

ROSIELLEN SILVA PASSOS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ELETRODOS
DE NANOCOMPÓSITO DE NANOFLOCOS DE GRAFITE E ÓXIDO DE
NÍQUEL PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2018

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

T

P289p
2018

Passos, Rosiellen Silva, 1991-
Preparação e caracterização eletroquímica de eletrodos de nanocompósito de nanoflocos de grafite e óxido de níquel para aplicação em supercapacitores / Rosiellen Silva Passos. - Viçosa, MG, 2018.

vi, 51f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Álvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 49-51.

1. Nanocompósitos (Materiais). 2. Supercapacitores. 3. Voltametria. 4. Coulometria. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada. II. Título.

CDD 22. ed. 620.118

ROSIELLEN SILVA PASSOS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ELETRODOS DE
NANOCOMPÓSITO DE NANOFLOCOS DE GRAFITE E ÓXIDO DE NÍQUEL
PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

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

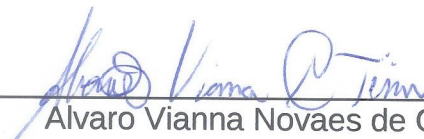
APROVADA: 12 de julho de 2018.



Clodoaldo Irineu L. de Araujo



Maximiliano Luis Munford



Alvaro Vianna Novaes de C. Teixeira
(Orientador)

*“We must have perserverence and above all
confidence in ourselves. We must believe
that we are gifted for something.”*

- Marie Curie

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por essa vitória alcançada e por todas as bênçãos em minha vida.

Agradeço imensamente a minha família, especialmente minha mãe, Rosilene, por todo carinho, compreensão e força. Ao meu irmão, Junin, pelo suporte. Ao meu pai, Guilherme, que está no céu me protegendo e me dando força sempre.

Agradeço meu namorado, Thiago, por todo carinho, suporte e força.

Agradeço aos meus amigos de Viçosa, Betim e Belo Horizonte por todo apoio.

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

Agradeço a CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Agradeço aos meus colegas e amigos do Laboratório LESPA-UFV - Aline, Hamilton, Victória e Camila pela amizade, apoio e ajuda. Especialmente Aline e Hamilton por todos ensinamentos e sugestões no trabalho.

Agradeço ao professor René pelas medidas de MEV.

Agradeço ao professor Luciano pelas medidas RAMAN

Agradeço ao meu orientador, professor Maximiliano Munford, pelas orientações e compreensão nesse período de trabalho em conjunto. Pela proposta e por todas as discussões a respeito do trabalho.

Agradeço ao meu orientador professor Alvaro V. Teireixa.

SUMÁRIO

RESUMO.....	v
ABSTRACT	vi
1. OBJETIVOS.....	1
2. INTRODUÇÃO.....	1
2.1 PROCESSOS ELETROQUÍMICOS EM SUPERCAPACITORES	1
2.2 NANOCOMPÓSITO PARA ELETRODOS DE SUPERCAPACITORES ...	8
3. PROCEDIMENTO	11
3.1 PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO DE GRAFITE VIA ESFOLIAÇÃO EM SOLUÇÃO	11
3.2 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE FILMES FINOS DE NFG	12
3.3 PREPARAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO (NFG-NiO)	13
4. CARACTERIZAÇÃO.....	15
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	15
4.1.1 MICROSCOPIA DE VARREDURA.....	15
4.1.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	17
4.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	20
4.2.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA	20
4.2.2 CRONOCOULOMETRIA	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV.....	25
5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	28
5.3 NANOFLOCOS DE GRAFITE.....	31
5.3.1 EFEITO DO TRATAMENTO EM ÁCIDO ACÉTICO	31
5.3.2 QUANTIDADE DE DEPÓSITO NO FILME FINO DE NANOFLOCOS DE GRAFITE	32
5.3.3 COMPARAÇÃO ENTRE NANOFLOCOS DE GRAFITE E GRAFENO OXIDADO	33
5.4 NANOCOMPÓSITO.....	36
5.4.1 EFEITO DA ADIÇÃO DE ÓXIDO DE NÍQUEL.....	36
5.4.2 COMPARAÇÃO ENTRE OS ELETROLITOS DE E Na ₂ SO ₄ e KOH.....	38
5.4.3 QUANTIDADE DE DEPÓSITO DE NiO	40
5.4.4 CRONOCOULOMETRIA EM REGIME LIMITADO POR DIFUSÃO	41
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	47
7. REFERÊNCIAS.....	49

RESUMO

PASSOS, Rosiellen Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2018. **Preparação e Caracterização Eletroquímica de eletrodos de Nanocompósito de Nanoflocos de Grafite e Óxido de Níquel para aplicação em Supercapacitores.** Orientador: Alvaro Viana Novaes de Carvalho Teixeira.

Os nanocompósitos de materiais grafíticos e óxidos metálicos se tornaram materiais muito promissores para aplicação em eletrodos de Supercapacitores devido a capacidade de armazenar grande quantidade de carga. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar eletroquimicamente filmes finos de nanocompósitos de Nanoflaco de Grafite (NFG) e Óxido de Níquel (NiO) para aplicação em eletrodos de Supercapacitores. O NFG foi preparado por meio de esfoliação mecânica de grafite natural em solução. A “solução suspensa” foi composta de dodecil sulfato de sódio, água deionizada, dimetilformamida e grafite natural. A esfoliação mecânica foi realizada utilizando um *Mixer* de uso doméstico. A deposição foi feita através da técnica de *Drop Casting* sobre substrato de aço inox. Os eletrodos de NFG foram caracterizados pelas técnicas de Voltametria cíclica (CV, *cyclic voltammetry*), RAMAN e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A partir de eletrodeposição o níquel foi depositado sobre o filme fino de NFG. Após tratamento térmico obteve-se o nanocompósito de NFG e NiO, a caracterização eletroquímica destes eletrodos foi feita por CV e Cronocoulometria, juntamente com as técnicas de RAMAN e MEV. Os resultados mostraram que o método de esfoliação de grafite natural desenvolvido é uma rota viável de preparação, possui grande potencial para aplicação em eletrodos de Supercapacitores. Os parâmetros da preparação dos eletrodos de NFG foram analisados em relação à Capacidade, Q^* . O eletrodo de Nanocompósito armazena mais carga que o de NFG. Os resultados também mostraram que no eletrólito de KOH o Nanocompósito possui melhor desempenho eletroquímico do que no eletrólito de Na_2SO_4 . O óxido de níquel decorou os nanoflocos e para $200\mu g/cm^2$ de NiO depositado o NFG foi completamente coberto. O eletrodo de Nanocompósito com $160\mu g/cm^2$ de NiO atingiu o maior valor de Capacidade, *termo de difusão* e carga total. Enquanto que o com $200\mu g/cm^2$ apresentou maior comportamento simétrico na carga e descarga.

ABSTRACT

PASSOS, Rosiellen Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2018. **Preparing and characterizing electrochemically electrode of nanocomposite of Nanoflakes of Graphite and Nickel Oxide for application in Supercapacitors.** Adviser: Alvaro Viana Novaes de Carvalho Teixeira.

The nanocomposites of graphite materials and metallic oxides have become very promising materials for application in Supercapacitors electrodes due to the capacity to store large amount of charge. The objective of this work is to prepare and characterize electrochemically thin films of nanocomposites of Nanoflakes of Graphene (NFG) and Nickel Oxide (NiO) for application in supercapacitors electrodes. In the used method, the NFG is prepared by mechanical exfoliation of natural graphite in solution. The "suspended solution" is composed of sodium dodecyl sulfate, deionized water, dimethylformamide and natural graphite. The mechanical exfoliation was performed using a domestic mixer. The deposition was done through the technique of Drop Casting on stainless steel substrate. The NFG electrodes were characterized by cyclic voltammetry (CV), RAMAN and Scanning Electron Microscopy (SEM). From electrodeposition, the nickel was deposited on the thin film of NFG. After thermal treatment, the NFG and NiO nanocomposite were obtained. The electrochemical characterization of these electrodes was done by CV and Cronocoulometry, together with the RAMAN and MEV techniques. The results show that the natural graphite exfoliation method developed is a viable preparation route, and it has great potential for application in Supercapacitors electrodes. The parameters of the preparation of the NFG electrodes were analyzed in relation to the Capacity, Q^* . The Nanocomposite electrode stores more charge than NFG. The results also show that in the KOH electrolyte the Nanocomposite has better electrochemical performance than in the Na_2SO_4 electrolyte. The nickel oxide decorated the nanoflakes, and for $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$ of NiO deposited, the NFG was completely covered. The Nanocomposite electrode with $160\mu\text{g}/\text{cm}^2$ of NiO reached the highest value of Capacity, *diffusion term* and total load. On the other hand, the Nanocomposite electrode with $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$ showed the highest symmetry in loading and unloading.

1. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi preparar e caracterizar eletroquimicamente filmes finos de Nanocompósitos de Nanoflocos de Grafite (NFG) e Óxido de Níquel (NiO) para aplicação em eletrodos de Supercapacitores. Dentro dos objetivos específicos estão: desenvolver nova rota de preparação e deposição no Laboratório de Eletrodeposição, Superfícies e Películas Avançadas (LESPA) de filmes finos grafíticos; otimizar os parâmetros de preparação dos eletrodos de NFG; obter o Nanocompósito de NiO e NFG com melhor desempenho eletroquímico; analisar os processos eletroquímicos no Nanocompósito a partir de novas técnicas de caracterização das utilizadas do LESPA.

2. INTRODUÇÃO

2.1 PROCESSOS ELETROQUÍMICOS EM SUPERCAPACITORES

Os Supercapacitores são dispositivos constituídos de dois eletrodos inseridos em um eletrólito (ver Figura 01). Os eletrodos destes dispositivos são coletores metálicos revestidos com um material ativo. Cada uma das interfaces eletrodo/eletrólito funciona como um capacitor, formando dois capacitores em série [1]. Os Supercapacitores armazenam energia a partir de processos eletroquímicos concomitantes: não-faradaicos e faradaicos. Nos processos não-faradaicos não há transferência de cargas através da interfaces dos eletrodos com o eletrólito. Neste processo a energia é armazenada na forma eletrostática devido à formação da dupla camada elétrica [2]. Nos processos faradaicos ocorre transferências de cargas na interface eletrodo/eletrólito, havendo reação de oxi-redução. Tais reações são regidas pela lei de Faraday, no caso dos Supercapacitores, acontecem muito rápido e apenas na interface [3][4].

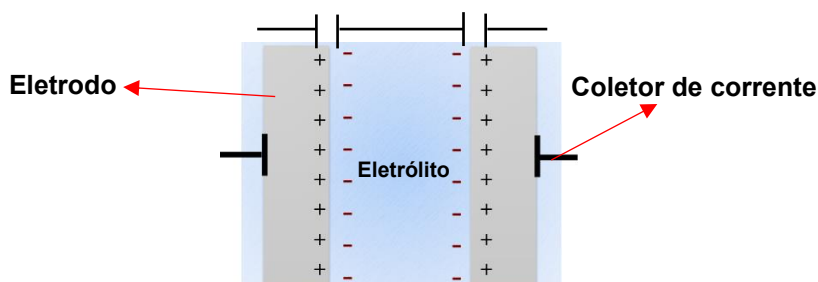


Figura 01. Esquema de um supercapacitor, dois eletrodos inseridos em um eletrólito.

Nos processos não-faradaicos o comportamento da interface eletrodo/eletrólito é análogo ao de um capacitor de placas paralelas [3]. A capacitância C é diretamente proporcional à área A dos eletrodos e inversamente proporcional à distância d dos planos de carga[5]. A distância d é extremamente pequena nos Supercapacitores (da ordem de angstroms) [6][3] resultando em uma capacitância extremamente elevada comparada à de capacitores convencionais.

Considerando somente os processos não-faradaicos, a célula eletroquímica com eletrodos de Supercapacitor pode ser modelado por um circuito RC. A Figura 02 mostra a capacitância da dupla camada C_d , a resistência do eletrodo/solução designada por R_s em um diagrama [3].

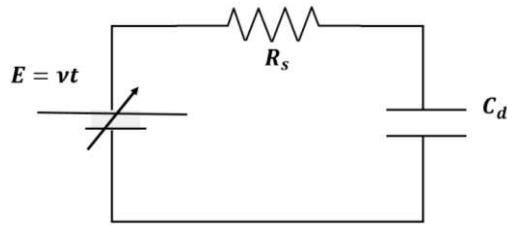


Figura 02. Diagrama de circuito RC-série para a interface eletrodo/eletrólito representada pelo capacitor com capacitância da dupla camada C_d e a resistência do eletrodo/solução designada por R_s .

Quando aplica-se um potencial que varia com tempo segundo uma taxa v , $E = v t$, tem-se que,

$$v t = i R_s + \frac{q}{C_d} \quad . \quad (1)$$

$$v t = \frac{dq}{dt} R_s + \frac{q}{C_d} \quad . \quad (2)$$

Evidenciando o diferencial da carga, tem-se,

$$\frac{dq}{dt} = \frac{vtC_d - q}{C_d R_s} \quad . \quad (3)$$

Se $q = 0$ e $t = 0$, a carga pode ser escrita como,

$$q = v C_d \left[t - C_d R_s e^{\frac{-t}{C_d R_s}} \right] \quad . \quad (4)$$

Diferenciando a equação (4) em relação ao tempo, tem-se que,

$$i = \nu C_d \left[1 - \exp\left(\frac{-1}{R_s C_d}\right) \right] \quad . \quad (5)$$

Deste modo, corrente que atravessa a interface é proporcional a taxa, ν ,

$$i_{\text{não-faradaica}} \propto \nu \quad . \quad (6)$$

Nos processos faradaicos a transferência de cargas pode ser controlada por um ou pela combinação dos seguintes processos: migração, convecção e difusão. Na migração o transporte de espécies carregadas acontece a partir da influência de um campo elétrico. No processo de convecção o transporte do soluto é causado por movimento hidrodinâmico do líquido. Já na difusão o transporte é provocado pelo gradiente de concentração. A maior parte da literatura trata apenas da transferência de cargas limitada por difusão, principalmente por este processo apresentar condições de reprodução mais fáceis [7]. A migração pode ser desprezada utilizando alta concentração de eletrólito suporte. A convecção pode ser minimizada mantendo eletrólito/eletrodo em repouso. Desta forma, o regime pode ser considerado limitado apenas por difusão. Segundo a equação de Nernst-Planck, quando o regime é limitado por difusão a taxa com as reações acontecem por área é dada pelo gradiente de concentração de íons na superfície do eletrodo [3],

$$\frac{\text{Taxa Reação}}{A} = D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad , \quad (7)$$

onde D é coeficiente de difusão, C é a concentração dos íons em solução a uma distância x superfície do eletrodo. Por outro lado pode-se definir a densidade de corrente a partir da lei de Faraday que relaciona a quantidade de N moles de substância que reagiram com a quantidade de carga consumida na reação, $N = \frac{Q}{nF}$ [3]. Assim, a taxa com que as reações acontecem é dada por,

$$\frac{dN}{dt} = \text{Taxa Reação} = \frac{i}{nF} \quad . \quad (8)$$

A taxa de reação por unidade de área a partir da Lei de Faraday pode ser escrita como,

$$\frac{\text{Taxa Reação}}{A} = \frac{i}{nFA} \quad (9)$$

Igualando as equações (7) e (9), tem-se que a corrente é proporcional ao gradiente de concentração de íons,

$$\frac{i}{nFA} = D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (10)$$

A Figura 03 representa a concentração de íons em função da distância x da superfície do eletrodo. A concentração no volume da solução é designada por C_o^* e a concentração na superfície do eletrodo por $C(x = 0)$. O fato do sistema ser mantido em repouso (sem efeitos de migração) resulta em uma camada estagnada de espessura $\delta(x)$, a espessura da camada de difusão [3]. Considerando que o gradiente de concentração pode ser linear dentro da camada de difusão, a expressão (6) pode ser escrita como,

$$\frac{i}{nFA} = D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = D \frac{C_o^* - C(x = 0)}{\delta} \quad (11)$$

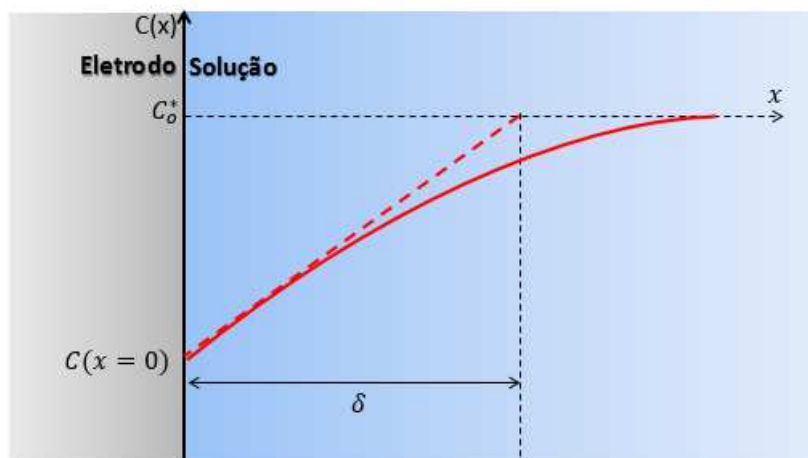


Figura 03. Perfil de concentração de espécies/íons próxima à interface eletrodo/eletrolito (a espessura da camada de difusão δ a partir da aproximação linear).

O tratamento feito pode ser empregado de maneira aproximada a fenômenos dependentes do tempo (transitórios), por exemplo, o acúmulo da camada de difusão em uma solução não agitada, onde a camada de difusão continua a crescer com o tempo (Figura 04). A equação (11) ainda se aplica, mas, neste caso, considera-se que a espessura da camada de difusão é uma quantidade dependente do tempo [3].

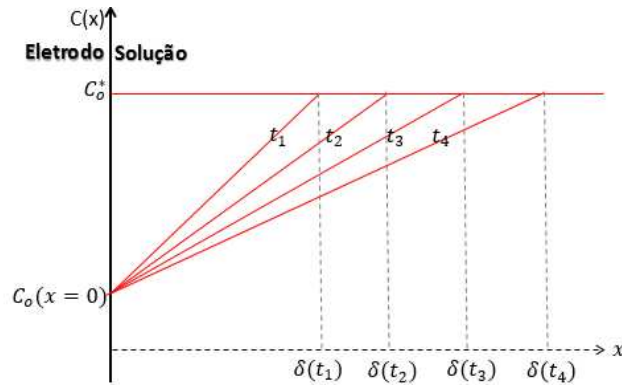


Figura 04. Perfil de concentração mostrando a evolução temporal da espessura da camada de difusão.

A medida que o tempo passa o volume da camada de difusão é dado por, $V = A\delta$. A corrente que flui pela perda da espécie que reage, a quantidade de íons eletrolizados, ou seja, os íons que reagiram, é dada por,

$$\text{Moles eletrolizados} \cong [C_0^* - C(x = 0)].A\delta \quad . \quad (12)$$

Esta quantidade, por sua vez, pode ser escrita a partir da Lei de Faraday,,

$$N = \frac{Q}{nF} \quad . \quad (13)$$

Assim,

$$\frac{Q}{nF} = [C_0^* - C(x = 0)].A\delta \quad . \quad (14)$$

$$[C_0^* - C(x = 0)].A\delta = \frac{1}{nF} \int_0^t i dt \quad . \quad (15)$$

Diferenciando a equação acima,

$$[C_o^* - C(x = 0)]. A \frac{d\delta}{dt} = \frac{i}{nF} \quad . \quad (16)$$

$$[C_o^* - C(x = 0)]. \frac{d\delta}{dt} = \frac{i}{nFA} \quad . \quad (17)$$

Mas, considerando a equação (11), tem-se que,

$$[C_o^* - C(x = 0)]. \frac{d\delta}{dt} = D \frac{C_o^* - C(x = 0)}{\delta} \quad . \quad (18)$$

Logo,

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{D}{\delta} \quad . \quad (19)$$

Considerando $\delta = 0$ e $t = 0$, tem-se que,

$$\delta(t) \cong (Dt)^{\frac{1}{2}} \quad . \quad (20)$$

Esta aproximação simples da evolução temporal da espessura da camada de difusão diferencia da descrição matemática rigorosa por um fator de $\frac{1}{\pi^{1/2}}$. De qualquer forma, tem-se que a espessura da camada de difusão cresce com o $t^{1/2}$. Substituindo o valor de $\delta = \sqrt{\pi Dt}$ [7] na equação (11), tem-se que,

$$i = \frac{nFAD^{1/2}[C_o^* - C(x = 0)]t^{-1/2}}{\pi^{1/2}} \quad . \quad (21)$$

Quando a taxa de reação consome totalmente os íons na superfície do eletrodo, a condição limite é atingida. Ou seja, a máxima corrente é obtida quando $C(x = 0) = 0$ e assim,

$$i_l = \frac{nFAD^{1/2} C_o^* t^{-1/2}}{\pi^{1/2}} \quad . \quad (22)$$

A equação (22) é conhecida como equação de Cottrell. Ela descreve a variação da corrente limite com o tempo quando um potencial constante é aplicado [7]. Quando o potencial varia com uma taxa ν ,

$$E = \nu t \quad , \quad (23)$$

o tempo, t , na equação (22) pode ser substituído por $t = E/\nu$ e assim,

$$i_l = \frac{nFAD^{1/2} C_o^* E^{-1/2}}{\pi^{1/2} \nu^{-1/2}} \quad . \quad (24)$$

Portanto, a corrente faradaica é proporcional a taxa que potencial é aplicado da seguinte maneira,

$$i_{faradaica} \propto \nu^{1/2} \quad . \quad (25)$$

Dados os processos faradaicos e não-faradaicos descritos acima, os Supercapacitores possuem maior densidade de energia que os capacitores convencionais. Isto pode ser observado no diagrama de Ragone de densidade de potência por densidade de energia da Figura 05 [8]. Também é possível observar que os Supercapacitores apresentam vantagem em relação as baterias convencionais no que diz respeito a densidade de potência [6]. As reações na bateria ocorrem no volume. Já nos Supercapacitores elas acontecem na interface eletrodo/eletrólito, ocorrendo de maneira mais rápida que nas baterias.

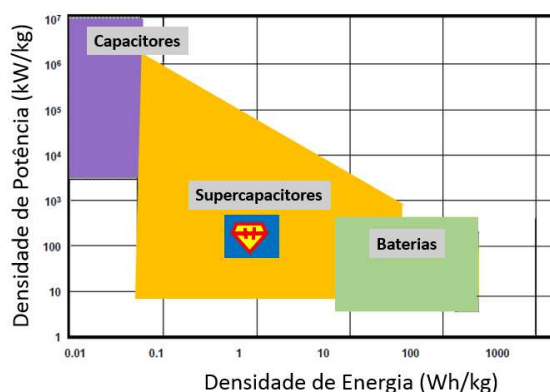


Figura 05 - Diagrama de Ragone de densidade de potência por densidade de energia para capacitores convencionais, Supercapacitores e baterias. Adaptado de [2].

O desafio tecnológico é produzir Supercapacitores que armazenem cada vez mais energia e que possuam alta potência. Os processos faradaicos e não-

faradaicos são fenômenos interfaciais, uma maneira de melhorar o desempenho dos Supercapacitores é através de eletrodos constituídos de materiais que possuam grande área superficial. Os materiais de carbono apresentam essa característica, tanto que desde as primeiras patentes em 1957 já descreviam Supercapacitores baseados em materiais de carbono de elevada área superficial [9]. Atualmente, a maioria dos eletrodos ainda são feitos de materiais de carbono, como o grafite, nanotubos de carbono (CNT, *Carbon Nanotube*), carbono aerogel e grafeno. Estes materiais possuem grande área superficial, um baixo custo de produção por meio de técnicas de simples comparada a outros materiais [6]. As densidades de energia e de potência dos Supercapacitores também pode ser aumentadas incorporando óxidos metálicos nos eletrodos. Eles favorecem o armazenamento de carga por processos faradaicos pois a transição de estados de oxidação dos óxidos favorece a troca de carga na interface eletrodo/eletrólito [8]. O material ativo ideal seria aquele que tivesse tanto grande área superficial quanto vários estados de oxidação.

2.2 NANOCOMPÓSITO PARA ELETRODOS DE SUPERCAPACITORES

Os materiais dos eletrodos são um dos fatores mais importantes para verificar as propriedades dos Supercapacitores. Diversas pesquisas vêm sendo realizadas a respeito Nanocompósitos a base de óxido metálico e materiais de carbono para eletrodos de Supercapacitores. A proposta do nanocompósito é combinar as vantagens de ambos os componentes e gerar propriedades especiais pelo reforço ou modificação um do outro [10]. Um estudo feito por *Maisam V. Kiamahalleh et al.* mostrou que a adição de materiais como óxidos de metais de transição e polímeros condutores nos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*multiwalled carbono nanotubes*, MWCNTs) resulta na melhoria do desempenho eletroquímico (maior capacitância e condutividade). Os nanocompósitos de MWCNTs e óxidos de metais de transição e polímeros são os materiais de eletrodo mais promissores para supercapacitores devido à sua boa condutividade elétrica, baixo custo e alta densidade de massa [6]

Chuang Peng et al. desenvolveram um estudo com Nanocompósitos de nanotubos de carbono e polímeros condutores preparados via síntese química,

deposição eletroquímica em eletrodos pré-formados de nanotubos de carbono, ou por co-deposição eletroquímica. Os compósitos combinam a grande quantidade de carga faradaica dos polímeros condutores com a capacitância de dupla camada de carga / descarga rápida e excelentes propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono. Como resultado, eles exibem excelentes propriedades de armazenamento de carga eletroquímica e rápida comutação de carga / descarga, tornando-os materiais de eletrodo promissores para supercapacitores de alta potência [8].

Shahram Ghasemia et al. estudaram o nanocompósito grafeno / níquel-ferro-hexacianoferrato (grafeno/ Ni-Fe-HCF). O óxido de grafeno foi depositado pela técnica de deposição eletroforética e, em seguida, reduziu-se eletroquimicamente ao grafeno. O híbrido Ni-Fe-HCF foi formado no grafeno a partir de cronoamperometria. Os resultados mostram que o híbrido Ni-Fe-HCF possui características de tipo “bateria”, material que armazena carga principalmente por processos faradaicos. O nanocompósito grafeno/ Ni-Fe-HCF possui maior capacidade do que o apenas grafeno e apenas Ni-Fe-HCF [11].

M.L. Huang et al. fizeram um estudo a respeito de um filme híbrido de grafeno e NiO com estrutura 3D hierarquicamente porosa. A rede de folhas de grafeno porosas multicamada com o tamanho de poro de vários micrômetros foi criada por meio do chamado método “espalhamento na água”, que é fácil, econômico, eficiente e escalável. Em seguida, a película de nanofibras de NiO em forma de cruz foi crescida uniformemente sobre a estrutura de folha de grafeno poroso por uma deposição de banho químico. O filme híbrido NiO e grafeno exibe capacitância específica maior do que a obtida do filme de nanofibras de NiO. A estratégia proposta poderia oferecer uma maneira eficaz de fabricar materiais de eletrodo baseados em nanocompósitos com grafeno para aplicações em vários dispositivos de armazenamento de energia [10].

No caso de trabalhos que utilizam o grafeno no nanocompósito, a síntese do grafeno é um fator importante, uma vez que ser realizada por meio de várias técnicas. *K. R. Paton et al.* descreveram a produção de grandes quantidades de grafeno de poucas camadas sem defeitos a partir de esfoliação por cisalhamento de grafite em líquidos. Se forem requeridas concentrações elevadas de grafeno, os melhores resultados serão adquiridos por sonificação por longos períodos em pequenos volumes. No entanto, por essa técnica obtém-se volumes limitados e

taxas de produção limitadas. Se o objetivo é uma alta taxa de produção, a esfoliação por cisalhamento é a melhor opção, mas com baixo rendimento [12].

K. P. Loh et al. estudaram os últimos desenvolvimentos sobre o grafeno na perspectiva de um químico. Indicaram que a esfoliação de grafite em fase líquida e derivados de grafite são rotas viáveis para obter suspensão estável de folhas de grafeno. Nesta técnica adiciona-se o grafite em solventes orgânicos e/ou soluções aquosas. Em seguida a solução suspensa é submetida a agitação mecânica, tal como sonicação (ondas ultrasônicas) e/ou intensa fricção. Ao expor a suspensão a este choque mecânico é possível esfoliar o grafite, vencendo ligações de van der Waals entre os planos de grafeno no grafite. Este método só é possível se os solventes produzirem uma interação adequada grafeno-solvente que supere a interação grafeno-grafeno. A qualidade dessas folhas de grafeno são, sem dúvida, superiores aos derivados do óxido de grafite devido à ausência de funcionalidades de oxigênio que interrompem a condutividade elétrica e mobilidade de operadora [13].

3. PROCEDIMENTO

Neste capítulo é apresentado os procedimentos experimentais realizados para a preparação das suspensões e deposição dos filmes finos de NFG e dos Nanocompósitos. O NFG foi obtido a partir de esfoliação mecânica em solução e depositado via *Drop Casting*. O níquel foi depositado nos filmes finos de NFG utilizando eletrodeposição, e após tratamento térmico, obteve-se o Nanocompósito NFG-NiO.

3.1 PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO DE GRAFITE VIA ESFOLIAÇÃO EM SOLUÇÃO

A escolha dos solventes/surfactantes da solução utilizada para a preparação da suspensão de grafite foi realizada considerando testes de estabilidade, pesquisas na literatura e trabalhos anteriores realizados no laboratório LESPA [12] [14]. O grafite natural foi esfoliado em uma solução contendo proporções iguais de dodecil sulfato de sódio (SDS) 0,1%, água deionizada e dimetilformamida (DMF). O grafite natural utilizado foi Graflake 99550. Esta suspensão sofreu agitação mecânica utilizando um *mixer* de uso doméstico (Philips Walita, modelo Ri 312 – 120W). O choque mecânico foi imposto ininterrupto durante 5 minutos, com descanso de 30 minutos, até completar uma hora (60 minutos) de agitação. Estes intervalos foram necessários para evitar superaquecimento do *Mixer* utilizado. Durante as pausas de agitação, a suspensão era submetida a banho de ultrassom. O período no ultrassom foi importante para diminuir o tempo total de esfoliação.

A Figura 06 mostra os processos seguintes de preparação da suspensão, após a esfoliação do grafite, para a deposição. A suspensão decanta por vinte e quatro horas para que o sobrenadante fosse centrifugado (Nuve, NF800-NF800F) com 3000 rpm por uma hora. Após passar pela centrifuga, apenas o fundo da suspensão foi utilizado para preparação dos filmes finos. Este

procedimento foi necessário para aumentar a concentração de NFG na suspensão, reduzindo o tempo de deposição.

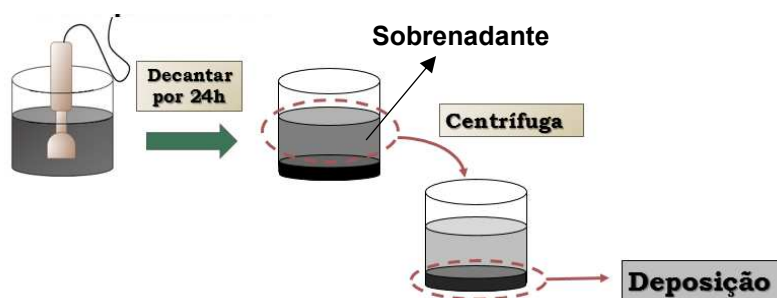


Figura 06. Método de preparação da suspensão até a deposição. A suspensão decanta para que apenas o sobrenadante seja centrifugado e após a centrifuga, apenas o fundo da suspensão é depositado.

3.2 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE FILMES FINOS DE NFG

O método de preparação dos filmes finos de NFG foi desenvolvido utilizando a técnica de *Drop Casting*. A Figura 07 mostra o esquema desta técnica que consistiu em pingar uma gota de suspensão sobre o substrato e, após a evaporação desta, pinga-se a seguinte. O processo foi repetido até obtenção da quantidade desejada de filme fino formado. Para delimitar a região do filme fino, utilizou-se uma máscara sobre o substrato. A suspensão foi pingada sobre o substrato de aço inox utilizando uma pipeta micrométrica, com gotas de 10 μ L de suspensão. Para acelerar o processo de evaporação o substrato foi colocado sob uma chapa em torno dos 50°C.

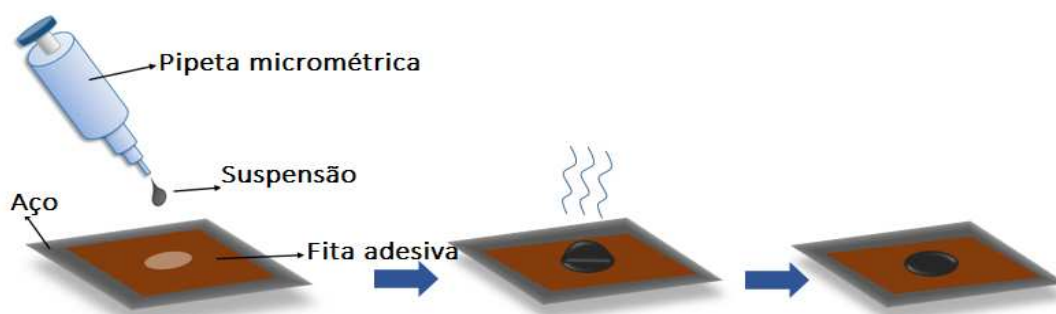


Figura 07. Método de deposição de NFG utilizando a técnica de 'Drop Casting'.

A partir do filme fino formado sobre o substrato de aço, o eletrodo de NFG foi produzido como representado na Figura 08. Estes eletrodos eram formados por uma haste de aço, onde o substrato foi fixado, mantendo o contato elétrico. Este conjunto foi revestido por uma fita adesiva de Teflon que não reage quimicamente com o eletrólito. Apenas a área ($0,191\text{cm}^2$) do filme fino de NFG ficou exposta ao eletrólito.

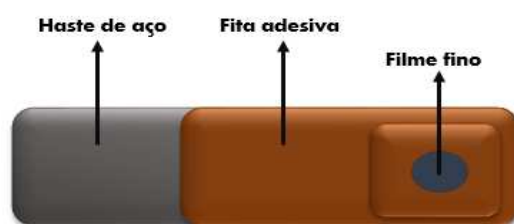


Figura 08. Esquema do Eletrodo de trabalho utilizado na célula eletroquímica que consiste em uma haste de aço, onde o substrato foi fixado, mantendo o contato elétrico.

Antes dos ensaios eletroquímicos, os eletrodos de NFG foram submetidos a um tratamento de 2 horas em ácido acético 10%. O tratamento só era realizado 24h após o NFG ser depositado sob substrato de aço inox para garantir a aderência do filme fino.

3.3 PREPARAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO (NFG-NiO)

O Nanocompósito foi preparado por Eletrodeposição Potenciostática, que consiste na formação de depósito a partir de reação eletroquímica aplicando um potencial fixo ao eletrodo. A eletrodeposição foi realizada em célula eletroquímica (ver Figura 09) com uma solução eletrolítica e três eletrodos: eletrodo de trabalho (WE) com filme fino de NFG, eletrodo de referência (RE) de Ag.AgCl e contra eletrodo (CE) de platina. Os eletrodos são conectados a um potenciostado que é controlado por um computador. A solução eletrolítica utilizada foi composta por cloreto de níquel ($0,5\text{M NiCl}_2$) e perclorato de sódio (1M NaClO_4) em DMF. O níquel foi eletrodepositado em temperatura ambiente

sobre o filme fino de NFG em um potencial de $-1,35\text{V}/\text{Ag.AgCl}$. Após eletrodeposição realizou-se tratamento térmico em forno tubular aberto por duas horas a 300°C para promover a oxidação do níquel e obter o Nanocompósito NFG-NiO.

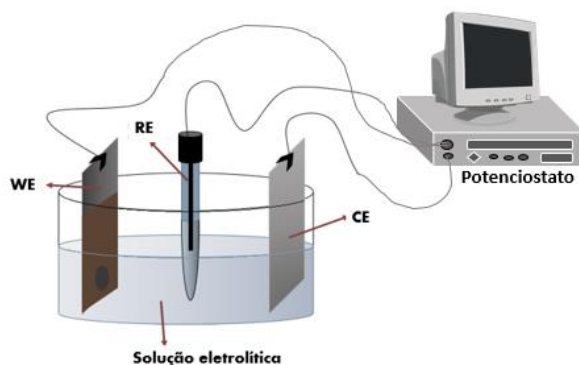


Figura 09. Célula eletroquímica para eletrodeposição constituída por eletrodo de trabalho (WE), eletrodo de referência (RE) e contra eletrodo (CE) conectados ao potenciostato para os ensaios eletroquímicos.

Estimativa da massa óxido de níquel nos eletrodos

A partir da eletrodeposição pode-se estimar a massa de níquel depositada no NFG. Este valor é estabelecido considerando a eficiência de eletrodeposição de níquel de 100% e que este teria sido totalmente oxidado no tratamento térmico. Pela Lei de Faraday, tem-se que massa de material eletrodepositado é dada por, $m = QM/nF$, onde M é a massa molar do Ni, n é o número de elétrons na reação de redução (igual a 2 nesse caso), F a constante de Faraday e Q a carga que atravessa a célula durante a eletrodeposição. Esta carga é determinada a partir da integração da curva de corrente por tempo medida durante a eletrodeposição. Assim, a massa de óxido de níquel (NiO) formada após a oxidação térmica seria,

$$m_{\text{óxido}} = \frac{mM}{M_{\text{óxido}}} \quad (26)$$

A massa de NiO foi normalizada pela área do eletrodo ($0,191\text{cm}^2$). O níquel foi depositado com diferentes tempos de eletrodeposição, gerando nanocompósitos com diferentes quantidade de óxido de níquel depositado.

4. CARACTERIZAÇÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

A caracterização física de algumas propriedades dos eletrodos de NFG e do Nanocompósito foram feitas pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia Raman. As medidas de MEV foram realizadas em microscópio JEOL (JSM-6010LA). Foi utilizado o Micro Raman in Via RENISHAW, com laser de 514nm, potência de 1mW e lente de 50x para a Espectroscopia RAMAN. Ambos equipamentos instalados no Departamento Física da UFV. As imagens de MEV permitiram a análise da morfologia dos filmes finos, o tamanho dos NFG e o aspecto do Nanocompósito.

4.1.1 MICROSCOPIA DE VARREDURA

Desde sua disponibilização comercial em 1965, o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) tem se tornado uma importante e largamente utilizada ferramenta de pesquisa [15]. O MEV tem como princípio básico de funcionamento a interação de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro com a superfície da amostra, a análise é feita ponto a ponto. O sinal obtido pelo detector é transmitido para uma tela catódica que permite a observação da imagem e informações como orientação cristalina e diferenciação entre elementos [16] [17]. Em geral, a resolução das imagens em microscopia está ligado ao comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada. O comprimento de onda dos feixes de elétrons no MEV depende de sua energia e isso, por sua vez, depende da aceleração da tensão que direciona a partícula. Quanto maior essa voltagem, menor o comprimento de onda. O advento da microscopia eletrônica permitiu o estudo de estruturas em dimensões atômicas, que até então não eram passíveis de observação [15]. A Figura 10 mostra um esquema básico do equipamento do MEV. O feixe de elétrons é gerado no canhão eletrônico ou canhão de elétrons, que podem ser termiônicos ou de emissão de campo. A seguir tem-se o conjunto

de lentes eletromagnéticas do equipamento constituído de duas lentes condensadoras e uma lente objetiva. As lentes condensadoras são utilizadas para focalizar o feixe de elétrons na lente objetiva, que sua vez foca o feixe na amostra [15]. O sistema de varredura é alimentado por um gerador de varredura e permite que o feixe explore toda a superfície da amostra, sequencialmente [16]. O compartimento onde se encontra a amostra, também denominado câmara de amostras, proporciona o ambiente ideal para a análise, com pressão controlada. Após a varredura da amostras pelas o sistema de varredura e a detecção de elétrons pelo detector, as informações da interação são analisadas e é formada a imagem [17][15]. Note que não existe um caminho ótico entre a mostra e a imagem detectada. Como dito anteriormente, o mapeamento é realizado a partir da interação entre os elétrons e a amostra, as imagens são obtidas indiretamente [17].

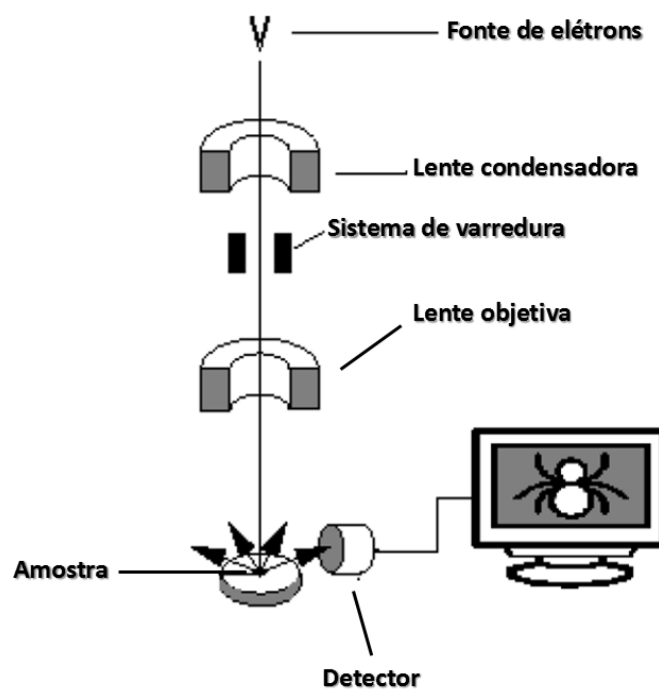


Figura 10. Desenho esquemático do microscópio eletrônico de varredura. Adaptado da referência [16].

4.1.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman consiste em medir a distribuição de intensidade de fótons espalhados inelasticamente a partir de uma fonte de luz monocromática em função do comprimento de onda. Utiliza-se normalmente um laser como fonte de luz e este interage com as vibrações e rotações moleculares no sistema analisado. Como resposta, a energia (comprimento de onda) dos fótons espalhados é deslocada para cima ou para baixo, denominados espalhamento anti-Stokes ou Stokes [18]. Em uma descrição semi-clássica do espelhamento Raman, o fenômeno pode ser interpretado como a transição de dois níveis de energia do material. Uma partícula é excitada para um estado virtual e retorna para um nível de energia imitando um fóton com frequência diferente do incidente. A representação das transições está esquematizadas na Figura 16. No sinal Raman Stokes ocorre a transição do nível fundamental para um nível excitado. Já para o Raman anti-Stokes tem-se a transição do nível excitado para o fundamental. A população de partículas em cada nível depende da temperatura. Como a temperatura ambiente há um número de maior de partículas no estado fundamental, mais fótons são emitidos no Raman Stokes, tornando mais intensa a luz espalhada. Observa-se também que os picos mais afastados têm intensidade menos no espectro Raman, justamente devido a quantidade inferior e partículas nesses níveis [18][19].

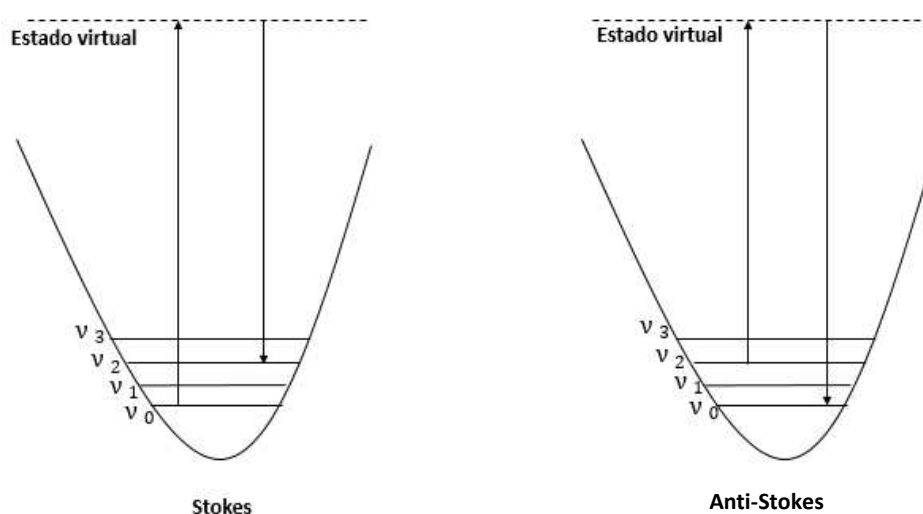


Figura 11. Representação da transição dos níveis de energia no Raman Stokes e anti-Stokes.

A espectroscopia Raman é comumente utilizada para caracterizar materiais de carbono. Analisando o espectro é possível também distinguir que tipo de material de carbono se trata. A Figura 10 mostra um espectro típico de grafite e um grafeno de camada única. Em uma monocamada de grafeno com poucos defeitos, a banda D é quase imperceptível. Esses defeitos podem estar relacionados a falta de um átomo na rede ou uma distorção dela. A banda G está relacionada com o movimento dos átomos no plano da folha. Até certo ponto, a banda G' permite determinar quantas camadas o grafeno possui. No espectro do grafite o pico da banda G é mais intenso que o pico da banda G'. A banda D é observada quando a medida é realizada nas bordas do material [19].

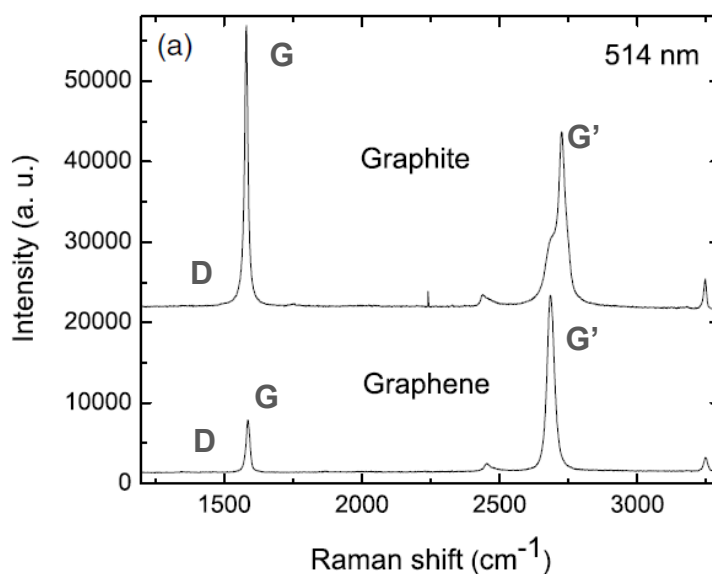


Figura 12. Espectros típicos de RAMAN de Grafite e Grafeno [19].

Dependendo do material observado, o espectro do Espalhamento Raman pode apresentar um grande desvio devido a fluorescência. Este desvio pode mascarar ou até inibir os picos Raman, ocorrendo principalmente em materiais orgânicos [18]. A fluorescência ocorre devido a vários decaimentos de níveis eletrônicos após uma excitação. A Figura 13 traz um esquema do processo de fluorescência em uma descrição semi-clássica do fenômeno. Fornece-se energia para o sistema e ocorrem várias emissões de fótons, provocando uma intensidade espalhada muito maior que no espalhamento Raman. Uma maneira

de evitar a fluorescência é não fornecer energia ao sistema que provoque a fluorescência, ou seja, utilizar um laser em comprimentos de onda maiores. Com energia menor, a transição ocorre em níveis eletrônicos de estados de energia fora da fluorescência [18].

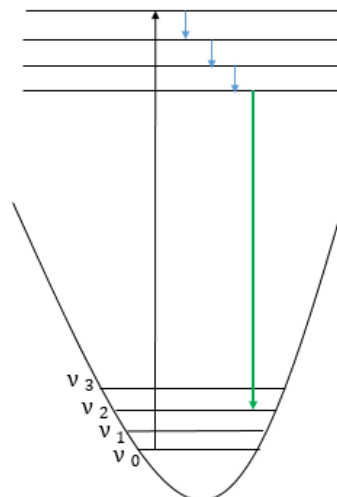


Figura 19. Transição dos níveis de energia na fluorescência em uma descrição semi-clássica.

4.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

A caracterização eletroquímica neste trabalho foi realizada utilizando duas técnicas: Voltametria Cíclica e Cronocoulometria. Na voltametria cíclica seleciona-se um intervalo de potencial que varia segundo uma taxa de varredura ν pré-estabelecida. A curva de corrente em função do tempo obtida a partir deste processo é denominada voltamograma. Na Cronocoulometria aplica-se um potencial constante por um intervalo de tempo e a partir do transiente de corrente, obtém-se a carga total em função do tempo. Esta técnica foi utilizada para estudar as reações em regime limitado por difusão.

As medidas foram realizadas em uma célula eletroquímica com os diferentes eletrodos de trabalho preparados, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag.AgCl. Para Voltametria Cíclica utilizou-se solução de 0,5M Na₂SO₄ e 0,5M KOH e para Cronocoulometria apenas solução de 0,5M KOH.

4.2.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Em experimentos de voltametria cíclica (CV, cyclic voltammetry) o potenciostato executa uma varredura de potencial a partir de um valor inicial V_i até um potencial final V_f . Este intervalo de potencial é varrido no sentido positivo com uma taxa de varredura ν , em seguida, inverte-se o sentido da varredura (ver Figura 11.a). A taxa de varredura ν é dada por, $\nu = \Delta V / \Delta t$. O potenciostato mede a corrente em função do potencial aplicado para cada ciclo de voltametria cíclica resultando em um voltamograma como o da Figura 11.b

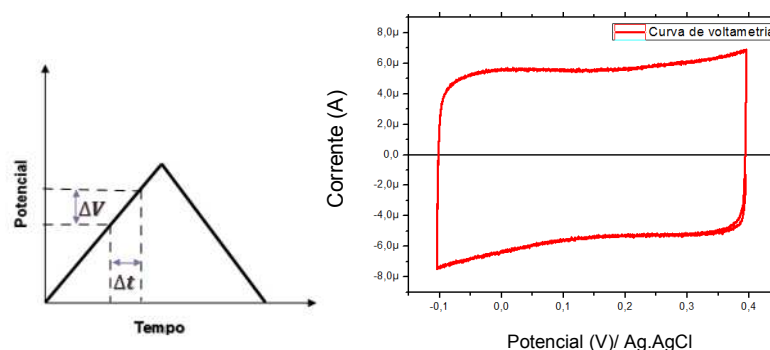


Figura 14.(a) Potencial aplicado no WE durante um ciclo voltametria cíclica. (b) Voltamograma típico obtido em experimento CV ($\nu = 0,04V/s$).

A Capacidade Q^* é a carga acumulada no eletrodo numa varredura e pode ser medida pela área abaixo da curva do voltamograma dividida pela taxa,

$$Q^* = \frac{\int I dV}{\nu} \quad . \quad (27)$$

Em teoria a corrente I que atravessa a célula eletroquímica seria resultado de contribuições não-faradaicas e faradaicas [3],

$$I = k_1\nu + k_2\nu^{1/2}, \quad (28)$$

em que k_1 e k_2 são constantes. A corrente não-faradaica, proporcional a ν , enquanto a corrente faradaica proporcional $\nu^{1/2}$. Desta forma, a Capacidade de um eletrodo que possui contribuições não-faradaicas e faradaica seria obtida teoricamente por,

$$Q^* = \frac{\int (k_1\nu + k_2\nu^{1/2}) dV}{\nu} \quad . \quad (29)$$

$$Q^* = (k_1\nu + k_2\nu^{1/2}) \cdot \frac{\Delta V}{\nu} \quad . \quad (30)$$

$$Q^* = k_1\Delta V + k_2\Delta V\nu^{-1/2} \quad . \quad (31)$$

Fazendo $k_1\Delta V = k'_1$ e $k_2\Delta V = k'_2$, tem-se que,

$$Q^* = k'_1 + k'_2\nu^{-1/2} \quad , \quad (32)$$

onde k'_1 e k'_2 são coeficientes relacionados aos processos não-faradaicos e faradaicos, respectivamente. Logo, em um gráfico de Q^* por $\nu^{-1/2}$, como representado na Figura 15, é possível separar as contribuições não-faradaicas e faradaicas medindo a Capacidade em diferentes taxas de varreduras. O valor

que intercepta o eixo vertical indica o valor da carga não-faradaica e a distância vertical da inclinação ao ponto de corte a carga faradaica numa determinada faixa.

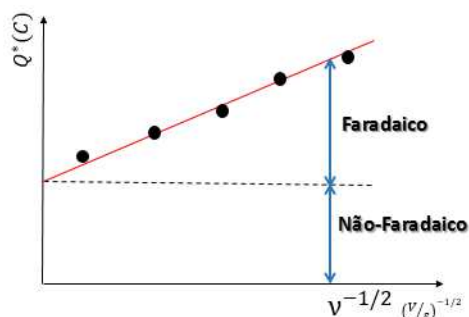


Figura 15. Gráfico de Capacidade versus $v^{-1/2}$ que viabiliza separação das contribuições não-faradaicas e faradaicas

4.2.2 CRONOCOULOMETRIA

O experimento de Cronocoulometria consiste em aplicar um pulso de potencial E_i por um determinado tempo que possibilite carga ou descarga do eletrodo. A resposta da corrente é registrada e a partir da integração do transiente de corrente obtém-se a carga total em função do tempo, $Q(t)$. Em um experimento de pulso duplo de potencial, aplica-se um segundo potencial, E_f , por determinado tempo logo após E_i (ver Figura 16.a). Ao aplicar o potencial E_f a resposta da corrente deve ser reversa da primeira, como indicado na Figura 16.b. Desta forma, tem-se o processo de carga e descarga para cada potencial aplicado, Figura 16.c [3][20].

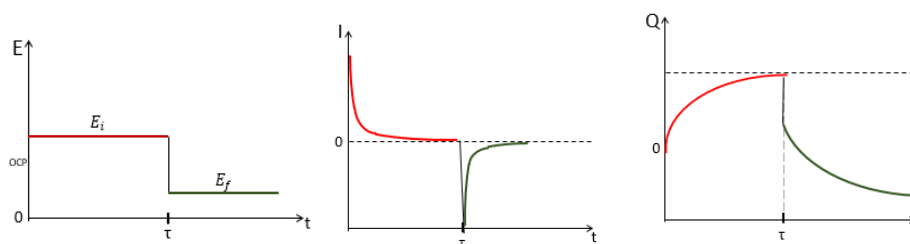


Figura 16. (a) Potencial aplicado no experimento de Cronocoulometria.(b) Transiente de corrente obtido (c) Carga em função do tempo para a Cronocoulometria.

A Cronocoulometria é útil para investigar a dinâmica da difusão nos eletrodos em processos limitados por difusão. Na Cronocoulometria, a resposta da corrente é descrita pela equação de Cottrell quando este limite por difusão é estabelecido,

$$i = \frac{nFAD^{1/2}C_o^*t^{-1/2}}{\pi^{1/2}} \quad . \quad (33)$$

A carga pode ser determinada a partir da integração da corrente,

$$Q_{Difusão} = \frac{2nFAD^{1/2}C_o^*t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad . \quad (34)$$

Além deste termo controlado por difusão, a carga total , $Q(t)$, também possui uma componente que não depende do tempo, relacionada a formação da dupla camada,

$$Q_{Total} = Q_{Difusão} + Q_{dupla-camada} \quad . \quad (35)$$

$$Q_{Total} = \frac{2nFAD^{1/2}C_o^*t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dupla-camada} \quad . \quad (36)$$

A carga controlada por difusão cresce continuamente com $t^{1/2}$, deste modo em um gráfico de Q_{Total} vs. $t^{1/2}$, a inclinação é proporcional a $D^{1/2}$ e área da região de difusão, A . A interseção com o eixo vertical deste gráfico seria a carga da dupla camada dos processos não-faradaicos. Esta componente está relacionada com a área efetiva da interface eletrodo/eletrólito, A_{DC} .

Para um eletrodo com filme plano/liso, a área da região de difusão A coincide com a área efetiva da interface A_{DC} . A Figura 17 mostra a Q_{Total} vs. $t^{1/2}$ em que seria possível analisar as influências em D e A durante o experimento de único pulso na Cronocoulometria. Um incremento da área ($A = A_{DC}$) afetaria tanto a inclinação quanto o ponto de interseção com o eixo vertical (ver figura

17.a). O aumento apenas do coeficiente de difusão refletiria em um acréscimo apenas da inclinação da reta (ver figura 17.b) [21].

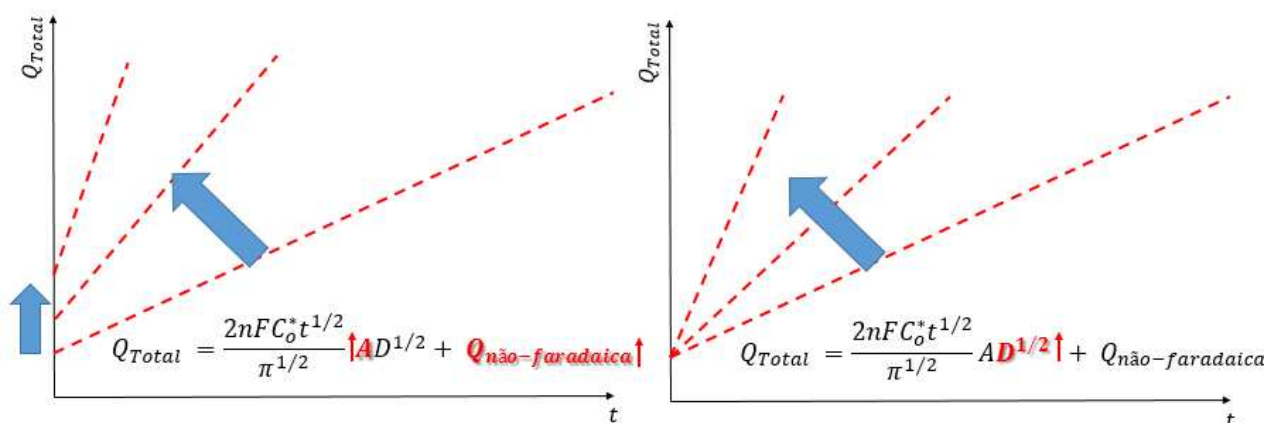


Figura 17. Curvas de Q_{Total} vs. $t^{1/2}$ para o experimento de Cronocoulometria para eletrodos planos. Comportamento devido: (a) aumento da área efetiva dos eletrodos. (b) aumento apenas do coeficiente de difusão.

Para eletrodos porosos a área da região de difusão não é necessariamente igual a área efetiva da interface eletrodo/eletrólito. Assim, o aumento da inclinação pode ser resultado tanto de alterações em D quanto em A , só é possível apenas analisar o produto $AD^{1/2}$. Seja R o termo de difusão dado por,

$$R = AD^{1/2} \quad . \quad (37)$$

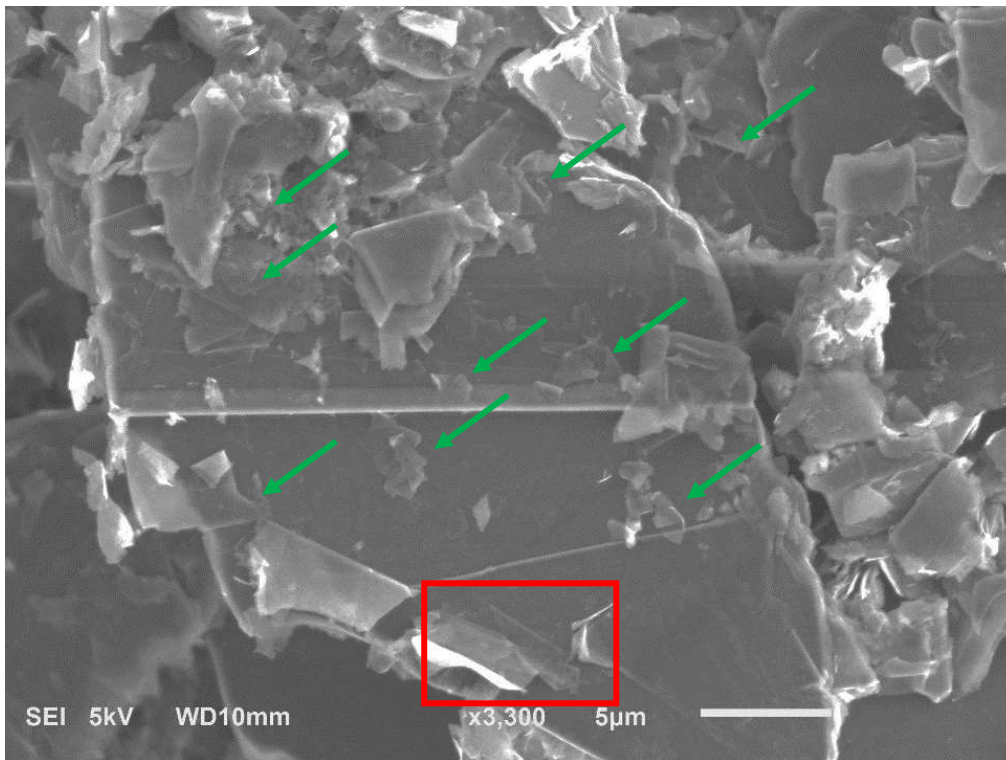
A análise do gráfico de Q_{Total} vs. $t^{1/2}$ para eletrodos porosos indicará as influências em R , sem distinguir incremento ou decréscimo de A e D separadamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

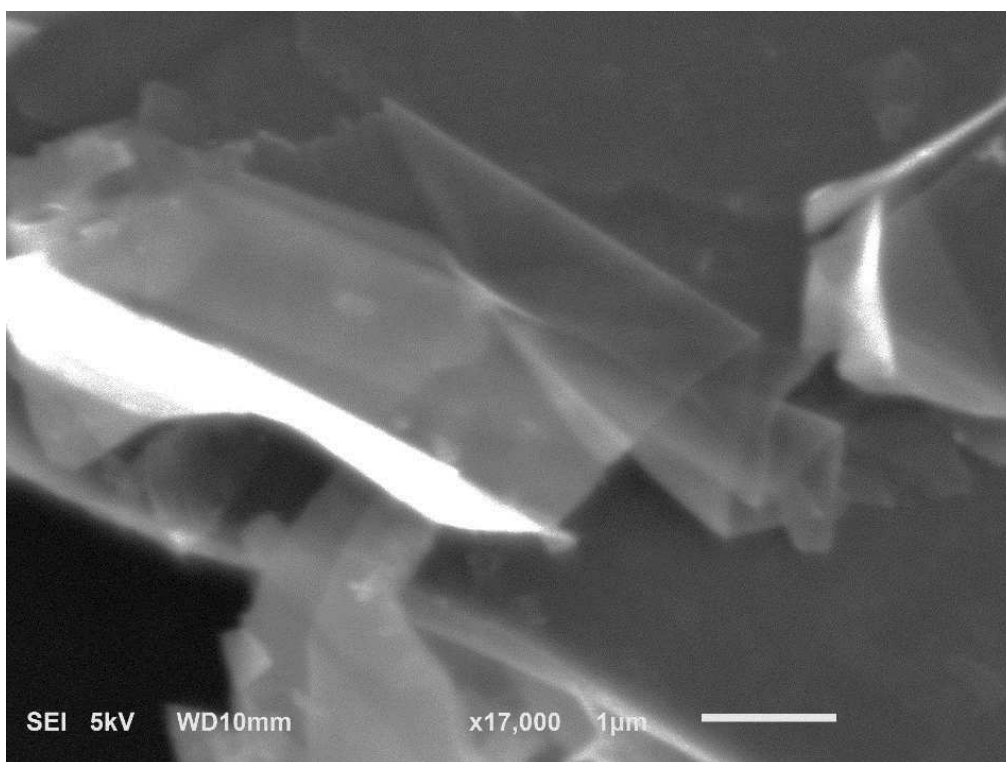
A apresentação dos resultados a seguir está dividida em quatro seções. A duas primeiras apresenta a caracterização física feita a partir de Microscopia de Varredura e Raman dos filmes finos de NFG e do Nanocompósito. As seguintes seções apresentam as caracterizações eletroquímicas. Na seção 5.3 é feita a análise dos eletrodos de NFG a partir da Voltametria Cíclica, com resultados de etapas de preparação e deposição. Na seção 5.4 são apresentados os resultados de Voltametria Cíclica e Cronocoulometria para o Nanocompósito NFG-NiO.

5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

A Figura 18 mostra imagens de superfície de filme fino de Nanofloco de Grafite depositados via *Drop Casting* a partir de 110 μ l de suspensão após tratamento em ácido acético. Percebe-se na Figura 18.a como o NFG possui flocos bem espessos em meio a flocos mais finos de grafite. Os flocos mais espessos (da ordem de dezenas de micrômetros) somam a fração do grafite natural que foi pouco esfoliado ou flocos que se reagruparam após a deposição. Já os flocos mais finos são estruturas com aspecto translúcido da ordem de centenas de nanômetros, alguns foram indicados por setas verdes na imagem. Para melhor visualização de flocos finos, a Figura 18.b mostra um zoom em que se observa um floco com poucas camadas, com aspecto similar ao de uma folha com superfície lisa e contorcida. É possível observar a característica translúcida deste floco. Não é possível afirmar que este floco trata-se de grafeno, por isso utiliza-se a terminologia nanoflocos de grafite. Para os objetivos deste trabalho, quanto mais finas e esfoliadas forem a estrutura do grafite melhor para aplicação em eletrodos de Supercapacitores. A área efetiva do filme está ligada a quantidade de carga que pode ser armazenada.



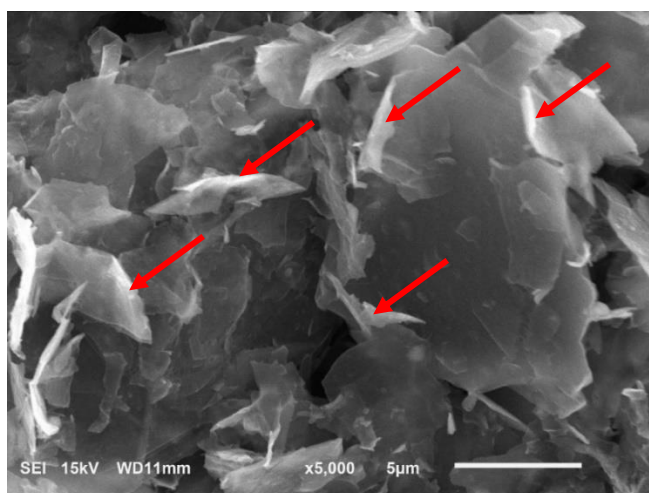
(a)



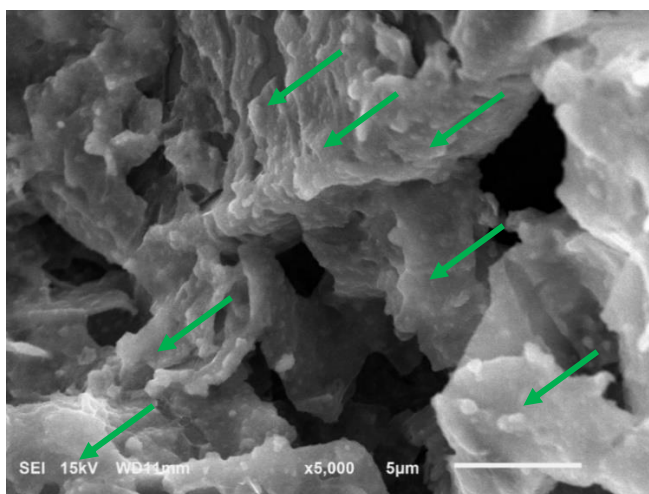
(b)

Figura 18. (a) Imagens de MEV do filme fino de NFG. (b) Ampliação da imagem de MEV identificando floco mais fino.

As Figuras 19.a e 19.b apresentam as imagens de MEV para o Nanocompósito com $40\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e $160\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de óxido de níquel depositados, respectivamente. As imagens foram feitas após o tratamento térmico. O óxido de níquel decora os NFG, é possível observar a formação do Nanocompósito NFG-NiO indicado pelas setas vermelhas na Figura 19.a, assumindo as extremidades do NFG. Ao aumentar a quantidade de NiO depositado, observa-se como o Nanocompósito com $160\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO apresenta um aspecto mais rugoso e espesso (Figura 19.b). Além das extremidades, o NiO decora a superfície do NFG, as setas em verde na Figura 16.b indica a formação do Nanocompósito, com aspecto granular e irregular. Uma camada espessa de óxido de níquel sobre o NFG.



(a)



(b)

Figura 19. Imagem de MEV para o Nanocompósito com (a) $40\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de carga de níquel e com (b) $160\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de óxido de níquel. Observa-se como o filme fino assume um aspecto mais granular ao aumentar a quantidade de óxido de níquel.

5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

O espectro Raman do filme fino de NFG está apresentado na Figura 20. O espectro possui uma fluorescência acentuada, como explicado anteriormente, ocorre um contínuo de emissão de fótons, provocando uma intensidade espalhada muito maior que no espalhamento Raman. Nos espectros obtidos a fluorescência provocou um desvio da linha de base do espectro mas é possível observar os principais picos dos materiais grafiticos. A fluorescência pode ser atribuída ao espalhamento de impurezas e resíduos da preparação dos eletrodos de NFG (DMF e SDS). No processo de deposição via *Drop Casting* parte dos componentes da suspensão permanecem no filme fino [22]. No espectro estão presentes as bandas características D, G e G' dos materiais de carbono. O pico em 1352cm^{-1} , foi identificado como a banda D. O pico em 1577cm^{-1} , como a banda G. O pico em 2688cm^{-1} foi especificado como a banda G' [10][14]. A banda G tem uma intensidade superior à da banda G'. Esta intensidade e o número de picos que compõem a banda G' são normalmente analisados para determinar o número de camadas do grafeno. No grafite estes picos podem determinar o grau de pureza. O fato dos picos na banda G terem intensidade maior que o pico da banda G indica que o espectro de Raman é típico de grafite amorfo. A presença da banda D indica os defeitos que são atribuídos a distorções da rede e a borda da estrutura [19][23].

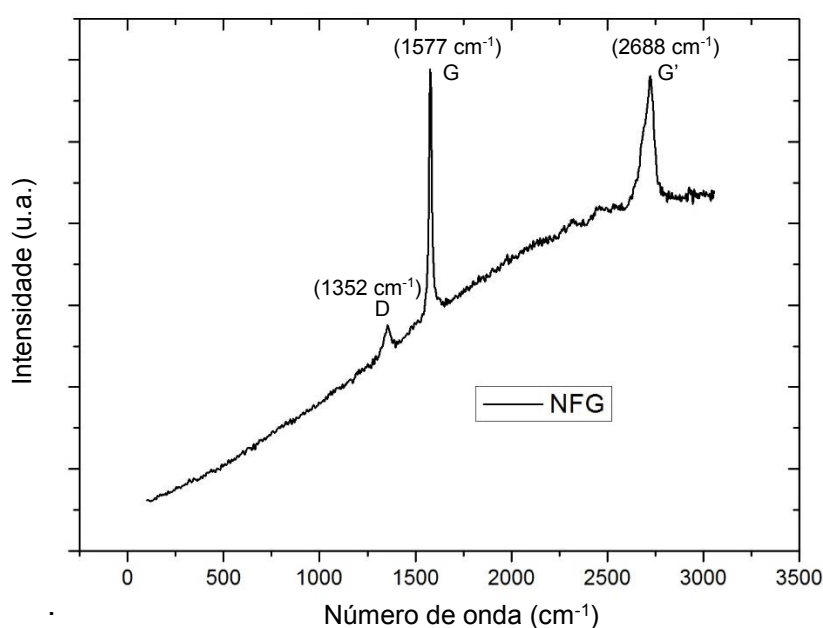


Figura 20. (a) Espectro de Raman do filme fino de NFG sem ajustes.

A Figura 21 mostra um espectro Raman de filme fino de Nanocompósito NFG-NiO com $160\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de óxido de níquel. O desvio da linha de base foi associado à fluorescência de componentes químicos tais como DMF e SDS da suspensão que não foram removidos do filme fino após a deposição via *Drop Casting*. O pico em 481cm^{-1} foi associado ao NiO [10]. As bandas características dos materiais de carbono, D, G e G' também foram observadas. O pico em 1350cm^{-1} foi identificado como a banda D e os pico em 1581cm^{-1} como a banda G. O pico em 2722cm^{-1} é especificado como a banda G' [10]. Os demais picos são desconhecidos, mas passíveis de investigação, relacionados as impurezas no filme fino. A presença das bandas características dos materiais de carbono e do pico de NiO comprova a formação do nanocompósito NFG-NiO. Assim como na Figura 18, o pico na banda G possui intensidade maior que o pico da banda G' indicando que o nanocompósito possui grafite amorfo [19][23].

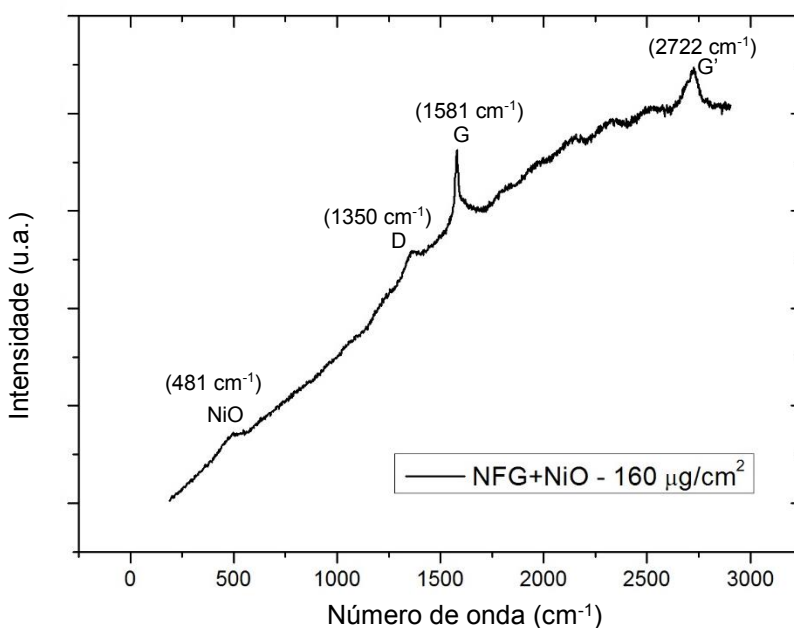


Figura 21. Espectro Raman para o Nanocompósito com $160\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO.

A Figura 22 mostra o espectro do Nanocompósito com $160\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO em comparação a um com $40\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e outro com $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO. Os espectros não passaram por ajustes de remoção da linha de base, percebe-se a fluorescência acentuada citada anteriormente. As bandas características dos materiais gráfiticos aparecem no espectro dos filmes com $40\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e $160\mu\text{g}/\text{cm}^2$. O pico do NiO não é identificado no espectro do Nanocompósito

com menor quantidade de óxido, mas para $160\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO observa-se este pico em torno dos 480cm^{-1} . A ausência do picos da banda D, G e G' no nanocompósito com $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO sugere que para esta quantidade de óxido a superfície do NFG foi totalmente coberta. Enquanto que o sinal para do óxido de níquel teve aumento na intensidade.

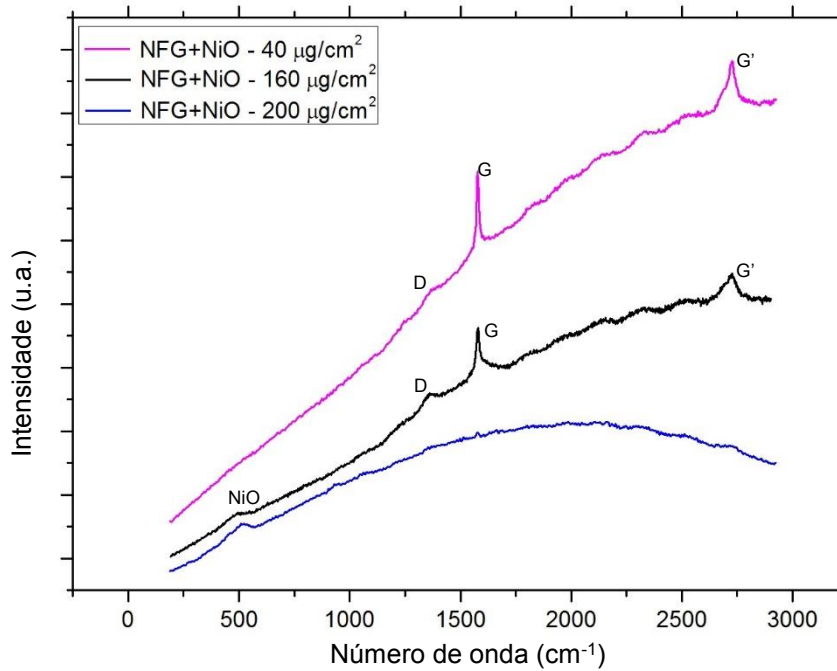


Figura 22. Espectro Raman para Nanocompósitos com quantidades diferentes de óxido de níquel ($40\mu\text{g}/\text{cm}^2$, $160\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

5.3 NANOFLOCOS DE GRAFITE

5.3.1 EFEITO DO TRATAMENTO EM ÁCIDO ACÉTICO

O tratamento em ácido acético descrito nos procedimentos foi realizado seguindo trabalhos anteriores realizados pela Aline Salviano Zica no LESPA-UFV [14]. A Figura 23 mostra os voltamogramas obtidos em diferentes taxas de varreduras de NFG antes e após o tratamento em ácido acético, obtidos para 0,5M Na₂SO₄ no intervalo de potencial de -0,1V a 0,7V. Nota-se que após o tratamento as curvas atingem maiores valores de corrente (os voltamogramas abrangem áreas maiores). A Capacidade, a carga armazenada durante o experimento CV, após realizar o procedimento é maior.

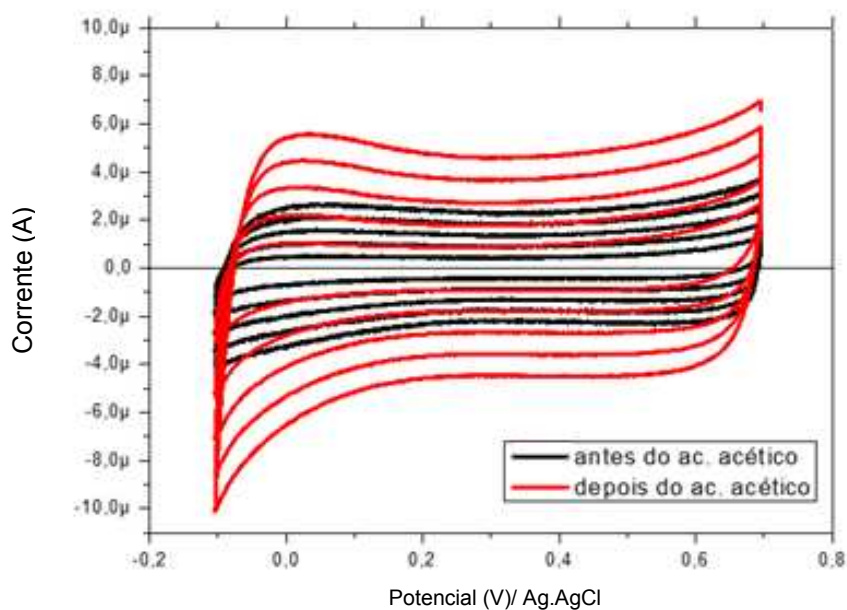


Figura 23. Voltamogramas em eletrólito de 0,5M Na₂SO₄ do NFG antes (preto) e depois (vermelho) do tratamento em ácido acético para várias taxas de varreduras.

A Figura 24 apresenta o gráfico de Q^* vs. $v^{-1/2}$ para um filme fino antes e depois do tratamento em ácido acético. Após o tratamento a reta ajustada aos pontos experimentais do NFG apresenta um discreto aumento na inclinação. A interseção com o eixo vertical da reta depois do tratamento é superior a interseção desta reta antes do ácido acético, quase o dobro. O aumento na inclinação indica que o acúmulo de cargas provindo de processos faradaicos

aumenta com o tratamento em ácido acético. O aumento no ponto de corte com o eixo vertical revela que o acúmulo da carga não-faradaica é maior após o tratamento.

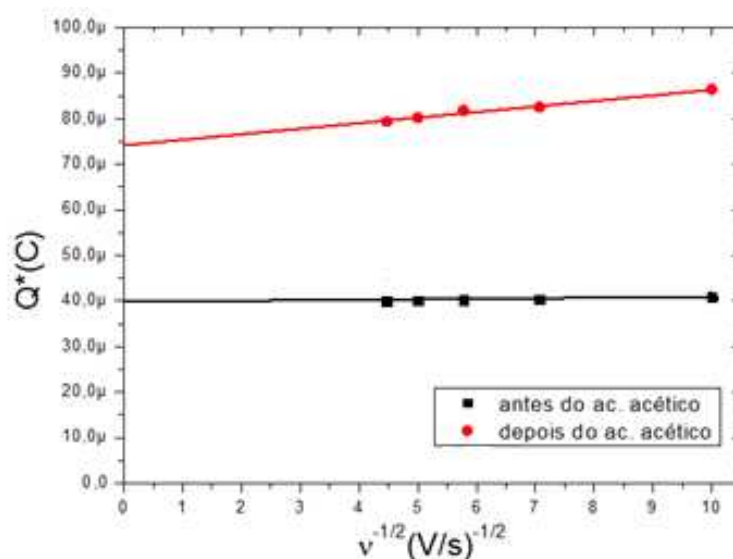


Figura 24. Gráfico de Capacidade em função de $v^{-1/2}$ para o NFG antes (preto) e depois (vermelho) do tratamento em ácido acético

O tratamento em ácido acético contribuiu para o aumento do acúmulo de cargas faradaicas e não-faradaicas. Este aumento pode ser vinculado a retirada de remanescentes da preparação dos eletrodos de NFG (DMF e SDS) que bloqueariam a superfície do nanofloco. Desta forma, a transferência de cargas entre o eletrodo/eletrólito seria favorecida após o procedimento, aumentando o armazenamento de cargas por processos faradaicos. Ocorreria também com o tratamento ampliação da área efetiva dos eletrodos, contribuindo para a formação da dupla camada gerando aumento do acúmulo de carga não-faradaica.

5.3.2 QUANTIDADE DE DEPÓSITO NO FILME FINO DE NANOFLOCOS DE GRAFITE

A Figura 25.a mostra a Capacidade de eletrodos de NFG com diferentes quantidades de depósito via *Drop Casting*. A Capacidade foi medida para a taxa de varredura de 0,04V/s no eletrólito de 0,5M Na_2SO_4 . Observa-se que Q^*

aumenta com a quantidade de suspensão até 110 μl depositada, após este valor a Capacidade começa a decair. Este comportamento poderia ser explicado pela maneira que o depósito é formado sobre o substrato a medida que ocorre o processo de deposição. A figura 25.b ilustra um modelo proposto de como estaria sendo formado o depósito. A partir de uma certa quantidade, as primeiras camadas de NFG (mais próximas ao substrato) não contribuem para a área efetiva, pois o acesso do eletrólito seria bloqueado. A aglomeração dos nanoflocos causaria diminuição da área efetiva. Portanto, após certa quantidade de suspensão depositada há uma redução de Q^* no eletrodo. Buscando melhor desempenho, os filmes finos passaram a ser todos depositados com 110 μl de suspensão.

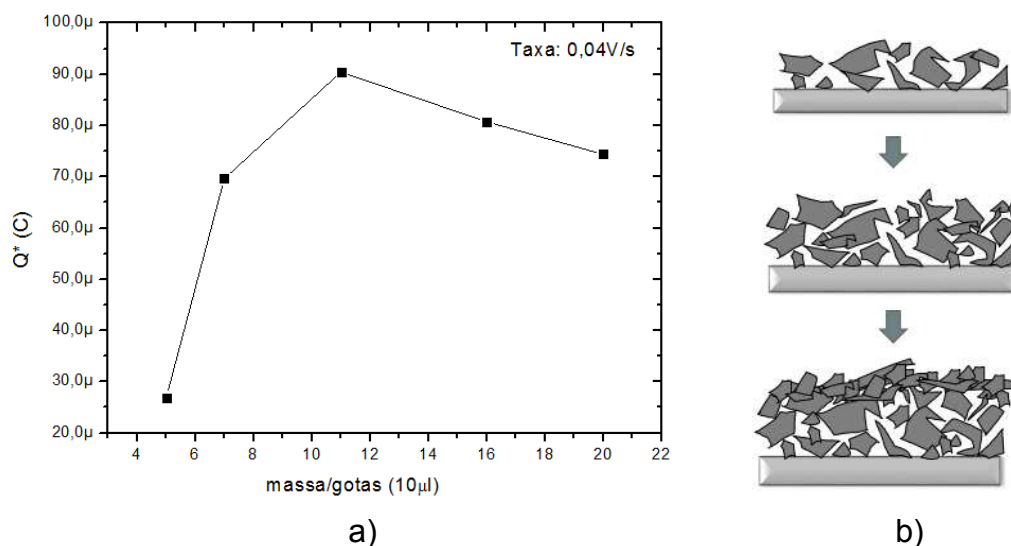


Figura 25. a) Gráfico de Q^* vs. quantidade de suspensão depositada. A capacidade foi calculada para a taxa de varredura de 0,04 v/s. b) Modelo de deposição dos nanoflocos no substrato.

5.3.3 COMPARAÇÃO ENTRE NANOFLOCOS DE GRAFITE E GRAFENO OXIDADO

O método de preparação do NFG deste trabalho foi desenvolvido a fim de se tornar uma nova rota de preparação de filmes finos gráfiticos no LESPA-UFV. No grupo de pesquisa do LESPA o trabalho de doutorado da Aline Salviano Zica referia-se a filmes finos de Grafeno Oxidado (GO). O grafeno utilizado foi comercial (REDEX) e depositado sob o substrato de aço inox utilizando

Deposição Eletroforética (EPD, *Eletrophoretic Deposition*). O voltamograma do GO mostrado a seguir foi obtido pela Aline Zica. A Figura 26 mostra voltamogramas de dois eletrodos, a curva com maior janela de potencial para NFG esfoliado mecanicamente e depositado por meio de *Drop Casting*. A curva com menor janela de potencial para Grafeno Oxidado comercial depositado pela técnica de EPD. As curvas foram obtidas em eletrólito de 0,5M Na_2SO_4 e são para a taxa de varredura de 0,04V/s. Observa-se pelos voltamogramas que o NFG esfoliado possui uma janela de potencial 0,7V enquanto o grafeno oxidado de 0,6V. A faixa de potencial imposta foi a máxima possível para cada eletrodo. O aumento da janela de potencial a partir do valor máximo resulta em evolução de hidrogênio. Em contrapartida, o GO atinge maiores valores de corrente. A Capacidade, Q^* , dos filmes finos possuem a mesma ordem de grandeza. Para o eletrodo de NFG esfoliado foi $Q^*_{NFG} = 1,59 \times 10^{-4} C/cm^2$ e para o GO comercial foi $Q^*_{GO} = 1,72 \times 10^{-4} C/cm^2$. A análise eletroquímica revelou que o filme fino de Nanoflocos de Grafite desenvolvido armazena uma quantidade de carga similar ao GO comercial. Desta forma, o método de preparação do NFG é adequado e pode ser utilizado como uma alternativa viável de preparação eletrodos de grafite para Supercapacitores.

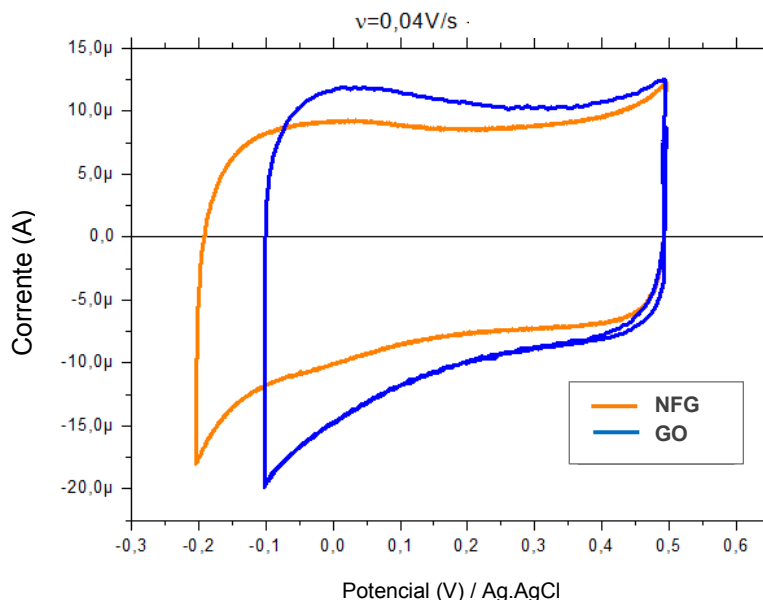


Figura 26. Voltamogramas do NFG esfoliado (laranja) com o GO comercial (azul) em eletrólito de 0,5M Na_2SO_4

Os valores obtidos para a Capacidade dos filmes finos de GO e NFG foram normalizados em relação a área efetiva do eletrodo. Enquanto que grande parte da literatura disponibiliza o valor em termos da massa do material ativo. Um exemplo é o trabalho de *H. K. Kim et al.* que investigaram as propriedades eletroquímicas usando Voltametria Cíclica de nanocompósitos de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) e óxido de grafeno reduzido (RGO). A Capacidade do filme fino de LTO/RGO foi de $Q^*_{LTO/RGO} = 630 \text{ C/g}$ [21]. Não é possível comparar os valores de Capacidade do LTO/RGO com GO ou com NFG, dado que os dois últimos não possuem informação da massa do filme fino. O cálculo da Capacidade em função da área é o mais adequado para analisar o desempenho do eletrodo para aplicação em Supercapacitores. Uma vez que o dobro de massa não representa, na maioria dos casos, o dobro de Capacidade. Aumentar a quantidade de material ativo pode até diminuir a carga armazenada, como discutido na seção 5.3.3 deste trabalho.

5.4 NANOCOMPÓSITO

5.4.1 EFEITO DA ADIÇÃO DE ÓXIDO DE NÍQUEL

Na seção 3.3 foi descrito como o óxido de níquel foi depositado aos NFG. A Figura 27 mostra voltamogramas com e sem Nanocompósito. As medidas foram realizadas em eletrólito de 0,5M Na_2SO_4 e foram depositados $100\mu g/cm^2$ de NiO. Os voltamogramas do Nanocompósito (vermelho) abrangem áreas maiores que as do NFG (preto), as curvas atingem maiores valores de corrente. Implica que a Capacidade é maior para o Nanocompósito.

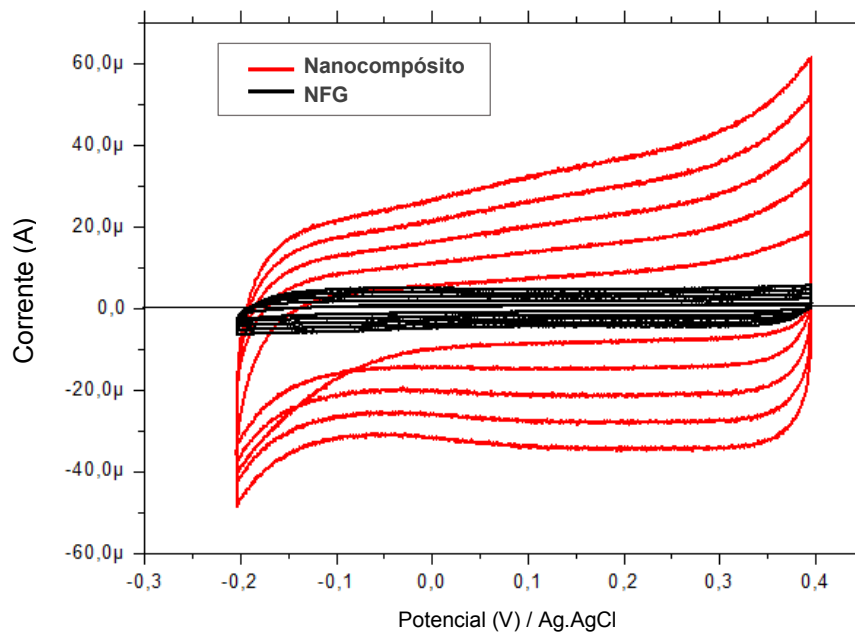


Figura 27. Voltamograma do eletrodo de NFG com $110\mu l$ de suspensão depositada via *Drop Casting* e do Nanocompósito em solução de 0,5M Na_2SO_4 com $100\mu g/cm^2$ de NiO.

O gráfico linearizado de Q^* por $\nu^{-1/2}$ da Figura 28 mostra o eletrodo sem e com Nanocompósito. Ocorreu um aumento considerável da inclinação da reta ajustada para o Nanocompósito comparado com o NFG. Isto indica que o armazenamento de cargas provindos de processos faradaicos foi acentuado. O coeficiente linear também aumentou para o Nanocompósito. Ao inserir NiO

ocorreu uma ampliação da área efetiva do eletrodo. Aumentou o armazenamento de carga não-faradaica.

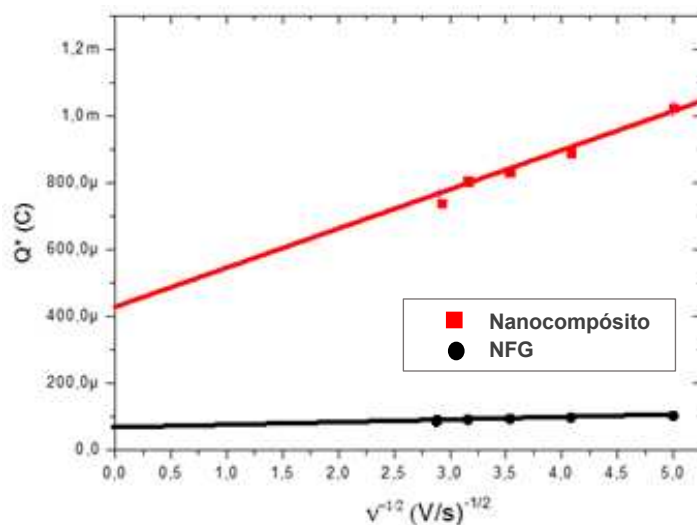


Figura 28. Gráfico de Q^* em função de $v^{-1/2}$ de eletrodos de NFG e de Nanocompósito NFG-NiO com $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO.

O aumento do armazenamento de carga faradaica para o Nanocompósito pode ser atribuído ao aumento dos estados de oxidação do eletrodo ao inserir NiO. A formação do Nanocompósito contribuiu para a transferência de cargas na interface eletrodo/eletrólito. A Figura 29 apresenta um modelo de como pode ocorrer o aumento da área efetiva. O óxido de níquel além de decorar a superfície dos nanoflocos, também pode provocar dispersão dos NFG. A interface eletrodo/eletrólito está representada à esquerda, à direita tem-se a ampliação da imagem do nanofloco antes e após a formação do Nanocompósito, respectivamente. A área efetiva do eletrodo de Nanocompósito pode aumentar devido disposição do NiO no NFG.

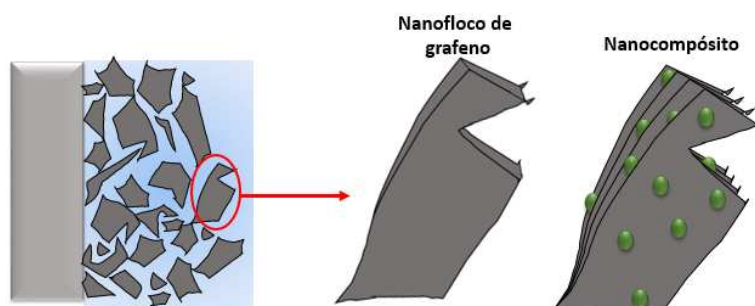


Figura 29. Modelo sugerido para a formação de NiO no NFG. Ao adicionar o óxido de níquel os NFG expandem, ocorrendo aumento da área efetiva do eletrodo.

5.4.2 COMPARAÇÃO ENTRE OS ELETRÓLITOS DE Na_2SO_4 E KOH .

Nesta seção apresenta-se a Voltametria Cíclica do Nanocompósito em eletrólito de Na_2SO_4 e KOH em concentração de 0,5M. A Figura 30 apresenta os voltamogramas em ambos os eletrólitos. O intervalo de potencial foi de -0,2V a 0,4V. As curvas em KOH abrangem áreas maiores que as obtidas no eletrólito Na_2SO_4 . Observa-se picos de correntes catódicas e anódicas em torno de 0,3V e 0,4V, respectivamente, em KOH .

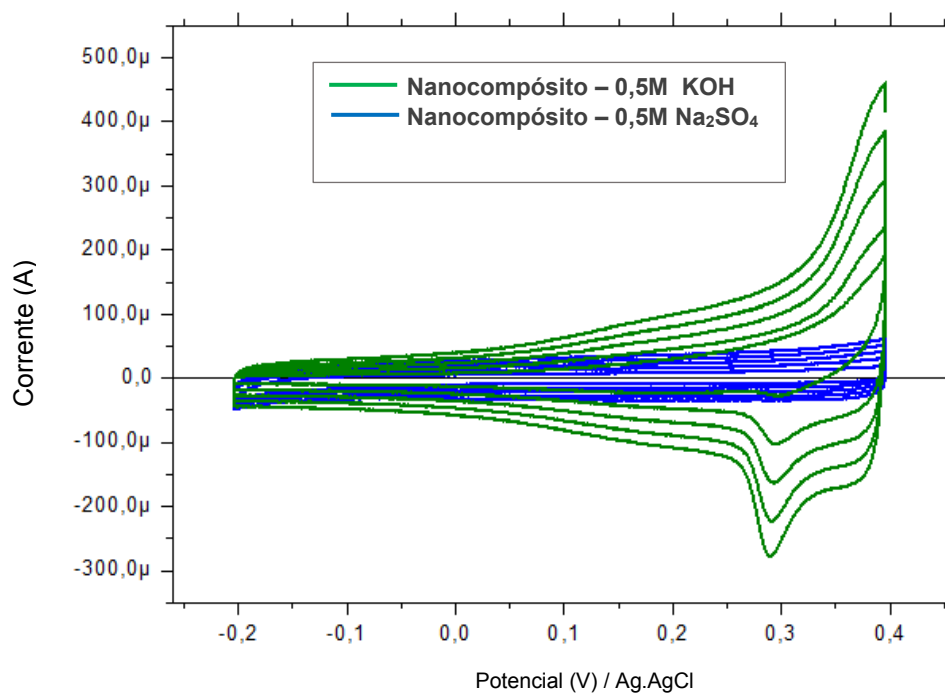


Figura 30. Voltamogramas do Nanocompósito com $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO em eletrólito de 0,5M Na_2SO_4 e 0,5M KOH .

A Figura 31 mostra a Capacidade em função de $\nu^{-1/2}$ para o Nanocompósito medidos em 0,5M Na_2SO_4 e 0,5M KOH . Os valores obtidos para o NFG também estão apresentadas neste gráfico. As retas ajustadas aos eletrodos do NFG em eletrólito de KOH e Na_2SO_4 não apresentam diferenças consideráveis, com coeficientes angulares e lineares similares. As contribuições faradaicas e não-faradaicas são pouco influenciadas pela alteração do eletrólito. O eletrodo de Nanocompósito em 0,5M KOH apresenta uma inclinação levemente elevada que em 0,5M Na_2SO_4 . O coeficiente linear em KOH é uma

ordem de grandeza maior do que em Na_2SO_4 . Isto indica aumento da carga armazenada por processos faradaicos e não-faradaicos ao realizar o experimento no eletrólito de KOH . Este aumento pode estar relacionado com a natureza dos eletrólitos. O KOH é uma base forte que pode promover estados de oxidação no eletrodo do Nanocompósito. Em contato com óxido de níquel do eletrodo o hidróxido pode favorecer a formação de produtos (como $Ni(OH)_2$) que contribuam na transferência de carga e na formação da dupla camada elétrica. Os estudos de *Lang et. al* com nanoflocos de óxido de níquel revelaram que o eletrólito com grupo funcional OH^- possui rápida taxa de difusão da fase redox do NiO [24]. Enquanto que o NFG não possui muitos sítios ativos para estas reações, uma vez que é sintetizado a partir de grafite natural. Já o eletrólito de Na_2SO_4 é um sal neutro que não contribui tão significativamente para os estados de oxidação do eletrodo de Nanocompósito. Desta forma ambos os armazenamentos de cargas são inferiores. Para o eletrodo de NFG o resultado apático a mudança de eletrólito é coerente a falta estados de oxidação neste eletrodo.

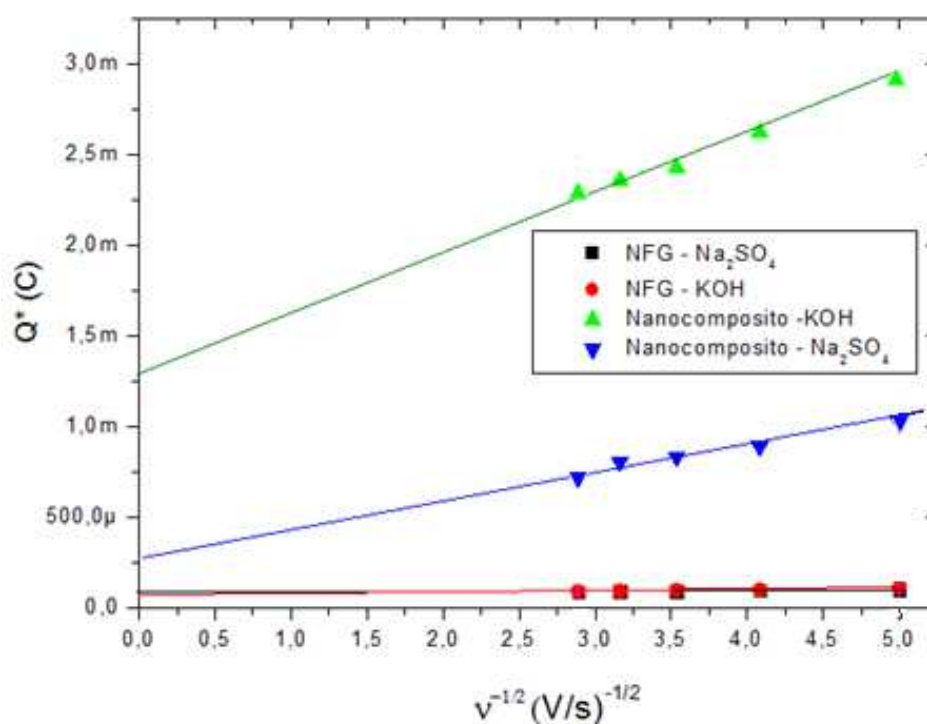


Figura 31. Curvas de Q^* em função de $v^{-1/2}$ para os eletrodos de NFG e Nanocompósito NGF-NiO nos eletrólitos de 0,5M KOH e 0,5M Na_2SO_4 .

5.4.3 QUANTIDADE DE DEPÓSITO DE NiO

A figura 32 apresenta os voltamogramas para o Nanocompósito com diferentes quantidade de NiO depositados. O experimento de Voltametria Cíclica foi realizado em eletrólito de 0,5M de *KOH*. A área que os voltamogramas abrangem aumentou até 160 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO depositado e sofreu decréscimo para 200 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

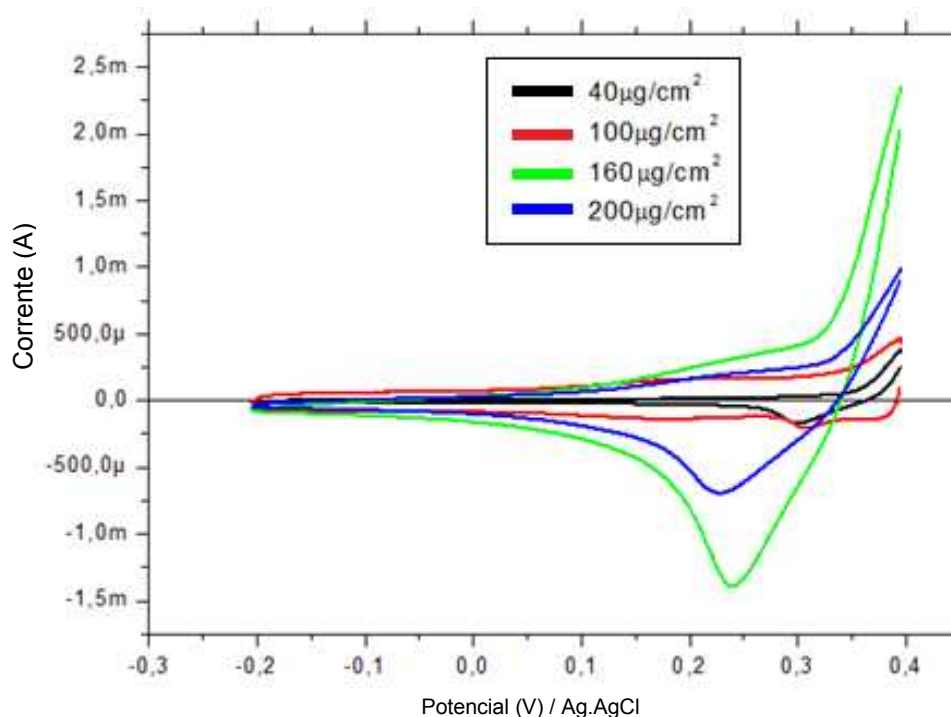


Figura 32. Voltamogramas para o Nanocompósito com 40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 160 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e 200 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO no intervalo de potencial de -0,2V a 0,4V no eletrólito de 0,5M *KOH*.

Uma explicação para o fato do eletrodo de Nanocompósito com 160 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de óxido de níquel ter apresentado o melhor desempenho pode estar em como os NFG são decorados com NiO. A Figura 33 mostra o modelo para a deposição de NiO sobre o NFG. Até um certa quantidade, a inserção de NiO contribui para ambos processos de armazenamento de carga. A partir de uma determinada quantidade de óxido de níquel, os NFG são totalmente revestidos. O eletrodo de Nanocompósito apresentaria em sua superfície apenas NiO. Desta forma, ocorreria uma diminuição da área ativa do eletrodo, resultando em

diminuição da carga total. As caracterizações feitas no RAMAN (seção 5.2) indicam que o eletrodo realmente foi totalmente revestido por óxido de níquel, pois com $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO o sinal do NFG é reduzido significativamente.

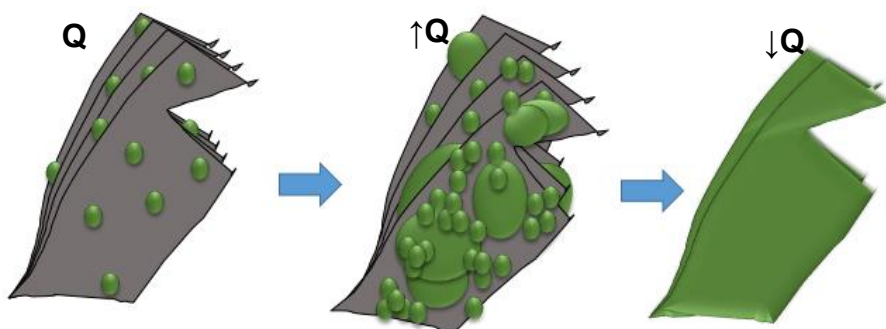


Figura 33. Modelo da deposição de níquel sob os NFG expandem, mas a partir de certa quantidade são totalmente revestidos de óxido e ocorre diminuição da carga armazenada.

5.4.4 CRONOCOULOMETRIA EM REGIME LIMITADO POR DIFUSÃO

A Figura 34 apresenta o gráfico de potencial em função do tempo para um experimento com pulso duplo de potencial em eletrólito de $0,5\text{M KOH}$. Inicialmente um potencial de $0,3\text{V}$ foi aplicado por 30s , em seguida, um de $-0,15\text{V}$ por mais 30s . Antes da aquisição das curvas de Cronocoulometria, foi aplicado um potencial de pre-tratamento aos eletrodos de $-0,15\text{V}$ por 30 segundos. Este procedimento foi realizado para garantir que todos os eletrodos partissem do mesmo estado (totalmente carregados ou descarregados),

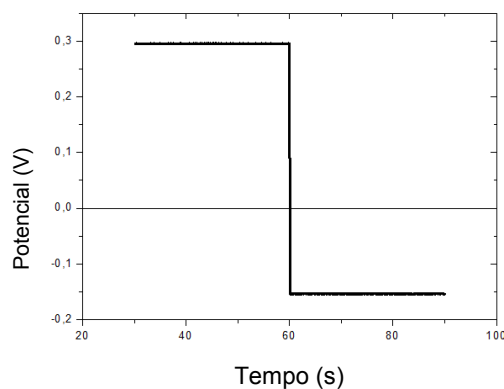


Figura 34. Potenciais de 0,3V e -0,15V aplicados no experimento de duplo potencial de Cronocoulometria em eletrólito de 0,5M KOH.

A Figura 35 mostra a carga total que atravessa a célula eletroquímica para eletrodos com diferentes quantidades de deposição de NiO. Houve uma inversão do sinal de corrente ao mudar o potencial, atingindo valores positivos e negativos de carga. Este comportamento indica que houve carga nos eletrodos ao aplicar o potencial de 0,3V e a descarga para o potencial de -0,15V. A medida que aumentou a quantidade de óxido de níquel no Nanocompósito até $160\mu\text{g}/\text{cm}^2$, observou-se aumento da carga total, tanto na carga quanto na descarrega. Ao aumentar a quantidade de óxido de níquel para $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ocorreu diminuição de ambos processos, carga e descarga.

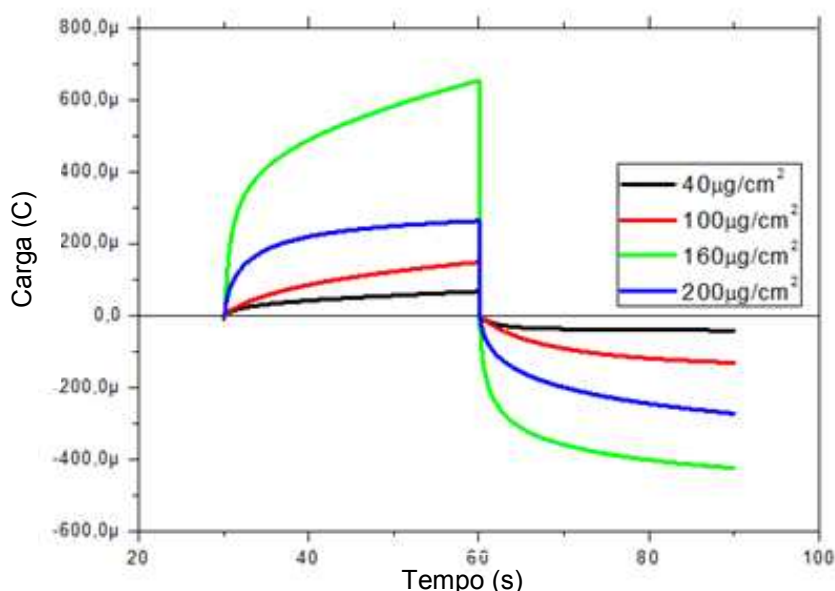


Figura 35. Curvas de Cronocoulometria de carga total em função do tempo para Nanocompósitos com $40\mu\text{g}/\text{cm}^2$, $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$, $160\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de óxido de níquel para os potenciais de 0,3V e -0,15V por 30s cada.

A Figura 36 apresenta o gráfico de Q por $t^{1/2}$ para o processo de carga dos eletrodos no potencial de 0,3V. Os primeiros 5 segundos de experimento foram retirados da análise do gráfico para analisar a parte em que o regime é limitado apenas por difusão, sem limitações cinéticas. Os eletrodos com $40\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e com $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO apresentam praticamente o mesmo valor de interseção, revelando que não ocorreu ampliação da área efetiva do eletrodo para este aumento da quantidade de NiO. Enquanto que a inclinação da reta

ajustada do eletrodo com $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO é maior que a inclinação do eletrodo com $40\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Portanto ocorreu um incremento dos processos faradaicos. Ao aumentar a quantidade de NiO no eletrodo para $160\mu\text{g}/\text{cm}^2$ houve aumento da inclinação e interseção da reta ajustada. O armazenamento de carga por processos faradaicos e não-faradaicos aumentou. Para $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO houve diminuição tanto do valor da interseção com o eixo quanto do inclinação da reta ajustada. Isto indica que ocorreu diminuição dos ambos processos de armazenamento de carga.

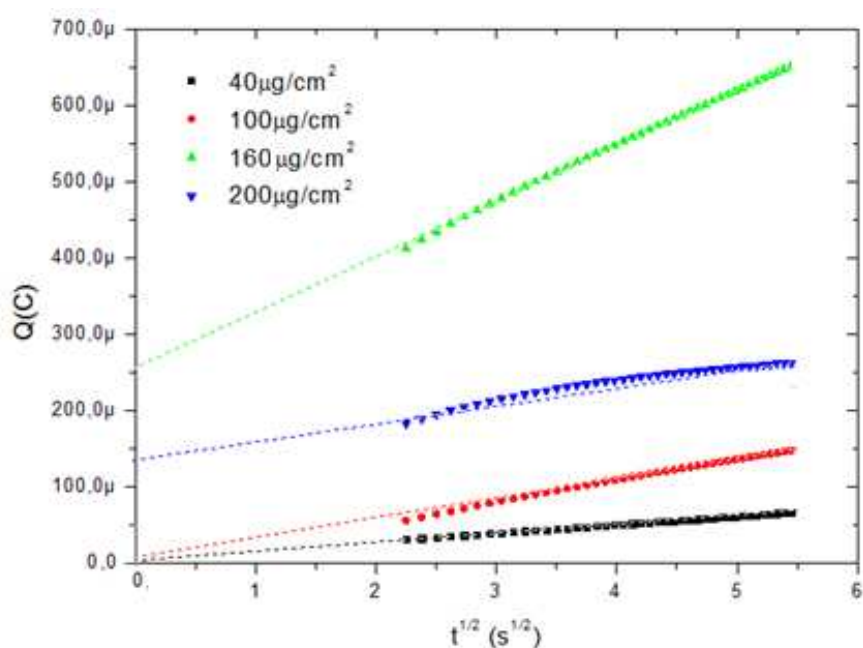


Figura 36. Carga total em função de $t^{1/2}$ para Nanocompósitos com $40\mu\text{g}/\text{cm}^2$, $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$, $160\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de óxido de níquel para o potencial de 0,3V, processo de armazenamento de carga.

A partir do gráfico acima obtém-se o valor do *termo de difusão*, $R = AD^{1/2}$ (equação 37), para cada reta ajustada. A Figura 37 mostra R em função da quantidade de óxido de níquel no Nanocompósito, em que R foi normalizado em relação aos valores obtidos para o eletrodo com $40\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO. Observa-se que o valor de R aumentou até $160\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO no eletrodo e diminuiu para $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$. A partir do valor de R não é possível diferenciar as contribuições de cada parâmetro do termo, A e D . O fato do Nanocompósito com $160\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de ter o maior valor de R indica incremento de um desses parâmetros ou de ambos.

Dentre os fatores que podem influenciar a área da região de difusão, pode-se citar o modo como o óxido de níquel decora/reveste os NFG. Como discutido na seção anterior, após certa quantidade de NiO depositada, o eletrodo de Nanocompósito apresentaria em sua superfície apenas óxido. Com os nanoflocos totalmente revestidos, ocorre diminuição da área da região de difusão pois a porosidade do Nanocompósito diminui. Para alterar D a difusão dos íons do eletrólito deve ser modificada. A morfologia do Nanocompósito interfere no caminho da difusão destes íons. Aumentar ou diminuir a quantidade de NiO no NFG influencia na porosidade deste Nanocompósito, o que pode estreitar ou ampliar os canais de difusão. Tais modificações podem facilitar ou dificultar a capacidade de difusão dos íons, alterando o coeficiente de difusão, D .

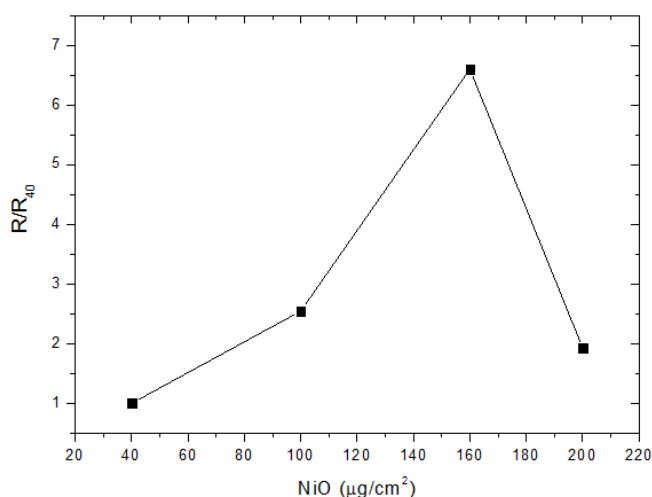


Figura 37. Termo de difusão, $R = AD^{1/2}$ em função da quantidade de óxido de níquel no Nanocompósito, normalizado com relação ao valor do eletrodo com $40\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO.

Como discutido no início desta sessão, para o potencial de $-0,15\text{V}$ observa-se que a carga diminui com o aumento do tempo, ocorre a descarga dos eletrodos. A diferença entre o valor de carga armazenada e a descarregada, ΔQ_{Total} , é útil para analisar reações nos eletrodos [3]. No processo de carga ocorrem reações reversíveis e irreversíveis. Mas na descarga apenas as reações reversíveis ocorrem, ou seja, reações que operam em ambos os sentidos. As reações irreversíveis são associadas à evolução de hidrogênio ou redução de alguma espécie. Elas representam uma porção de carga “perdida/desperdiçada”

pois não estão disponíveis no eletrodo para possível uso. A Figura 38 mostra o gráfico de ΔQ_{Total} para cada eletrodo com diferentes quantidade de NiO. O eletrodo de Nanocompósito com $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO possui o menor valor de ΔQ_{Total} , indicando que ocorreu poucas reações irreversíveis na processo de carga. O eletrodo com $160\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO possui o maior valor ΔQ_{Total} , grande parte da armazenada foi através de reações irreversíveis.

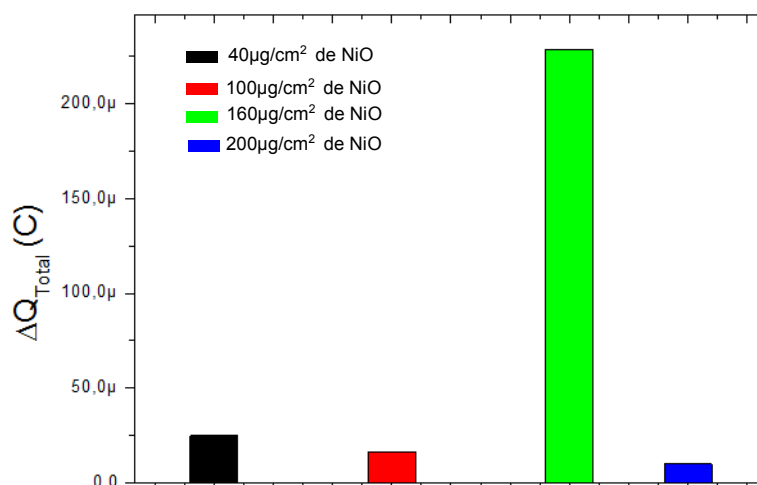


Figura 38. Valor de ΔQ_{Total} para cada eletrodo de Nanocompósito com diferentes quantidade de óxido de níquel.

O Nanocompósito com $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO é o que apresenta o comportamento mais simétrico, grande parte da “carga injeta” é retirada do eletrodo. Esta simetria pode ser relacionada com o fato deste Nanocompósito ter sido completamente revestido pelo óxido de níquel. O NiO impediria que reações irreversíveis ocorressem na interface eletrodo/eletrólito enquanto que o NFG exposto favorece reações com apenas um sentido. Desta forma, com apenas óxido na superfície poderia ocorrer menos processos irreversíveis. A simetria dos eletrodos com $40\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO pode estar relacionada com a pequena quantidade de carga armazenada nestes eletrodos. As poucas reações que ocorrem são reversíveis. Apesar de possuir a menor simetria, o eletrodo com $160\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO possui o maior valor absoluto de carga retirada. Ocorrem muitos processos irreversíveis, mas também ocorrem muitos reversíveis. O eletrodo mais indicado em questão de quantidade de carga disponível é o eletrodo $160\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO. Enquanto que em relação a simetria dos processos

de carga e descarga, com menor quantidade de carga perdida/desperdiçada, o eletrodo de $200\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de NiO seria mais adequado.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foi desenvolvido um método para preparação e deposição de filmes finos de NFG recobertos com NiO para aplicação em Supercapacitores. Os eletrodos de NFG preparados atingiram valores de Capacidade na mesma ordem de grandeza que eletrodos de Grafeno Oxidado já desenvolvidos no grupo de pesquisa do LESPA. O tratamento em ácido acético após a deposição de NFG melhorou o desempenho eletroquímico dos eletrodos. O máximo valor de Capacidade é obtido para 110µl de suspensão via *Drop Casting*, a partir deste valor ocorre diminuição da carga armazenada. Os espectros RAMAN e as imagens de MEV revelam que o NFG produzido possui grafite pouco esfoliado junto com nanoflocos com camadas finas.

A Capacidade do eletrodo Nanocompósito é maior do que o eletrodo de NFG. Os eletrodos do nanocompósito possuem melhor desempenho eletroquímico no eletrólito de *KOH* do que em *Na₂SO₄*, o que não acontece com o eletrodo de NFG. Mais do que 160µg/cm² de óxido de níquel no Nanocompósito, a Capacidade do eletrodo diminui. A análise RAMAN indica que para 200µg/cm² de NiO os NFG foram completamente recobertos. O Nanocompósito com 160µg/cm² de óxido de níquel exibe o melhor desempenho eletroquímico, apresentando o maior valor de Capacidade, termo difusivo e carga total, tanto a armazenada quanto a descarregada. Enquanto que o Nanocompósito com 200µg/cm² apresenta comportamento mais simétrico.

Como perspectivas, estudos poderiam ser realizados a respeito do método de preparação do NFG para remover as camadas espessas e pouco esfoliadas de grafite da suspensão de deposição. A técnica de esfoliação pode ser aprimorada alterando, por exemplo, o tempo de choque mecânico imposto pelo *Mixer* para a esfoliação de grafite. Pode-se também preparar as suspensões com outros surfactantes e solventes, como N-metil-2-pirrolidona, solvente conhecido pela sigla NMP.

Acerca do Nanocompósito, as perspectivas podem envolver estudos com outros óxidos metálicos e verificar sua influência na Capacidade, no termo de difusão e na carga total. Alterar a concentração no eletrólito 0,5M *KOH* e analisar

o efeito no desempenho eletroquímico dos eletrodos. Outros estudos podem ser realizados a respeito da Cronocoulometria, analisar outros potenciais e o tempo que são aplicados e sua influência na carga armazenada. Poderia estudar também o termo de difusão, $R = AD^{1/2}$, distinguir o coeficiente de difusão, D , da área da região de difusão, A , para as diferentes quantidade de óxido de níquel no Nanocompósito.

7. REFERÊNCIAS

- [1] FRANCO, Juliana Rodrigues “Caracterização eletroquímica de material ativo de eletrodo de supercapacitor baseado em nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de níquel”. Tese(Doutorado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas gerais, Brasil, 2014;
- [2] ELLENBOGEN, James. C; HALPER.Martin S.; “*Supercapacitors : A Brief Overview*”, The MITRE Corporation - McLean, Virginia, EUA, 2006.
- [3] BARD, Allen J; FAULKNER, Larry R.; “*ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and Applications - 2nd ed.*”, JOHN WILEY & SONS, INC., Nova Iorque, NY, EUA, 2001;
- [4] BROUSSE, Terry; BELÁNGER, Daniel; LONG, Jeffrey; To Be or Not To Be Pseudocapacitive?; *Journal of The Electrochemical Society*, 162(5) ; 2015;
- [5] GUAN, Li; YU, Linpo; CHEN, George Z.; Capacitive and non-capacitive faradaic charge storage; *Electrochimica Acta*, 206, p. 464-478, 2016;
- [6] KIAMAHALLEH, M. V.; ZEIN, S.; NAJAFPOUR, G.; SATA, S.; BUNIRAN, S.; “ Multiwalled Carbon Nanotubes Based Nanocomposites for Supercapacitors : A REVIEW OF ELECTRODE MATERIALS”; *World Scientific Publishing Company*, vol. 7, no. 2, pp. 1–27, 2012;
- [7] RUBINSTEIN, Israel; “*PHYSICAL ELECTROCHEMISTRY Principles, Methods, and applications*”; Marcel Dekker, Inc., Nova Iorque, NY, EUA, 1995;
- [8] PENG, C.; ZHANG, d.; JEWELL, D.; CHEN, Z.; “Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors”, *Elsevier Limited and Science in China Press.*, vol. 18, pp. 777–788, 2008.
- [9] KOTZ, R.; CARLEN, M.; “Principles and applications of electrochemical capacitors”, *Elsevier Science*, vol. 45, pp. 2483–2498, 2000.
- [10] HUNAG, M. L.; GU, C. D.; GE, X. L.; WANG, L.; TU, J. P.; “NiO nanoflakes grown on porous graphene frameworks as advanced electrochemical pseudocapacitor materials,”, *Elsevier B.V.*, vol. 259, pp. 98–105, 2014.

- [11] GHASEMI, S.; HOSSEINI, S. R.; ASEN, P.; "Preparation of graphene/nickel-iron hexacyanoferrate coordination polymer nanocomposite for electrochemical energy storage," *Electrochimica Acta*, 24270, 2015.
- [12] PATON, Keith R.; VARRLA, Eswaraiah; BACKES, Claudia; SMITH, Ronan J.; KHAN, Umar; O'NEIL, Arlene; BOLAND, Conor; LOTYA, Mustafa; ISTRATE, Oana M.; KING, Paul; HIGGINS, Tom; BARWICH, Sebastian; MAY, Peter ; PUCZKARSKU, Pawel; AHMED, Iftikhar; MOEBIUS, Matthias; PETTERSSON, Henrik; LONG, Edmund; COELHO, João; O'BRIAN, Sean E.; MCGUIRE, Eva K.; SANCHEZ, Beatriz M.; DUESBERG, Georg S.; McEVOY, Timothy; PENNYCOOK, J.; DOWNING, Clive; CROSSLEY, Allson; NICOLOSI Valeria, COLEMAN, Jonathan , "Scalable large quantities of defect-free few-layer graphene by shear-exfoliation in liquids," , *NATURE MATERIALS*, pp. 1–102, 2014.
- [13] LOH, K. P.; BAO, Q.; KAILIAN, P.; YANG, J.; "The chemistry of graphene" , *The Royal Society of Chemistry*, pp. 2277–2289, 2010.
- [14] ZICA, Aline S.; ESFOLIAÇÃO ELETROQUÍMICA, DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFOLHAS DE ÓXIDO DE GRAFITE, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Viçosa, VIÇOSA, MINAS GERAIS, BRASIL, 2013.
- [15] VERNON-PARRY, K. D.; "Scanning Electron Microscopy : an introduction," *Elsevier Ltda*, vol. 13, no. 4, pp. 40–44, 2000.
- [16] DADAVID, B. A.; GOMES, C. I., NACHADO, G.; "*Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras - materiais polímeros, metálicos e semicondutores*", EDIPUCRS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2007.
- [17] MANNHEIMER, W. A.; "*Microscopia de materiais: Uma Introdução.*", Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, E-PAPERS, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.
- [18] KOSTAMOVAARA, J.; TENHUNEN, J.; KOGLER, M.; NISSINEN, I.; NISSINEIN, J.; KERANEN, P.; "Fluorescence suppression in Raman spectroscopy using a time-gated CMOS SPAD", *OPTICS EXPRESS*, vol. 21, no. 25, pp. 31632–31645, 2014.
- [19] FERRARI, A. C.; MAEYER, J. C.; SCARDACI, V.; CASIRAGH, C.; LAZZERI, M.; MAUIRI, F.; PISCNEC, S.; JIANG, D.; NOVOSELOV, K. S.; ROTH, S.; GEIM, A. K.; "Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers," *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 187401, pp. 1–4, 2006.

- [20] BOTT, A. W.; HEINEMAN, W. R.; "Chronocoulometry", *Bioanalytical Systems, Inc.*, vol. 4, pp. 121–126, 2004.
- [21] YOON, Seung-Beom; KIM, Hyun-Kyung; ROH, Kwang, KIMA, Kwang-Bum; "Electrochemical Kinetics Investigation of Li₄Ti₅O₁₂ / Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Using Voltammetric Charge Analysis", *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (4), 2015.
- [22] CLAYBOURN, M.; ANSELL, M.; "Using Raman Spectroscopy to solve crime : inks , questioned documents and fraud", *Science & Justice*, vol. 40, no. 4, pp. 261–271, 2000.
- [23] RAMALINGAM, Parameshwari; PULURI, Sai Teja; PERIASAMY, Sangeetha; VEERABAHU, Ramakrishnan; KULANDAIVEL, Jeganathan; "Role of deoxy group on the high concentration of graphene in surfactant/water media", *RSC Advances*, 3 (2369), pp. 2369–2378, 2013;
- [24] LANG, J.; KONG, L.; WU, W.; LUO, Y.; KANG, L.; "Facile approach to prepare loose-packed NiO nano-flakes materials for supercapacitors ", *The Royal Society of Chemistry*, pp. 4213–4215, 2008.