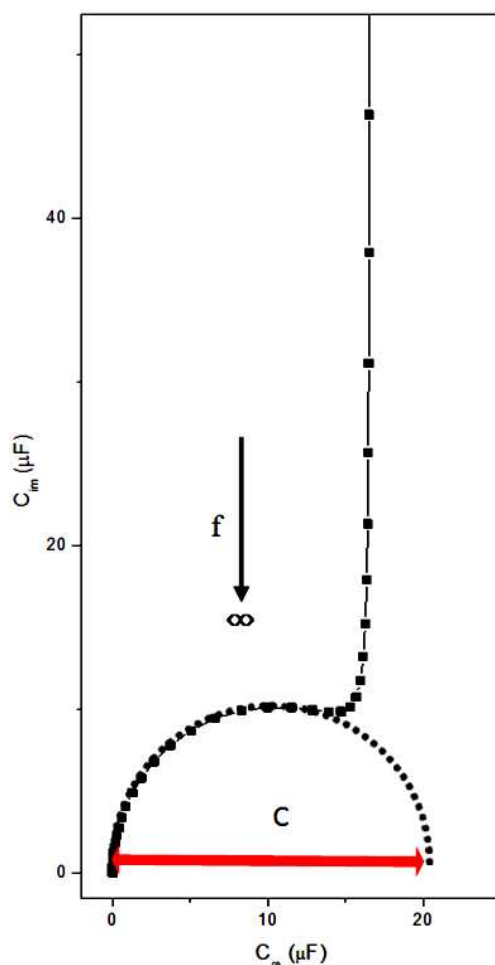


Figura 1.30: Plano complexo da capacitância para um circuito RC_{sp} .

As diferenças de comportamento dos gráficos das Figs. 1.29 e 1.30 na região de baixas frequências são importantes para confirmar as análises feitas dos espectros de impedância e concluir se o comportamento do sistema analisado têm a mesma resposta de frequência de um circuito do tipo sistema de bloqueio ou do tipo sistema reativo.

Por fim, deve-se ressaltar que primeiro se obtém o espectro de impedância experimentalmente e depois se tenta associá-lo a um modelo de circuito equivalente. Mas isso não é uma tarefa trivial, pois diferentes circuitos elétricos podem produzir uma resposta de frequência matematicamente idêntica. A falta de exclusividade nos modelos de circuito pode gerar ambigüidades na interpretação da resposta de impedância. Cabe ao pesquisador avaliar o modelo mais coerente com o tipo de sistema estudado. Por exemplo, a Fig. 1.31 mostra três circuitos diferentes, que apresentam um mesmo espectro de impedância. O circuito da Fig. 1.31a pode descrever duas camadas resistivas. O circuito da Fig. 1.31b pode se adequar a um mecanismo de reação que

compreende dois passos eletroquímicos ou um sistema constituído por um eletrodo revestido. Já o circuito da Fig. 1.31c tem sido utilizado para descrever um diodo Schottky [45]. Portanto um bom ajuste, em si, não valida o modelo.

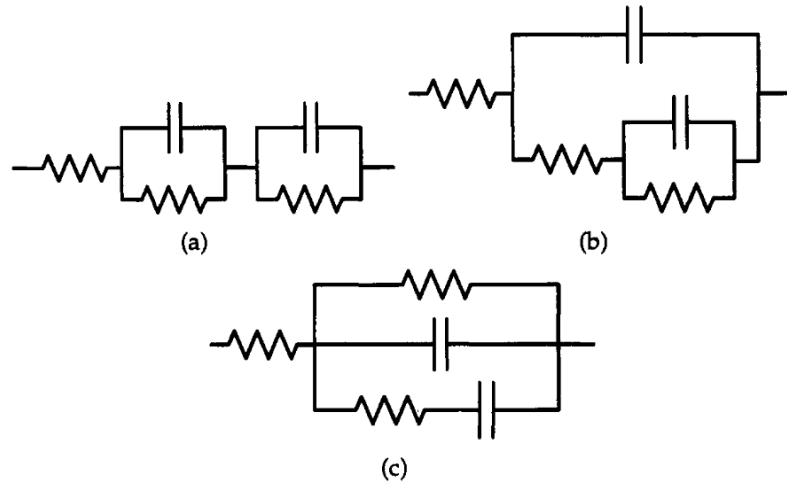


Figura 1.31: Três circuitos elétricos diferentes que podem gerar espectros de impedância idênticos [45].

2. EXPERIMENTAL

Nesse trabalho foram produzidos eletrodos eletroquímicos baseados em nanocompósitos de nanotubos de carbono (CNT) e óxido de níquel (NiO) depositados sobre substrato de ITO. As estruturas obtidas foram analisadas através de Voltametria Cíclica (CV) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Para a produção dos filmes de nanotubos utilizou-se a técnica de deposição eletroforética (EPD). Posteriormente, partículas de níquel metálico foram depositadas na superfície dos nanotubos pré-depositados no ITO (óxido de estanho dopado com índio) através da técnica de eletrodeposição. A partir da oxidação térmica dessa amostra, formaram-se as partículas de óxido de níquel.

2.1 Aparato experimental

O equipamento de EPD é composto por um computador, uma fonte de tensão programável (KEITHLEY 2410 - 1100 V Source Meter[®]) e uma célula de EPD. O experimento e todos os seus parâmetros são controlados através de um software específico (LabView). A Fig. 2.1a mostra a montagem utilizada nos experimentos de EPD e a Fig. 2.1b mostra um esquema da célula utilizada para a EPD.



Figura 2.1: a) Montagem para a Deposição Eletroforética (EPD); b) Esquema da célula de EPD.

A célula de EPD é composta de um béquer de vidro com duas lâminas de vidros postas paralelas entre si separadas por uma distância fixa de aproximadamente 2,5 cm. Sobre as lâminas são apoiados os suportes do eletrodo de trabalho e do contra-eletrodo. A distância entre as superfícies dos eletrodos após a montagem da célula é de aproximadamente 2,0 cm. O eletrodo de trabalho é um substrato de ITO

(1,0 cm x 1,0 cm) e o contra-eletrodo um substrato de grafite (2,0 cm x 1,5 cm). Uma máscara de fita de tecido de fibra de vidro revestida com TPFPE (3M) delimita a área ($\sim 0,283 \text{ cm}^2$) de ITO onde o nanocompósito é depositado. A Fig. 2.2 ilustra a montagem do eletrodo de trabalho em seu suporte.

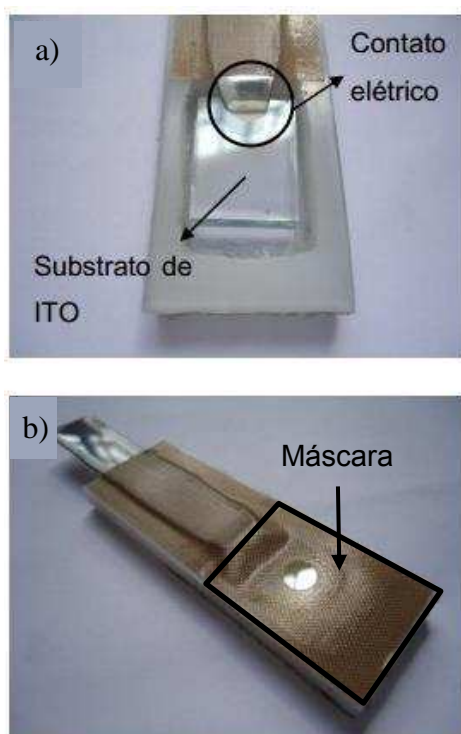


Figura 2.2: Montagem Processo final de montagem do eletrodo de trabalho. a) Substrato de ITO posicionado na cavidade do eletrodo, detalhe para o contato elétrico com a lâmina de aço. B) eletrodo pronto para EPD [40].

Os experimentos de eletrodeposição, voltametria cíclica e impedância foram realizados em um equipamento eletroquímico próprio esquematizado na Fig. 2.3. Esse equipamento eletroquímico é composto por um computador, um potenciostato VersaSTAT3 e uma célula eletroquímica, semelhante a célula de EPD, mas composta de três eletrodos: um eletrodo de trabalho ou WE (working electrode), um contra-eletrodo ou CE (counter electrode) e um eletrodo de referência ou RE (reference electrode). Em todos os experimentos realizados utilizou-se um substrato de platina (2,0 cm x 1 cm) como CE e um eletrodo de Ag/AgCl (para as soluções orgânicas) ou Calomelano (para as soluções aquosas) como RE. Os parâmetros dos experimentos realizados com esse equipamento são controlados através de um software específico (Versa Studio).

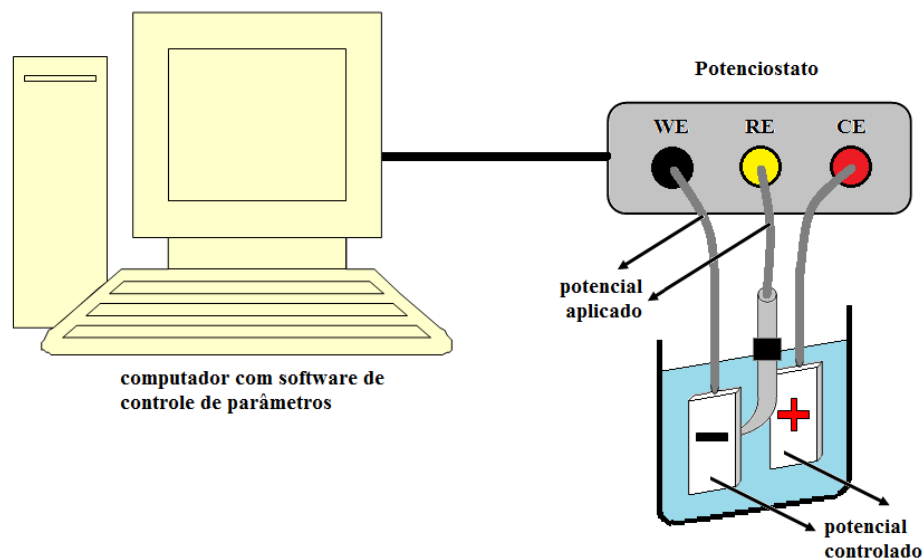


Figura 2.3: Esquema do equipamento de eletroquímica.

2.2 Preparações dos Eletrodos de Trabalho

As suspensões utilizadas nas deposições eletroforéticas foram preparadas com nanotubos de carbono produzidos e doados pelo Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG. Esses nanotubos foram dispersos em dimetilformamida (DMF - Merk) na concentração de 0,4 mg/ml. Para garantir a estabilidade da suspensão e conferir cargas positivas aos CNTs foram adicionados 1 ml de solução aquosa de PVA (4% m/m), para cada 30 ml de DMF utilizado, e 1 mg de iodo/ml de DMF, respectivamente. Após cada uma dessas adições a suspensão foi submetida ao ultrassom (Ficher Scientific FS30) por pelo menos 30 minutos.

A partir dessas suspensões, nanotubos de carbono foram depositados eletroforéticamente sobre ITO com tensão pulsada de 100 V e 20 pulsos de duração de 0,5 segundo. Após as EPDs os depósitos secaram a temperatura ambiente por cerca de 24 h. Estima-se que as amostras produzidas a partir deste procedimento possuem uma massa de no máximo 100 μg de nanotubos de carbono. Esta estimativa baseia-se no número total de amostras, com mesmo parâmetros de EPD, que se pôde depositar a partir de uma suspensão de 30 ml com concentração de 0,4 mg/ml. Medidas de espalhamento óptico também confirmaram essa estimativa. Mais detalhes sobre a preparação do eletrodo de trabalho e as definições dos parâmetros de EPD podem ser obtidos nos trabalhos de mestrado das referências 41 e 42.

Para formar o nanocompósito, realizou-se uma Eletrodeposição Potenciostática de níquel metálico sobre os CNTs pré-depositados sobre o ITO a partir

de uma solução de cloreto de níquel (0,1M Cl_2Ni) e perclorato de sódio (0,5 M NaClO_4) em DMF. O potencial de eletrodeposição foi previamente escolhido a partir da análise do comportamento voltamétrico deste eletrodo nessa solução (+0,1 V até -1,7 V). Comparando-se as voltametrias para o substrato de ITO puro e de CNT/ITO escolheu-se o potencial de eletrodeposição igual a -1,35 V, onde ocorre o incremento da corrente associado à redução do níquel e para o qual é mais energeticamente favorável a deposição sobre os nanotubos.

O níquel metálico foi eletrodepositado em temperatura ambiente com diferentes cargas de deposição (50 mC, 100 mC e 200 mC) que podem ser determinadas a partir da integração da curva de corrente por tempo medida durante a eletrodeposição. Estes eletrodos de nanocompósitos passaram por tratamento térmico em forno tubular aberto a temperatura de 300 °C por 2h para promover a oxidação do níquel eletrodepositado.

Para determinar a massa de óxido de níquel no nanocompósito considerou-se que a eficiência da eletrodeposição do níquel foi de 100% e que todo o níquel metálico eletrodepositado foi oxidado durante o tratamento térmico. Pela Lei de Faraday, $m = QM/nF$. Sendo m e Q , a quantidade de massa depositada e carga elétrica durante a eletrodeposição, M é o peso molecular do Ni, $n = 2$ é o número de elétrons na reação de redução do Ni e F é a constante de Faraday. Portanto a massa de óxido de níquel (NiO) formada após a oxidação térmica é $m_{\text{óxido}} = (mM)/M_{\text{óxido}}$.

2.3 Obtenção e Análise de Dados

As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizadas com o módulo VersaSTAT3 FRA do potenciostato em soluções aquosas de 500 mM de NaCl, na faixa de frequência de 100 mHz a 100 kHz usando uma perturbação senoidal de amplitude 10 mV no potencial aplicado. Nos experimentos realizados foram coletados dados apenas dentro dessa faixa de frequência típica encontrada na literatura [48; 49]. Não foram coletados dados referentes aos valores de frequências mais baixas permitidas pelo equipamento (<100 mHz) pois isso iria prolongar demasiadamente o tempo de cada medida. Conseqüentemente, em alguns gráficos de Bode Fase das amostras analisadas os máximos não são totalmente definidos, mas isto não prejudica as análises conforme será discutido a seguir. Após os experimentos, os dados coletados foram analisados através do software ZView que é

capaz de ajustar diferentes modelos de circuitos ao espectros. Foram propostos modelos de circuito equivalente para o sistema eletroquímico estudado e avaliados os valores dos parâmetros envolvidos. O próximo capítulo apresenta os resultados e discussão das caracterizações desses eletrodos nanocompósitos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para identificar cada um dos eletrodos estudados serão utilizadas as seguintes siglas: CNT/ITO, Ni/ITO, NiO/ITO, e NiO/CNT/ITO para os eletrodos constituídos, respectivamente, de depósito de nanotubos, depósito de níquel metálico, depósito de partículas de óxido de níquel e nanocompósito de nanotubos de carbono decorados com partículas de óxido de níquel, sendo todos eles suportados sobre ITO.

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos neste trabalho, dividido em cinco seções. É importante salientar, que nas primeiras três seções são apresentados resultados apenas para uma amostra típica de cada diferente eletrodo, pois o intuito é apenas esclarecer os argumentos de análise eletroquímica que justificam a escolha dos procedimentos utilizados na preparação do nanocompósito estudado nesse trabalho. Na quarta seção serão detalhados os resultados obtidos das análises eletroquímicas realizadas sobre um conjunto de amostras mantendo-se os mesmos parâmetros de preparação e variando-se a concentração de óxido no nanocompósito. Na última seção são apresentados os resultados de densidade de energia e potência (Diagrama de Ragone) e o teste de ciclagem para uma amostra do nanocompósito com melhor desempenho.

Primeiramente, na seção 3.1 são apresentados os efeitos de tratamento térmico em diferentes eletrodos e seus respectivos ajustes de parâmetros do modelo de circuito equivalente proposto. Já na seção 3.2 são apresentados os resultados para diferentes eletrodos, agrupados para facilitar a comparação das capacitâncias. Esta seção também apresenta as simulações realizadas para quantificar os parâmetros experimentais associados aos diferentes eletrodos estudados. Na sequência, na seção 3.3 são apresentados os espectros de EIE para o eletrodo NiO/CNT/ITO em diferentes potenciais, possibilitando a análise da faixa de potencial de funcionamento capacitivo.

A seção 3.4 apresenta a análise EIE para o eletrodo NiO/CNT/ITO com diferentes concentrações de óxido. A última seção, 3.5, apresenta a análise da curva de voltametria cíclica e da curva de carga e descarga para um eletrodo típico de NiO/CNT/ITO. Através destas curvas são determinadas as densidades de potência e energia do nanocompósito.

A Fig. 3.1 mostra uma imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura de um filme de CNT sem óxido (3.1a) e uma imagem do nanocompósito (3.1b).

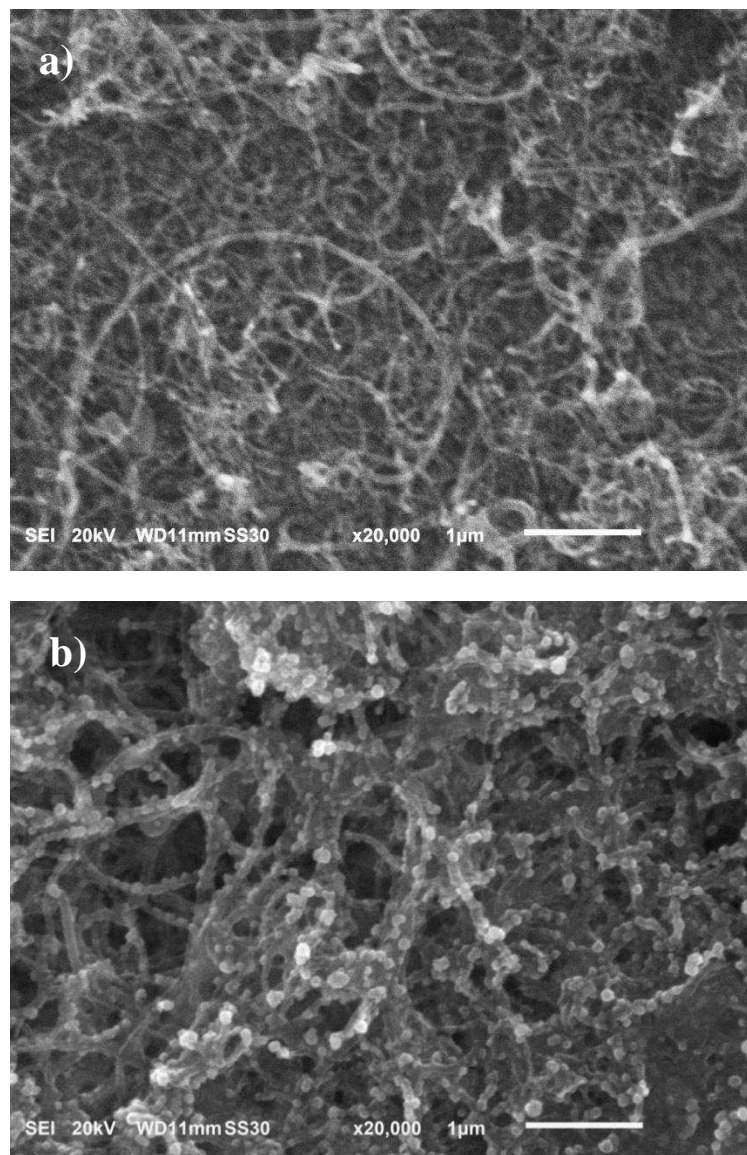


Figura 3.1: a) Microscopia de Varredura Eletrônica a) CNT/ITO e b) NiO/CNT/ITO ($140\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

Como mostrado na Figura 3.1a, nanotubos de carbono de diferentes diâmetros se espalham por toda a superfície do ITO. Os CNT se distribuem aleatoriamente formando uma estrutura porosa e interligada. Pode-se observar na Fig. 3.1b que as partículas de óxido de níquel estão distribuídas por toda a superfície dos nanotubos conservando a mesma estrutura porosa e interligada do filme de CNT. Isso é desejado para garantir-se a difusão dos íons do eletrólito e acessibilidade de todos os sítios eletroquimicamente ativos do nanocompósito.

A Fig. 3.2 mostra dois esquemas que permitem identificar e relacionar os diferentes elementos (resistências e capacitâncias) dos modelos de circuitos equivalentes propostos para os diferentes eletrodos estudados.

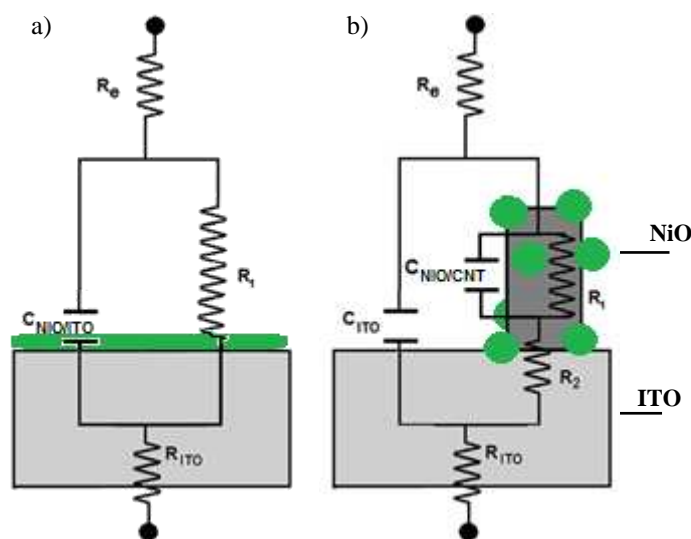


Figura 3.2: Circuitos eletroquímicos equivalentes para os diferentes eletrodos. a) ITO puro ou NiO/ITO; b) CNT/ ou NiO/CNT/ITO. R_e = resistência do eletrólito; R_1 = Resistência faradaica; R_2 = resistência de transferência à carga elétrica; R_{ITO} = resistência do ITO somada à resistência de contato entre o ITO e o coletor; $C_{NiO/ITO}$ = capacitância da interface ITO/eletrólito ou pseudocapacitância da interface NiO/eletrólito e $C_{NiO/CNT}$ = capacitância da interface CNT/eletrólito ou pseudocapacitância da interface NiO/CNT/eletrólito.

O primeiro circuito (Fig. 3.2a) mostra o modelo proposto para descrever o comportamento eletroquímico do ITO puro ou do ITO recoberto com óxido de níquel. R_e é resistência do eletrólito e R_{ITO} é a soma da resistência do ITO com a resistência de contato entre o ITO e o fio coletor de corrente. A capacitância $C_{NiO/ITO}$ é devida à formação da dupla camada elétrica na interface eletrólito/ITO no caso do ITO puro e/ou devido a pseudocapacitância do óxido de níquel no caso do eletrodo NiO/ITO. R_1 é uma resistência faradaica, que é idealmente infinita para potenciais que não provocam correntes faradaicas.

A Fig. 3.2b mostra o modelo de circuito equivalente proposto para descrever o comportamento eletroquímico dos eletrodos com nanotubos de carbono, CNT/ITO e NiO/CNT/ITO, onde uma capacitância extra, associada à presença dos nanotubos (e/ou óxido de níquel) aparece em paralelo à capacitância da dupla camada elétrica na interface eletrólito/ITO. R_{ITO} e R_1 têm o mesmo significado dado ao modelo anterior (Fig. 3.2a). A resistência R_2 é a resistência associada à transferência de carga elétrica entre o ITO e os nanotubos de carbono e entre os próprios CNT e resistência associada à difusão dos íons do eletrólito pelos poros dos nanotubos.

3.1 Efeitos de Tratamento Térmico em Cada Tipo de Eletrodo

Alguns experimentos eletroquímicos foram realizados com o intuito de investigar os efeitos do tratamento térmico sobre os diferentes materiais que compõe o eletrodo (ITO, CNT e Ni).

A Fig. 3.3 mostra os espectros de Bode e Nyquist para o substrato de ITO puro antes e após o tratamento térmico. Observa-se nesses espectros que no limite de altas frequências o comportamento da impedância das duas amostras é praticamente o mesmo, apresentando um aspecto de sistema de bloqueio. O valor da saturação do módulo de Z para as frequências mais altas, e o ponto inicial do diagrama Nyquist, onde a curva corta o eixo Z_{re} , estão associados à resistência em série R_s do sistema ($R_s = R_e + R_{ITO}$, onde R_e é a resistência do eletrólito e R_{ITO} é a resistência do contato do ITO com o coletor de corrente), que, nesse caso, não apresentou uma mudança significativa devido ao tratamento térmico.

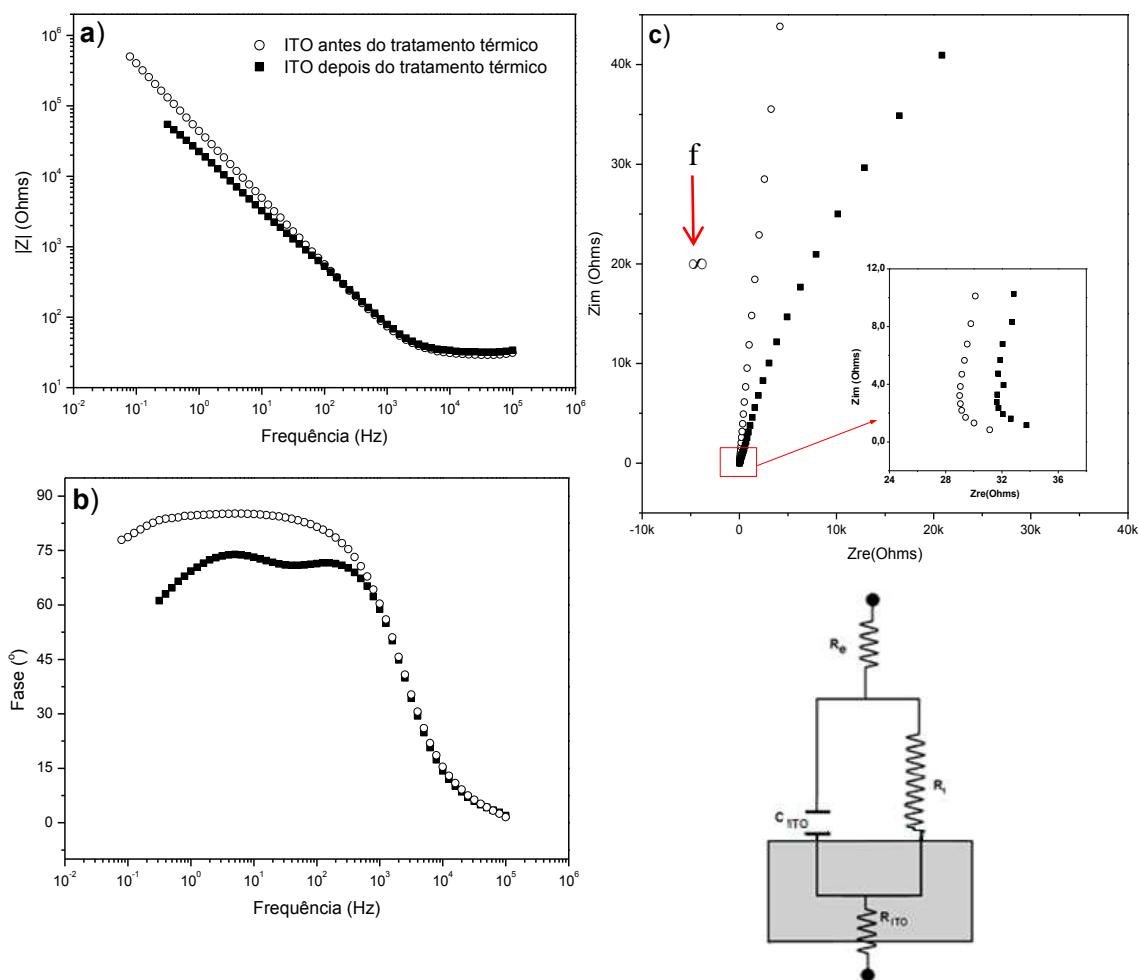


Figura 3.3: Espectros de impedância para o substrato de ITO em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V VS ER, amplitude de 10 mV, antes e após aquecimento (2h, 300°C).

Idealmente, as soluções de NaCl foram preparadas sempre na mesma concentração (500 mM), e o contato entre o ITO e o coletor são os mesmos em todas as amostras e medidas. Portanto, os pequenos desvios na resistência em série observados entre uma amostra e outra, são devidos às pequenas variações dessas condições.

No diagrama da magnitude de Z a frequência de disparo do $|Z|$ não mudou indicando que a capacitância (C_{ITO}) permaneceu a mesma após o tratamento térmico.

Os diagramas de Bode Fase e Nyquist das amostras após o tratamento térmico apresentam diferenças para os valores menores de frequência: diminuição do ângulo máximo da fase de aproximadamente 85° para 75° e a diminuição da inclinação da curva em relação à vertical no diagrama Nyquist. Essas alterações indicam que o tratamento térmico provocou uma redução da resistência faradaica paralela ao ITO (R_1) e, portanto, uma corrente faradaica maior, tendendo a um circuito RC do tipo reativo.

Para o ITO puro sem tratamento térmico foram feitos dois tipos de ajustes de modelo de circuito equivalente. A Fig. 3.4 mostra o ajuste da amostra de acordo com o modelo da Fig. 3.2a e a Fig. 3.5 mostra o ajuste para a mesma amostra, substituindo o capacitor do modelo por um elemento de fase constante (CPE).

Para um CPE quanto mais próximo de 1,0 for o valor do parâmetro CPE-P (fase do elemento CPE) mais ele se aproxima de um capacitor. Em experimentos, valores de CPE-P entre 0,9 e 1,0 são considerados característicos de capacitores [10; 50]. No caso do ITO puro, no ajuste do modelo com CPE (Fig. 3.5) obteve-se um valor de 0,94 para o parâmetro CPE-P.

Os valores das resistências em série R e capacitância C_{ITO} nos dois ajustes foram, aproximadamente, 40Ω e $3 \mu F$ respectivamente. Os valores ajustados para as resistências faradaicas paralelas R_1 apresentam uma variação de uma ordem de grandeza, mas a menor resistência paralela ajustada foi relativamente alta, da ordem de $1 M\Omega$.

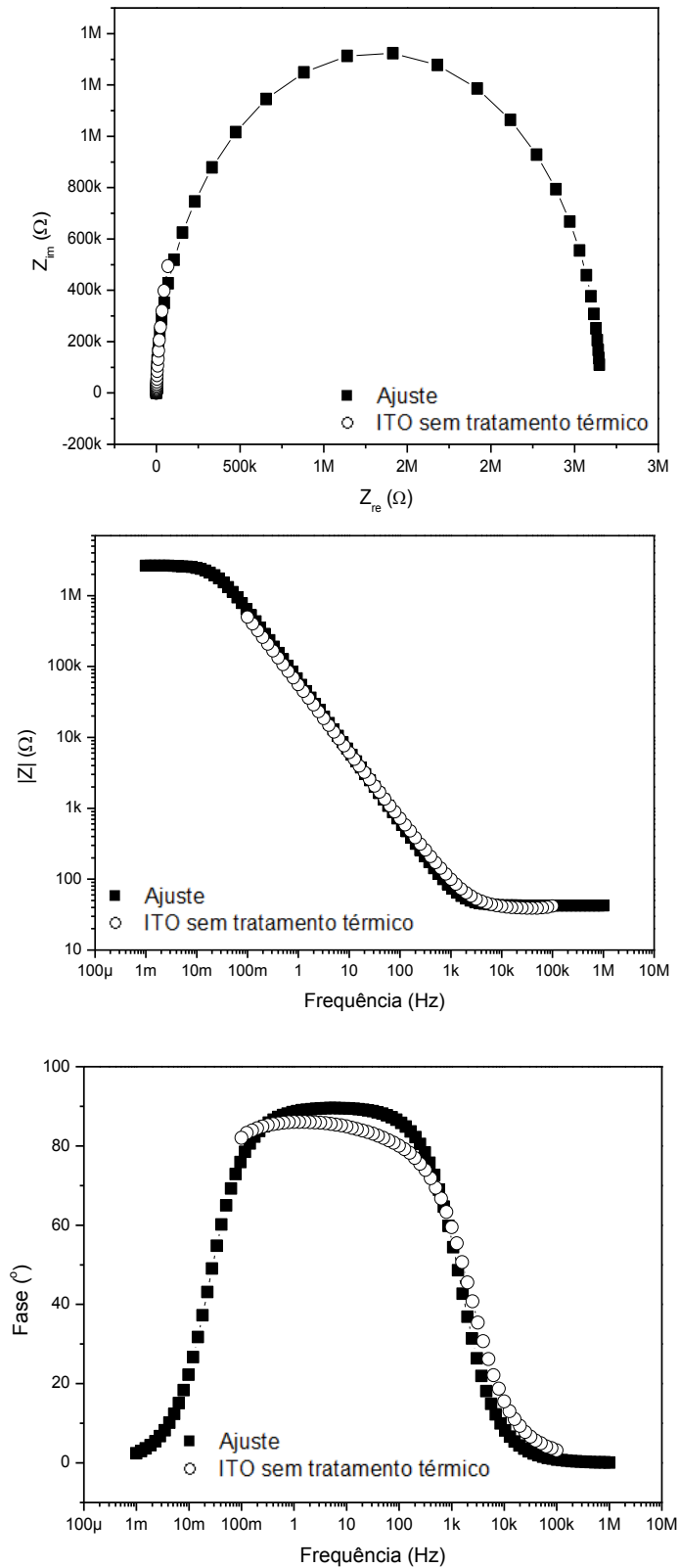


Figura 3.4: Gráfico de EIE para um substrato de ITO antes do aquecimento em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V VS ER, amplitude de 10 mV. Ajuste para um circuito do tipo Fig. 3.1a com $R = 42,4 \Omega$, $R_1 = 2,65 \text{ M}\Omega$, e $C_{ITO} = 2,5 \mu\text{F}$.

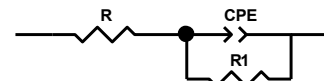
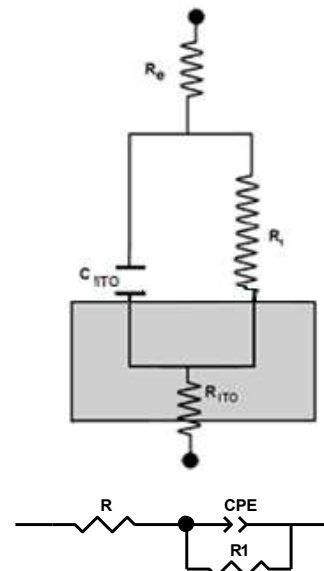
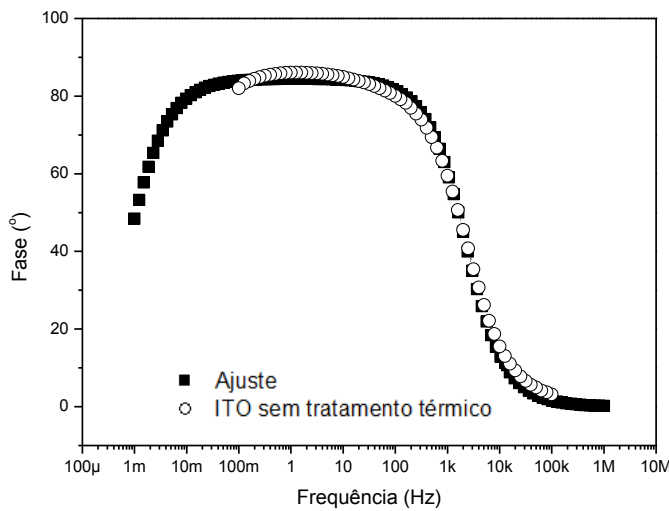
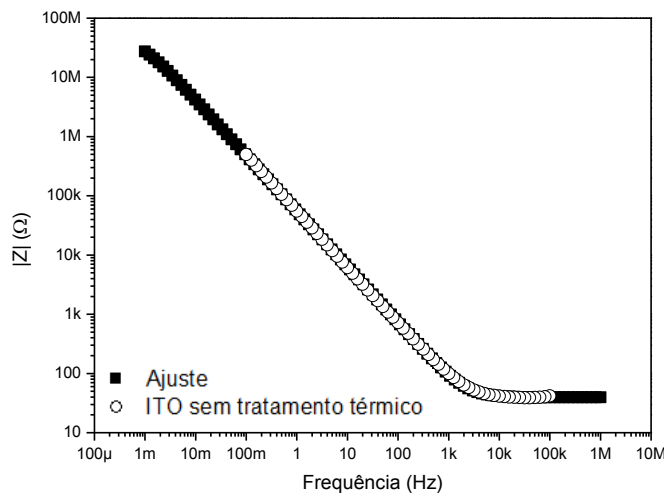
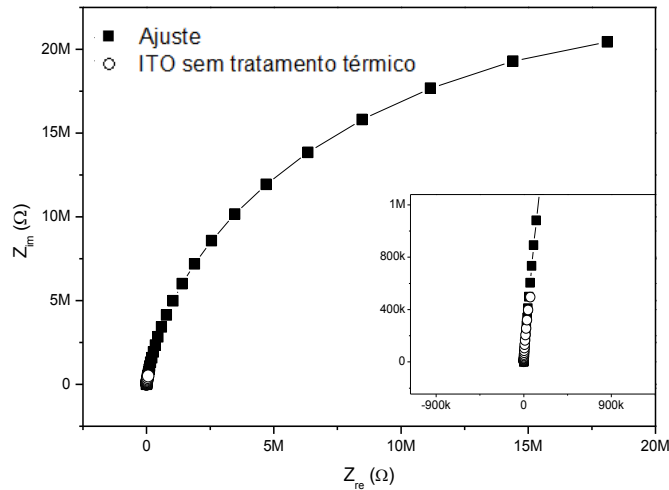


Figura 3.5: Gráficos de EIE para um substrato de ITO antes do aquecimento em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V VS ER, amplitude de 10 mV. Ajuste para um circuito do tipo Fig. 3.1a, substituindo o capacitor por um CPE. $R = 39,4 \Omega$, $R_1 = 46,16 \text{ M}\Omega$, e $\text{CPE} = 3,2 \mu\text{F}$ ($\text{CPE-P}=0,94$).

Para o ITO puro que passou por tratamento térmico foram realizados dois tipos de ajustes também. A Fig. 3.6 mostra o ajuste da amostra de acordo com o modelo da Fig. 3.2a e a Fig. 3.7 mostra o ajuste substituindo o capacitor deste modelo por um elemento de fase constante (CPE).

Os valores de capacitância ajustados são maiores em relação à amostra de ITO sem tratamento térmico, contudo, esses ajustes apresentam um maior desvio, que pode ser confirmado pela maior discrepância entre as razões dos ajustes dos valores das capacitâncias CPE/C_{ITO} das amostras com e sem tratamento térmico: $[9,2/4,0]_{com} > [3,2/2,5]_{sem}$. O valor de ajuste para o parâmetro CPE-P após o tratamento térmico foi menor ($0,84 < 0,94$), indicando um menor comportamento capacitivo em relação à amostra sem tratamento térmico, confirma um maior desvio em relação ao modelo ajustado para a capacitância.

Os valores das resistências em série R encontrados nos ajustes foram próximos ($\sim 30 \Omega$), mas um pouco menores do que o encontrado para a amostra sem tratamento térmico ($\sim 40 \Omega$). A menor resistência faradaica paralela R_1 ajustada para o modelo do ITO puro sem tratamento térmico ($\sim 2 M\Omega$) é uma ordem de grandeza maior que a maior resistência paralela ajustada para o modelo do ITO puro após o tratamento térmico ($\sim 0,2 M\Omega$). Ou seja, após o tratamento térmico o ITO é menos capacitivo e apresenta uma resistência paralela menor.

.

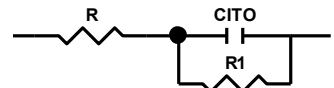
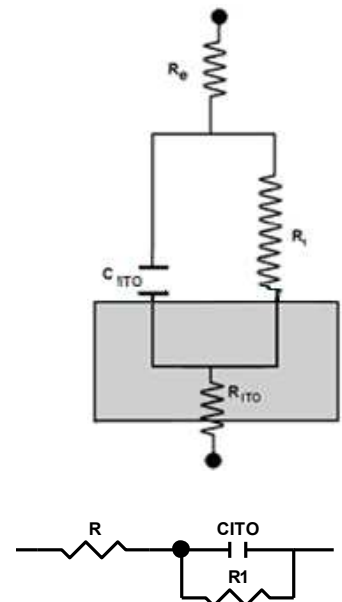
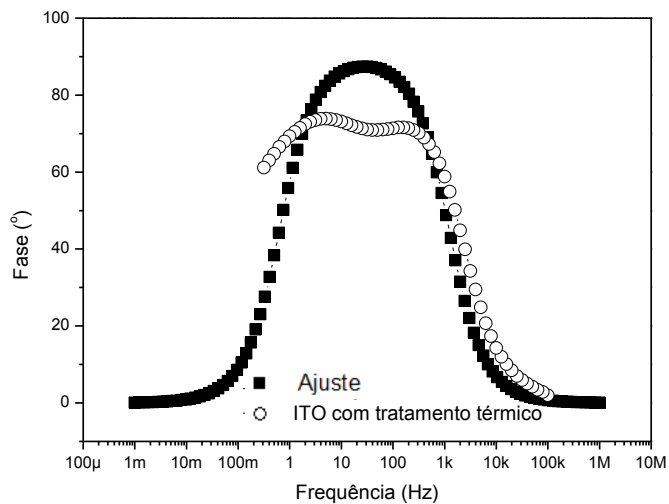
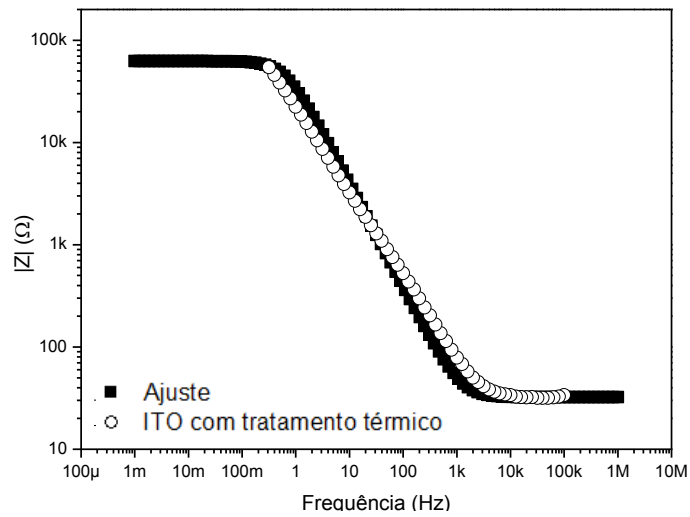
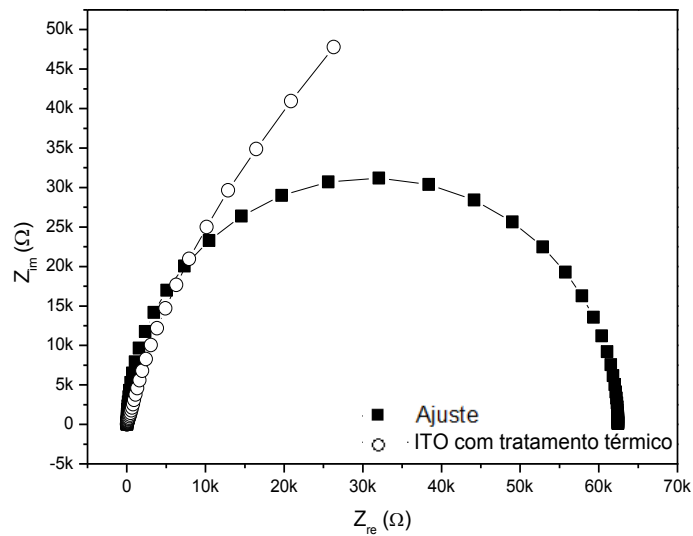


Figura 3.6: Gráficos de EIE para um substrato de ITO após o tratamento térmico obtido em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V VS ER, amplitude de 10 mV. Ajuste para um circuito do tipo Fig. 3.1a com $R = 32,2 \Omega$, $R_1 = 62,4 \text{ K}\Omega$, e $C_{\text{ITO}} = 4,0 \mu\text{F}$.

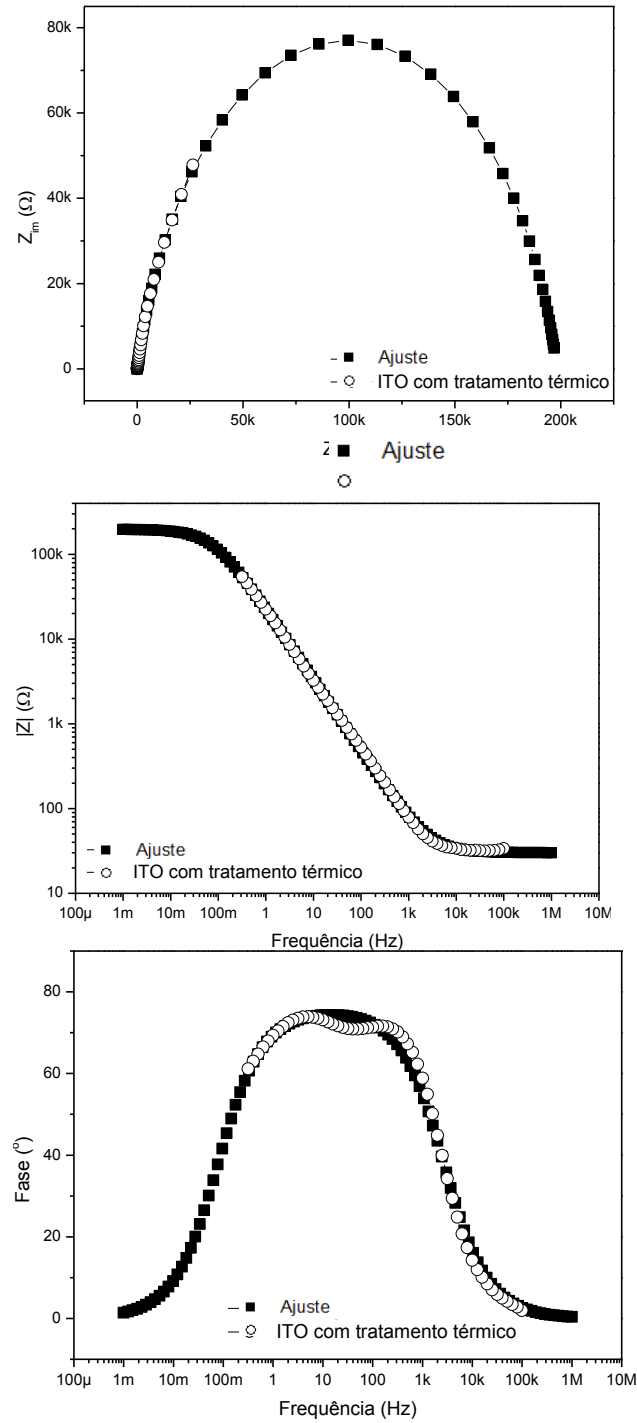


Figura 3.7: Gráficos de EIE para um substrato de ITO após o aquecimento em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V VS ER, amplitude de 10 mV. Ajuste para um circuito do tipo Fig. 3.1a, substituindo o capacitor por um CPE. $R = 30,1 \Omega$, $R_1 = 198,2 K\Omega$, e $CPE = 9,2 \mu F$ ($CPE-P=0,84$).

A Fig. 3.8 mostra os espectros de impedância para um eletrodo de Ni/ITO antes e após o tratamento térmico.

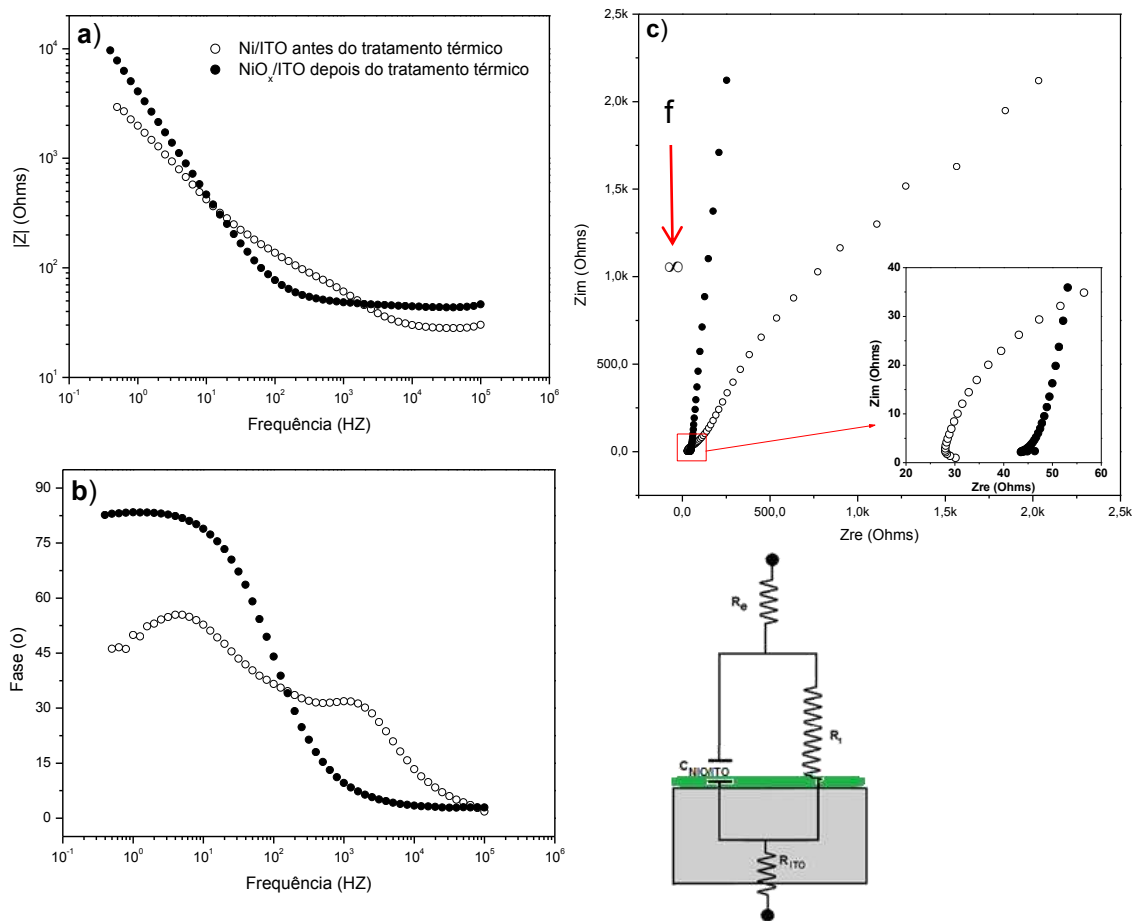


Figura 3.8: Espectros de impedância para o eletrodo de Ni/ITO, em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V VS ER, amplitude de 10 mV, antes e após aquecimento (2h, 300°C).

As medidas eletroquímicas da amostra não oxidada termicamente apresentaram instabilidade, provavelmente devido às reações entre o níquel metálico depositado do eletrodo e a solução de NaCl. Já a amostra que passou por tratamento térmico apresentou excelente estabilidade durante as medidas, indicando que a maior parte da superfície está oxidada e não reage com a solução.

Para a amostra que passou pelo tratamento térmico o ângulo máximo da fase tende a 90° e a curva do diagrama de Nyquist tende a verticalização, indicando um comportamento típico de um circuito RC do tipo bloqueio. A amostra que não passou por tratamento térmico apresenta um comportamento bem diferente. O diagrama de Bode da Fase da amostra de ITO com níquel não tratado termicamente apresenta dois máximos distintos: um na mesma região do ângulo máximo da fase apresentado pelo ITO puro (~100 Hz, Fig. 3.3b) e outro na mesma região do ângulo máximo da fase

apresentado no diagrama da amostra de ITO com níquel oxidado (~10 Hz, Fig. 3.8b). Provavelmente o aparecimento deste último máximo na fase está associado com a parte do níquel metálico depositado na superfície dessa amostra, que foi oxidado pelo contato com o ar ou com o eletrólito.

O diagrama de Nyquist da amostra de ITO com níquel não oxidado (Fig. 3.8) apresenta uma inclinação em relação à vertical bem menor comparado com a amostra de ITO com níquel oxidado. Isso indica que a resistência paralela R_1 é menor, provocando uma corrente faradaica maior para o Ni/ITO em comparação com o NiO/ITO corroborando com a idéia de dissociação do níquel metálico. A resistência em série do sistema ($R = R_e + R_{ITO}$) associada ao ponto inicial do espectro Nyquist (Fig. 3.8c) e ao valor de saturação de $|Z|$ (Fig. 3.8a), é cerca de 10 ohms maior para a amostra oxidada. O motivo da variação dessa resistência provavelmente é porque a resistência do óxido de níquel é maior que a do níquel metálico.

Comparando-se o substrato de ITO puro (Fig. 3.3a) com o eletrodo NiO/ITO (Fig. 3.8a), e, considerando que a resistência em série R têm a mesma ordem de grandeza, vemos que a frequência onde a magnitude de Z dispara é mais de 20 vezes menor para a amostra que tem níquel oxidado termicamente. Isso indica que a capacitância da amostra NiO/ITO é mais de 20 vezes maior que a da amostra de ITO puro. Uma explicação para este aumento na capacitância seria o aumento da quantidade de energia eletrostática acumulada na dupla camada elétrica devido ou a área superficial específica do óxido de níquel ser maior que a do substrato do ITO puro, ou a espessura da dupla camada elétrica ser menor. Outra explicação seria o acúmulo de energia eletroquímica associada à pseudocapacitância do óxido de níquel.

O óxido de níquel pode apresentar diferentes estados de oxidação. Vários estudos de voltametria cíclica, realizados em soluções de NaOH ou KCl, reportam que os picos de oxidação e redução associados ao par redox Ni(III)-Ni(II) ocorrem dentro da faixa de potencial analisada nesse trabalho. Essas transferências de cargas na interface eletrodo/eletrólito que levam à mudança do número de oxidação do níquel têm características pseudocapacitivas [51 – 53].

A Fig. 3.9 mostra o ajuste do modelo da Fig. 3.2a para o eletrodo NiO/ITO substituindo o capacitor do modelo por um elemento de fase constante (CPE). A Tabela

3.1 apresenta os valores dos ajustes de resistência em série R e capacitância para o ITO sem e com tratamento térmico e para o eletrodo NiO/ITO.

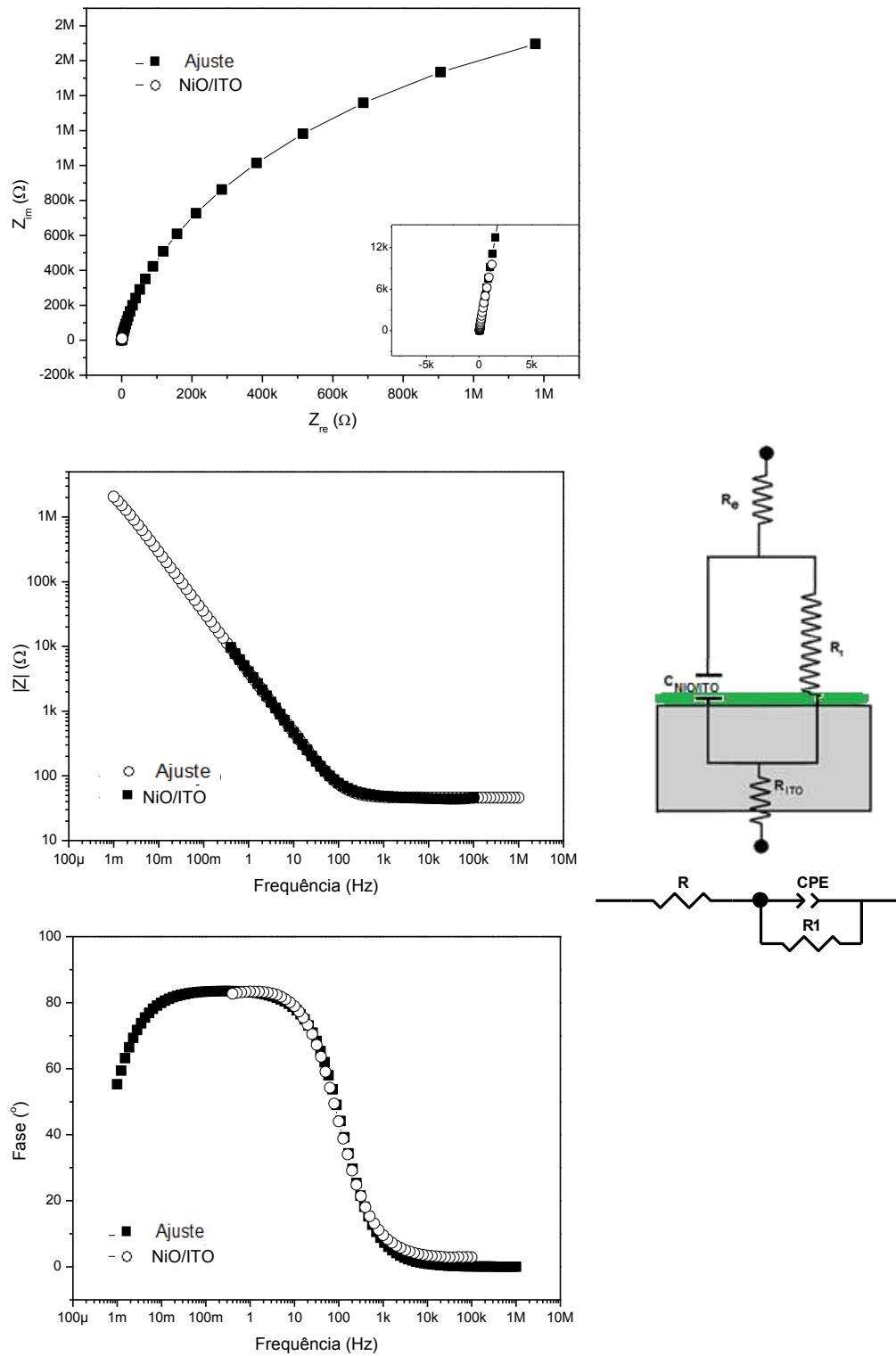


Figura 3.9: Gráfico de EIE para um eletrodo $84 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ -NiO/ITO em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V VS ER, amplitude de 10 mV. Ajuste para um circuito do tipo Fig. 28.a, substituindo o capacitor por um CPE. $R = 46,0 \Omega$, $R_1 = 4,3 \text{ M}\Omega$, e $\text{CPE} = 45,1 \mu\text{F}$ ($\text{CPE-P}=0,93$).

Eletrodo	CPE (P) (μF)	R (Ω) (R_s)	R1 ($\text{M}\Omega$)
ITO*	3,2 (0,94)	39,4	46,2
ITO**	9,2 (0,84)	30,1	0,20
NiO/ITO	45,1 (0,94)	46,0	4,3

Tabela 3.1: Tabela de ajustes de resistência em série e capacitância para o ITO sem* e com** tratamento térmico e para o eletrodo NiO/ITO.

Observa-se pela Tabela 3.1 que o eletrodo de ITO com óxido de níquel (NiO/ITO) apresentou uma capacitância mais de dez vezes maior que o eletrodo sem o óxido (ITO*).

A Fig. 3.10 mostra espectros de impedância para um eletrodo de CNT/ITO antes e após o tratamento térmico. O diagrama Bode Fase apresenta dois máximos: um em altas frequências, na região onde foi observada para o ITO puro e outro em baixas frequências que pode ser associado à presença dos nanotubos de carbono. Ao passar pelo tratamento térmico este máximo do ângulo de fase associado aos nanotubos tende a um valor mais próximo de 90° indicando um comportamento de um sistema do tipo bloqueio.

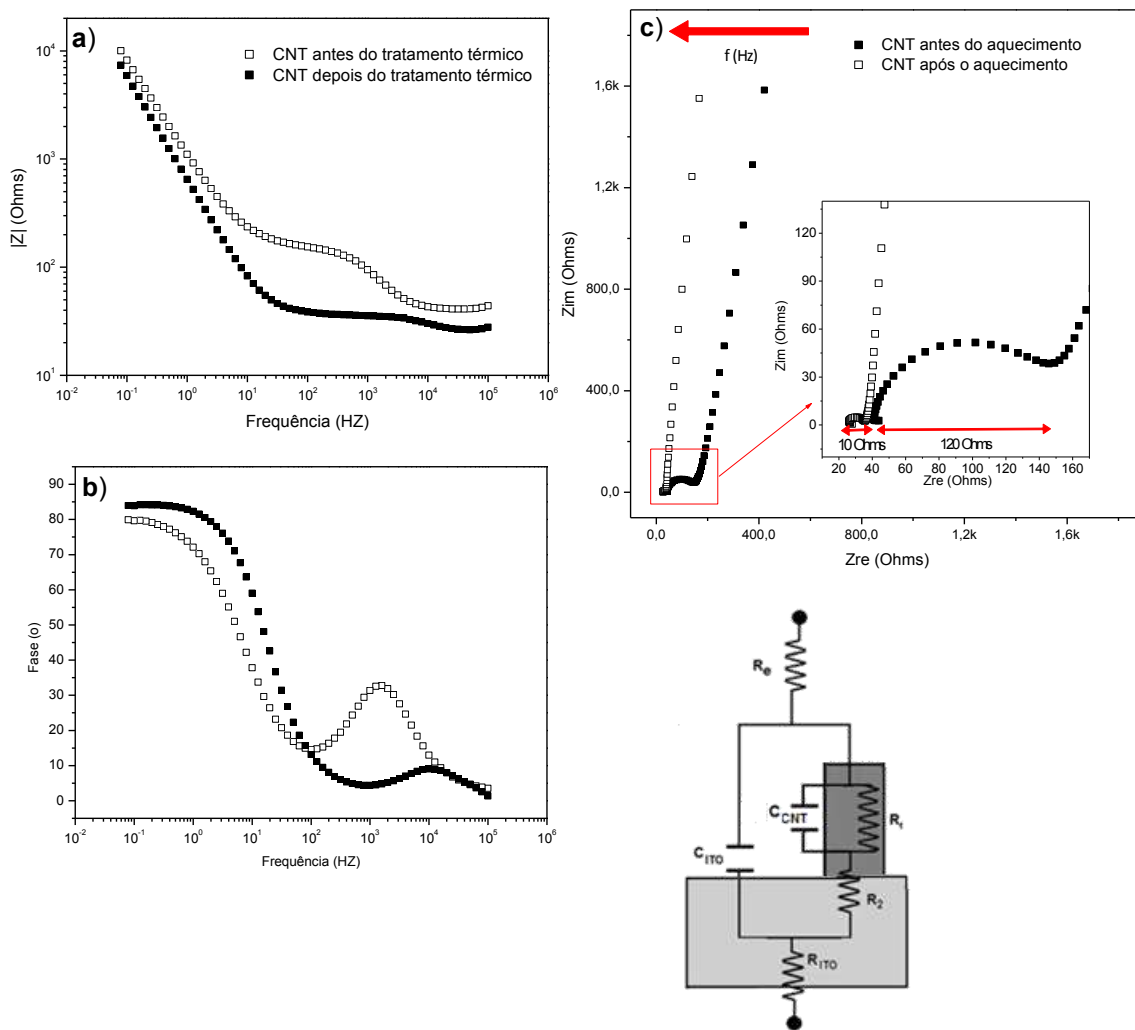


Figura 3.10: Espectros de impedância para o eletrodo de CNT/ITO, em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V VS ER, amplitude de 10 mV, antes e após aquecimento (2h, 300°C).

Nos diagramas de Bode Magnitude de Z (Fig. 3.10a), o platô inicial para as frequências mais altas está associado a resistência em série R ($R_e + R_{ITO}$). Na região de frequência correspondente ao vale entre os dois máximos no diagrama de fase, o módulo de Z apresenta um outro valor independente da frequência, um outro platô, que identifica um comportamento da impedância de uma resistência que diminuiu após o tratamento térmico. Esse último platô pode ser relacionado a uma resistência (R_2) à transferência de carga elétrica entre o ITO e os nanotubos de carbono e/ou entre os próprios CNT e/ou resistência associada à difusão dos íons do eletrólito pelos poros dos nanotubos.

No espectro de Nyquist (Fig. 3.10c), os diâmetros dos semicírculos em alta-frequência (detalhados na ampliação) são associados aos valores da resistência à

transferência de carga elétrica R_2 . Portanto, para as amostras que passaram pelo tratamento térmico a resistência à transferência de carga elétrica (~10 ohms) é bem menor em relação à outra (120 ohms). Provavelmente essa diminuição da resistência à transferência de carga elétrica do eletrodo está relacionada com material agregado aos CNT remanescente à EPD. Nesse caso, o tratamento térmico purificou os nanotubos melhorando sua condutividade e o contato elétrico dos nanotubos entre si e com o ITO. Esse tratamento pode também desobstruir os poros, aumentando a difusividade dos íons através do emaranhado de nanotubos. O primeiro valor onde a curva corta o eixo Z_{re} é atribuído à resistência em série R ($R_e + R_{ITO}$).

A resistência em série equivalente R_s será a soma da resistência R com a resistência à transferência de carga elétrica R_2 ($R_s = R + R_2$). Como a potência de um capacitor é inversamente proporcional a sua resistência equivalente em série espera-se, pelo espectro de Nyquist, que a potência de um capacitor construído por esse tipo de eletrodo, CNT/ITO, sofra um aumento de valor mais de 12 vezes se o eletrodo passar por um tratamento térmico.

As Fig. 3.11 e 3.12 mostram os ajustes do modelo da Fig. 3.2b para o eletrodo CNT/ITO antes e após o tratamento térmico respectivamente, substituindo os capacitores do modelo por elementos de fase constante (CPEs). A Tabela 3.2 mostra os valores obtidos pelos ajustes de resistência em série e capacitância para o eletrodo CNT/ITO sem e com tratamento térmico.

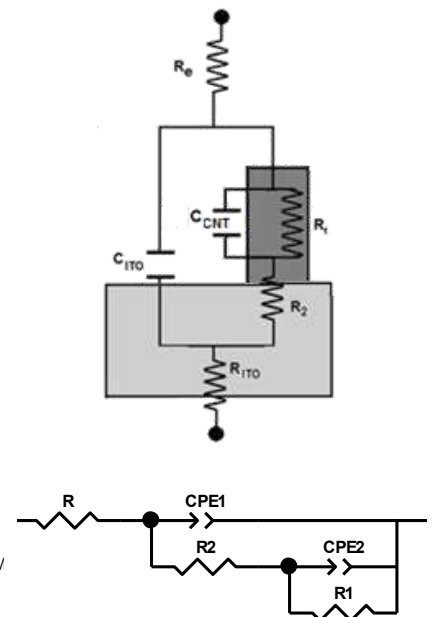
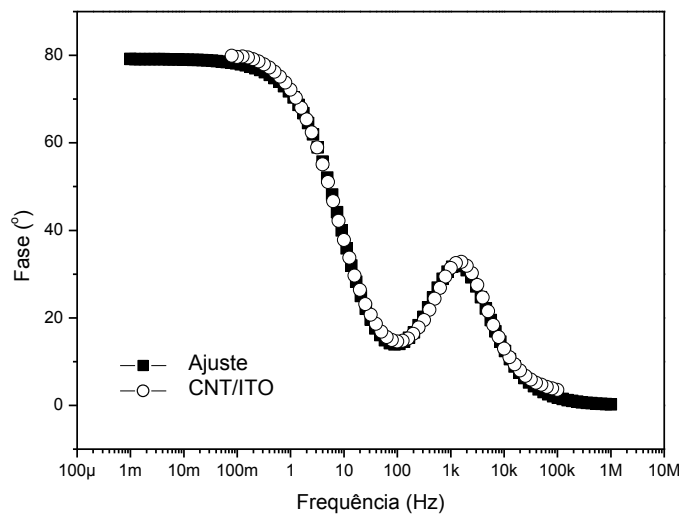
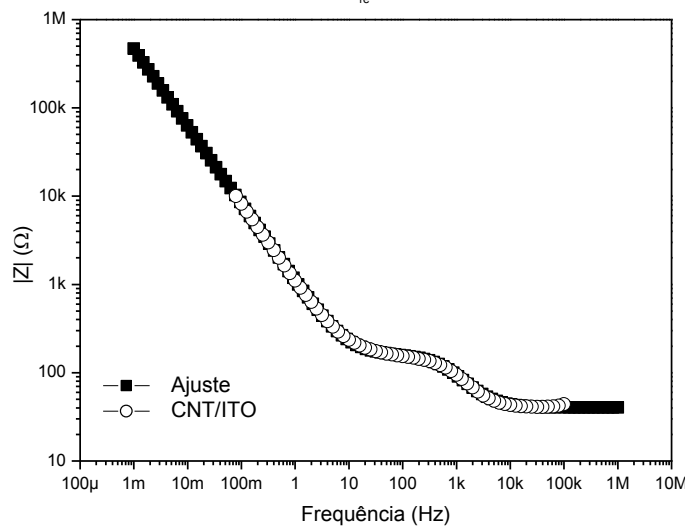
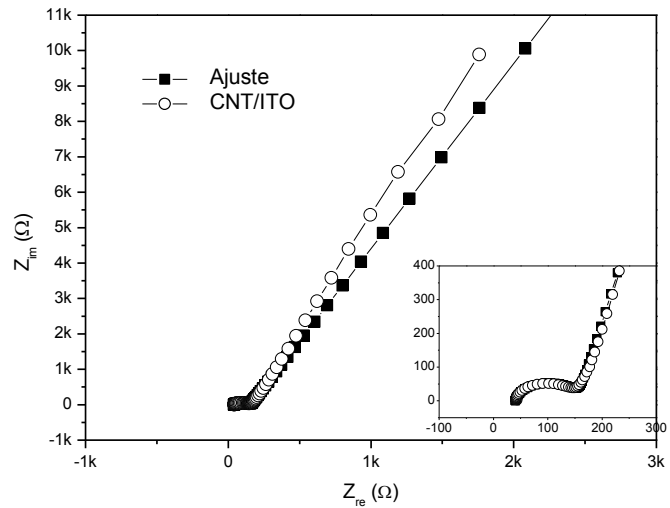


Figura 3.11: Gráficos de EIE para um eletrodo de CNT/ITO antes do tratamento térmico em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V VS ER, amplitude de 10 mV. Fit para um circuito do tipo Fig. 3.1b, substituindo os capacitores por um CPEs. $R = 40,4 \Omega$, $R_1 = 8,3 \text{ T}\Omega$, $R_2 = 122,1 \Omega$, $\text{CPE1} = 4,56 \mu\text{F}$ (CPE-P=0,90) e $\text{CPE2} = 179,1 \mu\text{F}$ (CPE-P=0,88).

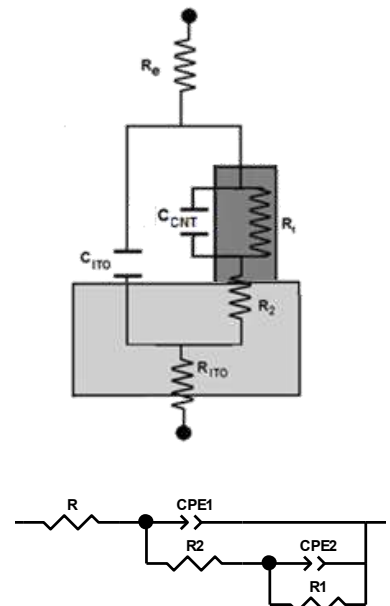
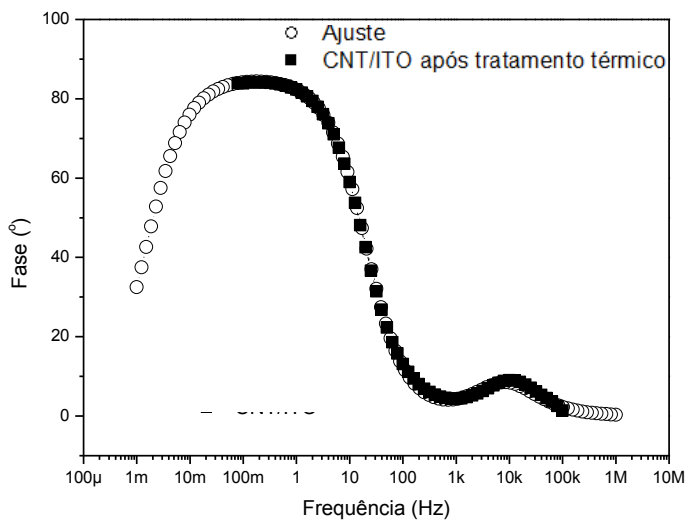
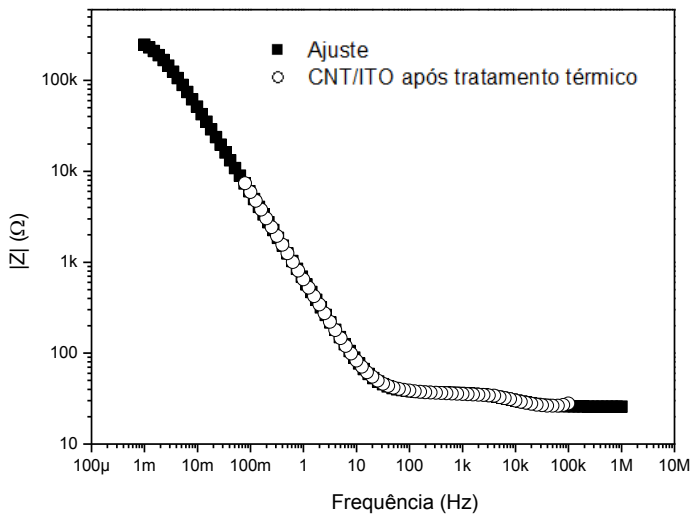
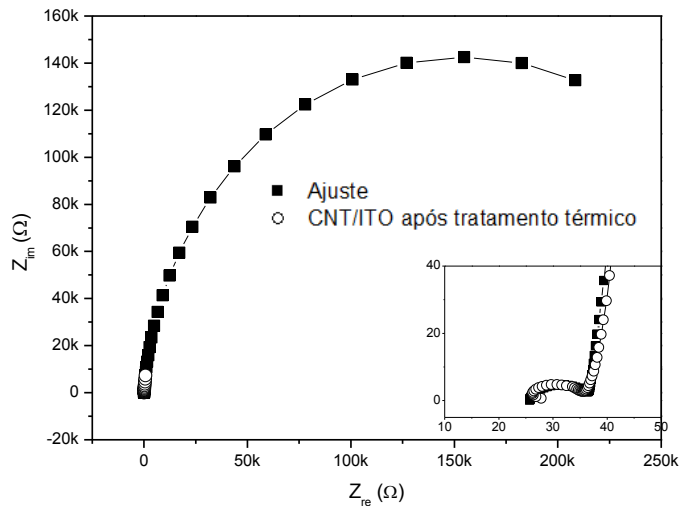


Figura 3.12: Gráficos de EIE para um eletrodo de CNT/ITO após o aquecimento em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V VS ER, amplitude de 10 mV. Ajuste para um circuito do tipo Fig. 3.1b, substituindo os capacitores por CPEs. $R = 25,7 \Omega$, $R_1 = 308,6 \text{ K}\Omega$, $R_2 = 11,5 \Omega$, $\text{CPE1} = 8,6 \mu\text{F}$ (CPE-P=0,87) e $\text{CPE2} = 261,2 \mu\text{F}$ (CPE-P=0,95)

Eletrodo	CPE1(P) (μF)	CPE2 (P) (μF)	C_{eq} (μF)	R (Ω)	R1 (MΩ)	R2 (Ω)	Rs_{eq} (Ω)
CNT/ITO *	4,6 (0,90)	179,1 (0,88)	183,7	40,4	$\geq 0,2$	122,1	162,5
CNT/ITO **	8,6 (0,87)	261,2 (0,95)	270,2	25,7	0,3	11,1	36,7

Tabela 3.2: Tabela de ajustes de resistência em série e capacitância para o eletrodo CNT/ITO sem* e com** tratamento térmico.

Observa-se pela Tabela 3.2 que o eletrodo de CNT/ITO após o tratamento térmico apresentou uma resistência em série mais de quatro vezes menor. Além disso, essa resistência tem um valor muito próximo ao da resistência medida para amostra de ITO puro.

3.2 Comparações Entre Diferentes Eletrodos Finais

A Fig. 3.13 mostra a resposta voltamétrica dos diferentes eletrodos: ITO, CNT/ITO, NiO/ITO e NiO/CNT/ITO para uma mesma taxa de varredura. Como o níquel se dissocia rapidamente na solução de NaCl, não foi realizado o estudo comparativo do eletrodo com níquel metálico, apenas com o óxido de níquel. Os ciclos apresentam uma melhor simetria na resposta de corrente anódica/catódica no intervalo de -0,25 V à 1,0 V (quadro em pontilhado vermelho), que é uma condição necessária para um comportamento capacitivo. Para potenciais abaixo de -0,25 V a corrente é sempre anódica ($I < 0$) e a sua intensidade aumenta para potenciais mais negativos indicando que nessa região de potencial ocorre intensa evolução de hidrogênio. Em um sistema capacitivo, para uma mesma taxa de varredura v , o aumento da corrente de saturação I_{sat} indica um aumento na capacitância C . Se a capacitância C do sistema é devida somente a processos não-faradaicos (dupla camada elétrica), a corrente de saturação I_{sat} não varia com o potencial e é diretamente proporcional à taxa de varredura v ($I_{\text{sat}} = Cv$). Os picos que aparecem na voltametria estão associados a processos faradaicos. O comportamento voltamétrico dos diferentes eletrodos mostra que o substrato de ITO puro apresenta a menor capacitância, e o eletrodo de NiO/CNT/ITO, a maior, semelhantemente ao que os ajustes dos espectros de impedância mostraram.

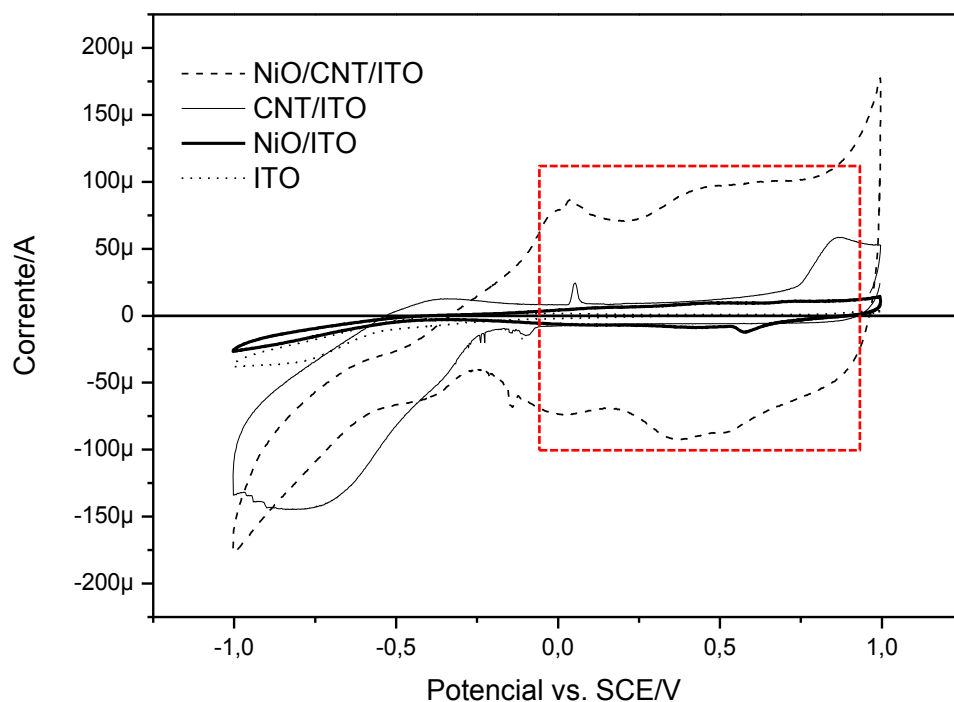


Figura 3.13: Comparação entre a resposta de corrente entre ITO, CNT/ITO, NiO/ITO e NiO/CNT/ITO em 500 mM de NaCl. Todos os eletrodos passaram por tratamento térmico de 2 h, 300 °C. Taxa de Varredura = 50 mVs⁻¹.

Os eletrodos de CNT/ITO e NiO/ITO apresentam respostas de corrente de mesma ordem de grandeza, um pouco maiores que a do ITO puro, mas bem menores que a do eletrodo com nanotubos decorados com óxido de níquel. Isso indica que a capacitância específica do óxido de níquel é provavelmente maior que a capacitância específica do nanotubo de carbono, pois a área total superficial dos nanotubos deve ser maior que a área total da superfície de óxido. O alto desempenho capacitivo do eletrodo de NiO/CNT/ITO pode ser atribuído à combinação da pseudocapacitância do óxido de níquel com a grande área superficial dos nanotubos de carbono que proporciona uma maior quantidade de óxido de níquel acessível eletroquimicamente do que no caso do eletrodo NiO/ITO.

A Fig. 3.14 mostra as curvas de carga/descarga para diferentes amostras com uma densidade de corrente constante de 0,25 A/g de óxido de níquel. A densidade específica de corrente foi determinada dividindo-se a corrente aplicada pela massa do óxido na amostra. A massa de óxido de níquel no nanocompósito foi estimada de acordo com a descrição no procedimento experimental (Cap. 2). As curvas de carga/descarga dos eletrodos apresentam um comportamento quase simétrico, sendo a dependência do potencial com o tempo quase linear, indicando um comportamento capacitivo quase

ideal ($V=Q/C=I\Delta t/C$). O tempo de carga/descarga para os eletrodos com óxido é cerca de vinte vezes superior ao eletrodo sem óxido. Para o eletrodo com o nanocompósito de óxido e CNT esse tempo é ainda maior em comparação ao eletrodo com óxido e sem nanotubo, concordando com a análise anterior das curvas voltamétricas (Fig.3.13). Isso mostra que o nanocompósito apresenta uma maior capacitância em relação ao óxido puro, confirmando a análise de impedância (Fig. 3.16).

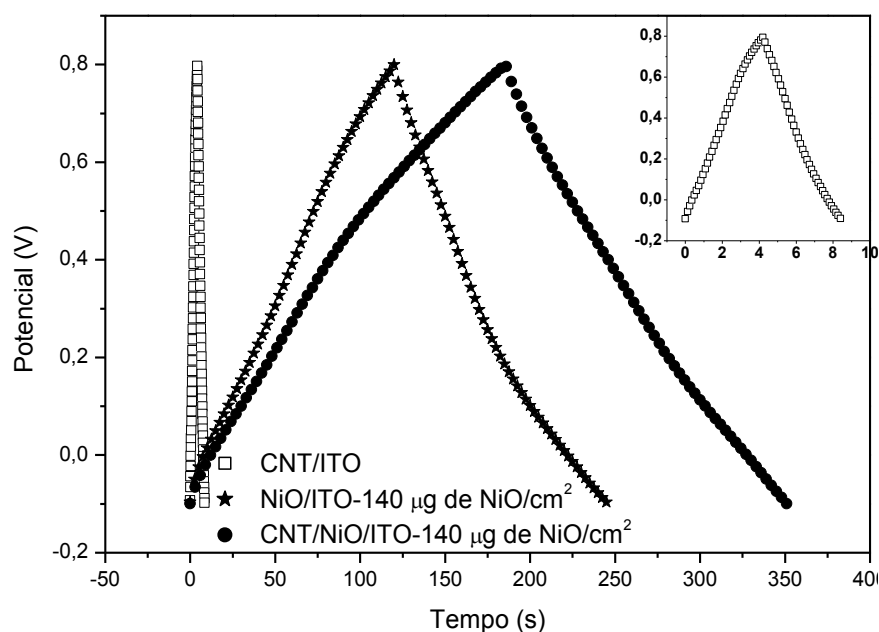


Figura 3.14: Curvas de carga e descarga para diferentes eletrodos em solução aquosa de 500 mM de NaCl com uma corrente constante de de 0,25 A/g de óxido.

A Fig. 3.15 mostra os diagramas Bode Magnitude de Z para diferentes eletrodos que passaram por tratamento térmico: ITO, CNT/ITO, NiO/ITO e NiO/CNT/ITO. Pode-se observar, a partir dos valores do $|Z|$ na região de altas frequências, que a resistência equivalente em série das amostras não teve uma variação considerável em ordem de grandeza. Adicionalmente, o deslocamento da parte da curva que depende da frequência para a esquerda no eixo das frequências indica uma maior capacitância para o eletrodo de NiO/CNT/ITO.

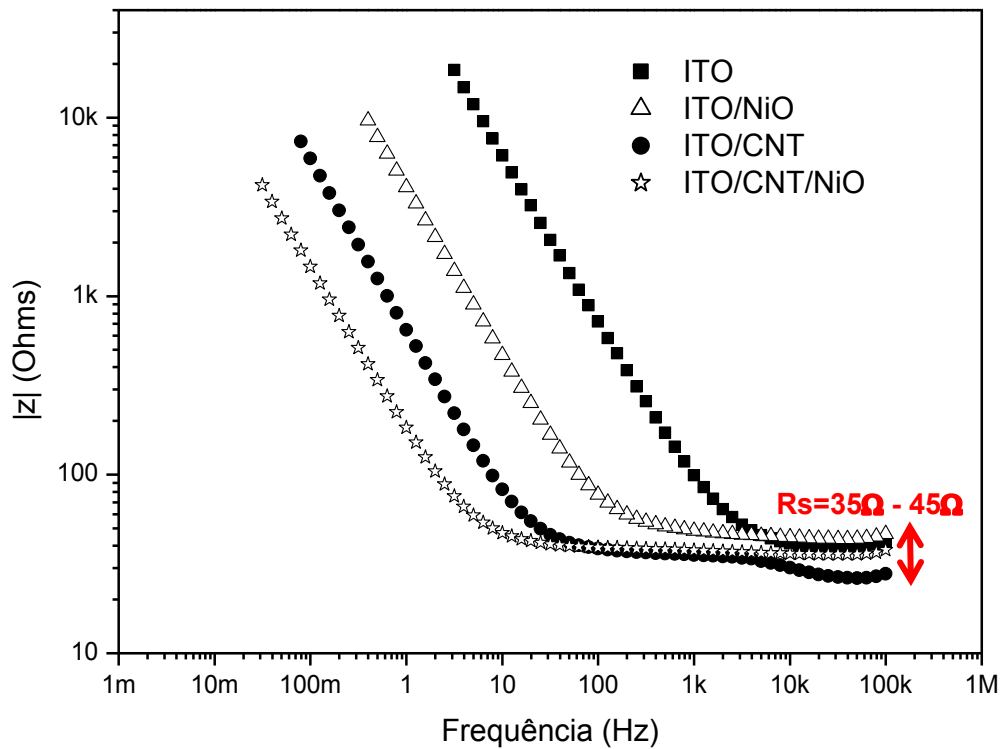


Figura 3.15: Espectro de impedância Bode Magnitude de Z para diferentes eletrodos em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V vs ER, amplitude de 10 mV.

A Fig. 3.16 mostra os diagramas Bode Fase para os mesmos eletrodos correspondentes à Fig. 3.15. Nesse diagrama estão apontadas as frequências características dos sistemas, tomadas para $\varphi = 45^\circ$. Considerando que o diagrama de Bode Magnitude de Z indicou que as resistências em série equivalentes dos eletrodos têm a mesma ordem de grandeza, pela relação $C = \frac{1}{2\pi R f_c}$ quanto menor a frequência onde a fase assume o ângulo de 45° , maior será a capacitância do eletrodo. Logo, o diagrama indica que o eletrodo NiO/CNT/ITO apresenta a maior capacitância. Como a frequência característica para o eletrodo NiO/CNT/ITO (4 Hz) é aproximadamente 500 vezes menor que a do eletrodo de ITO puro (2026 Hz), espera-se que a capacitância do eletrodo com nanocompósito de óxido e CNT seja 500 vezes maior que a do eletrodo só de ITO. Considerando-se a resistência em série para todos os eletrodos ~ 40 ohms e as frequências características indicadas nos diagramas de Bode Fase, os valores aproximados para as capacitâncias dos eletrodos ITO, ITO/NiO, ITO/CNT e ITO/CNT/NiO, são respectivamente: 2 μF , 42 μF , 221 μF e 996 μF .

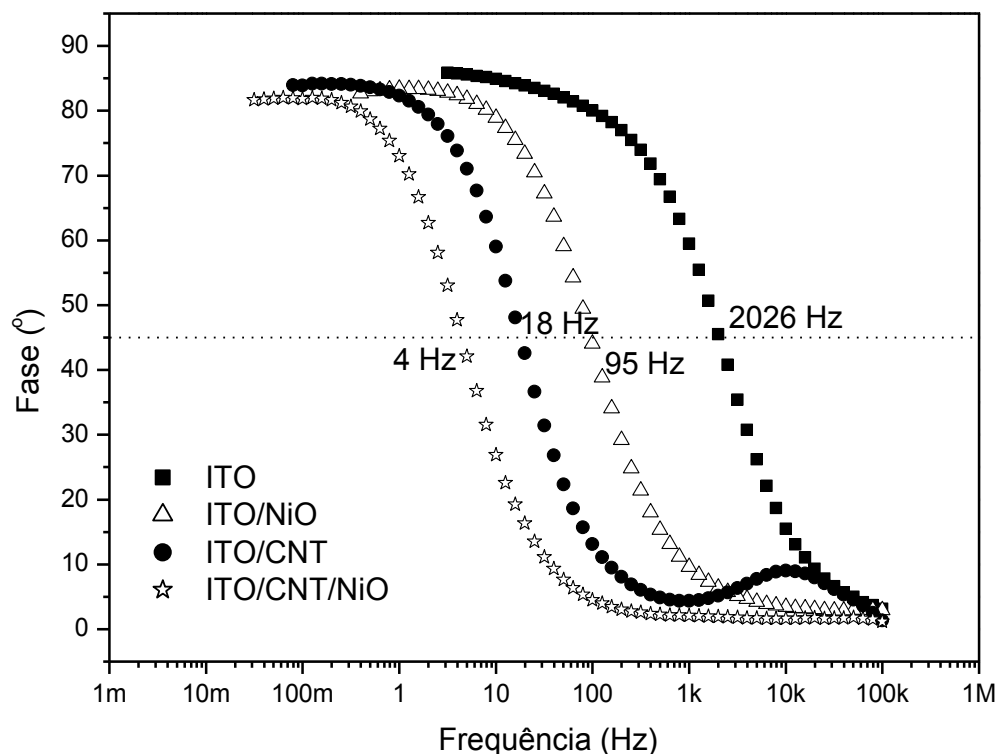


Figura 3.16: Espectro de impedância Bode Fase para diferentes eletrodos em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V vs ER, amplitude de 10 mV. As frequências característica para o ângulo de 45° estão indicadas na figura.

A Fig. 3.17 mostra o diagrama Nyquist para diferentes eletrodos: ITO, CNT/ITO, NiO/ITO e NiO/CNT/ITO, correspondentes aos diagramas de Bode anteriores. A tendência de verticalização da curva indica um comportamento de um circuito RC de bloqueio. Os semicírculos em altas frequências, indicadores de uma resistência de transferência à carga através do filme de nanotubos, que eram bem evidentes no caso de um eletrodo CNT/ITO, aparecem menos expressivos e menores no caso dos eletrodos NiO/CNT/ITO. Mas, a resistência em série equivalente dos dois eletrodos são similares, sendo a do eletrodo de NiO/CNT/ITO um pouco menor. Provavelmente o depósito de níquel melhora o contato entre os nanotubos de carbono e entre os nanotubos e o ITO, diminuindo a resistência à transferência de carga nas interfaces CNT/CNT e CNT/ITO. Contudo, o próprio óxido que melhora esse contato também pode contribuir para aumentar a resistência em série equivalente do eletrodo.

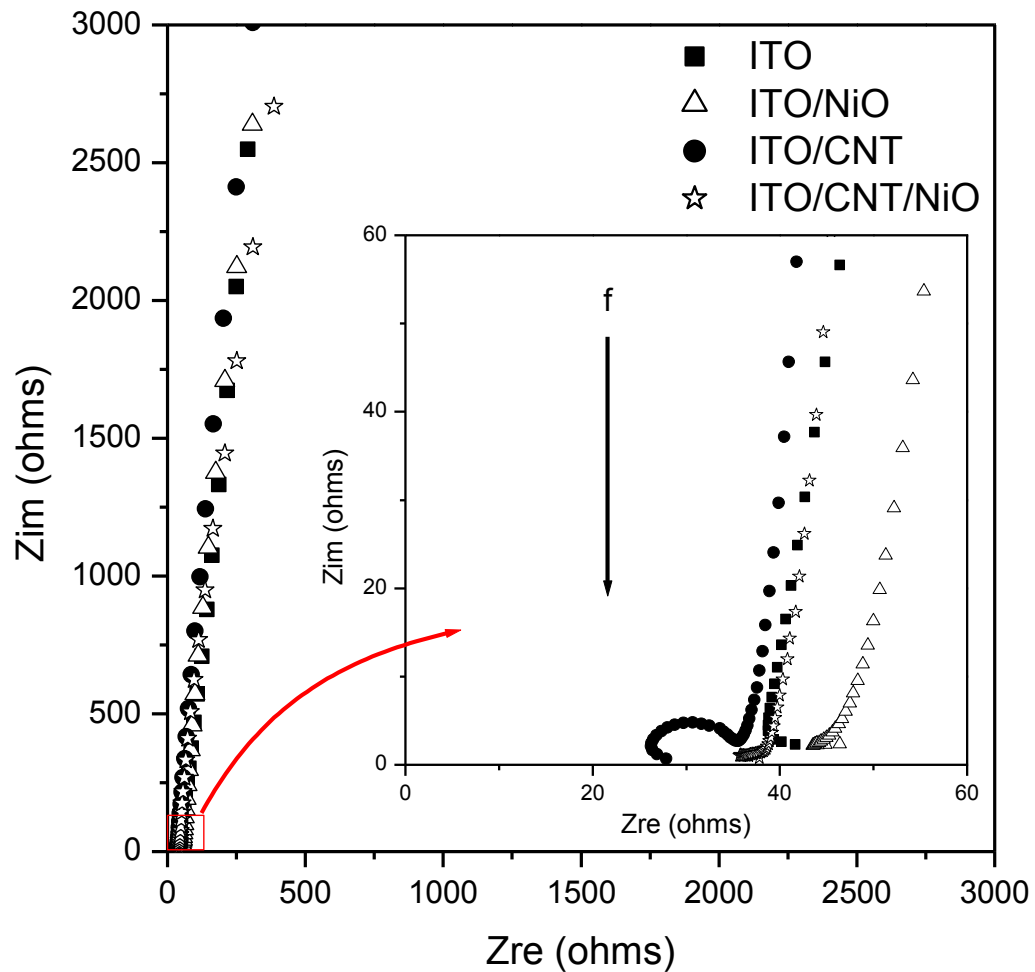


Figura 3.17: Espectro de impedância Nyquist para diferentes eletrodos em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V vs ER, amplitude de 10 mV. Ampliação mostrando o comportamento na região de altas frequências.

A Fig. 3.18 mostra o ajuste do modelo da Fig. 3.2b para o eletrodo NiO/CNT/ITO substituindo os capacitores do modelo por elementos de fase constante (CPEs). A Tabela 3.3 mostra uma Tabela comparativa entre os parâmetros ajustados para os eletrodos CNT/ITO e NiO/CNT/ITO.

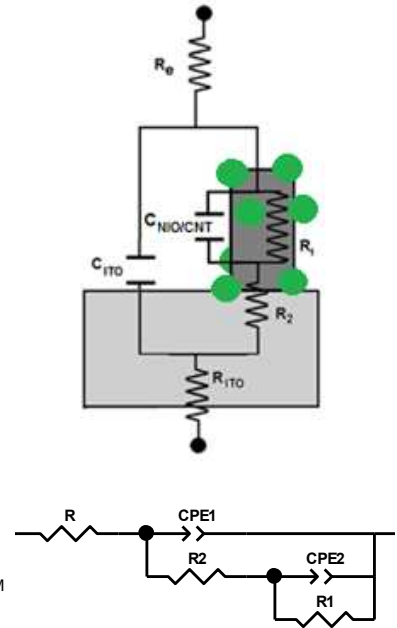
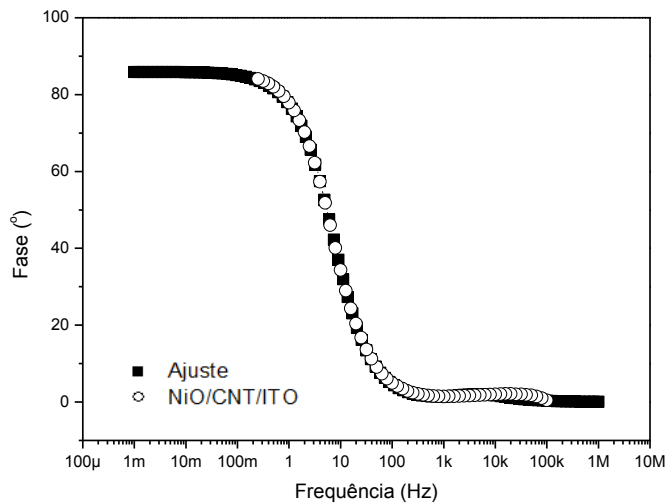
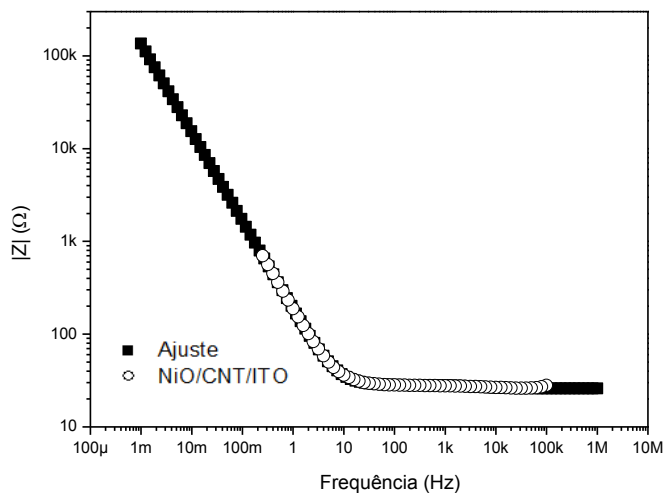
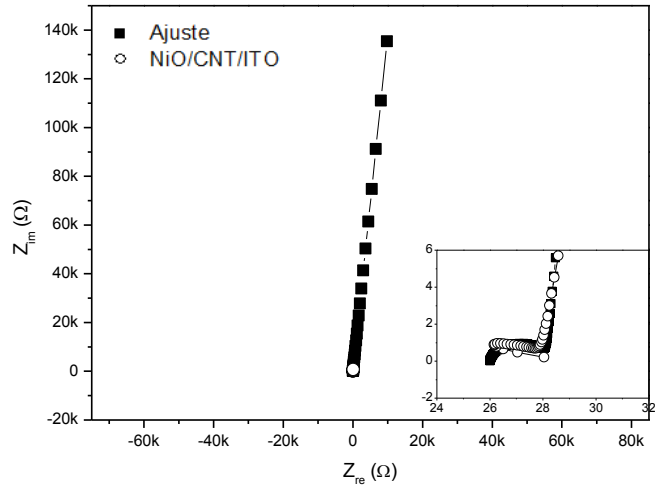


Figura 3.18: EIE para um substrato de $84 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ -NiO/CNT/ITO após o aquecimento em solução aquosa de 500 mM de NaCl, potencial de 0,4V VS ER, amplitude de 10 mV. Fit para um circuito do tipo Fig. 3.1b, substituindo os capacitores por CPEs. $R = 26,0 \Omega$, $R_1 = 90,2 \text{ M}\Omega$, $R_2 = 2,26 \Omega$, $\text{CPE1} = 46,1 \mu\text{F}$ (CPE-P=0,89) e $\text{CPE2} = 886,6 \mu\text{F}$ (CPE-P=0,96)

Eletrodo	CPE1 (P) (μF)	CPE2 (P) (μF)	C_{eq} (μF)	R (Ω)	R1 ($\text{M}\Omega$)	R2 (Ω)	Rs_{eq} (Ω)
CNT/ITO	8,6 (0,87)	261,2 (0,95)	270,2	25,7	0,3	11,1	36,7
NiO/CNT/ITO	46,1 (0,89)	886,6 (0,96)	932,7	26,0	$\geq 0,1$	2,3	28,3

Tabela 3.3: Tabela de ajustes de resistência em série e capacitância para os eletrodos CNT/ITO e NiO/CNT/ITO após o tratamento térmico.

O valor de capacitância ajustada para a interface eletrólito/ITO (CPE1 = 46,1 μF /CPE-P = 0,89) da amostra NiO/CNT/ITO é bem próximo do valor ajustado para a amostra de NiO/ITO (ver. Fig. 3.9), indicando que a superfície do ITO da primeira também foi recoberta com óxido de níquel. O valor de capacitância ajustada para a interface eletrólito/NiO/CNT/ITO foi de 886,6 μF (CPE-P = 0,96). Portanto, a capacitância equivalente desse eletrodo é a soma da capacitância ajustada para a interface eletrólito/ITO com a capacitância ajustada para a interface eletrólito/NiO/CNT/ITO (CPE_{eq} = CPE1 + CPE2 = 932,7 μF) é três ordens de grandeza maior que a capacitância do ITO puro ($\sim 3 \mu\text{F}$).

O valor 26 Ω encontrado no ajuste para a resistência em série $R = R_e + R_{\text{ITO}}$ é praticamente o mesmo ajustado para o eletrodo CNT/ITO após o tratamento térmico ($R = 25,7 \Omega$). A resistência à transferência de carga elétrica ajustada foi $R_2 = 2,26 \Omega$, resultando numa resistência em série equivalente de apenas 28,26 Ω ($R_s = R + R_2$). O valor obtido do ajuste da resistência paralela $R_1 = 90,2 \text{M}\Omega$ não é confiável, pois os dados não permitem definir a frequência onde a fase possivelmente volta a diminuir. Contudo, na pior estimativa, a resistência paralela seria de 0,1 $\text{M}\Omega$.

3.3 Efeitos da Variação do Potencial Aplicado para o Eletrodo NiO/CNT/ITO

Todos os dados mostrados anteriormente foram obtidos de experimentos de impedância realizados para um mesmo valor de potencial aplicado no eletrodo ($V = 0,4 \text{V}$ ($\sim V_{\text{ocp}}$) versus eletrodo de referência). Outros experimentos em diferentes potenciais foram realizados para analisar a faixa de potencial de funcionamento capacitivo da interface do eletrodo nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de níquel. A Fig. 3.19 mostra os espectros de Nyquist para um eletrodo NiO/CNT/ITO obtidos nos diferentes potenciais aplicados ao eletrodo durante as medidas de impedância. Nesse diagrama podemos perceber dois comportamentos distintos. Para a

faixa de potencial 0,0 V à 0,8 V o Nyquist tende à verticalização, ou seja, ao comportamento de um sistema de bloqueio. A partir de certo potencial ($> 0,8$ V) a inclinação da curva diminui, indicando um comportamento de um sistema reativo, ou seja, o sistema perde a sua característica capacitiva e uma corrente faradaica passa a fluir através da interface. Provavelmente para potenciais elevados o sistema é dominado por processos faradaicos.

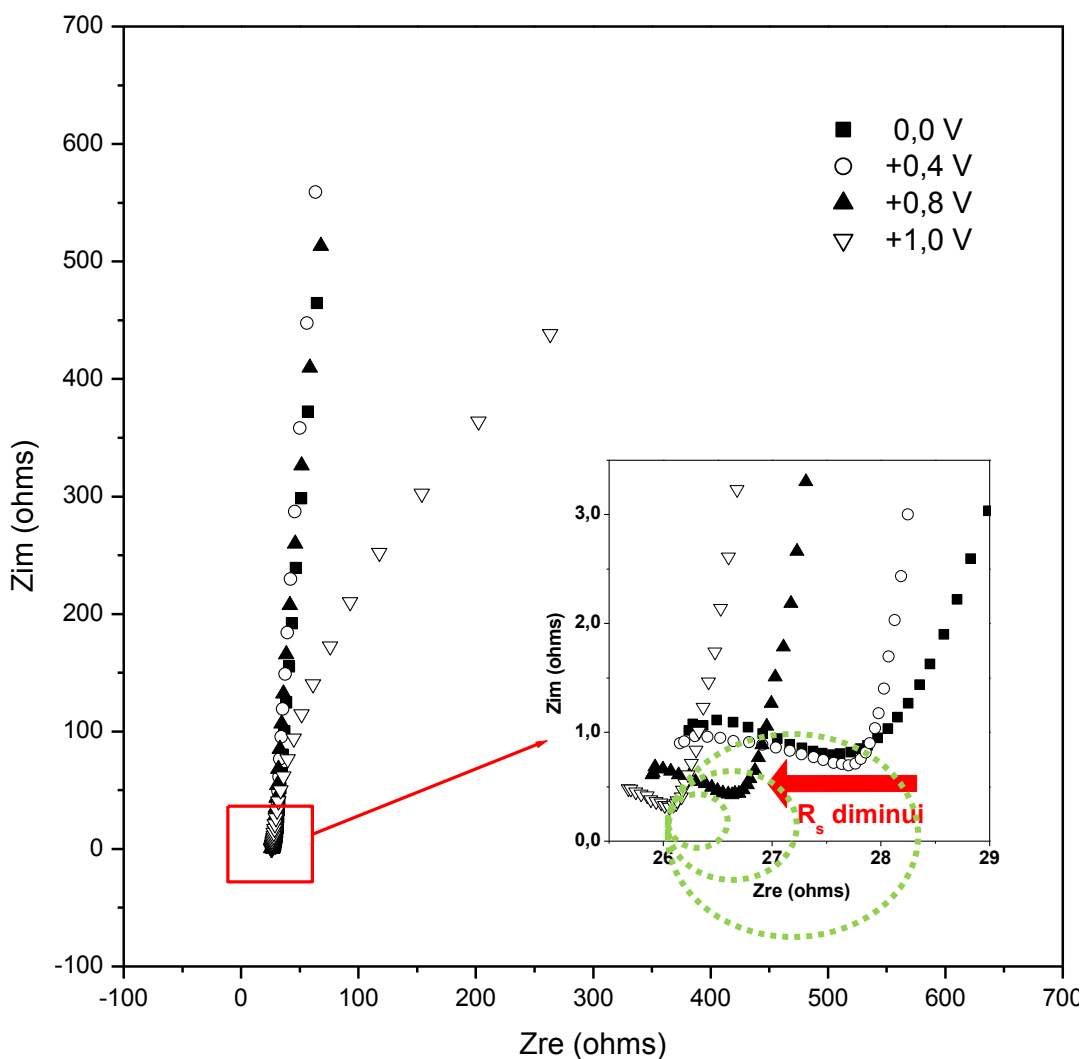


Figura 3.19: Espectro de impedância Nyquist para um eletrodo NiO/CNT/ITO em diferentes potenciais aplicados VS ER, em solução aquosa de 500 mM de NaCl e amplitude de 10 mV.

A diminuição do diâmetro dos semicírculos mostrados na ampliação da Fig. 3.19 indica que a resistência da amostra diminui para potenciais acima de 0,4 V. Como se trata da mesma amostra, neste caso o fato do depósito de níquel melhorar o contato entre os nanotubos de carbono e entre os nanotubos e o ITO não pode explicar essa diminuição da resistência. Provavelmente o aumento das taxas de reações de oxirredução que ocorrem na interface eletrólito/NiO são responsáveis pela diminuição

da resistência de transferência à carga elétrica através desse eletrodo, e portanto pela diminuição da sua resistência em série do circuito equivalente.

Os diagramas Bode Fase para o eletrodo NiO/CNT/ITO na Fig. 3.20 que correspondem aos dados do Nyquist anterior, reafirma estes dois comportamentos distintos. Para a faixa de potencial 0,0 V à 0,8 V os diagramas de Bode Fase tendem à um máximo de 90° (característico de um sistema de bloqueio). A partir de certo potencial ($V > 0,8$ V) o máximo da fase diminui indicando que a resistência paralela diminuiu e uma corrente faradaica passa a fluir por ela. Portanto para potenciais acima de 0,8 V a amostra tem um comportamento mais coerente com um sistema reativo.

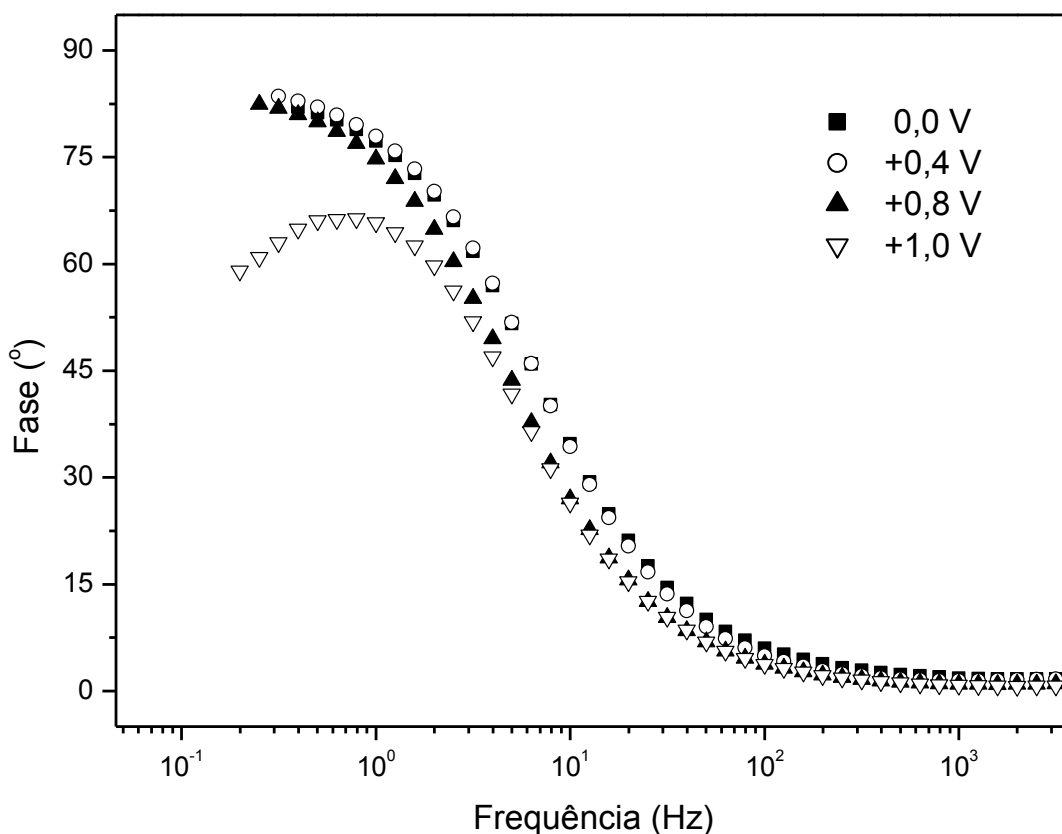


Figura 3.20: Espectro de impedância Bode Fase para eletrodo NiO/CNT/ITO em diferentes potenciais aplicados VS ER, em solução aquosa de 500 mM de NaCl e amplitude de 10 mV.

A Fig. 3.21 mostra o diagrama Bode Magnitude de Z para este mesmo eletrodo NiO/CNT/ITO. Nesse diagrama o deslocamento da curva para a esquerda indica que a capacitância aumenta com o potencial aplicado. Essa dependência da capacitância com o potencial, não é esperada em um capacitor de dupla camada elétrica. Mas esse comportamento já foi observado em pseudocapacitores, o que corrobora,

portanto, com a presença de uma pseudocapacitância do óxido de níquel nos eletrodos de nanocompósitos [54; 55].

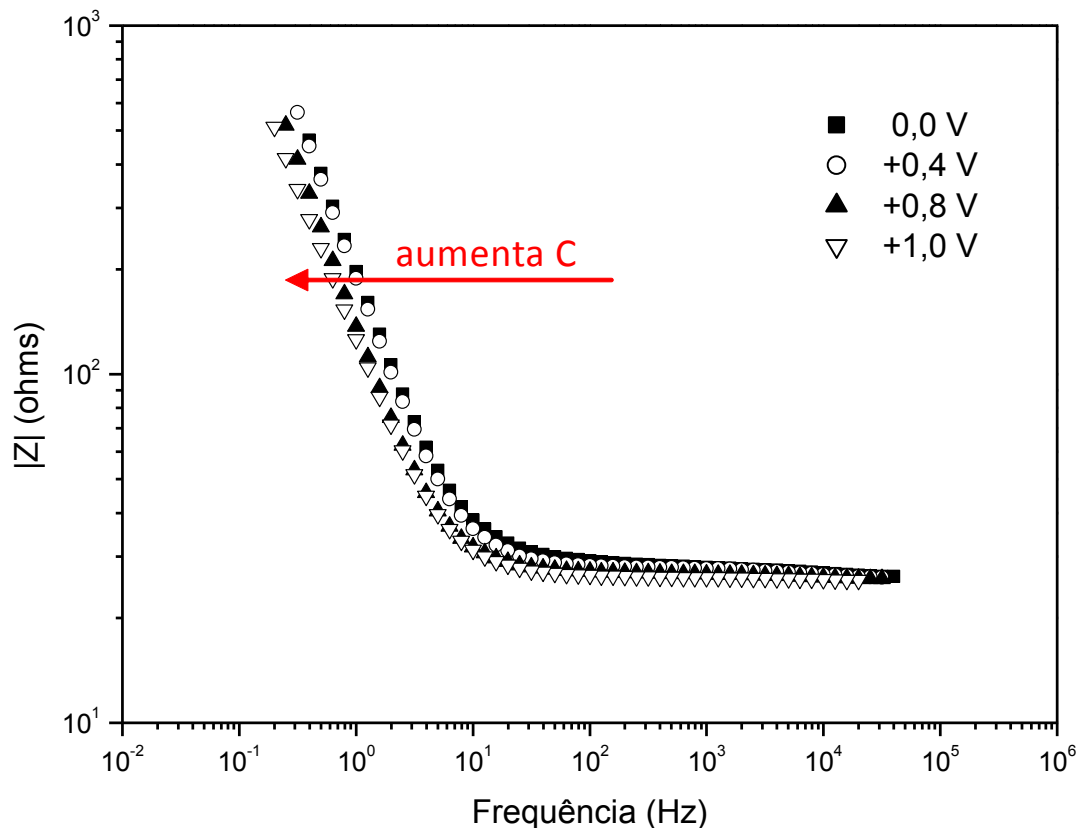


Figura 3.21: Espectro de impedância Bode Magnitude de Z para eletrodo NiO/CNT/ITO em diferentes potenciais aplicados VS ER, em solução aquosa de 500 mM de NaCl e amplitude de 10 mV.

Conforme discutido na introdução, além dos diagramas de Nyquist e Bode, a partir dos dados obtidos através das medidas de impedância, é possível determinar a capacitância a partir do valor medido para o módulo da impedância: $C = \frac{1}{\omega|Z|}$. O gráfico de capacitância em função da frequência é útil para a delimitação da faixa de potencial de funcionamento capacitivo do eletrodo NiO/CNT/ITO e de seu domínio pseudocapacitivo. A Fig. 3.22a mostra o gráfico da capacitância pela frequência para um eletrodo NiO/CNT/ITO em diferentes potenciais aplicados. Neste gráfico o valor da capacitância do eletrodo, em cada potencial, tende a zero para valores altos de frequências e tende a um valor constante abaixo de certo valor de frequência (região de baixas frequências). Este comportamento pode ser descrito por um circuito RC em série, ou seja, por um sistema do tipo bloqueio. Percebe-se no gráfico da Fig.3.22a, que esse comportamento da dependência da capacitância equivalente com o potencial aplicado se repete para diferentes frequências, exceto para as curvas obtidas para os potenciais

aplicados de 1,0 V e abaixo de -0,2 V. Essas curvas não tendem a um valor constante de capacitância na região de baixas frequências, pelo contrário o valor da capacitância equivalente aumenta nessa região. Na verdade, a capacitância da amostra não atinge esses valores tão altos. Como passa a fluir uma corrente faradaica significativa, o comportamento da amostra é mais bem descrito por um sistema reativo. Nesse sistema o módulo de Z tende um valor finito para valores baixos de frequências e o cálculo $\frac{1}{\omega Z}$ não pode ser interpretado com uma capacitância real, e sim, como um curto-circuito, por isso o valor da capacitância dispara.

Nota-se também através do gráfico da Fig. 3.22a que a capacitância equivalente da amostra tem uma dependência com o potencial aplicado. Esta dependência pode ser observada melhor na Fig. 3.22b que apresenta valores de capacitância em função do potencial aplicado para as diferentes frequências (elaborado a partir dos dados da Fig. 3.22a).

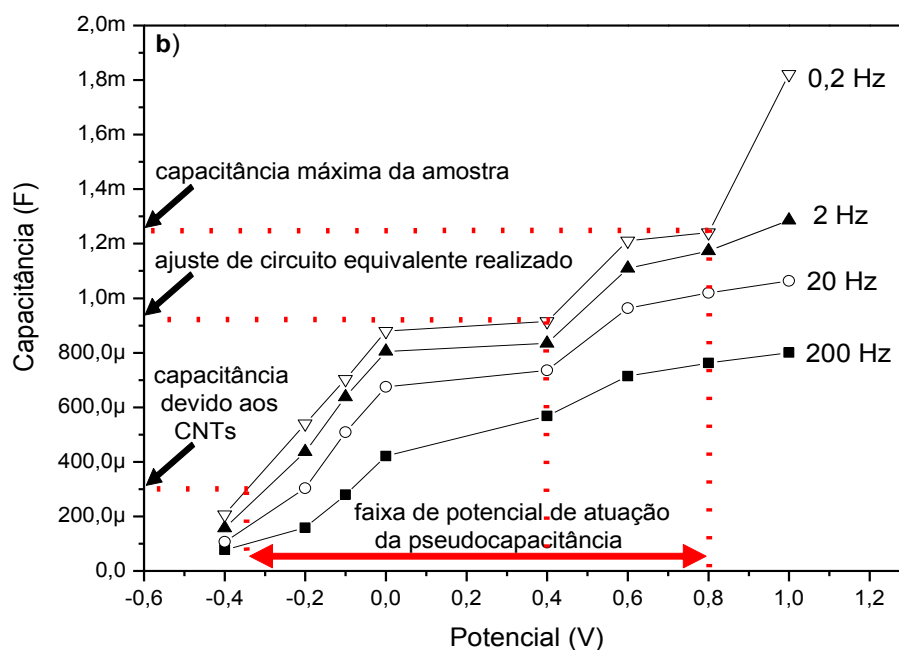
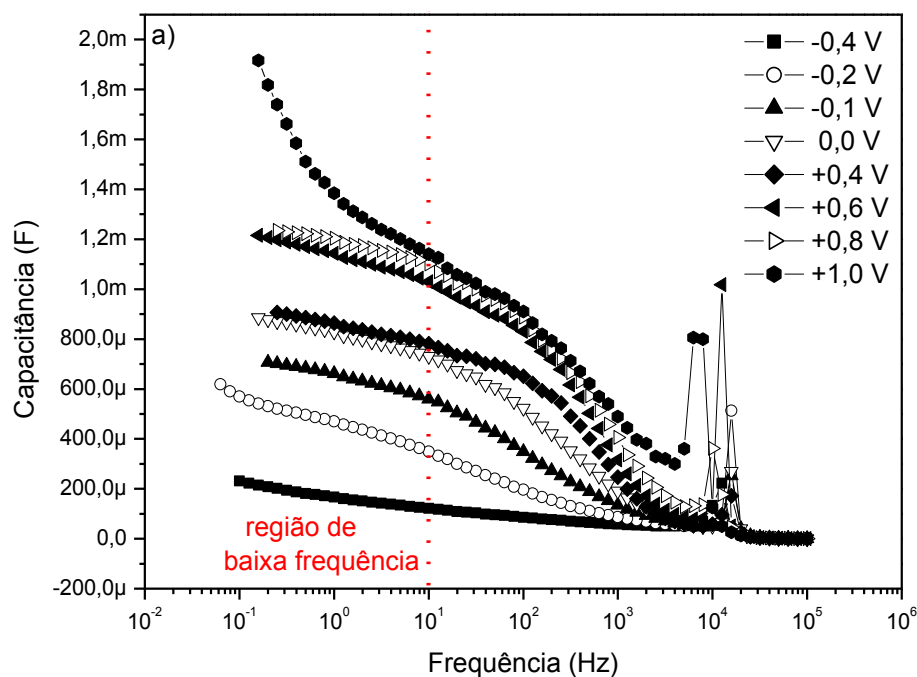


Figura 3.22: a) Dependência da capacitância com a voltagem de aplicação e b) Dependência da capacitância com a voltagem de aplicação para diferentes frequências. Curvas referente a um eletrodo de $84 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ -NiO/CNT/ITO após o aquecimento em solução aquosa de 500 mM de NaCl. A linha serve apenas de guia para os pontos.

Na Fig. 3.22b são apresentados alguns valores específicos de capacitância. Primeiramente foi indicado no gráfico o valor experimental de capacitância que coincidiu com a capacitância ajustada ($932,7 \mu\text{F}$ – Fig.3.21) ao modelo de circuito equivalente para a amostra de NiO/CNT/ITO. Como todos os dados ajustados anteriormente foram coletados de experimentos realizados para o potencial aplicado de

0,4 V, conclui-se que na frequência de 0,2 Hz ocorre o valor experimental de capacitância mais próximo do valor ajustado para a amostra de NiO/CNT/ITO. Portanto, apesar de não terem sido realizados ajustes para vários potenciais, como uma aproximação pode-se definir a capacitância equivalente da amostra para um dado potencial como a capacitância medida para a frequência de 0,2 Hz no gráfico 3.22b. Nesse sentido, de acordo com a Fig. 3.22b a capacitância máxima para essa amostra é cerca de 1250 μF , para o potencial aplicado de 0,8 V, o que concorda com o valor aproximado de saturação da curva do gráfico 3.21a. Ainda pode ser observado em destaque na Fig. 3.20b, o valor experimental que coincide com a capacitância ajustada para o eletrodo CNT/ITO (270,2 μF – Tabela 3.2). Para a frequência de 0,2 Hz e potencial aplicado de $\sim -0,3$ V, observa-se que a capacitância é de 300 μF , valor próximo à capacitância ajustada para o eletrodo CNT/ITO após o tratamento térmico.

Observa-se na Fig. 3.22b que o valor da capacitância cresce aproximadamente linearmente entre os potenciais - 0,4 V e 0,0 V. Para potenciais acima de 0,0 V a capacitância continua crescendo, mas com uma tendência a saturar acima do potencial de 0,6 V. Corroborando com a idéia de associar o aumento na capacitância com a pseudocapacitância do óxido de níquel, a literatura reporta que as reações de oxirredução Ni (III)/Ni (II) ocorrem dentro dessa faixa de potencial. Como a taxa de reações depende do potencial, isso explica o fato do aumento linear inicial e da tendência a saturação, indicando as saturações dessas reações. Esta análise nos permite concluir que a faixa de potencial de atuação da pseudocapacitância no óxido de níquel nesse nanocompósito inicia a partir de - 0,3 V.

Parte da carga faradaica que fluía através da dupla camada na presença de uma pseudocapacitância é armazenada eletroquimicamente através de reações de oxirredução na interface nesse intervalo de potencial. Nessa faixa, a capacitância aumenta com o potencial aplicado e se comporta como um sistema de bloqueio (Figs. 3.22a e b). Para potenciais abaixo de -0,3 V, essas reações possivelmente não ocorrem, pois a capacitância medida é igual ou inferior à capacitância sem óxido de níquel. Para potenciais acima de 0,8 V e abaixo de - 0,3 V, o sistema eletroquímico se aproxima gradativamente de um sistema reativo. Essa tendência pode ser observada na Fig. 3.23 que mostra o plano complexo da capacitância em diferentes potenciais referente às mesmas medidas da Fig. 3.22a.

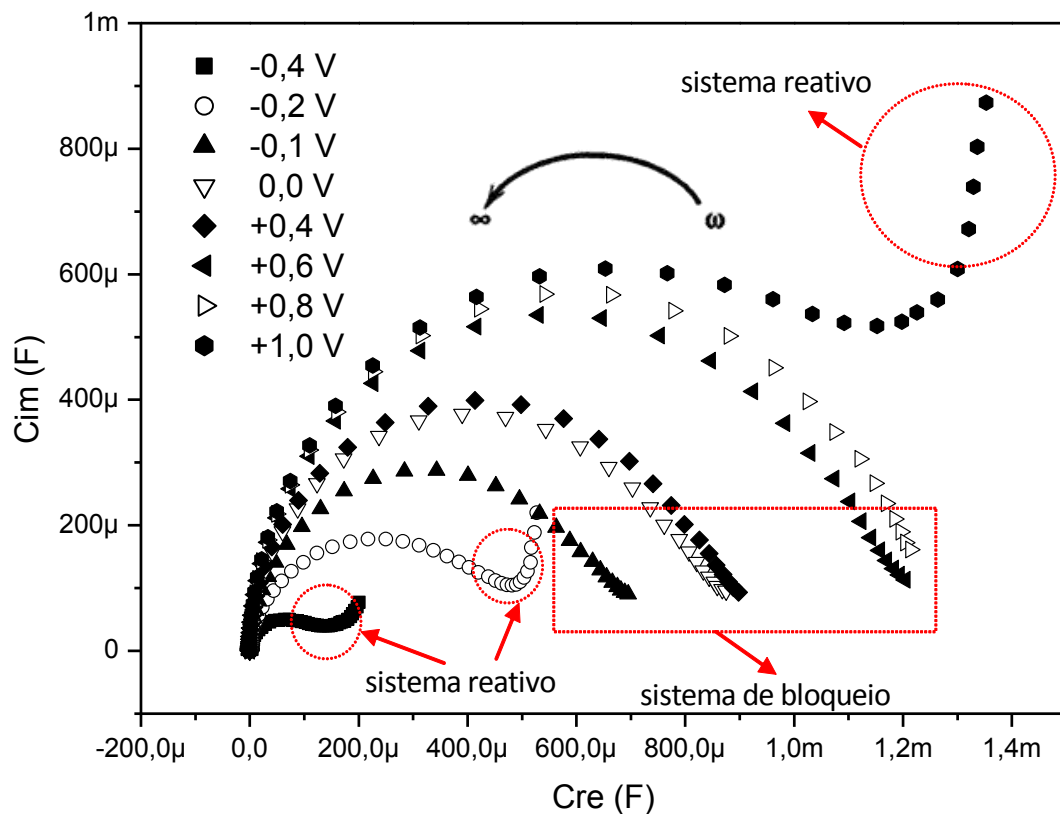


Figura 3.23: Plano complexo de capacitância para um eletrodo de $84 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ -NiO/CNT/ITO após o aquecimento em em solução aquosa de 500 mM de NaCl.

No plano complexo da capacitância o valor do diâmetro do semicírculo representa o valor da capacitância C . Para um sistema do tipo bloqueio a parte imaginária da capacitância tende a zero no limite de baixas frequências e tende a infinito para um sistema reativo. Observa-se para os potenciais entre -0,1 V e 0,8 V o gráfico se aproxima de um sistema do tipo bloqueio e para os potenciais - 0,4 V, - 0,2 V e 1,0 V apresenta características de um sistema reativo. Para potenciais abaixo de - 0,1 V já eram esperados que o sistema se apresentasse reativo, pois nessa região de potencial ocorre intensa evolução de hidrogênio como apresentada na voltametria cíclica da amostra (Fig. 3.13).

3.4 Análise EIE para o eletrodo NiO/CNT/ITO com diferentes concentrações de óxido

Embasados nos resultados e discussão das seções anteriores, nesta seção pressupõe-se que o comportamento eletroquímico de uma amostra de NiO/CNT/ITO, dentro de uma faixa de potencial, pode ser descrito pelo comportamento de um eletrodo do tipo bloqueio. A impedância equivalente desse tipo de eletrodo pode ser descrita pela

impedância de um circuito constituído de um capacitor equivalente C (soma da contribuição eletrostática e eletroquímica) em série com uma resistência equivalente R_s . Logo, no diagrama de Bode Fase espera-se que o pico de fase seja em 90° e que o valor da inclinação do diagrama de Bode Magnitude de Z na região de baixas frequências seja igual a -1 .

A Fig. 3.24a mostra a inclinação para diferentes potenciais aplicados em experimentos de EIE para nanocompósito com diferentes concentrações de óxido de níquel. Cada ponto do gráfico é uma média sobre um conjunto de 10 amostras de 70 e $140\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e 4 amostras de $280\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Observa-se que na faixa de potencial de 0.0 V ao 0.8 V a inclinação assume valores entre -0.95 e -1.00 para todas as concentrações de óxido, ou seja, muito próximo do valor esperado para um capacitor ideal. Para valores de potenciais abaixo de 0.0 V e acima de 0.8 V, a inclinação assume um valor menor que 0.90 para todas as concentrações de óxido. Portanto para esses valores de potencial o comportamento do sistema deixa de ser o de um eletrodo do tipo bloqueio, ou seja, os processos faradaicos dominam.

A Fig. 3.24b mostra o máximo da fase do diagrama de Bode em função de diferentes potenciais aplicados em experimentos EIE para as mesmas amostras da Fig. 3.24a. Observa-se que na faixa de potencial de 0.0 V ao 0.8 V o máximo da fase se mantém acima de 80° , indicando um comportamento capacitivo próximo ao de um sistema do tipo bloqueio. Para valores fora desta faixa de potencial, abaixo de 0.0 V e acima de 0.8 V, o máximo da fase assume um valor menor que 80° para todas as concentrações de óxido.

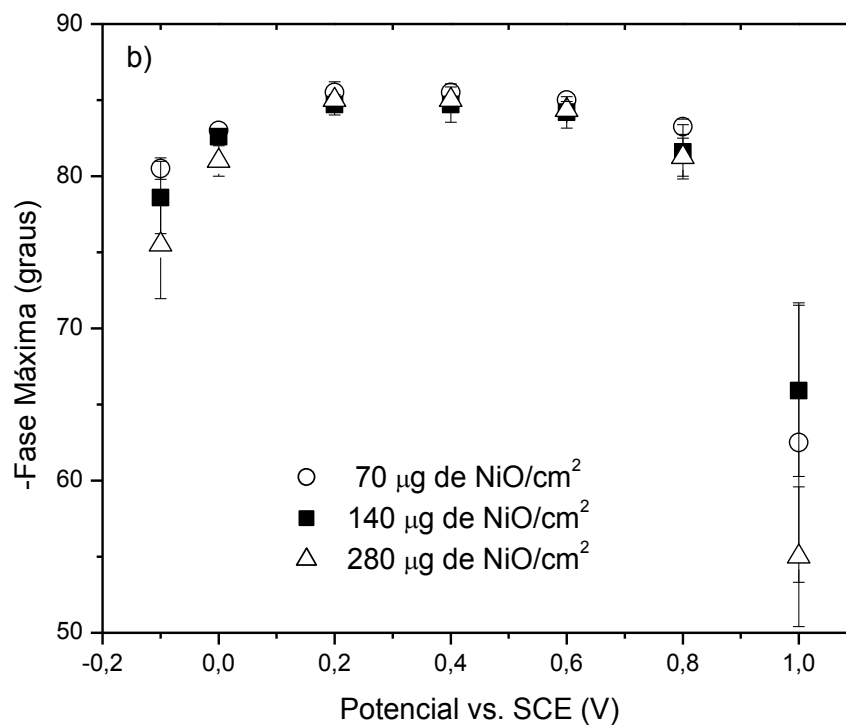
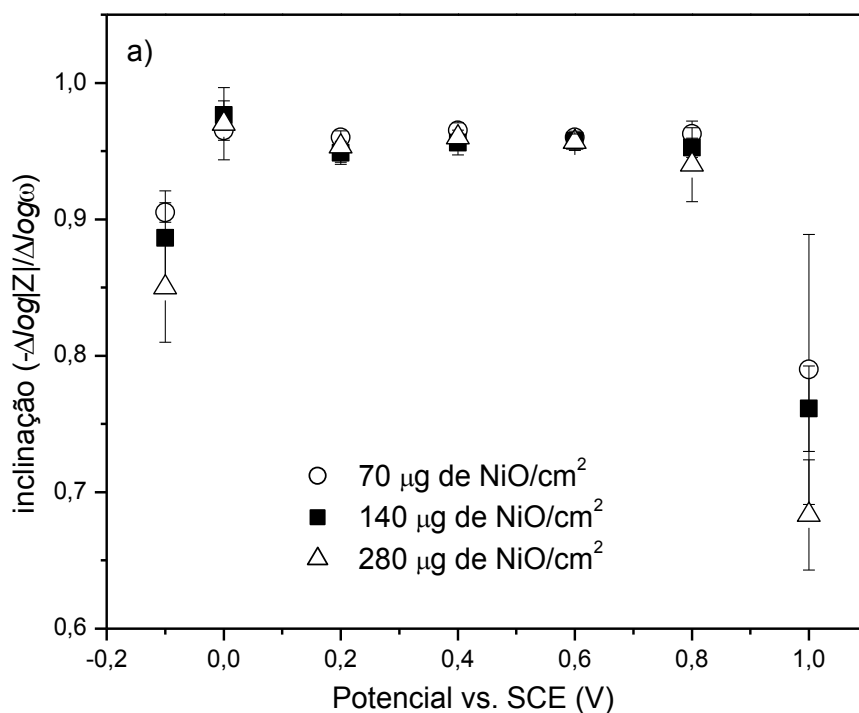


Figura 3.24: Gráficos obtidos a partir do espectro de impedância Bode para o substrato de NiO/CNT/ITO, em diferentes concentrações de óxido, em solução aquosa de 1 M de NaCl, para diferentes potenciais VS ER, na amplitude de 10 mV: a) constante de fase para o elemento CPE determinado a partir da inclinação do gráfico Bode Magnitude de Z na região de baixas frequências; b) fase máxima determinado a partir do gráfico Bode Fase. (Média sobre 10 amostras de 70 e 140 μg/cm² e 4 amostras de 280 μg/cm²).

Como já discutido na introdução (Cap. 1), para um sistema do tipo bloqueio total, no diagrama de Bode Magnitude de Z , a resistência em série R_s e o valor da capacitância C pode ser determinada pelo valor de $|Z|$ nas regiões de altas e baixas frequências respectivamente ($R_s=|Z|$ e $C = 1/\omega|Z|$). A Fig. 3.25a mostra a resistência em série equivalente e a Fig. 3.25b mostra a capacitância específica equivalente em diferentes potenciais aplicados determinadas a partir dos mesmos espectros de EIE das amostras da Fig. 3.24. Observa-se que na faixa de potencial com comportamento de sistema de bloqueio (de 0.0 V ao 0.8 V) a resistência varia numa faixa de 23 Ω à 32 Ω , para as diferentes concentrações de óxido de níquel. De acordo com a Eq. 1.5 a potência máxima de uma amostra de $R_s = 32 \Omega$ para um $\Delta V_{max} = 0,8 V$ é aproximadamente:

$$P_{max} = \frac{\Delta V_{max}^2}{4 \times R_s} = 5 \times 10^{-3} W$$

Logo a potência máxima específica para uma amostra de massa $m = 80 \mu g$ (amostra com maior densidade de óxido: 280 $\mu g/cm^2$) é da ordem de $P_{esp}=60 kW/kg$.

Na Fig. 3.25b observa-se que na faixa de potencial de comportamento de sistema de bloqueio (de 0.0 V ao 0.8 V) a capacitância específica varia numa faixa de 15 F/g à 35 F/g, para as diferentes concentrações de óxido de níquel.

De acordo com a Eq. 1.4 a energia máxima de uma amostra com capacitância específica entre 15 F/g e 38 F/g, e $\Delta V_{max} = 0,8 V$ é:

$$W_{esp} = \frac{1}{2} C_{esp} \Delta V^2 = 5 J/g \text{ a } 10 J/g = 5 kJ/kg \text{ a } 10 kJ/kg$$

De acordo com o Diagrama de Ragone (Fig. 1.7), os valores 5 kJ/kg (1,4 Wh/kg) e 60 kW/kg estão na faixa de supercapacitores. Apesar de na literatura encontrar-se trabalhos com maiores valores de densidade energia obtidos para o óxido de níquel, os valores respectivos de densidade de potência ora são omitidos ou são menores. Wang, et al. (2006) reportaram uma máxima densidade de energia de 32 Wh/kg (115 kJ/kg) e máxima densidade de potência de 1,5 kW/kg para um eletrodo constituído de Ni(OH)₂/CNT [56]. Shivashankar, et al. (2013) obteve uma densidade de potência de 4.1 kW/kg e uma densidade de energia de 10.5 Wh/kg (38 kJ/kg) para um eletrodo de Ni/NiO/C [57]. Pela Eq. 1.5, quanto maior a ddp de operação e quanto menor a resistência em série, maior a potência máxima ($P_{max} = \frac{\Delta V_{max}^2}{4 \times R_s}$). O bom

desempenho de potência encontrado para o nanocompósito desenvolvido nesse trabalho pode estar associado a sua larga faixa de ddp de operação ou a sua baixa resistência em série.

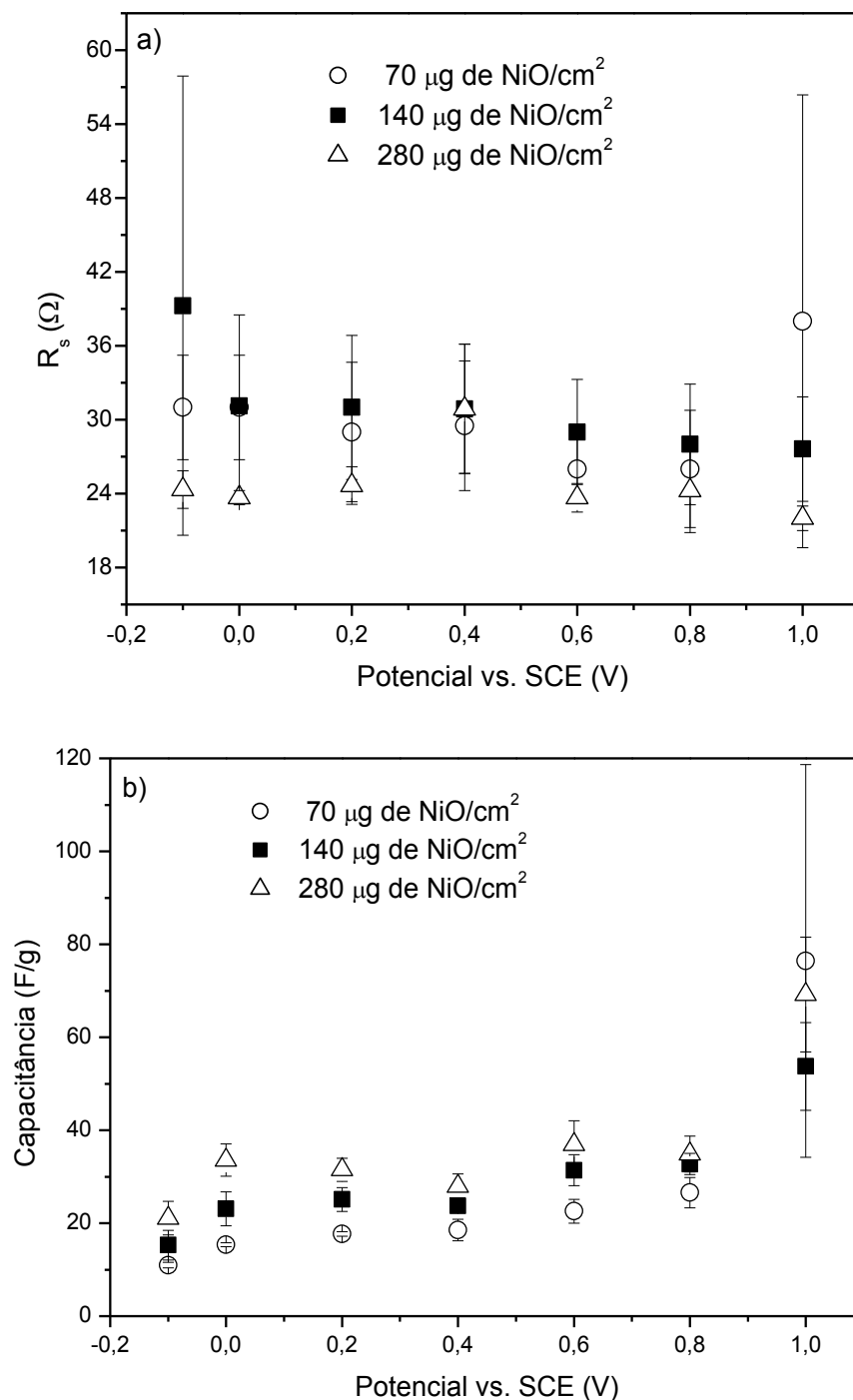


Figura 3.25: Gráficos obtidos a partir do espectro de impedância Bode para o substrato de NiO/CNT/ITO, em diferentes concentrações de óxido, em solução aquosa de 1 M de NaCl, para diferentes potenciais VS ER, na amplitude de 10 mV: a) resistência em série determinada a partir do gráfico Bode Magnitude de Z na região de altas frequências; b) Capacitância determinada a partir da inclinação do gráfico Bode Magnitude de Z na região de baixas frequências. (Média sobre 10 amostras de 70 e 140 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e 4 amostras de 280 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

Os gráficos apresentados nas Figs. 3.24 e 3.25 foram obtidos das primeiras medidas eletroquímicas realizadas em amostras novas, e uma importante caracterização para avaliar a possível aplicação desse eletrodo na fabricação de supercapacitores, é saber como este nanocompósito se comporta quando for submetido a sucessivos ciclos de carga/descarga. Um estudo da retenção das propriedades capacitivas do nanocompósito com a ciclagem é apresentado na próxima seção. Apesar da Fig. 3.25b mostrar que a capacitância aumenta com o aumento da densidade de óxido, as análises de ciclagem foram realizadas com amostras de densidade de óxido de $140\mu\text{g}/\text{cm}^2$, pois as amostras com densidade de $280\mu\text{g}/\text{cm}^2$ não apresentam a mesma reprodutibilidade e estabilidade eletroquímica que as amostras de $140\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

3.5 Análise de curvas de carga e descarga e de curvas de voltametria cíclica

A Fig. 3.26a mostra curvas de descarga para diferentes valores de corrente para uma amostra típica de NiO/CNT/ITO com concentração fixa de óxido de níquel de $140\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Essas curvas foram obtidas do primeiro ciclo de carga e descarga de uma amostra nova, que não havia passado por nenhum experimento eletroquímico anterior. A capacitância específica do nanocompósito foi determinada através da curva de descarga utilizando-se a relação: $C_{esp} = \frac{I}{(\Delta V/\Delta t)m}$. A Fig. 3.26b mostra a capacitância em função da corrente de descarga para a mesma amostra.

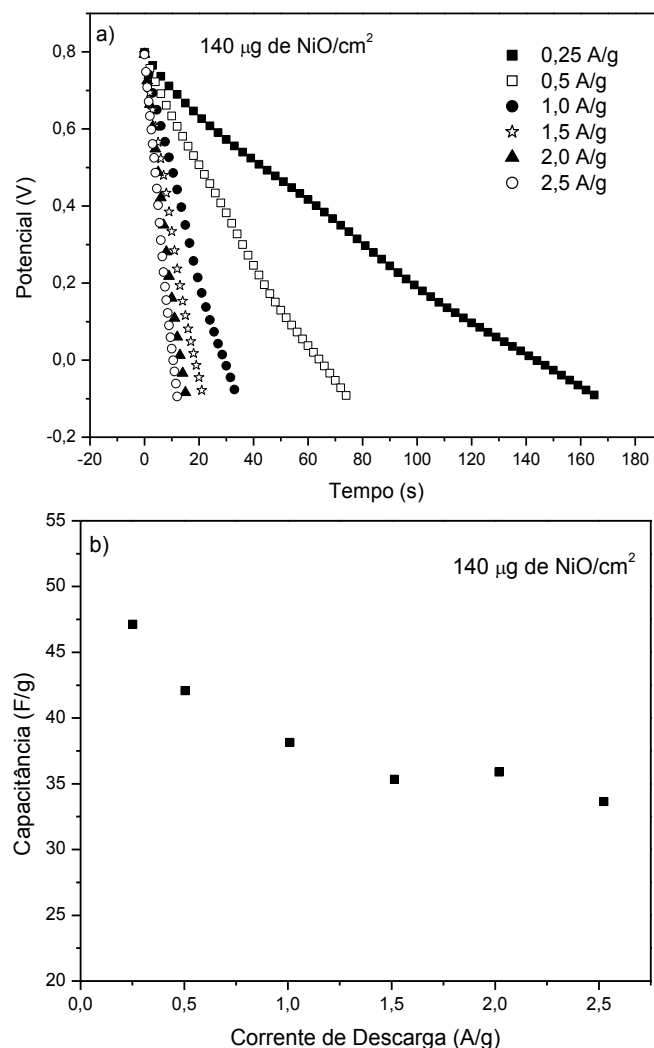


Figura 3.26: a) Curvas de descargas para diferentes valores de densidade de corrente: 0,25 A/g, 0,5 A/g, 1,0 A/g, 1,5 A/g, 2,0 A/g e 2,5 A/g; b) capacitância específica para os respectivos valores de densidade de corrente, para um para o substrato de NiO/CNT/ITO ($140\mu\text{g/cm}^2$), em solução aquosa de 1M NaCl.

Observa-se que a inclinação das curvas da Figura 3.26a diminui (em módulo) à medida que o eletrodo se descarrega. Isso significa que a capacitância do nanocompósito tem uma dependência com o potencial. Podem-se destacar três faixas de potencial em que o módulo da inclinação da curva de descarga é diferente: de 0,8 V até 0,5 V, de 0,5 V até 0,2 V e de 0,2 V até 0,0 V. A inclinação da curva tem maior módulo, portanto menor capacitância, na faixa de potencial de 0,8 V até 0,5 V, e menor módulo e maior capacitância na faixa de potencial de 0,2 V até 0,0 V. Logo quanto mais elevado o potencial menor a capacitância. Esta dependência da capacitância com o potencial pode estar associada aos processos de oxirredução do óxido de níquel.

Observa-se na Fig. 3.26b que a capacitância diminui com o aumento da corrente de carga/descarga e tende ao valor de 35 F/g para esta concentração de NiO.

Esta diminuição na capacitância provavelmente está associada à transformação irreversível do óxido de níquel para uma estrutura de menor eletroatividade. Isso ocorre porque o óxido de níquel pode apresentar distintas variedades estruturais [58; 59] que podem se modificar durante uma ciclagem ou sobrecarga, diminuindo seu poder de carga ou deteriorando-se. O óxido de níquel pode se apresentar sob dois estados polimorfos, tanto no estado reduzido como no oxidado, dependendo do grau de ordenação entre seus planos cristalinos (lamelas) (ver Fig. 3.27). As células unitárias do óxido de níquel, similarmente à brucita, formam lamelas distribuídas ao longo do eixo cristalográfico (001). A variação na distância entre essas lamelas e a forma de distribuição das mesmas dão origem ao estado alfa (α), altamente desorganizado com maior distância entre as lamelas ou ao estado beta (β), organizado e com menor distância entre as lamelas. No estado α , o óxido pode estar nas fases reduzida, α - Ni(OH)₂ (fase alfa ou α (II)), ou oxidada, γ - NiOOH (fase gama ou γ (III)). No estado β o óxido pode estar nas fases β - Ni(OH)₂ (fase beta reduzida ou β (II)) e β - NiOOH (fase beta oxidada ou β (III)). Portanto numa reação de oxirredução o óxido de níquel pode realizar, de acordo com a sua estrutura, o ciclo β (II)/ β (III) ou o ciclo α (II)/ γ (III). Apesar do ciclo α (II)/ γ (III) ser mais vantajoso, por envolver uma maior troca de elétrons (até 1,7 elétrons), a fase α é instável eletroquimicamente. A fase α (II) é convertida em β (II) através de sucessivos ciclos de carga e descarga, perdendo parte da capacidade de carga (envelhecimento) [60]. Também, durante ciclo β (II)/ β (III), a fase β (III) pode ser convertida na fase γ (III) na situação de sobrecarga [61]. Porém, essa transformação causa um grande estresse mecânico à estrutura óxido, pela variação brusca da distância entre os planos do cristal, provocando danos irreversíveis [52].

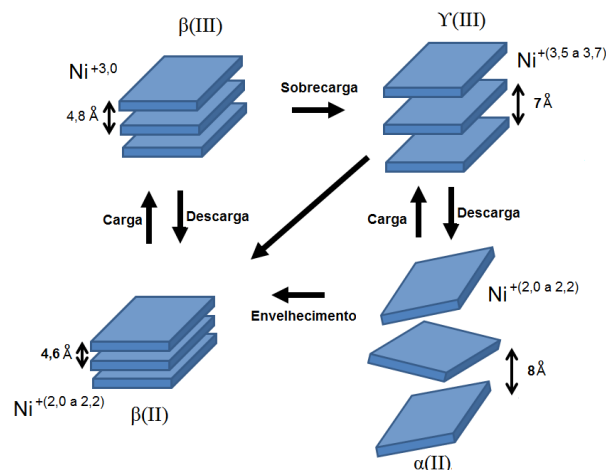


Figura 3.27: Diagrama de Bode relacionando as diferentes estruturas de hidróxido e oxi-hidróxido de níquel (adaptada da referência [62]).

A Fig. 3.28 mostra um gráfico típico de voltametria cíclica para diferentes taxas de varredura de potencial para outra amostra de NiO/CNT/ITO com concentração de óxido de níquel de $140\mu\text{g}/\text{cm}^2$. As curvas CV possuem um formato parecido para diferentes taxas de varredura, apresentando um perfil quase retangular ao longo do eixo do potencial, e com simetria em relação ao zero da corrente, uma evidência das propriedades capacitivas do material. Um aumento linear da intensidade da corrente com a taxa de varredura ($I=Cv$) indica a natureza capacitiva do material nanocompósito. A dependência da corrente com o potencial poderia ser atribuída às reações redox do óxido de níquel. A ausência de picos redox nos voltamogramas indica que o mecanismo de armazenagem de carga é um processo de superfície limitada de transferência de carga, em vez de um controlado por uma difusão [59]. Observa-se que a intensidade da corrente catódica permanece em um valor alto na faixa de potencial de 0,8 V até 0,5 V depois diminui na faixa de potencial de 0,5 V até 0,2 V e volta a aumentar na faixa de 0,2 V até 0,0 V. Isso indica que a capacitância tem um valor maior na faixa de 0,2 até 0,0 V que na faixa de 0,5 até 0,2 V. Isso concorda com o que foi discutido para as curvas de descarga da Fig. 3.26a. Porém o aumento da intensidade corrente catódica observado no voltamograma, na faixa de potencial 0,8 V até 0,5 V, deve estar associado a processos faradaicos, pois a curva de descarga indica uma capacitância menor nessa faixa de potencial em comparação com as outras faixas.

A Fig. 3.29 mostra um gráfico de densidade de energia em função da densidade de potência para as amostras das Figs. 3.26 e 3.28. As densidades de energia e potência foram determinadas a partir das curvas de descarga (Fig. 3.26a) utilizando-se as seguintes relações: $d_W = \frac{I}{m} \int V(t)dt$ e $d_P = \frac{dW}{\Delta t}$. A partir das curvas de voltametria cíclica (Fig. 3.28) utilizaram-se as relações: $d_P = \frac{1}{m} \int I(V)dV$ e $d_W = d_P \frac{\Delta V}{v}$. Observa-se que a densidade de energia máxima apresentada é aproximadamente 15 kJ/kg, superior ao valor estimado anteriormente por medidas de EIE 10 kJ/kg. Porém, a maior densidade de potência apresentada é de aproximadamente 5 kW/kg, inferior a estimada por EIE (60 kW/kg). Isso mostra que a resistência em série estimada pelo experimento de EIE (Fig. 3.25a) foi inferior à resistência em série apresentada pela amostra nos experimentos de CV e DG (Fig. 3.26 e 3.28). Uma explicação para essas diferenças seria o fato da descarga aumentar a resistência do material. Não foram realizados experimentos com taxas de potência mais elevadas pois, para os experimentos de voltametria cíclica com taxa de varredura superior a 300 mV/s, e para os experimentos

de carga e descarga com densidade de corrente superior a 5 A/g, as amostras eram danificadas (frequentemente se soltavam do substrato) impossibilitando a medida. Contudo, o valor de densidade de potência máxima desempenhada pelo nanocompósito é compatível com outros nanocompósitos semelhantes reportados na literatura [56, 57].

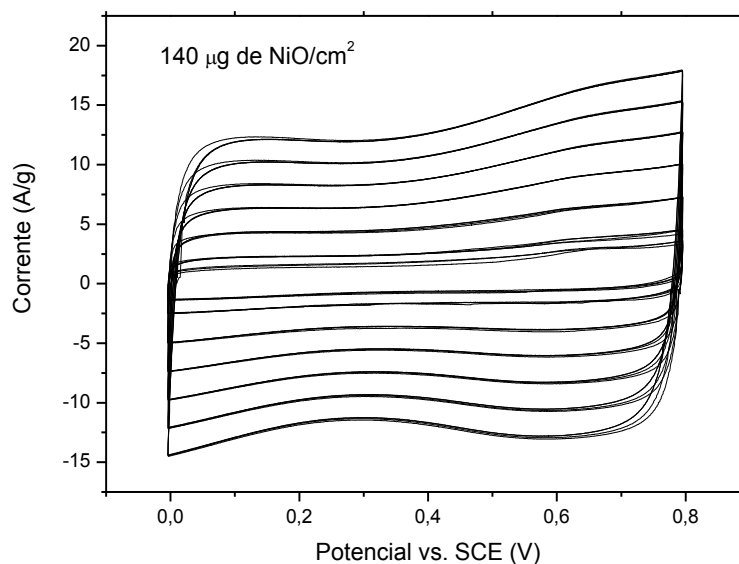


Figura 3.28: Voltametria Cíclica em diferentes taxas de varreduras: 30 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 150 mV/s, 200 mV/s, 250 mV/s e 300 mV/s. para o substrato de NiO/CNT/ITO ($140\mu\text{g}/\text{cm}^2$), em solução aquosa de 1M NaCl.

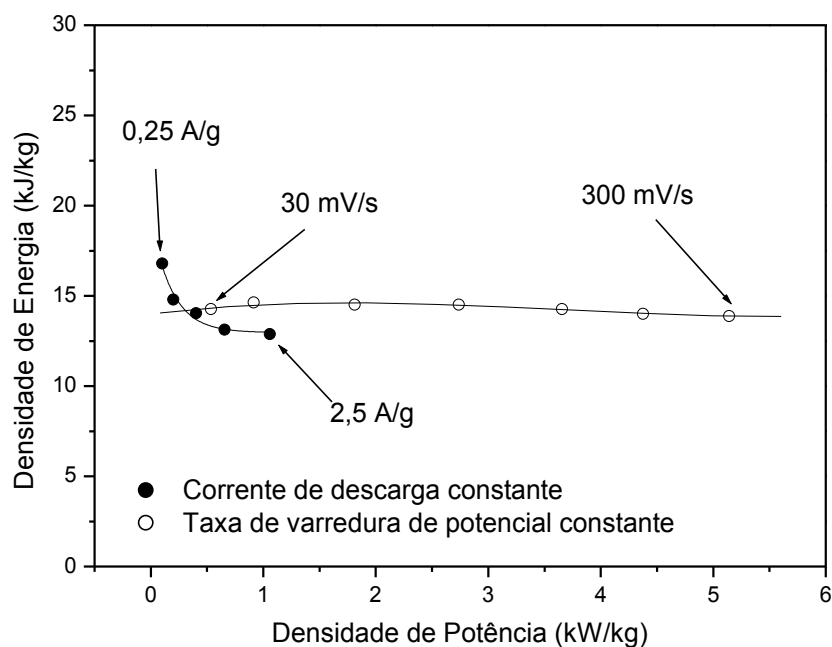


Figura 3.29: Diagrama de Ragone para um substrato de NiO/CNT/ITO ($140\mu\text{g}/\text{cm}^2$), em solução aquosa de 1M NaCl. As densidades de potencia e energia foram determinadas através das curvas de descarga para diferentes densidades de corrente e através das curvas de voltametria cíclica para diferentes taxas de varreduras.

A Fig. 3.30a mostra um gráfico de capacitância específica em função do número de ciclos obtido através da curva de descarga para diferentes densidades de corrente para amostras de NiO/CNT/ITO e NiO/ITO, com concentração fixa de óxido de níquel. Observa-se que as capacitâncias das amostras diminuem com a ciclagem e que a queda é mais acentuada nos primeiros ciclos. A capacitância para as amostras com nanotubos é aproximadamente 50% maior que a capacitância das amostras sem nanotubo. Para a densidade de corrente de 2,5 A/g, observa-se que a amostra sem CNT perde suas características capacitivas iniciais após uma ciclagem superior a 500 ciclos, mas para a amostra com nanotubos de carbono, as características se mantêm por mais ciclos mesmo para uma densidade de corrente superior (3,75 A/g). Isso indica que o nanocompósito tem uma estabilidade cíclica maior que óxido de níquel, pois suporta um maior número de ciclos de carga e descarga que o óxido puro, sem perder suas características capacitivas. Uma explicação para isso é que os CNTs mantem o filme mais coeso. Também, como indicado nos espectros de impedância (Fig. 3.17), o nanocompósito tem maior condutividade que o óxido. A diminuição da resistência em série do eletrodo devido à presença dos CNTs minimizaria os danos causados pela sobrecarga de potencial que leva a deterioração do eletrodo. Além disso, estudos indicam que a eficiência eletroquímica do NiO aumenta com a diminuição do seu grau de cristalização [63]. Talvez, os nanotubos de carbono afetem a estrutura e o grau de cristalização do óxido formado. Futuramente isso poderia ser investigado através de medidas de Difractometria de Raios-X (DRX).

Como discutido anteriormente (Fig. 3.25a), a resistência equivalente em série R_s do nanocompósito pode ser obtida dos espectros de impedância. Outra forma, de determinar-se a resistência do nanocompósito é através da queda ôhmica de potencial ΔV_{drop} durante a descarga. Em um experimento de carga/descarga, a resistência equivalente em série da amostra pode ser determinada através da relação $\Delta V_{\text{drop}} = R_s I$.

A Fig. 3.30b mostra o primeiro e o milésimo ciclo de carga/descarga da amostra com nanocompósito da Fig. 3.30a. O valor do ΔV_{drop} para o primeiro ciclo de carga/descarga em destaque na Fig. 3.30b é da ordem de 5 mV, ou seja, $R_s \sim 100 \Omega$. Para o milésimo ciclo o valor do ΔV_{drop} é aproximadamente o dobro do primeiro ciclo, ou seja, $R_s \sim 200 \Omega$. Portanto, a resistência da amostra aumentar com a ciclagem, seria uma explicação para as diferenças nos valores de resistência avaliados pela EIE (23 – 32 Ω , Fig. 3.25a) e os valores de resistência avaliados pelo ΔV_{drop} das curvas de

descarga da Fig. 3.30b. Nos experimentos de EIE (Fig. 3.25a) foram utilizadas sempre amostras novas que não haviam passado por nenhum experimento eletroquímico anterior (CV ou carga/descarga). Contudo, antes da realização dos experimentos de carga/descarga (Fig. 3.30) realizou-se uma voltametria cíclica em diferentes taxas de varredura (~ 30 ciclos), o que pode ter feito a resistência das amostras aumentar de ~ 30 Ω para 100 Ω . Esse aumento da resistência com a ciclagem pode ser causado por bolhas formadas entre o ITO e o filme de nanocompósito devido à evolução de gases. Na verdade, é fácil “descolar” o filme do substrato aplicando-se uma densidade de corrente adequada. Outra explicação para este aumento da resistência seria a mudança estrutural inevitável que ocorre com óxido de níquel durante um ciclo de carga/descarga. Novamente, esta mudança estrutural poderia ser investigada por DRX.

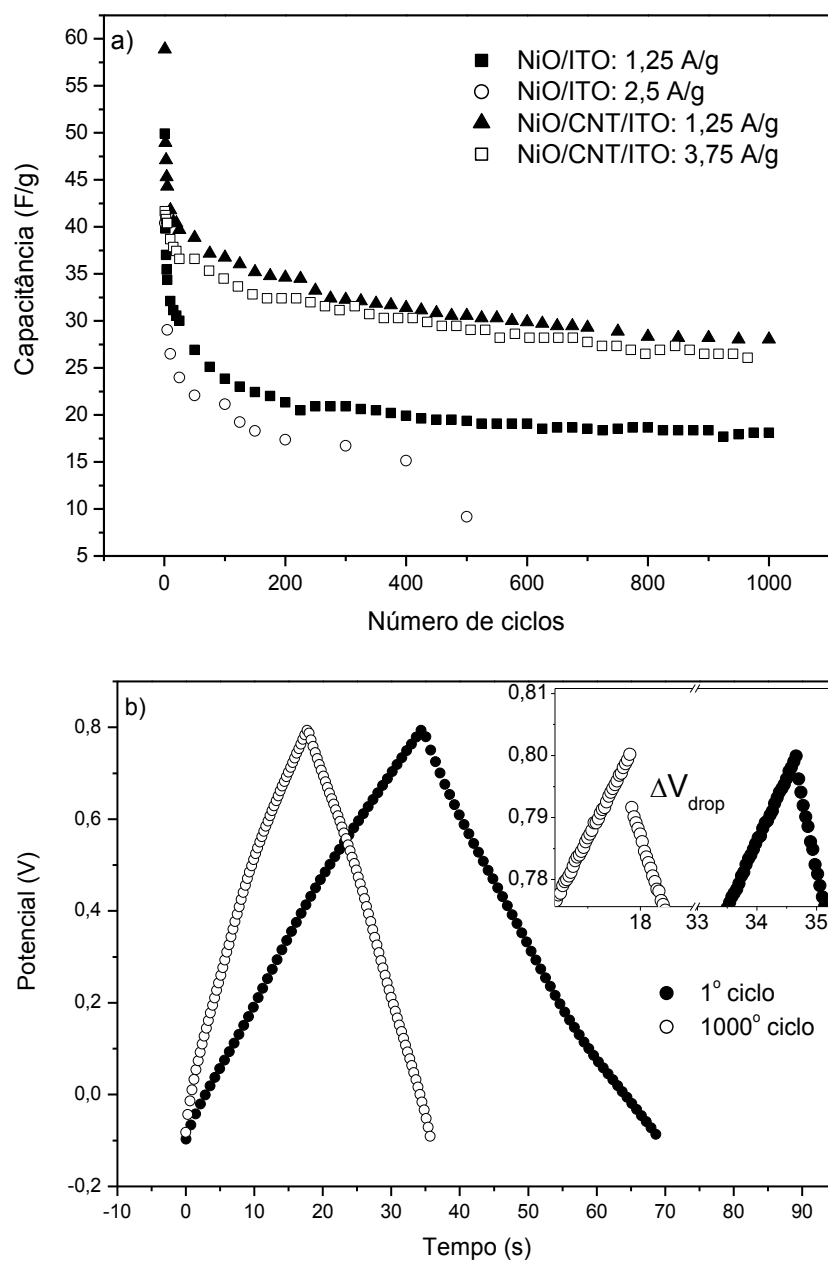


Figura 3.30: a) Gráfico da capacitância específica em função do número de ciclos obtido através da curva de descarga para diferentes densidades de corrente: 1,9 A/g e 3,8 A/g para substrato de NiO/ITO ($140\mu\text{g}/\text{cm}^2$); 1,9 A/g e 5,6 A/g para substrato de NiO/CNT/ITO ($140\mu\text{g}/\text{cm}^2$). b) Curva de carga e descarga para o 1º. e 1000º. ciclo com densidade de corrente 1,25 A/g para substrato de NiO/ITO ($140\mu\text{g}/\text{cm}^2$); em solução aquosa de 1M NaCl.

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesse trabalho foram fabricados eletrodos nanocompósitos revestidos de nanotubos de carbono e óxido de níquel visando aplicações em capacitores eletroquímicos. A estratégia adotada para depositar os filmes de nanotubos sobre a superfície do substrato de ITO foi a Deposição Eletroforética. O filme nanocompósito final foi obtido através da Eletrodeposição Potenciostática de níquel metálico sobre os nanotubos pré-depositados sobre o ITO e posterior tratamento térmico deste eletrodo para a formação do óxido. Estudou-se os efeitos deste tratamento térmico sobre a resistência em série e a capacitância nos diferentes eletrodos: ITO puro, NiO/ITO, CNT/ITO e NiO/CNT/ITO. Isso é importante para o emprego desses eletrodos em supercapacitores, pois quanto menor a resistência em série, maior a potência máxima do capacitor e quanto maior a capacitância, maior a energia máxima armazenada nele.

Após passar pelo tratamento térmico os diferentes eletrodos estudados apresentaram uma resistência equivalente em série da mesma ordem de grandeza. Mas o eletrodo de NiO/CNT/ITO apresentou uma capacitância maior que todos os outros eletrodos. O alto desempenho eletroquímico desse nanocompósito está associado à combinação da grande área superficial dos nanotubos de carbono à pseudocapacitância do óxido de níquel.

Através de experimentos de EIE e CV verificou-se que na faixa de potencial de 0,0 V à 0,8 V o eletrodo nanocompósito apresentou um comportamento típico de um sistema de bloqueio. Nessa faixa foi observada uma dependência da capacitância do eletrodo com o potencial aplicado, indicando as possíveis reações de oxirredução envolvendo o eletrólito e o óxido de níquel. Para potenciais acima de 0,8 V ou abaixo de 0,0 V o comportamento do eletrodo passa a ser dominado por processos faradaicos afastando-se do caso de total bloqueio.

A faixa de potencial encontrada (0,0V à 0,8V) para o funcionamento capacitivo do nanocompósito desenvolvido nesse trabalho foi maior que a encontrada na literatura para o mesmo óxido (~0,5 V) [64]. Mas a capacitância máxima obtida (~35 F/g) é inferior se comparada à de outros nanocompósitos de CNT e óxido já estudados [49; 50]. Contudo, o nanocompósito produzido neste trabalho desempenhou densidades de energia máxima (~15 kJ/kg) e potência máxima (~ 5 kW/kg) compatíveis

com de supercapacitores. Além disso, o nanocompósito apresentou maior estabilidade cíclica que o óxido sem nanotubo. Devido à estas propriedades, conclui-se esse nanocompósito é um material promissor para o emprego no desenvolvimento de dispositivos de alta densidade de energia e alta densidade de potência.

Como perspectivas futuras, estudos poderiam ser realizados para melhorar ainda mais as propriedades capacitivas do nanocompósito produzido nesse trabalho. A adição de outro óxido que apresente uma pseudocapacitância para potenciais mais negativos, como o óxido de ferro [65], ou, a utilização de outro solvente ou aditivo no eletrólito [66] poderia aumentar a largura da faixa de potencial de trabalho e/ou a capacitância do nanocompósito e, conseqüentemente aumentar sua densidade de energia. O estudo de outro substrato, como a folha de níquel, poderia melhorar a aderência do filme ao substrato, talvez possibilitando uma densidade de energia e de potência ainda mais elevadas para o nanocompósito. Também poderiam ser realizados experimentos de Difractometria de Raio-X para verificar a influência dos nanotubos de carbono na cristalização do óxido de níquel formado e o comportamento estrutural do óxido em função dos ciclos de carga e descarga. Outra perspectiva é explorar a aplicação desse nanocompósito no desenvolvimento de biossensores ou células fotovoltaicas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SEARS, F., YOUNG, H. D., FREEDMAN, R. A., ZEMANSKY, M. W. **Física 3 – Eletromagnetismo**. 12 ed. São Paulo: Editora Addison Wesley, 2009.
- [2] ANDRADES, J. C. C.. **Eletricidade 4: Capacitores e indutores**. Rio de Janeiro. mimeo.
- [3] BOYLESTAD, R. **Introdução à análise de circuitos**. 10^a. ed. São Paulo: Pearson, 2004.
- [4] LU, M., BEGUIN F., FRACKOWIAK E. **Supercapacitors: Materials, Systems and Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2013.
- [5] YU A., CHABOT V., ZHANG J. **Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications**. Flórida: CRC Press, 2013.
- [6] VON HELMHOLTZ, H. L. F. Studien über electrische Grenzsichten. **Ann. Physik**, v. 243, n. 7, p. 337–382, 1879.
- [7] GOUY, M. Sur la Constitution de la Charge Électrique à la Surface d'un Électrolyte. **J. Phys. Theor. Appl.** v. 9, n. 1, p. 457-468, 1910.
- [8] CHAPMAN, D. L. A contribution to the theory of electrocapillarity. **Phil. Mag.** v. 25, n. 148, 475-481, 1913.
- [9] STERN, O. Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht. **Z. Elektrochem.** v. 30, n. 21-22, p. 508-516, 1924.
- [10] KIAMAHALLEH, M. V. et al. Multiwalled Carbon Nanotubes Based Nanocomposites for Supercapacitors: A Review of Electrode Materials. **NANO: Brief Reports and Reviews**, v. 7, n. 2, 2012.
- [11] KÖTZ, R.; CARLEN, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15–16, 2000.
- [12] CONWAY, B. E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications. **Kluwer Academic/Plenum Publishers**, New York, 1999.
- [13] BURKE, A. Ultracapacitors: Why, How, and Where is the Technology. **J. Power Sources**, v. 91, n. 1, p. 37-50, 2000.
- [14] CHEN, X.L. et al. Improvement in Electrochemical Capacitance of Carbon Materials by Nitric Acid Treatment. **J. Power Sources**, v. 184, n. 2, p. 668-674, 2008.

- [15] HALPER, M. S.; ELLENBOGEN, J. C. Supercapacitors: A Brief Overview, **MITRE Nanosystems Group**, The MITRE Corporation, McLean, Virginia, USA, 2006.
- [16] FRACKOWIAK, E.; BEGUIN, F. Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors. **Carbon**, v. 39, p. 937–950, 2001.
- [17] BONNEFOI, L. et al. Electrode Compositions for Carbon Power Supercapacitors. **J. Power Sources** v. 80, n. 102, p. 149-155, 1999.
- [18] ARICÒ, A. S. et al. Nanostructured Materials for Advanced Energy Conversion and Storage Devices. **Nat. Mater.**, v. 4, n. 5, 366-377, 2005.
- [19] DAI, L. et al. Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage. **Small**, v. 8, n. 8, p. 1130–1166, 2012.
- [20] OBREJA, V. V. N. On the Performance of Supercapacitors with Electrodes Based on Carbon Nanotubes and Carbon Activated Material - A Review. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 40, n. 7, p. 2596-2605, 2008.
- [21] BOCCACCINI, A.R. et al. Electrophoretic Deposition of Carbon Nanotubes. **Carbon**, v. 44, p. 3149–3160, 2006.
- [22] BOYEA, J. M. et al. Carbon Nanotube-Based Supercapacitors: Technologies and Markets. **Nanotechnol. Law Bus.**, v. 4, n. 1, p. 585-593, 2007.
- [23] Chi, D. H. et al. Electronic Structures of Pt Clusters Adsorbed on (5, 5) Single Wall Carbon Nanotube. **Chem. Phys. Lett.** v. 432, n. 1, p. 213-217, 2006.
- [24] BIEST, O. O. VAN DER; VANDEPERRE, L. J. Electrophoretic Deposition of Materials. **Annual Review of Materials Science**, v. 29, p. 327-352, 1999.
- [25] BOCCACCINI, A.R. et al. Multi-Walled Carbon Nanotube Coatings Using Electrophoretic Deposition (EPD). **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 88, n. 4, p. 980–982, 2005.
- [26] ARBIZZANI, C. et al. New trends in electrochemical supercapacitors. **J. Power Sources**, v. 100, n. 102, p. 164-170, 2001.
- [27] ARBIZZANI, C. et al. Polymer-Based Redox Supercapacitors: A Comparative Study. **Electrochim. Acta**, v. 41, p. 21-26, 1996.

- [28] FRACKOWIAK, E. et al. Supercapacitors Based On Conducting Polymers/Nanotubes Composites. **J. Power Sources**, v. 153, n. 2, 413-418, 2006.
- [29] ISMAIL, Y. A. et al. Hydrogel-Assisted Polyaniline Microfiber as Controllable Electrochemical Actuatable Supercapacitor. **J. Electrochem. Soc.** v. 156, n. 4, A313, 2009.
- [30] WEN, S. et al. The Role of Cations of the Electrolyte for the Pseudocapacitive Behavior of Metal Oxide Electrodes, MnO₂ And RuO₂. **Electrochim. Acta**, v. 50, n. 2-3, p. 849-855, 2004.
- [31] KIM, I. H. et al. Synthesis and Electrochemical Characterization of Vanadium Oxide on Carbon Nanotube Film Substrate for Pseudocapacitor Applications. **J. Electrochem. Soc.**, v. 153, n. 6, A989-A996, 2006.
- [32] WANG S. et al. Influence of Surface Treatment on Preparing Nanosized TiO₂ Supported on Carbon Nanotubes. **Appl. Surf. Sci.**, v. 255, n. 5 (2), p. 3263-3266, 2008.
- [33] YOON, Y. I.; KO, J. M. CoNi Oxide/Carbon-Nanofiber Composite Electrodes for Supercapacitors. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 3, p. 1340-1347, 2008.
- [34] KIM Y. T. et al. Highly Dispersed Ruthenium Oxide Nanoparticles on Carboxylated Carbon Nanotubes for Supercapacitor Electrode Materials. **J. Mater. Chem.**, v. 15, p. 4914–4921, 2005.
- [35] LEE, J.Y. et al. Nickel Oxide/Carbon Nanotubes Nanocomposite for Electrochemical Capacitance. **Synthetic Metals**, v. 150, p. 153–157, 2005.
- [36] PATAKE, V. D. et al. Electrodeposited Porous and Amorphous Copper Oxide Film for Application in Supercapacitor. **Mater. Chem. Phys.**, v. 114, n. 1, p. 6-9, 2009.
- [37] NAGARAJAN, N.; ZHITOMIRSKY, I. Cathodic Electrosynthesis of Iron Oxide Films for Electrochemical Supercapacitors. **J. Appl. Electrochem.**, v. 36, n. 12, 1399-1405, 2006.
- [38] DENG, M. G. Investigation of Anion Reducing Agents Prepared Mesoporous MnO₂ for Supercapacitors. **J. Funct. Mater.**, v. 39, n. 12, p. 2002-2004, 2008.
- [39] COTTINEAU, T., et al. Nanostructured Transition Metal Oxides for Aqueous Hybrid Electrochemical Supercapacitors. **Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process.**, v. 82, n. 4, p. 599-606, 2006.

- [40] KO, J. M.; KIM, K. M. Electrochemical Properties of MnO₂/Activated Carbon Nanotube Composite as an Electrode Material for Supercapacitor. **Mater. Chem. Phys.** v. 114, n. 2-3, p. 837-841, 2009.
- [41] WU, N. L. et al. Iron Oxide Supercapacitors . In R. J. Brodd, D. H. Doughty, J. H. Kim, M. Morita, K. Naoi, G. Nagasubramanian, and C. Nanjundiah (Eds). **Electrochemical Capacitor and Hybrid Power Sources: PV 2002-7**. Pennington, NJ: The Electrochemical Society Proceedings Series, 2002. p. 95-106.
- [42] JIANG, J.; KUCERNAK, A. Electrochemical Supercapacitor Material Based on Manganese Oxide: Preparation and Characterization. **Electrochim. Acta**, v. 47, n. 15, 2381-2386, 2002.
- [43] VENZLAFFA, H. et al. Accelerated cathodic reaction in microbial corrosion of iron due to direct electron uptake by sulfate-reducing bacteria. **Corrosion Science**, v. 66, p 88–96, 2013.
- [44] ZHENG, S. et al. Mechanism of (Mg, Al, Ca)-Oxide Inclusion-Induced Pitting Corrosion in 316L Stainless Steel Exposed to Sulphur Environments Containing Chloride Ion. **Corrosion Science**, v. 67, p. 20–31, 2013.
- [45] ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. Pennington, NJ: The Electrochemical Society Proceedings Series/ John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [46] RODRIGUES, A. M. **Preparação e Caracterização Eletroquímica de Filmes Fino de Nanotubos de Carbono Depositados Sobre o ITO**. 2011. 62f. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- [47] FRANCO, J. R. **Deposição Eletroforética de Nanotubos de Carbono**. 2009. 75f. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- [48] DEVILLERS, N. et al. Review of Characterization Methods for Supercapacitor Modelling. **Journal of Power Sources**, v. 246, p. 596-608, 2014.
- [49] ZHANG, L.L. et al. A Composite Electrode Consisting of Nickel Hydroxide, Carbon Nanotubes, and Reduced Graphene Oxide with an Ultrahigh Electrocapacitance. **Journal of Power Sources**, v. 222, p. 326-332, 2013.

- [50] BREZESINSKI, T. et al. Next Generation Pseudocapacitor Materials from Sol–Gel Derived Transition Metal Oxides. **J Sol-Gel Sci Technol**, v. 57, n. 3, p. 330–335, 2011.
- [51] SONAVANE, A.C. et al. Efficient Electrochromic Nickel Oxide Thin Films by Electrodeposition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 489, n. 2, p. 667–673, 2010.
- [52] VIDOTTI, M. et al. Eletrodos Modificados por Hidróxido de Níquel: Um Estudo de Revisão sobre suas Propriedades Estruturais e Eletroquímicas Visando suas Aplicações em Eletrocatalise, Eletrocromismo e Baterias Secundárias. **Quim. Nova**, v. 33, n. 10, 2176-2186, 2010.
- [53] ZHU, W. H. et al. A Study of the Electrochemistry of Nickel Hydroxide Electrodes with Various Additives. **Journal of Power Sources**, v.56, n.1, p.75-79, 1995.
- [54] XING, W. et al. Synthesis and Electrochemical Properties of Mesoporous Nickel Oxide. **Journal of Power Sources**, v. 134, n. 2, p. 324–330, 2004.
- [55] WU, M.; et al. Comparative Studies of Nickel Oxide Films on Different Substrates for Electrochemical Supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 159, n. 1, p. 365-369, 2006.
- [56] WANG, Y. -G. et al. Electrochemical Capacitance Performance of Hybrid Supercapacitors Based on Ni(OH)₂/Carbon Nanotube Composites and Activated Carbon. **J. Electrochem. Soc.**, v. 153, n. 4, p. 743-748, 2006.
- [57] JENA , A. et al. Carbonaceous Nickel Oxide Nano-Composites: As Electrode Materials in Electrochemical Capacitor Applications. **Journal of Power Sources**, v. 23715, p. 156-166, 2013.
- [58] CURILAZO, R. et al. Eletrodos Modificados com Hidróxido de Níquel para Determinação de Uréia. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 28, n.2, p. 93-98, 2007.
- [59] WANG, X. et al. Electrochemical Study of Nanostructured Multiphase Nickel Hydroxide. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 8, n. 2, p. 101-108, 2005.
- [60] BERNARD, M. C. et al. Characterisation of New Nickel Hydroxides During the Transformation of α -Ni(OH)₂ to β -Ni(OH)₂ by Ageing. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 1, p.91-93, 1996.

- [61] WEHRENS-DIJKSMA, M.; NOTTEN, P. H. L. Electrochemical Quartz Microbalance Characterization of Ni(OH)₂-based Thin Film Electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 18, p.3609-3621, 2006.
- [62] BODE, H., DEHMELT, K., WITTE, J., Zur kenntnis der nickelhoxydelektrode-- I. Über das nickel (II)-hydroxidhydrat. **Electrochimica Acta**, v. 11, p.1079-1087, 1966.
- [63] WANG, S.-F. et al. Carbon-Coated Nickel Magnetic Nanoparticles Modified Electrodes as a Sensor for Determination of Acetaminophen. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 123, n. 1, p.495-500, 2007.
- [64] FISHER, R. A. et al. Functionalized Carbon Nanotube Supercapacitor Electrodes: A Review on Pseudocapacitive Materials. **ECS J. of Solid State Science and Technology**, v. 2, n. 10, p. 3170-3177, 2013.
- [65] QU, Q. et al. 2D Sandwich-like Sheets of Iron Oxide Grown on Graphene as High Energy Anode Material for Supercapacitors. **Adv. Mater.**, v. 23, n. 46, p. 5574-5580, 2011.
- [66] LEE, J.Y. et al. Nickel Oxide/Carbon Nanotubes Nanocomposite for Electrochemical Capacitance. **Synthetic Metals**, v. 150, n. 2, p. 153–157, 2005.