

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE HIDROTÉRMICA DO SULFETO DE NÍQUEL/CARBONO
PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

MANAUS

2018

DIOGO PADILHA OLIVEIRA

**SÍNTESE HIDROTÉRMICA DO SULFETO DE NÍQUEL/CARBONO PARA
APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka

Manaus

2018

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela oportunidade de realizar este trabalho e ter me dado condições e sabedoria para vencer todos os obstáculos que apareceram nesta caminhada.

Ao Professor Dr. Leandro Aparecido Pocrifka, da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), pela orientação e dedicação concedidas durante toda a realização deste trabalho.

Aos meus pais, que sempre se esforçaram para me proporcionar uma educação de qualidade e me apoiaram durante a pós-graduação.

A minha namorada Fernanda de Paula, pelo incentivo e apoio durante toda a realização do trabalho.

Ao Engenheiro Mestre João Carlos Martins da Costa, pelo apoio na realização dos experimentos.

A todos os técnicos e responsáveis dos laboratórios citados neste trabalho.

A CAPES, pela bolsa concedida.

A todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para que este trabalho fosse concluído.

RESUMO

A pesquisa por materiais com alta eficiência em armazenamento de energia tem crescido muito nos últimos anos. Diferentes fases de NiS para aplicação em supercapacitores têm sido sintetizadas em diferentes temperaturas através do método hidrotermal, que tem como principais vantagens ser simples e de baixo custo. Neste trabalho foram obtidas diferentes fases de NiS em carbono em pó, e foi feita sua avaliação para a utilização em supercapacitores. O material obtido apresentou melhores propriedades eletroquímicas na condição de síntese 2 mmol de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 1 mmol de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 10% em peso de carbono Vulcan a 160 °C, alcançando valor de capacitância específica de 685,66 F g⁻¹. O NiS/Carbono conseguiu fornecer uma boa densidade de potência, 327,87 W kg⁻¹, com uma densidade de energia de 15,24 Wh kg⁻¹, obtendo 26,10 % de retenção da capacitância em 1000 ciclos. Os baixos valores de densidade de energia e de retenção da capacitância podem ser justificados pela morfologia amorfa deste material, que tem influência direta na interação do eletrodo com o eletrólito. Devido a esses resultados, o NiS/Carbono obtido é um material com potencial uso para a aplicação em capacitores eletroquímicos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Gráfico de Ragone para dispositivos de armazenamento de energia....	12
Figura 2.2 - Modelo de Stern-Grahame para a dupla camada elétrica no eletrodo positivo em processo de carga, no qual PHI representa o plano de Helmholtz interno e PHE representa o plano de Helmholtz externo.....	14
Figura 2.3 - Esquema de um capacitor de dupla camada elétrica (CDCE)	15
Figura 2.4 - Esquema das reações redox do mecanismo de armazenamento de carga pseudocapacitivo.....	16
Figura 2.5 - Curvas de voltametria cíclica dos nanobastões de Ni ₃ S ₂ sobre fios de níquel a diferentes velocidades de varredura.....	20
Figura 2.6 - (a) Curvas de voltametria cíclica a 10 mV/s e (b) curvas de carga e descarga a 5 mA/cm ² do sulfeto de níquel preparado pela rota hidrotermal com uma solução com diferentes valores de pH.....	23
Figura 2.7 - Diagrama do possível mecanismo de formação das diferentes fases do sulfeto de níquel.....	24
Figura 2.8 - Diagramas de Bode para um circuito com resistência de 100 Ω.....	26
Figura 2.9 - Esquema de um diagrama de Nyquist para difusão controlada.....	26
Figura 4.1 - Reator de teflon/aço inoxidável.....	30
Figura 4.2 - Substrato de aço inoxidável após o processo de limpeza.....	33
Figura 4.3 - Eletrodo produzido pelo processo de pincelamento.....	33
Figura 5.1 - Curvas de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura para as condições de síntese (a) 2:1/100 °C; (b) 2:1/160 °C; (c) 1:1/100 °C; (d) 1:1/160 °C.....	38
Figura 5.2 - Curvas de voltametria cíclica a 1 mV s ⁻¹ para as diferentes condições de síntese.....	39
Figura 5.3 - Curvas de carga e descarga para as diferentes condições de síntese; a) 2:1/100 °C; b) 2:1/160 °C; c) 1:1/100 °C; d) 1:1/160 °C.....	40
Figura 5.4 - Capacitância específica em função da densidade de corrente.....	42
Figura 5.5 - Gráfico de Ragone para as diferentes condições de síntese.....	43
Figura 5.6 - Desempenho cíclico por carga-descarga galvanostática a uma corrente de 5 mA.....	45

Figura 5.7 - Desempenho cíclico por voltametria cíclica na velocidade de 50 mV s^{-1} da condição de síntese 2:1/160 °C.....	46
Figura 5.8 - Diagramas de Nyquist para três potenciais diferentes das diferentes condições de síntese; a) 2:1/100 °C; b) 2:1/160 °C; c) 1:1/100 °C; d) 1:1/160 °C	48
Figura 5.9 - Capacitância específica a baixa frequência em função do potencial	50
Figura 5.10 - Diagramas de Bode para três potenciais diferentes das diferentes condições de síntese; a) 2:1/100 °C; b) 2:1/160 °C; c) 1:1/100 °C; d) 1:1/160 °C	51
Figura 5.11 - Difratoograma das condições de síntese (a) 2:1/100 °C; (b) 2:1/160 °C; (c) 1:1/100 °C; (d) 1:1/160 °C.....	52
Figura 5.12 - Espectro de Infravermelho para as condições de síntese (a) 2:1/100 °C; (b) 2:1/160 °C; (c) 1:1/100 °C; (d) 1:1/160 °C.....	54
Figura 5.13 - Imagens de MEV das diferentes condições de síntese (a) 2:1/100 °C; (b) 2:1/160 °C; (c) 1:1/100 °C; (d) 1:1/160 °C.....	55
Figura 5.14 - Imagem de MEV da condição de síntese 1:1/160 °C, mostrando a distribuição das partículas de NiS sobre o carbono	56

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1	Dispositivos de Armazenamento de Energia	10
2.1.1	Baterias e Capacitores	10
2.1.2	Armazenamento de Carga no Capacitor	11
2.2	Capacitores Eletroquímicos	12
2.3	Mecanismos de armazenamento de energia	13
2.3.1	Dupla Camada Elétrica (DCE)	13
2.3.2	Pseudocapacitância	15
2.4	Sulfetos Metálicos	17
2.4.1	Sulfetos de Níquel	18
2.5	Síntese Hidrotermal	20
2.6	Técnicas Eletroquímicas	24
2.6.1	Voltametria Cíclica (VC)	24
2.6.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	25
3	OBJETIVOS	28
3.1	Objetivo Geral	28
3.2	Objetivos Específicos	28
4	METODOLOGIA	29
4.1	Lista de Reagentes	29
4.2	Síntese do Sulfeto de Níquel/Carbono	29
4.3	Preparação dos Eletrodos	32
4.4	Caracterização Eletroquímica	33
4.4.1	Voltametria Cíclica (CV)	34
4.4.2	Carga e Descarga	34

4.4.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	34
4.5	Caracterização Morfológica e Estrutural	35
4.5.1	Difração de Raios X (DRX)	35
4.5.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	35
4.5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1	Caracterização Eletroquímica	37
5.1.1	Voltametria Cíclica	37
5.1.2	Carga e Descarga Galvanostática	39
5.1.3	Estabilidade Cíclica	44
5.1.4	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	47
5.2	Caracterização Física	52
5.2.1	Difração de Raios X (DRX)	52
5.2.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	53
5.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
6	CONCLUSÕES	57
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	58
	REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

Apenas um recurso fóssil, denominado petróleo, possui uma predominância de aproximadamente 95% das fontes de energia utilizadas nos meios de transporte em todo o mundo. Além de possuir uma grande variação de preço em função de fatores econômicos e políticos, a sua utilização em meios de transporte gera a emissão de uma grande quantidade de gases poluentes. Por outro lado, estima-se que a energia elétrica seja utilizada em apenas 2% dos meios de transportes, sendo os trens e ônibus os principais (VIKSTRÖM; DAVIDSSON; HÖÖK, 2013).

A solução para o problema do setor de transportes está voltada principalmente para a utilização de veículos elétricos que utilizam baterias. Dentre as baterias existentes, as baterias de íon-lítio têm sido largamente empregadas como fonte de energia em automóveis devido ao grande avanço em sua tecnologia. Porém, devido à sua utilização apresentar uma demanda cada vez maior, os elementos utilizados em sua fabricação, principalmente o lítio, correm risco de fornecimento devido a fatores políticos, concentração e esgotamento de reservas. (HELBIG et al., 2018).

Devido a esse fato, diversas pesquisas têm sido realizadas para aprimorar a eficiência das baterias de íon-lítio, assim como o desenvolvimento de novos materiais para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

Existem diversas formas de se produzir energia elétrica, assim como diferentes formas de se armazená-la, entre elas, baterias e capacitores. Uma grande variedade de capacitores pode ser encontrada dependendo das suas características e aplicações, como capacitores para dispositivos eletrônicos, capacitores de alta voltagem e os capacitores eletroquímicos (CE), que podem possuir capacidade de armazenamento de carga muito superior aos capacitores convencionais. As pesquisas envolvendo capacitores eletroquímicos tem crescido muito nos últimos anos devido à sua combinação única de propriedades como alta energia específica, confiabilidade, longo ciclo de vida, alta potência e alta eficiência energética (BÉGUIN; FRACKOWIAK, 2013).

Os capacitores eletroquímicos são subdivididos em capacitores de dupla camada elétrica (CDCE), nos quais a energia armazenada na dupla camada elétrica é utilizada, pseudocapacitores (PC), nos quais é utilizada a pseudocapacitância das rápidas reações faradaicas, e capacitores híbridos (CH), em que podem ocorrer

diferentes tipos de reações. Os eletrodos de pseudocapacitores são divididos em três principais tipos: eletrodos baseados em polímeros condutores, eletrodos baseados em sistemas redox de monômeros orgânicos e eletrodos baseados em compostos inorgânicos de metais de transição, como óxidos, nitretos e sulfetos (BAGOTSKY, V. S; SKUNDIN, A. M; VOLFKOVICH, 2015).

Os sulfetos metálicos têm chamado muita atenção pelo fato de possuírem propriedades físicas e químicas únicas, como alta capacitância específica e alta condutividade elétrica, sendo estudados como materiais promissores para a aplicação em eletrodos para supercapacitores. A família dos sulfetos de níquel é formada por compostos com diferentes proporções de Ni e S, entre eles o NiS, NiS₂, Ni₃S₂ e Ni₃S₄. Essa variedade estequiométrica proporciona diferentes propriedades, tornando este material aplicável em áreas como células solares, catálise, produção de hidrogênio e eletrodos para dispositivos de armazenamento de energia (RUI; TAN; YAN, 2014).

A rota de síntese mais utilizada para o estudo do sulfeto de níquel é a hidrotermal, na qual coloca-se, dentro de um reator, uma solução aquosa formada pela mistura dos reagentes necessários para a formação deste material. Através do aquecimento, ocorre o aumento da pressão no interior do reator e, combinando-se esses dois fatores juntamente com o tempo, tem-se a formação de materiais nanoestruturados. Uma das vantagens dessa rota de síntese é o fácil controle da morfologia do material formado, como mostrado por Patil et al. (2016a), que variando a concentração de Na₂S em solução de Ni(OH)₂, obtiveram diferentes morfologias para o NiS.

Este trabalho teve como objetivo realizar a síntese hidrotermal do sulfeto de níquel/carbono e avaliar sua aplicação em supercapacitores. Para isso, o material foi caracterizado em relação as suas propriedades eletroquímicas e morfologia.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Dispositivos de Armazenamento de Energia

2.1.1 Baterias e Capacitores

Sistemas de armazenamento de energia eficientes são necessários para que as fontes geradoras de energia sejam melhor aproveitadas e que se faça o uso de forma mais confiável e completa da geração, transmissão e distribuição de energia. Dentre os vários dispositivos de armazenamento de energia, o mais dominante é o sistema de armazenamento de energia eletroquímico, que inclui as baterias, as células a combustível e os capacitores eletroquímicos (YU et al., 2013).

A energia elétrica pode ser armazenada em dois modos fundamentais. O primeiro modo é indiretamente, em baterias, como energia química potencialmente disponível através de reações faradaicas de oxidação e redução dos reagentes eletroquimicamente ativos para realizar troca de cargas que podem gerar trabalho elétrico quando fluem entre dois eletrodos que possuem uma diferença de potencial. O segundo modo é o direto, de forma eletrostática, como cargas positivas e negativas armazenadas no capacitor, um processo conhecido como armazenamento de energia por reações não-faradaicas (CONWAY, 1999).

A eficiência desses dois modos de armazenamento é normalmente maior que o apresentado pelas células a combustível, porque sistemas eletroquímicos geralmente envolvem processos reversíveis, com conversão direta de energia química potencialmente disponível em energia livre. A diferença básica entre baterias e capacitores eletroquímicos está no mecanismo de carga e nos seus materiais e estruturas (YU et al., 2013).

Baterias são desenvolvidas para fornecer alta densidade de energia através do armazenamento de carga em um processo que envolve reações químicas dos materiais do anodo e catodo, geralmente com mudanças de fase. As baterias de íon-lítio (BIL) são as mais utilizadas atualmente, sendo compostas basicamente por um anodo (eletrodo negativo) feito de carbono ou grafite poroso, um catodo (eletrodo positivo) feito por camadas de óxido de lítio e metais de transição como LiCoO_2 , e um eletrólito líquido não aquoso (YUE; LIANG, 2015).

Já nos capacitores, apenas o excesso ou a deficiência de cargas é estabilizada nos processos de carga ou descarga, não envolvendo reações químicas (CONWAY, 1999; YU et al., 2013).

2.1.2 Armazenamento de Carga no Capacitor

Para um armazenamento de carga eletrostático que ocorra ao longo das placas de um capacitor, inicialmente, tem-se que a carga total entre elas é zero. Quando um potencial é aplicado, a carga é então acumulada nas placas condutoras. Porém, com o campo elétrico resultante entre as placas, torna-se cada vez mais difícil o acúmulo de carga nas placas e o processo requer cada vez mais trabalho. Este trabalho é realizado por uma fonte de potência externa e transfere energia em direção a energia do potencial elétrico E para armazená-la no campo elétrico contido no material dielétrico. Essa energia é recuperada quando o capacitor é descarregado em um circuito (YU; CHABOT; ZHANG, 2013). A energia total armazenada no capacitor pode ser expressa pela equação 2.1:

$$E = \frac{q^2}{2C} \quad (2.1)$$

onde q é a quantidade de carga e C é a capacitância. Fazendo-se relação com a quantidade de carga armazenada através da equação 2.1, a energia elétrica armazenada em um capacitor pode ser expressa pela fórmula 2.2:

$$E = \frac{CV^2}{2} \quad (2.2)$$

onde C é a capacitância e V é a diferença de potencial aplicada. Idealmente, a energia armazenada em um capacitor não diminui ou dissipa, sendo retida indefinidamente até que seja realizada a descarga. Porém, a auto descarga ocorre devido ao contato com o material dielétrico (YU; CHABOT; ZHANG, 2013).

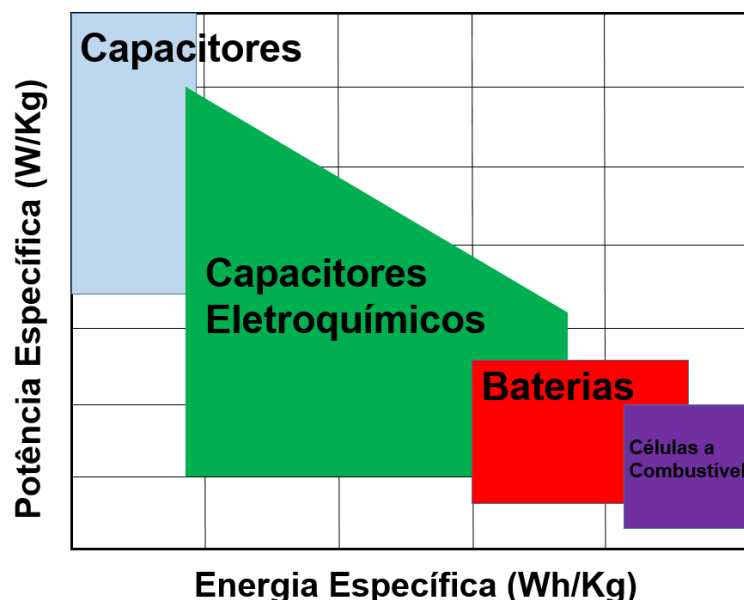
Na prática, a densidade de energia e densidade de potência são as características mais importantes para se determinar a performance de um supercapacitor eletroquímico. A densidade de energia pode ser traduzida como a

quantidade de energia que o material fornece em um período de tempo em função do seu peso. Ela varia em relação a cada material, e está relacionada a fatores como janela de voltagem, tamanho de partícula e porosidade. A densidade de potência, por sua vez, descreve a velocidade com que a carga armazenada no dispositivo pode ser entregue a um carregamento externo. Em resumo, um aumento dos valores que descrevem essas grandezas está associado à melhora da performance do dispositivo, que pode ocorrer através do desenvolvimento de materiais mais leves, mais condutores e que operem em janelas de potenciais maiores (YU; CHABOT; ZHANG, 2013).

2.2 Capacitores Eletroquímicos

Os capacitores eletroquímicos, ou supercapacitores, podem ser caracterizados e comparados a outros dispositivos de armazenamento de energia através do gráfico de Ragone, mostrado na Figura 2.1.

Figura 2.1 - Gráfico de Ragone para dispositivos de armazenamento de energia



Fonte: Adaptado de Yu et. al.(2013)

Recentemente os dispositivos de armazenamento de energia conhecidos como supercapacitores tem atraído muita atenção devido à sua excelente capacidade de armazenamento de carga no material aplicado em seu eletrodo. Os supercapacitores

são capacitores que contêm uma solução eletrolítica na sua camada dielétrica (YUE; LIANG, 2015). Possuem como características alta densidade de potência, longo ciclo de vida e uma relação entre potência e energia que está entre os capacitores tradicionais (que possuem alta potência de saída) e as baterias e células a combustível (que armazenam grande quantidade de energia) (WANG; ZHANG; ZHANG, 2012).

Essa relação pode ser melhor observada no gráfico de Ragone (Figura 2.1), que apresenta a relação entre densidade de potência e densidade de energia dos principais dispositivos de armazenamento de energia. Os capacitores eletroquímicos podem ser divididos em três tipos: capacitores de dupla camada elétrica (CDCE), pseudocapacitores (PC) e os capacitores híbridos (CH), que unem as características dos dois primeiros (KULARATNA, 2015).

2.3 Mecanismos de armazenamento de energia

2.3.1 Dupla Camada Elétrica (DCE)

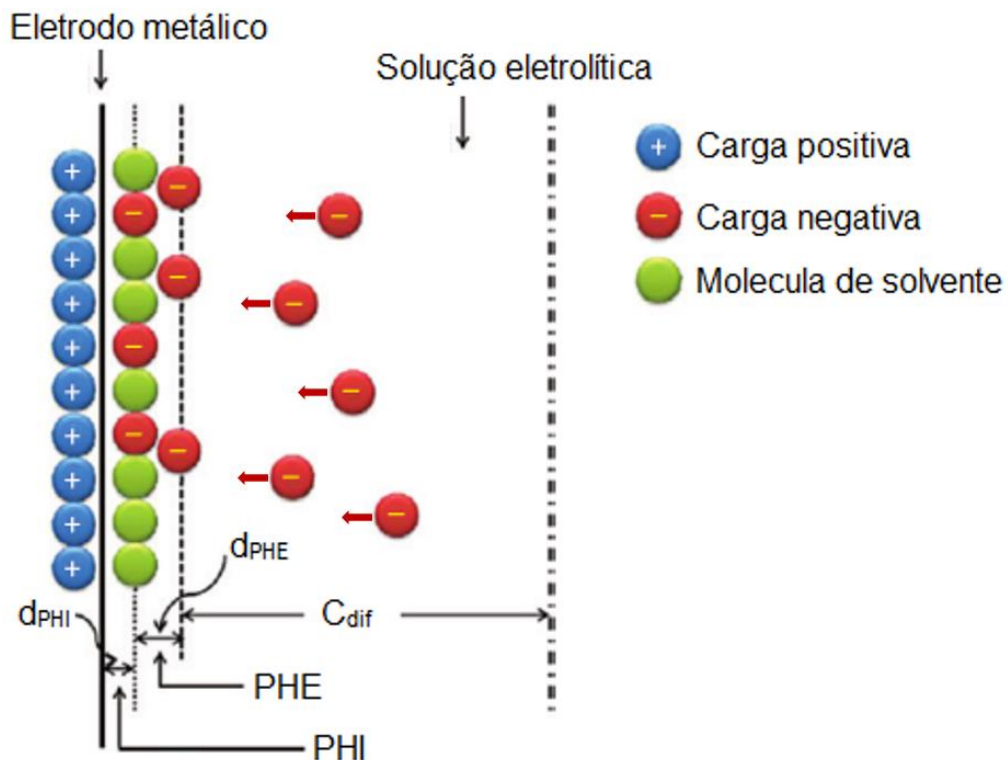
A teoria da dupla camada elétrica é o fundamento base da eletroquímica, através do qual são investigados processos eletroquímicos que ocorrem em uma interface eletrostática entre o material do eletrodo carregado e um eletrólito (YU; CHABOT; ZHANG, 2013). Para entender o processo de adsorção iônica na superfície do eletrodo, pode ser usado o modelo de Stern-Grahame, mostrado na Figura 2.2.

Este modelo é composto pela camada difusiva da solução eletrolítica e pelos planos de Helmholtz. A camada difusiva é a região em que os íons presentes na solução sofrem influência do campo elétrico e se difundem, ou não, em direção ao eletrodo. A largura da camada difusiva é dependente da temperatura, concentração do eletrólito, número de cargas transportadas pelo íon e a constante dielétrica da solução eletrolítica.

Já a camada de Helmholtz corresponde à camada na qual as cargas estão organizadas próximo à superfície do eletrodo com a distância de uma molécula de solvente. Através dessa organização, são formadas uma camada de solvente e uma camada de cargas, dando origem então à nomenclatura “dupla camada elétrica” (YU; CHABOT; ZHANG, 2013). No modelo de Stern-Grahame, a camada de Helmholtz é

dividida em dois planos, sendo eles o plano de Helmholtz interno (PHI), dado pela camada de íons do solvente que alcançaram a parede do eletrodo, e o plano de Helmholtz externo (PHE), formado por íons que não conseguiram alcançar a superfície do eletrodo.

Figura 2.2 - Modelo de Stern-Grahame para a dupla camada elétrica no eletrodo positivo em processo de carga, no qual PHI representa o plano de Helmholtz interno e PHE representa o plano de Helmholtz externo



Fonte: Adaptado de Yu, Chabot e Zhang (2013)

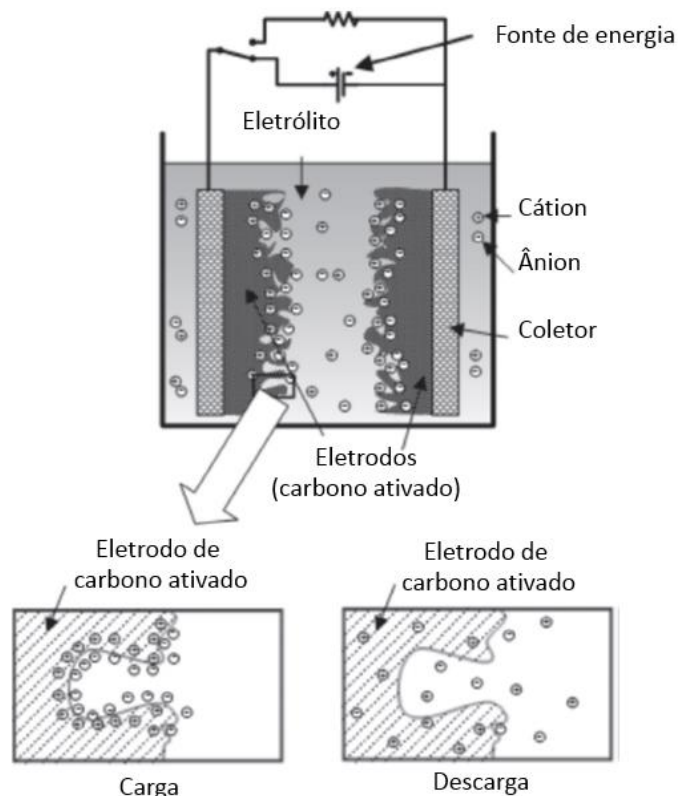
Os capacitores eletroquímicos de dupla camada se baseiam nestes princípios para armazenar carga. A estrutura de um CEDC é similar à de uma bateria, contendo dois eletrodos compostos por material de carbono, como mostrado na Figura 2.3. Os dois eletrodos são idênticos e são carregados por uma fonte externa de energia que atrai cargas opostas.

Os eletrodos da camada ativa são feitos de partículas de carbono compactadas através de um ligante, como PTFE (politetrafluoretileno), e dois coletores de corrente. Uma membrana porosa, feita com um material isolante elétrico, separa os dois eletrodos, evitando contato e curto circuito, criando uma passagem para os íons do

eletrólito. As camadas dos eletrodos e os separadores são preenchidas por uma solução eletrolítica (YU; CHABOT; ZHANG, 2013).

O uso de carbono poroso ocorre devido a sua alta condutividade elétrica, baixo custo, alta estabilidade química e alta área superficial específica, resultante da distribuição dos poros (KULARATNA, 2015).

Figura 2.3 - Esquema de um capacitor de dupla camada elétrica (CDCE)



Fonte: Adaptado de Kularatna (2015)

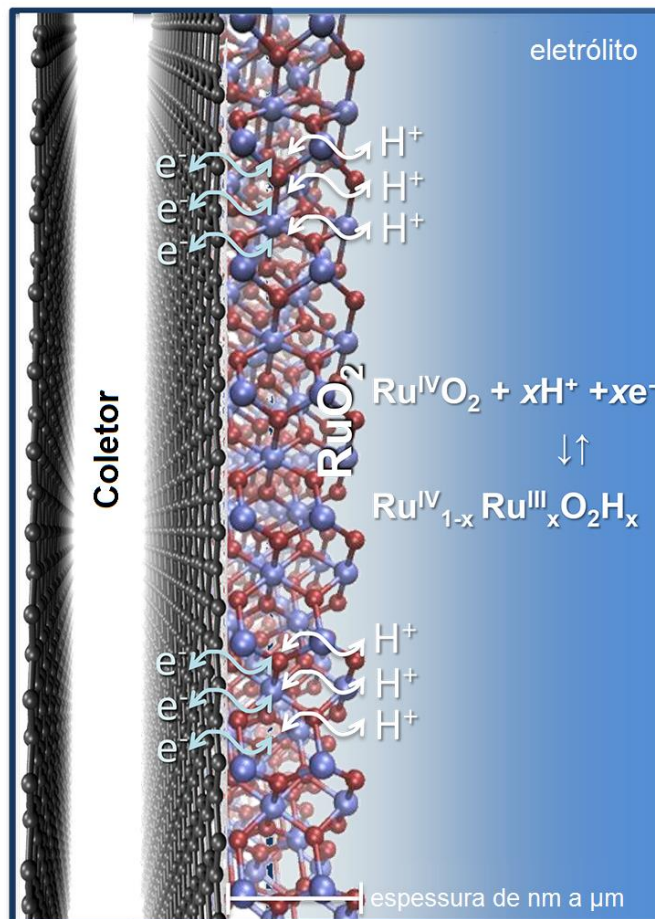
2.3.2 Pseudocapacitância

A pseudocapacitância é um mecanismo em que ocorrem tanto a adsorção de cargas elétricas como também reações redox na superfície do eletrodo. É um mecanismo diferente da dupla camada elétrica, na qual ocorre um acúmulo eletrostático. A pseudocapacitância é essencialmente faradáica, envolvendo a passagem de corrente através da dupla camada, mas a capacitância é originada devido a razões termodinâmicas entre a extensão do armazenamento de carga e a mudança de potencial (CONWAY, 1999).

Capacitores de dupla camada exibem em torno de 1 a 5% de pseudocapacitância devido à reatividade da superfície do material de carbono. Por outro lado, pseudocapacitores exibem de 5 a 10% de capacitância de dupla camada correspondente à acessibilidade eletroquímica nas áreas interfaciais (CONWAY, 1999).

Quando um potencial é aplicado em um pseudocapacitor, rápidas reações faradaicas reversíveis (reações redox) ocorrem nos materiais do eletrodo, envolvendo a passagem de carga através da dupla camada. É um processo similar de carga e descarga que ocorre em baterias, resultando em uma corrente passando através da célula do supercapacitor (WANG; ZHANG; ZHANG, 2012). A Figura 2.4 mostra um esquema do armazenamento de carga pseudocapacitivo do óxido de rutênio.

Figura 2.4 - Esquema das reações redox do mecanismo de armazenamento de carga pseudocapacitivo



Fonte: Adaptado de Bonaccorso et al. (2015)

Os pseudocapacitores apresentam capacitância maior que os capacitores de dupla camada, embora em alguns casos possuam taxa de carga e descarga menor que a apresentada por eles. Em muitos casos, as reações faradaicas para pseudocapacitância são restritas a superfície do material do eletrodo. Por isso, é desejado que os materiais pseudocapacitivos sejam nanoestruturados, para obter-se a maior área superficial possível e, conseqüentemente, aumentar a sua pseudocapacitância (CHOI; YOON, 2015).

A pseudocapacitância é normalmente encontrada em materiais como os polímeros condutores e óxidos metálicos, incluindo ZnO, MnO₂ e Cu₂O (CAO et al., 2015; CHOI; YOON, 2015; JU et al., 2014; MAJUMDER et al., 2015). Recentemente, outros metais calcogênios nanoestruturados tem surgido como materiais para aplicações eletrônicas, óticas e eletroquímicas devido às suas propriedades particulares. Estudos mostram que os sulfetos metálicos podem sofrer transições redox correspondentes ao estado de valência do íon metálico, da mesma forma como os óxidos e hidróxidos metálicos (KRISHNAMOORTHY et al., 2014). Com o interesse em aprimorar os materiais utilizados em pseudocapacitores, tem-se intensificado o estudo dos sulfetos metálicos, incluindo Cu₂S (MÍNGUEZ-BACHO et al., 2015), MoS₂ (KRISHNAMOORTHY et al., 2016) e Ni₃S₂ (ZHANG et al., 2014a).

2.4 Sulfetos Metálicos

Os sulfetos metálicos têm surgido como fortes candidatos para aplicação em baterias íon-lítio e supercapacitores. Suas propriedades físicas e químicas únicas, como alta condutividade elétrica e estabilidade mecânica e térmica, assim como a diversidade das reações redox que contribuem para sua alta capacitância (muitas vezes maior que a dos materiais a base de carbono), os tornam aplicáveis em materiais para eletrodos (RUI; TAN; YAN, 2014).

A maioria dos sulfetos metálicos apresentam alta condutividade elétrica, o que facilita o transporte de elétrons no eletrodo e contribui para a alta capacitância, mesmo em massa elevada de materiais ativos. Muitos são classificados como semicondutores e alguns, como o Ni₃S₂, são classificados como condutores (TANG et al., 2015).

2.4.1 Sulfetos de Níquel

Os sulfetos de níquel têm se tornado atrativos por serem materiais de baixo custo e possuírem excelentes propriedades eletroquímicas. A família dos sulfetos de níquel consiste em compostos com diferentes combinações estequiométricas de Ni e S, incluindo NiS, NiS₂, Ni₃S₂, Ni₃S₄, Ni₆S₅, Ni₇S₆, Ni₉S₈. Devido a química rica que envolve os sulfetos de níquel, eles são utilizados em uma grande faixa de aplicações, como células solares, catalise, produção de hidrogênio, agentes paramagnéticos-antiferromagnéticos e eletrodos para baterias íon-lítio e supercapacitores. Para aplicação em supercapacitores, NiS, Ni₃S₂, NiS₂ e Ni₃S₄ tem ganhado maior interesse (RUI; TAN; YAN, 2014).

As propriedades dos sulfetos de níquel variam conforme sua estequiometria e estrutura cristalina. Balayeva et al. (2016) obtiveram NiS na forma romboédrica através da rota química, enquanto Wang et al. (2013) obtiveram NiS com estrutura cristalina hexagonal pela rota hidrotermal.

No estudo realizado por Wang et al. (2015) foi realizada a síntese do sulfeto de níquel-cobalto pelo método hidrotermal em duas etapas. Primeiramente, foi preparado o precursor NiCo_x(OH)_x com 70 mL de uma solução 1 mmol de Ni(NO₃)₂, 2 mmol de Co(NO₃)₂, 6 mmol de NH₄F e 15 mmol de ureia em água deionizada. O segundo passo foi colocar esse precursor em uma solução homogênea de 0.4 mmol de Na₂S·9H₂O. O resultado foi um compósito com capacitância específica de 1893.2 F g⁻¹.

Xing et al. (2013) realizaram a síntese do nanocompósito sulfeto de níquel/óxido de grafeno reduzido utilizando 0,3 mM de NiCl₂·6H₂O e 80 mg de L-cisteína em uma solução aquosa de 40 mL. Após seis horas em temperatura de 160 °C, foram formadas nanoesferas de sulfeto de níquel e o nanocompósito apresentou capacitância específica de 1169 F g⁻¹.

Para realizar a síntese do Ni₃S₂, Krishnamoorthy et al. (2014) utilizaram 0,15 M de tioureia dissolvidos em 75 ml de água e espuma de níquel como substrato. Essa solução foi colocada em um reator de 100 ml a 150 °C por 4 h, e o resultado foi o crescimento do Ni₃S₂ sobre o substrato. Esse compósito, Ni₃S₂/Ni, obteve capacitância específica de 1293 F g⁻¹.

Para a síntese do NiS, Yu et al. (2015) utilizaram um processo em duas etapas. Primeiramente, foi feita a deposição química de um filme de Ni(OH)₂ em um substrato

de espuma de níquel. Em seguida, o substrato com o material depositado foi imerso em uma solução aquosa de 50 mL de hidrossulfeto de sódio 0,5% com auxílio de ultrassom por duas horas. Com isso, nanocamadas de NiS foram formadas através da reação de troca de íons. Finalmente, o material obtido apresentou capacitância por área de $2,64 \text{ F cm}^{-2}$. Embora seja uma rota na qual são necessárias duas etapas para a síntese do sulfeto de níquel, o processo resulta em um material nanoestruturado e permite o controle da camada de material depositada.

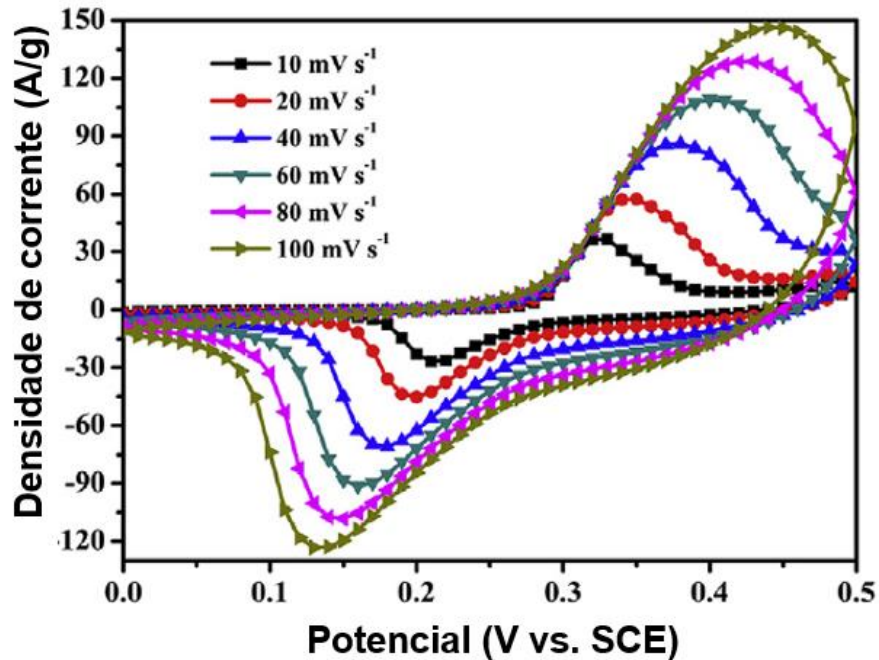
Outro estudo de nanocompósito de sulfeto de níquel/óxido de grafeno reduzido foi realizado por Ma et al. (2014). Primeiramente, 20 mg de grafite e 180 mg de glucose foram misturados em uma solução de 18 mL de etanol e 2 mL de água deionizada. Após isso, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e tioureia em uma proporção 3/2, respectivamente, foram adicionados à solução. Em seguida, 2 mL de $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28% em água) foi adicionada. A solução resultante foi colocada em um reator a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. Variando-se a concentração de cloreto de níquel de 1 a 2,5 mmol, o melhor resultado de capacitância específica obtido foi em 1,5 mmol, com valor de $860,1 \text{ F g}^{-1}$.

Zhang et al. (2014b) estudaram o compósito Ni_3S_2 /grafeno. Para a síntese, foi utilizado um substrato de espuma de níquel, que foi colocado em uma solução de 20 mL de água, 10 mg de óxido de grafeno e 30 mg de tioureia. A solução foi posta em um reator e aquecida a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h. O resultado foi um compósito com capacitância específica de 1420 F g^{-1} .

Em um trabalho realizado por Wen et al. (2016), foi estudada a aplicação de nanobastões de Ni_3S_2 em supercapacitores. Para a síntese, fios de níquel foram utilizados como substrato. Foram feitas duas soluções aquosas de 25 mL, uma com 0,6 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e outra com 0,78 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Após isso, os fios de níquel e a solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados ao reator, e em seguida adicionou-se a solução de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Foi realizado o aquecimento a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h. O resultado foi a obtenção do Ni_3S_2 , que apresentou valor de capacitância específica de $34,9 \text{ F g}^{-1}$, com um voltamograma de perfil mostrado na Figura 2.5.

Este voltamograma é característico do sulfeto de níquel, no qual é possível observar que o material responde eletroquimicamente na faixa de potencial de 0 a 0,5 V.

Figura 2.5 - Curvas de voltametria cíclica dos nanobastões de Ni_3S_2 sobre fios de níquel a diferentes velocidades de varredura



Fonte: Wen et al. (2016)

2.5 Síntese Hidrotermal

Chamam-se, genericamente, de processos hidrotermais ou hidrotérmicos as técnicas que envolvam reações em solventes aquosos ou mineralizadores em altas temperaturas e pressões de vapor, utilizando-se, normalmente, recipientes selados especiais (autoclaves, tubos de pressão, etc.). Tais condições podem conduzir a processos de dissolução e recristalização de materiais que são relativamente insolúveis em condições normais, permitindo o controle das etapas de nucleação, crescimento e aumento de cristalinidade para que as características dos sólidos de interesse sejam modeladas (FILHO; SERRA, 2015).

Quando a cristalização hidrotermal inicia, perto do ponto crítico da água, a nucleação ocorre em um alto grau de saturação da solução precursora e, com isso, nanopartículas podem ser formadas (HOSOKAWA et al., 2012). Os parâmetros mais importantes para a síntese são a natureza e concentração dos mineralizadores, a temperatura e o solvente. De acordo com a natureza dos precursores, como os nitratos, por exemplo, e os mecanismos de reação, a temperatura pode ter ou não influência no crescimento. O tipo de solvente utilizado também exerce influência,

devido à pressão e temperatura do sistema, sendo que a variação desses dois parâmetros interfere nas propriedades do fluido. Utilizar etanol ou metanol em substituição a água altera a viscosidade e a condutividade térmica do meio, provocando mudanças nas reações químicas (PHILIPPOT et al., 2014).

Esse método de síntese apresenta algumas vantagens, como a possibilidade de produzir diversos tipos de materiais com um ótimo controle sobre o tamanho de partícula (na casa dos nanômetros), morfologia e distribuição de tamanho. É um processo ambientalmente amigável, pois os reagentes utilizados geralmente não são perigosos, facilitando sua operação. As temperaturas e pressões utilizadas geralmente são abaixo de 200 °C e 1,5 MPa, respectivamente, tornando o processo de baixo custo e confiável, o que possibilita o escalonamento dessa tecnologia para a produção industrial (PHILIPPOT et al., 2014).

Diversos autores têm realizado trabalhos com o objetivo de mostrar a influência de um parâmetro de síntese isolado no método hidrotermal, verificando as alterações nas propriedades do material formado em função dele. Patil et al. (2016a) trabalharam em cima da influência da concentração da fonte de enxofre para a síntese de NiS. Primeiramente foi realizado o crescimento de um filme de Ni(OH)₂ em um substrato de aço inoxidável. Após isso, o substrato foi mergulhado em soluções com concentrações de 0,1, 0,2, 0,3 e 0,4 M de Na₂S. O resultado foi a formação de diferentes morfologias para cada concentração utilizada, sendo nanoagulhas para 0,1 M, nanoagulhas empilhadas para 0,2 M, nanopratos para 0,3 M e nanoflores para 0,4 M. O melhor resultado de capacitância específica foi de 415,78 F g⁻¹ para a concentração 0,2 M.

Wang et al. (2018) avaliaram a influência da temperatura na síntese de Ni₃S₂. Neste trabalho, o material cresceu sobre uma espuma de níquel, permanecendo no reator por 12 h sob as temperaturas de 120, 150, 180 e 200 °C. O resultado foi a formação de duas morfologias diferentes, sendo semelhante a ovos de bicho da seda para as temperaturas de 120 e 200 °C e nanofolhas para as de 150 e 180 °C. A influência da temperatura foi dada pela diminuição do tamanho das nanofolhas, aumentando a área superficial e tornando-as mais interconectadas. O mesmo aconteceu para a outra morfologia formada. O melhor resultado de capacitância específica foi obtido pelas nanofolhas sintetizadas a 180 °C, resultando em 1356,8 F g⁻¹.

Duan et al. (2015) obtiveram diferentes morfologias de Ni_3S_2 fazendo a variação da fonte de enxofre, sendo utilizadas tioacetamida, tioureia e tiosulfato de sódio. O material cresceu sobre uma espuma de níquel a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. O resultado foi a formação de nanoflocos, nanofolhas e nanopartículas utilizando-se tioacetamida, tioureia e tiosulfato de sódio, respectivamente. O melhor desempenho eletroquímico foi obtido pelo Ni_3S_2 em forma de nanoflocos, devido principalmente a maior área superficial apresentada.

Yu e Yoshimura (2002) utilizaram diferentes solventes para sintetizar diversas fases de sulfetos de níquel. A Tabela 2.1 relaciona a condição de síntese e as fases observadas na difração de raios X.

Tabela 2.1 - Fases, detectadas por DRX, formadas na reação interfacial entre Ni e S em diferentes solventes e diferentes temperaturas

Condições de síntese	Fase observada (1)
160 °C, 6 h, H_2O	$\text{Ni}_3\text{S}_2^{**}$
160 °C, 6 h, etanol	$\text{NiS}_{1.03}^*$, NiS^* , $\text{Ni}_3\text{S}_4^{**}$, NiS_2^{**} , $\text{Ni}_3\text{S}_2^{**}$
160 °C, 6 h, tolueno	$\text{NiS}_{1.03}^*$, NiS^{**} , $\text{Ni}_3\text{S}_4^{**}$, NiS_2^{**} , $\text{Ni}_3\text{S}_2^{**}$
160 °C, 6 h, piridina	NiS_2^* , $\text{NiS}_{1.03}^*$, NiS^* , $\text{Ni}_3\text{S}_4^{**}$
160 °C, 6 h, etilenodiamina	Ni_3S_2^* , $\text{Ni}(\text{en})_x\text{S}_y^*$
180 °C, 6 h, etanol	$\text{NiS}_{1.03}^*$, NiS^* , $\text{Ni}_3\text{S}_4^{**}$, NiS_2^{**} , $\text{Ni}_3\text{S}_2^{**}$
180 °C, 6 h, piridina	NiS_2^* , $\text{NiS}_{1.03}^*$, NiS^* , $\text{Ni}_3\text{S}_4^{**}$
180 °C, 6 h, etilenodiamina	NiS^* , Ni_3S_2^* , $\text{Ni}(\text{en})_x\text{S}_y^*$

Fonte: Adaptado de Yu e Yoshimura (2002)

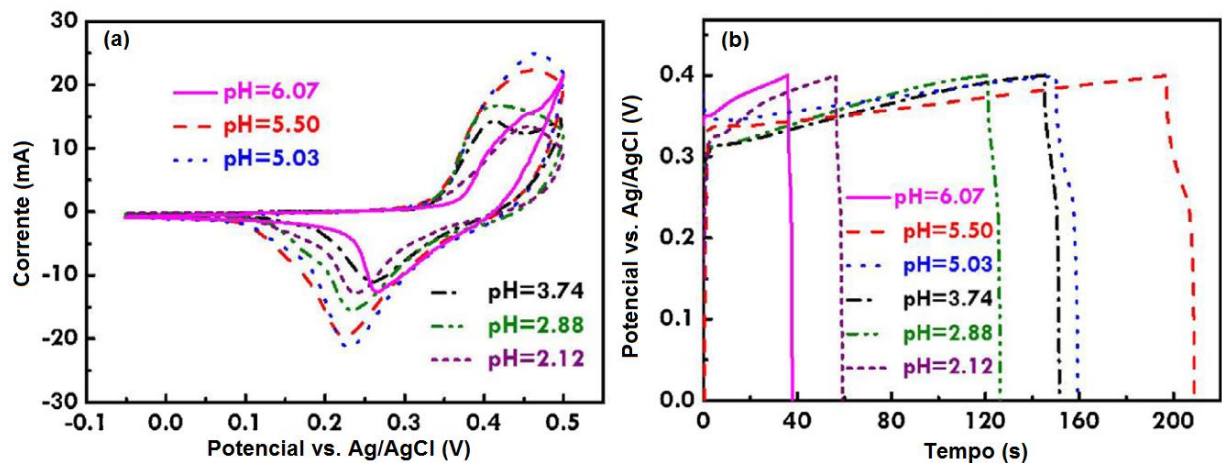
(1) * constituinte principal; ** traços

Foi observado que, quando a água foi utilizada como solvente na temperatura de $160\text{ }^\circ\text{C}$, a reação ocorreu de forma lenta, com a formação de apenas uma pequena quantidade da fase Ni_3S_2 . Porém, quando a água foi substituída pelos demais solventes, as reações ocorreram de forma muito mais rápida, com o aparecimento de diversas fases de sulfeto de níquel.

Outro parâmetro que afeta as propriedades do material formado é o pH da solução, que foi estudado por Ye, Lin e Yu (2016). Eles realizaram a síntese do NiS utilizando uma espuma de níquel e tioureia como fonte de enxofre, com o pH da solução em 2,88, 3,74, 4,70, 5,03, 5,50 e 6,07. O resultado foi a formação de

nanofolhas cada vez menores conforme o aumento do pH. A Figura 2.6 mostra curvas de voltametria e carga e descarga para as diferentes condições de síntese propostas, sendo possível observar uma variação significativa na resposta eletroquímica do material em função do pH.

Figura 2.6 - (a) Curvas de voltametria cíclica a 10 mV/s e (b) curvas de carga e descarga a 5 mA/cm² do sulfeto de níquel preparado pela rota hidrotermal com uma solução com diferentes valores de pH



Fonte: Adaptado de Ye, Lin e Yu (2016)

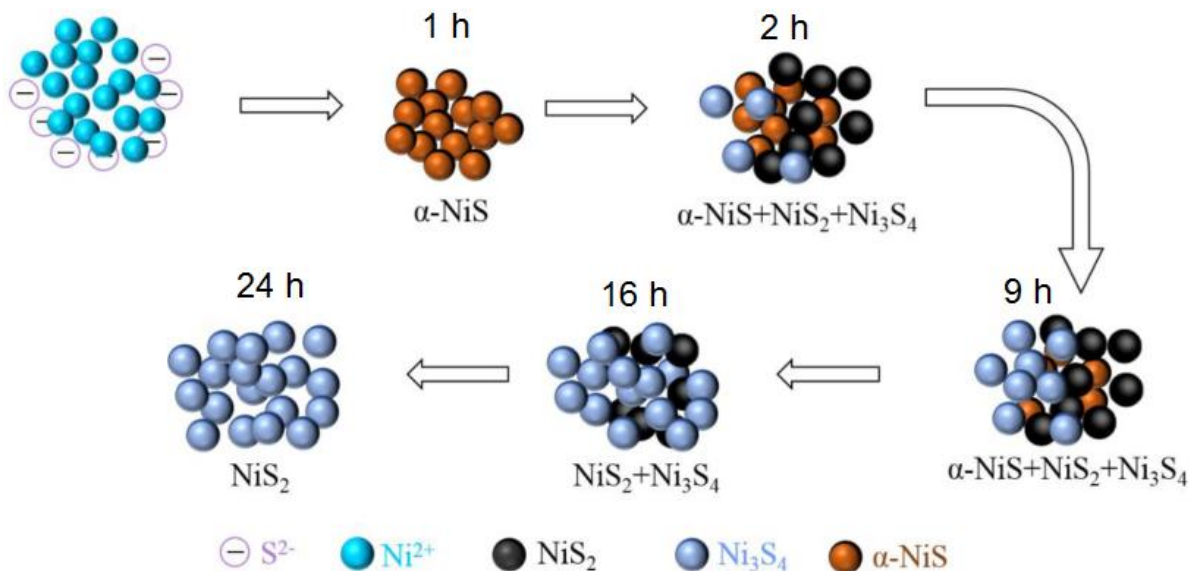
O estudo concluiu que a diminuição da dimensão da morfologia obtida proporcionou melhora no desempenho eletroquímico até o pH de 5,50, o qual obteve o melhor desempenho. Quando o pH foi elevado para 6.07, houve uma queda significativa de desempenho porque os espaços entre as nanofolhas tornaram-se pequenos ao ponto de dificultar a interação com o eletrólito, sendo esta a condição com pior resultado neste trabalho.

Para estudar a influência do tempo na síntese do sulfeto de níquel, Huang et al. (2017) aqueceram uma solução precursora a 120 °C por 1, 2, 9, 16, 24 horas. A solução verde inicial é o resultado da mistura de acetato de níquel (1 mM), tioacetamida (4 mM), etanol (40 mL) e água deionizada (10 mL). Foi proposto um mecanismo (Figura 2.7) de formação das diferentes fases de sulfeto de níquel formadas em função do tempo.

Primeiramente, ocorre a formação do α -NiS através da reação do gás H₂S, formado pela reação dos reagentes iniciais, com os íons de Níquel. Percebe-se então que, conforme o tempo de síntese aumenta, o H₂S começa a reagir com o α -NiS e ocorre a formação de novas fases. A quantidade de NiS₂ formado aumenta

progressivamente conforme diminui a quantidade de α -NiS, de modo que quando são completadas 24 horas de síntese, a única fase restante é o NiS₂.

Figura 2.7 - Diagrama do possível mecanismo de formação das diferentes fases do sulfeto de níquel



Fonte: Adaptado de Huang et al. (2017)

2.6 Técnicas Eletroquímicas

2.6.1 Voltametria Cíclica (VC)

O principal método de investigação da dependência da resposta de um sistema eletrodo-eletrólito em função do potencial é a voltametria cíclica. Um potenciostato é utilizado para varrer a faixa de um potencial inicial E_1 até um potencial final E_2 sob uma taxa de varredura constante v , dada em mV s^{-1} . A partir do potencial final, a varredura toma o sentido inverso e a corrente resultante é medida. Nos potenciais em que ocorrem processos eletroquímicos, picos característicos são observados. São parâmetros característicos o potencial, a altura e a largura dos picos. Essa técnica também pode ser utilizada para estudos difusionais e processos cineticamente controlados (PLIETH, 2008).

A voltametria cíclica é muito utilizada no diagnóstico de reações químicas no eletrodo e dos seus efeitos. Para sistemas reversíveis, a razão i_{pa}/i_{pc} , onde i_{pa} representa a corrente de pico anódico e i_{pc} a corrente de pico catódico, permanece

constante conforme o aumento da velocidade de varredura. Dessa forma, podem ser traçadas curvas de corrente em função do potencial para diversas velocidades de varredura. Através disso, é possível o estudo de comportamentos difusionais na superfície do eletrodo (BARD; FAULKNER, 2001)

A voltametria cíclica pode ser aplicada para obter-se dados qualitativos e quantitativos a respeito de reações entre uma superfície e uma solução eletroquímica. Podem ser avaliados parâmetros como cinética eletroquímica, reversibilidade das reações, mecanismos de reação, processos eletrocatalíticos e o efeito da estrutura do eletrodo sobre esses parâmetros. As medidas de VC normalmente ocorrem em uma célula eletroquímica contendo três eletrodos, sendo eles o eletrodo de trabalho, o contra eletrodo e o eletrodo de referência. O eletrólito utilizado é normalmente uma solução aquosa ou não aquosa (YU; CHABOT; ZHANG, 2013).

2.6.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

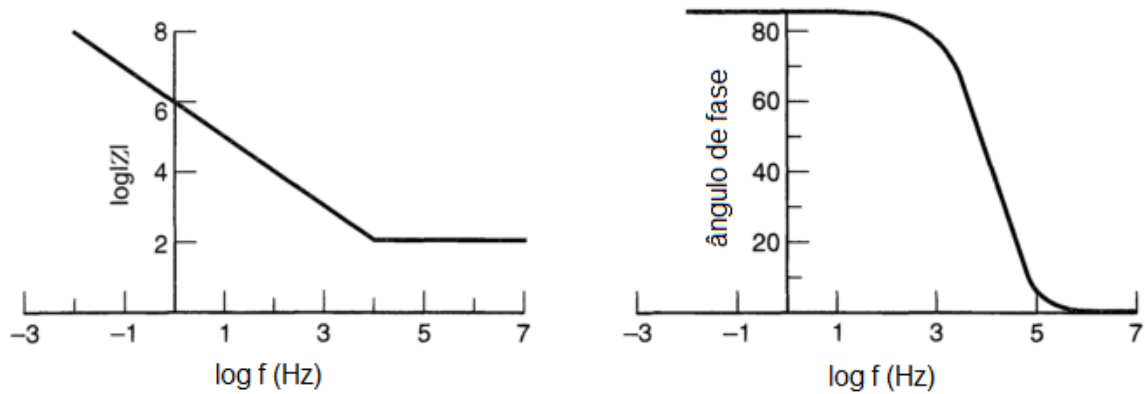
Inicialmente, a espectroscopia de impedância eletroquímica era aplicada para a determinação da capacitância de dupla camada, e atualmente também é aplicada para a caracterização de processos do eletrodo e interfaces complexas. A EIE estuda a resposta do sistema à aplicação de uma pequena amplitude periódica de sinal de corrente alternada, e a medida ocorre em diferentes frequências de sinal.

Através da análise do sistema, são obtidas informações a respeito da interface, sua estrutura e as reações que ocorrem nela. É uma técnica que não proporciona todas as respostas dadas pelo sistema, devendo ser utilizada como uma análise complementar aos outros métodos, de forma a esclarecer o entendimento em relação aos processos interfaciais (LASIA, 1999).

A impedância é um vetor, e pode ser caracterizada pelo ângulo de fase α . Ela pode ser dividida em um componente de impedância de fase com a voltagem da célula e um componente de impedância a 90° deste, chamado de parte imaginária da impedância. De fato, um método de estudo de impedância de um circuito eletroquímico é determinar a impedância Z em função da frequência e depois dividi-la em Z_{real} e Z_{imag} . Podem então ser traçados gráficos de Z_{real} versus $\log \omega$ ou então Z_{imag} versus $\log \omega$, chamados de gráficos de Bode (Figura 2.8). Cada um desses gráficos

possui uma curva característica que descreve os eventos ocorridos no eletrodo (BOCKRIS; REDDY; GAMBOA-ALDECO, 2000)

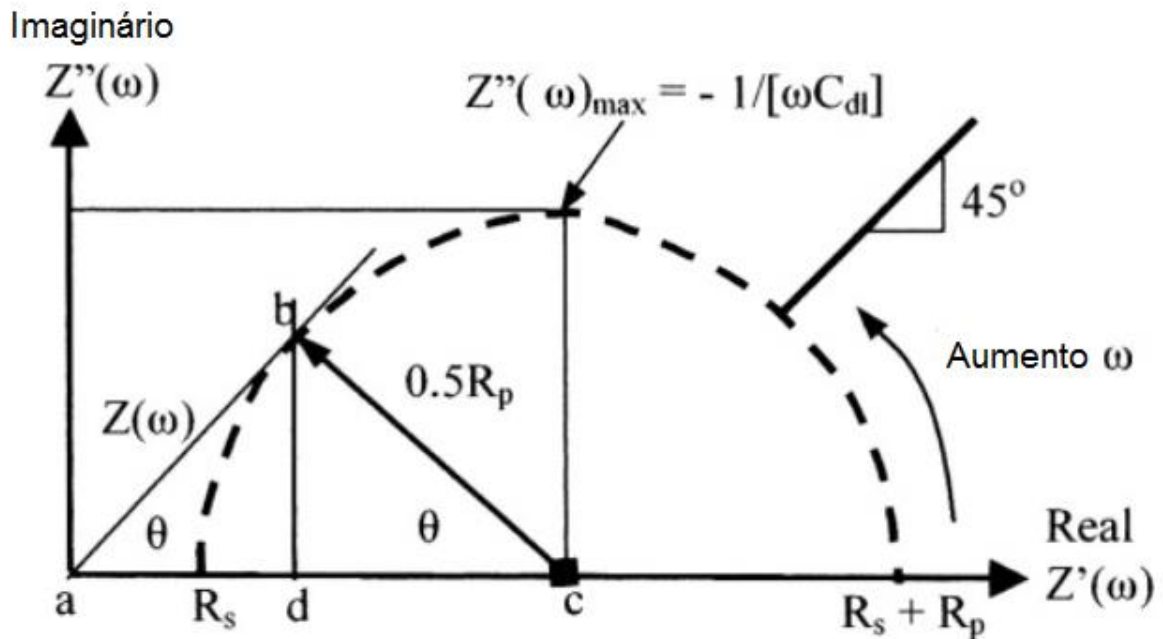
Figura 2.8 – Diagramas de Bode para um circuito com resistência de 100Ω



Fonte: Adaptado de Bard, Faulkner (2001)

A EIE também pode ser expressa através do diagrama de Nyquist (Figura 2.9), no qual a parte imaginária da impedância é traçada em função da sua parte real.

Figura 2.9 – Esquema de um diagrama de Nyquist para difusão controlada



Fonte: Adaptado de Perez (2004)

Neste diagrama, $Z(\omega)$ é a impedância, R_p é a resistência à polarização, R_s é a resistência da solução, ω é a frequência angular, θ é o ângulo de mudança de fase e C_{dl} é a capacitância da dupla camada elétrica. Dessa forma, a resistência à transferência de carga pode ser obtida pelo diâmetro do semicírculo formado ou pela sua extrapolação até o ponto em que toca o eixo real $Z'(\omega)$.

Idealmente, um capacitor puro se opõe ou impede o fluxo de corrente, devendo apresentar uma linha paralela ao eixo imaginário do diagrama. Porém, em baixas frequências angulares normalmente são apresentadas linhas com inclinação entre 45° e 90° em relação ao eixo real, correspondente ao mecanismo de difusão iônica entre a difusão de Warburg e a difusão iônica capacitiva ideal. Essa diferença em relação ao comportamento ideal ocorre devido a diferença da profundidade de penetração do sinal de corrente alternada em função da porosidade de eletrodo e também devido as reações redox que ocorrem nele, dando origem a pseudocapacitância (WANG; ZHANG; ZHANG, 2012).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Verificar a aplicação do sulfeto de níquel/carbono produzido pela rota hidrotermal em supercapacitores.

3.2 Objetivos Específicos

Sintetizar o sulfeto de níquel/carbono pela rota hidrotermal em diferentes temperaturas e concentrações.

Caracterizar a estrutura física e morfologia do material por meio de Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Caracterizar o material utilizando sistemas eletroquímicos, aplicando a técnica de Voltametria Cíclica, Carga e Descarga Galvanostática, Estabilidade Cíclica e Impedância Eletroquímica.

4 METODOLOGIA

A síntese do sulfeto de níquel foi realizada pela rota hidrotermal e os eletrodos utilizados na caracterização eletroquímica foram feitos através da técnica de pincelamento. Os materiais e reagentes utilizados, bem como o detalhamento do processo de escolha da metodologia, estão descritos a seguir.

4.1 Lista de Reagentes

Todos os reagentes utilizados nas sínteses são de alta pureza e foram utilizados da forma como recebidos, sem haver processo de purificação. Para a síntese do sulfeto de níquel/carbono, foram usados os seguintes reagentes mostrados na Tabela 4.1, além de água deionizada para o preparo das soluções precursoras.

Tabela 4.1 Lista de reagentes utilizados

Reagente	Fórmula	Fabricante
Nitrato de níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	SIGMA ALDRICH
Sulfeto de Sódio	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	CRQ
Carbono Vulcan	-	CABOT

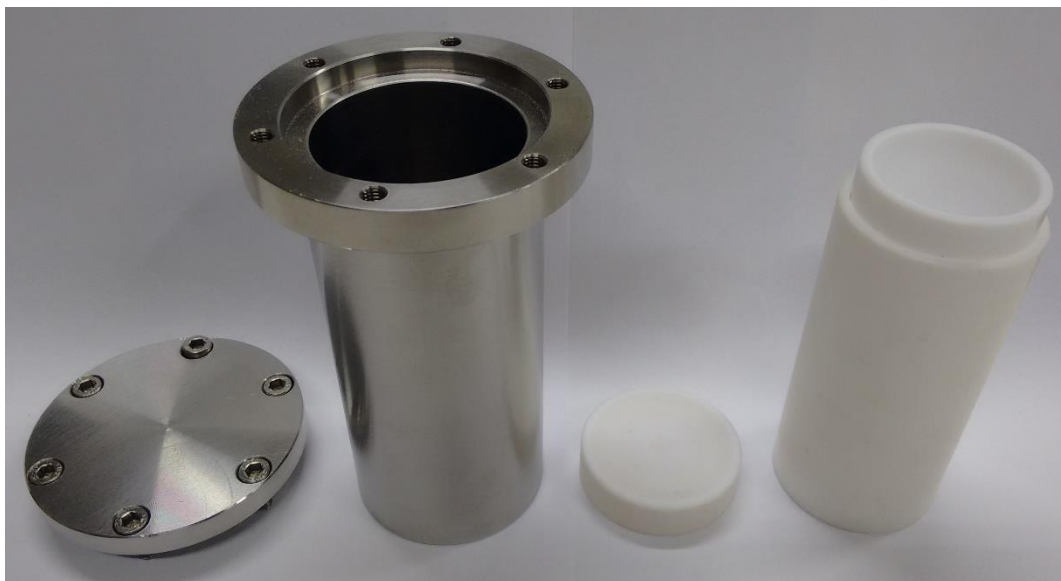
Fonte - Próprio autor

4.2 Síntese do Sulfeto de Níquel/Carbono

A metodologia de síntese do sulfeto de níquel foi pensada para tornar o processo geral menos agressivo possível ao meio ambiente. Dessa forma, a rota de síntese, as etapas necessárias no processo e os reagentes escolhidos tiveram como objetivo tornar o processo simples e ambientalmente amigável.

Primeiramente, foi escolhida a rota de síntese hidrotermal, com a intenção de utilizar-se água como solvente e tendo em vista a necessidade de baixas temperaturas. Foi utilizado um reator de teflon/aço inoxidável de 100 mL, mostrado na Figura 4.1, composto por um recipiente interno de teflon e o recipiente externo de aço inoxidável.

Figura 4.1 – Reator de teflon/aço inoxidável



Fonte: Próprio autor

Devido à variedade de metodologias de síntese possíveis de serem exploradas, foi escolhida uma na qual seria utilizado o menor número de reagentes e também de etapas. Após o processo de revisão bibliográfica, foi inicialmente proposta a síntese do sulfeto de níquel pela rota hidrotermal, em apenas uma etapa, utilizando-se como reagentes precursores o sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e o sulfeto de sódio ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Como a síntese hidrotermal era uma rota ainda não estudada no Laboratório de Eletroquímica e Energia, tendo como base a literatura existente, decidiu-se avaliar a influência dos parâmetros de síntese nas características gerais do material para que fosse possível criar indicadores que servissem como base para a definição das condições de síntese a serem utilizadas. Com esse objetivo, já definidos os reagentes, buscou-se primeiramente avaliar a influência do tempo, tido como principal fator neste caso. Foi escolhida a temperatura de 160 °C e os tempos de 2, 6, 12, 18, 24 e 48 horas.

O material obtido foi caracterizado por testes eletroquímicos de voltametria cíclica e carga e descarga galvanostática e os resultados foram utilizados com dois propósitos, sendo o primeiro uma ferramenta para o estudo e aperfeiçoamento técnico da síntese hidrotermal. Além disso, a avaliação dos resultados mostrou que o material obtido nas condições estabelecidas apresentou resultados eletroquímicos muito

inferiores aos que eram esperados, de forma que se optou por substituir o sulfato de níquel pelo nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Após a primeira avaliação, o tempo de 12 horas foi escolhido como ideal para que então fosse possível estudar a influência da concentração da solução precursora. Foram realizadas três sínteses com concentrações iguais de nitrato de níquel e sulfeto de sódio, sendo elas 1, 10 e 100 mmol. De forma semelhante à primeira etapa, além da caracterização eletroquímica, foram avaliados critérios como rendimento da síntese e trabalhabilidade do material final, sendo possível, a partir de então, realizar o planejamento da síntese.

Assim, após o estudo inicial do processo, decidiu-se realizar quatro sínteses, com a pretensão de avaliar a influência da temperatura e da proporção entre os reagentes. As condições escolhidas são mostradas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Condições de síntese

Síntese	Concentração (mmol.L ⁻¹)		Proporção	Temperatura (°C)
	Na ₂ S·9H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		
1	20	10	2:1	100
2	20	10	2:1	160
3	10	10	1:1	100
4	10	10	1:1	160

Fonte - Próprio autor

Com o material obtido, foram preparados eletrodos conforme descrito na seção seguinte deste capítulo. No processo escolhido de preparação do eletrodo, é feita uma solução em álcool isopropílico com sulfeto de níquel e carbono Vulcan. Porém, mesmo após o planejamento, o material formado, embora apresentasse resultados eletroquímicos satisfatórios e condizentes com a literatura, não apresentava boa trabalhabilidade. O problema estava no fato de o sulfeto de níquel sintetizado apresentar baixa capacidade de homogeneização quando misturado com carbono Vulcan, impactando de forma significativa no processo de preparo do eletrodo e sua posterior caracterização eletroquímica. Para solucionar este problema, foi decidido modificar a síntese inicialmente proposta através da adição do carbono Vulcan à solução inicial colocada no reator hidrotermal, alterando o sulfeto de níquel

inicialmente proposto para o então sulfeto de níquel/carbono. Sendo assim, a metodologia de síntese do sulfeto de níquel/carbono utilizada neste trabalho é descrita a seguir.

Primeiramente, foi feita uma solução de 20 mmol de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 10 mmol de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de água deionizada com auxílio de agitador magnético por 5 minutos. Após isso, foi adicionado à solução carbono Vulcan em uma quantidade de 10 % do peso total dos reagentes utilizados para o seu preparo, mantendo-a sob agitação por 30 minutos. Após isso, a solução foi transferida para o recipiente de teflon do reator e colocada sob aquecimento em uma estufa por 12 horas. Esse processo foi repetido variando-se a concentração dos reagentes e a temperatura da estufa conforme a Tabela 4.2.

Após o aquecimento, o reator foi resfriado naturalmente até a temperatura ambiente. O precipitado formado foi centrifugado, lavado três vezes com água destilada e seco a 100 °C por 6 horas.

4.3 Preparação dos Eletrodos

Os eletrodos usados na caracterização do material foram feitos utilizando-se substratos de aço inoxidável 304, com composição de 20% de cromo, 15% de níquel e dimensões de 1 x 0,5 cm.

A preparação do substrato foi realizada em duas etapas. Primeiramente, realizou-se um ataque físico com jateamento de areia para retirar todas as impurezas do substrato e expor a superfície do metal para obter melhor aderência do material depositado. Esta técnica de limpeza proporcionou melhor aderência do material ao substrato quando comparada aos métodos de lixamento e ataque químico e, devido ao fato de ser mais rápida e não gerar resíduos químicos, foi escolhida para este trabalho. Em seguida, a superfície foi limpa com água a 100 °C e o substrato foi seco a 70 °C por 2 horas. A Figura 4.2 mostra o substrato após o processo de limpeza.

Para a deposição do material sintetizado no substrato, foi utilizada a técnica de pincelamento. Em uma solução com álcool isopropílico, foram adicionados o material ativo e náfion, na proporção 8:1. A solução foi colocada em banho ultrassônico durante 3 h para obter uma boa homogeneidade da mistura e aumentar a sua viscosidade.

Após isso, com o auxílio de um pincel, a mistura foi depositada de forma homogênea em ambos os lados do substrato a fim de recobrir toda a área ativa.

Figura 4.2 - Substrato de aço inoxidável após o processo de limpeza



Fonte: Próprio autor

A secagem do eletrodo foi realizada a temperatura ambiente. A Figura 4.3 mostra um dos eletrodos produzidos.

Figura 4.3 – Eletrodo produzido pelo processo de pincelamento



Fonte: Próprio autor

A massa de material depositado foi obtida através da diferença de peso do substrato antes e depois do processo de pincelamento. Assim, foram obtidos eletrodos com aproximadamente 1 mg de NiS/Carbono depositado.

4.4 Caracterização Eletroquímica

O equipamento utilizado para a realização da caracterização eletroquímica foi o Potenciostato/Galvanostato PGSTAT20, da fabricante AUTOLAB, pertencente ao Laboratório de Eletroquímica e Energia (LEEN). Foi utilizada uma célula de compartimento único com o eletrodo de trabalho sulfeto de níquel/carbono, um eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo de referência Ag/AgCl. A solução eletrolítica utilizada em todas as técnicas foi o KOH 1 M.

4.4.1 Voltametria Cíclica (CV)

A voltametria cíclica é uma técnica amplamente utilizada devido a sua versatilidade, permitindo a realização de estudos qualitativos e pseudo-quantitativos, análise da cinética das reações através do escaneamento em diferentes velocidades e determinação da janela de potencial (BÉGUIN; FRACKOWIAK, 2013).

As medidas de voltametria foram realizadas nas velocidades de varredura de 1, 5, 10, 50, 100 e 200 mV s⁻¹, na faixa de potencial de 0 a 0,5 V.

4.4.2 Carga e Descarga

Carregamento a corrente constante, seguido por uma descarga através de uma carga conhecida, é um método tradicional de teste em baterias, e é aplicado igualmente em capacitores (BÉGUIN; FRACKOWIAK, 2013). Nesse teste, a variação de voltagem durante a carga e descarga a corrente constante é monitorada. A capacitância pode ser determinada durante a descarga a corrente constante entre dois potenciais aplicados (KULARATNA, 2015).

As medidas de carga-descarga foram realizadas utilizando-se as densidades de corrente de 1, 3 e 5 mA cm⁻², na faixa de potencial de 0,1 a 0,5 V.

4.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica estuda a resposta de um sistema a aplicação de um sinal ac de pequena amplitude periódico. A análise da resposta do sistema contém informações sobre a interface, estrutura e reações redox que nele ocorrem (LASIA, 1999). Esta técnica foi utilizada para verificar a resistência do material à transferência de carga, bem como realizar uma avaliação do seu comportamento pseudocapacitivo.

Para as análises, foi realizado um pré-tratamento de 300 segundos nos potenciais de medida, com tempo de equilíbrio de 5 segundos. Os potenciais escolhidos para a realização das medidas de EIE foram 0,4, 0,45 e 0,5 V, por serem as regiões de ocorrência das reações de oxidação do eletrodo. A faixa de frequência utilizada foi de 10 mHz a 10 kHz, com amplitude de corrente de 10 mV.

4.5 Caracterização Morfológica e Estrutural

4.5.1 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios x é uma das principais técnicas de caracterização de materiais, sendo possível estudar os materiais através da sua estrutura interna, análise química, medida do estresse da estrutura, tamanho de partícula e orientação cristalina (CULLITY, 1978).

Esta técnica foi utilizada a fim de identificar qual fase do sulfeto de níquel foi formada através desse tipo de síntese e, também, avaliar a sua microestrutura. As análises foram realizadas no Departamento de Geociências da Universidade Federal do Amazonas com o equipamento XRD-6000 da fabricante Shimadzu.

Para a preparação da amostra, foi utilizada a técnica de espalhamento, na qual uma solução de isopropanol e sulfeto de níquel/carbono foi depositada sobre um porta amostra de sílica, formando uma fina camada de material. As amostras foram escaneadas na faixa de 10 a 80 graus, com velocidade de varredura de 2°/min, utilizando radiação de cobre.

4.5.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR é um método analítico espectroscópico que utiliza o espectro de luz infravermelho para promover interações na amostra. Basicamente, a amostra é irradiada com radiação infravermelho e então alguma parte dessa radiação é absorvida pela amostra, e outra é transmitida através dela. A radiação absorvida excita as moléculas para um alto estado de energia vibracional, sendo que o comprimento de onda absorvido é único para cada molécula da estrutura. Pode ser utilizada qualitativamente e quantitativamente, para identificação de concentrações ou moléculas (YU; CHABOT; ZHANG, 2013).

As análises foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica e Energia (LEEN). O equipamento utilizado foi o IRTracer-100 da Shimadzu. Para a preparação das amostras, foi feita uma solução de isopropanol e sulfeto de níquel/carbono, que foi depositada sobre um porta amostra de ouro, formando uma fina camada de material. As análises foram realizadas pela técnica de reflexão, na faixa de 600 a 4000 cm^{-1} .

4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta extremamente útil na caracterização de materiais. Nesta técnica, a superfície do material a ser analisado é varrida por um feixe de elétrons, gerando uma imagem que representa as características da superfície do material. São possíveis ampliações que variam de 10 a mais de 50000 vezes. Equipamentos e acessórios permitem análises qualitativas e semiquantitativas da composição elementar em áreas muito localizadas na superfície (CALLISTER, 1999).

Esta técnica foi realizada para identificar a nanoestrutura do sulfeto de níquel formada. As análises foram realizadas no laboratório da empresa Tescam do Brasil Instrumentos Científicos, localizada no estado de São Paulo. Além de possuir forma de pó, o sulfeto de níquel/carbono é naturalmente condutor, fazendo com que a preparação da amostra necessitasse apenas de secagem e deposição no porta amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a discussão dos resultados, o NiS/Carbono foi identificado pelas condições de síntese em função da proporção de $\text{Na}_2\text{S}:\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ e da temperatura, conforme mostrado anteriormente na Tabela 4.2.

5.1 Caracterização Eletroquímica

5.1.1 Voltametria Cíclica

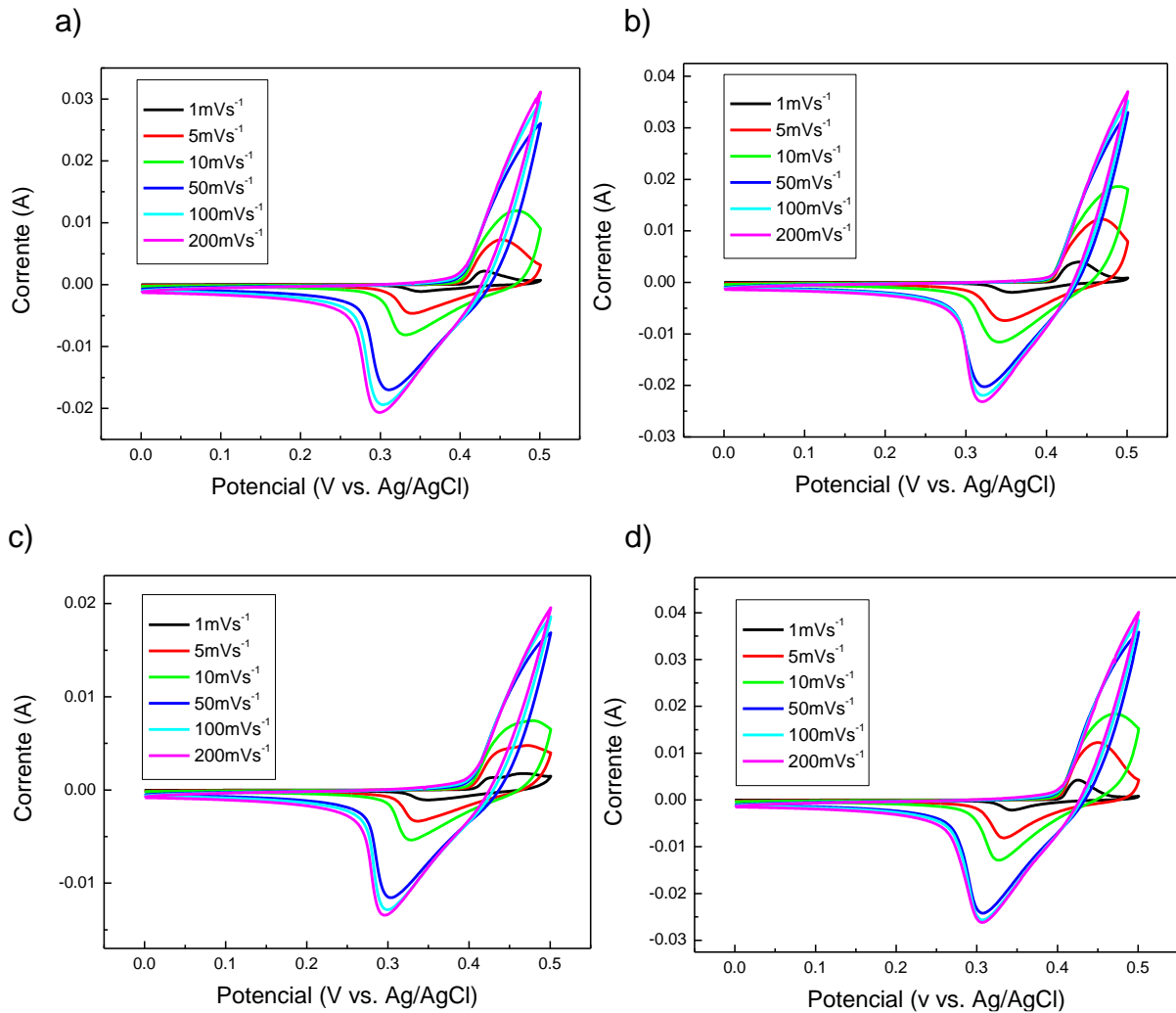
Primeiramente, foi utilizada a técnica de voltametria cíclica para o estudo do material. Os voltamogramas referentes às quatro condições de síntese realizadas podem ser observados na Figura 5.1.

Pode ser observado nos voltamogramas que as quatro sínteses apresentam curvas semelhantes para as diferentes velocidades de varredura. A forma das curvas de voltametria cíclica mostra que o material obtido apresenta características de comportamento pseudocapacitivo devido à presença de picos de oxidação e redução que podem ser claramente definidos, característica de um comportamento faradaico do eletrodo, sendo diferente das curvas de voltametria cíclica que ocorrem na capacitância de dupla camada elétrica, as quais apresentam formato retangular, sem a presença de picos (BROUSSE; BELANGER; LONG, 2015).

Esse formato de curva e a faixa de potencial em que ocorrem os picos de oxidação e redução, 0,45 e 0,35 V, respectivamente, é semelhante ao das curvas obtidas por Du et al. (2017), que obteve NiS realizando a síntese pela rota solvotermal, e Peng et al. (2015) que obteve NiS em uma síntese com auxílio de micro-ondas.

Os voltamogramas mostram que ocorre um deslocamento dos picos em função da velocidade de varredura, sendo que os picos de oxidação se deslocam para potenciais maiores e os de redução para potenciais menores conforme aumenta a velocidade. Esse deslocamento é observado de forma mais significativa para as velocidades de varredura menores, ocorrendo pouca variação nas velocidades maiores. O deslocamento dos picos anódicos e catódicos ocorre porque conforme a velocidade de varredura aumenta, ocorre o aumento da polarização do eletrodo. (HUO; ZHAO; XU, 2014).

Figura 5.1 - Curvas de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura para as condições de síntese (a) 2:1/100 °C; (b) 2:1/160 °C; (c) 1:1/100 °C; (d) 1:1/160 °C



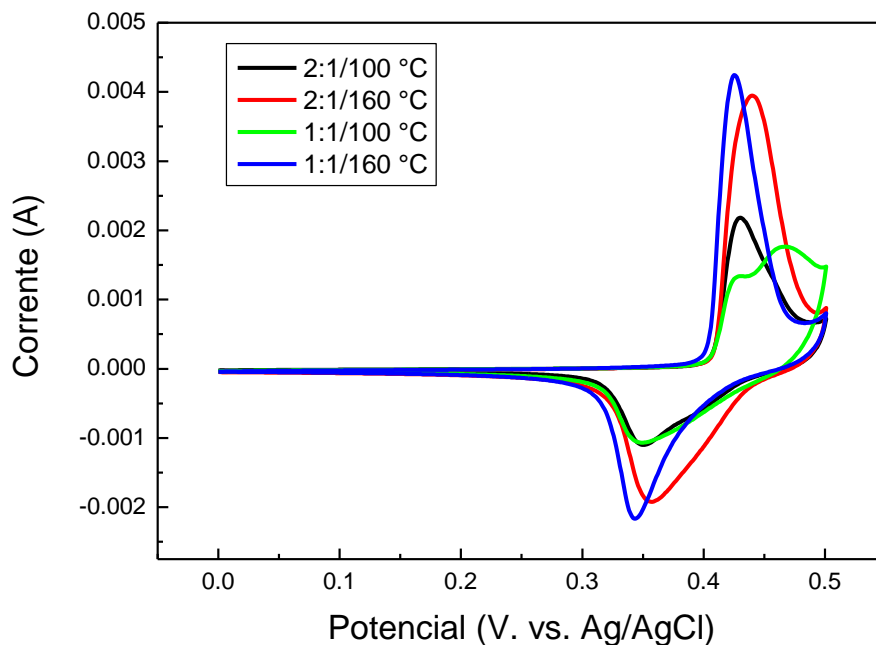
Fonte: Próprio autor

Para um sistema de reações redox totalmente reversível, a razão entre a corrente dos picos anódico (i_{pa}) e catódico (i_{pc}) deve ser igual a um. Além disso, a diferença entre os potenciais de pico deve ser de aproximadamente 0,059 V (PLIETH, 2008). Avaliando-se os resultados obtidos pela voltametria através desses parâmetros, é possível observar que a razão entre as correntes de pico é de aproximadamente 1,5 para todas as medidas, de modo que a corrente de pico anódico é sempre superior à corrente de pico catódico. Já a diferença entre o potencial dos picos cresce conforme aumenta a velocidade de varredura, partindo de aproximadamente 0,1 V na menor velocidade de varredura para aproximadamente 0,2 V na maior velocidade, ou seja, valores superiores ao de 0,059 V citado na literatura. Através dessa análise, pode-se concluir que o sistema redox é irreversível.

Para cada condição de síntese, a definição dos picos aumenta conforme é reduzida a velocidade de varredura, fato que ocorre porque o acesso dos íons OH^- ao interior do eletrodo ocorre de forma mais lenta, possibilitando que ocorra interação com maior número de sítios ativos. Por causa disso, conforme pode ser visto na Figura 5.2, ocorre o aparecimento de um segundo pico de oxidação para a condição 1:1/100 °C quando a velocidade de varredura é reduzida para 1 mV s^{-1} , indicando que neste eletrodo ocorre mais de um processo oxidativo na faixa de 0,4 a 0,5 V.

A área da curva $V \times I$ representa a quantidade de carga armazenada. As curvas de voltametria cíclica das condições de maior temperatura de síntese, 160 °C, apresentam maior área, com picos de corrente de oxidação e redução aproximadamente duas vezes maiores se comparados com as condições de menor temperatura, 100 °C. Isso sugere que estas condições possuem maior capacidade de armazenamento de carga, resultando em maiores valores de capacitância.

Figura 5.2 - Curvas de voltametria cíclica a 1 mV s^{-1} para as diferentes condições de síntese

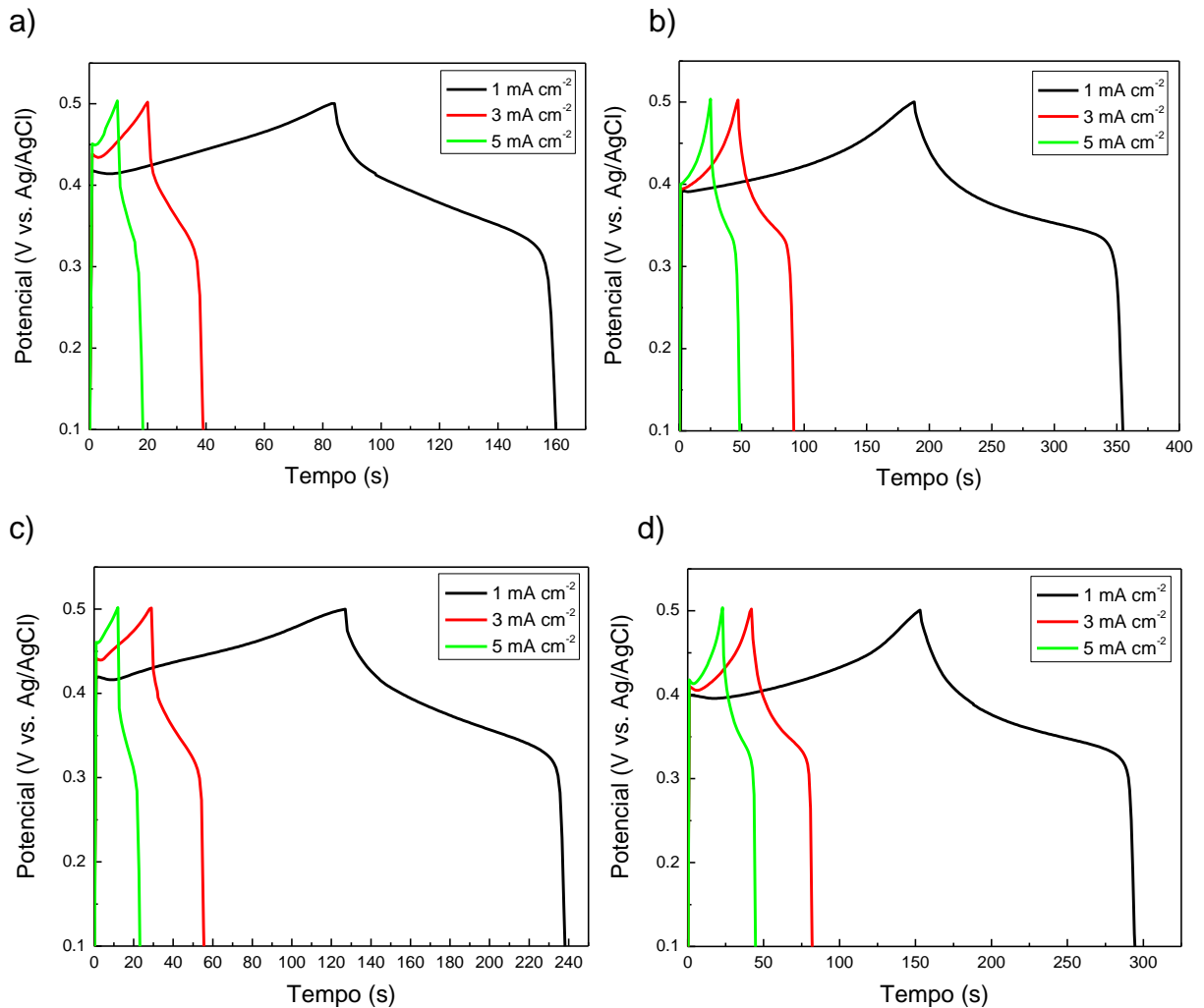


Fonte: Próprio autor

5.1.2 Carga e Descarga Galvanostática

Para melhor entender o comportamento do material e calcular as propriedades eletroquímicas capacitivas, foram realizadas medidas de carga e descarga galvanostática. As curvas resultantes são mostradas na Figura 5.3.

Figura 5.3 - Curvas de carga e descarga para as diferentes condições de síntese; a) 2:1/100 °C; b) 2:1/160 °C; c) 1:1/100 °C; d) 1:1/160 °C



Fonte: Próprio autor

É possível notar que as curvas se apresentam de forma não linear e assimétrica, mostrando novamente a natureza pseudocapacitiva do material estudado. A linearidade, juntamente com a simetria de uma curva de carga e descarga, pode ser relacionada a um comportamento capacitivo de dupla camada, diferente do que ocorre neste caso (GHOSH; DAS, 2015).

Nota-se que o potencial em que ocorre o decaimento abrupto das curvas em 0,35 V é referente ao pico de corrente catódica, que está de acordo com as curvas de voltametria cíclica mostradas na Figura 5.1. Através das curvas, observa-se que a condição de síntese 2:1/160 °C apresentou tempo de descarga de 167,3 s quando aplicada uma corrente de 1 mA cm⁻², maior quando comparado com as demais

condições, 1:1/160 °C (142,5 s), 1:1/100 °C (111,9 s) e 2:1/100 °C (77,2 s), indicando a maior capacidade de armazenamento de energia desta condição.

O decréscimo do tempo de descarga em função do aumento da corrente pode ser explicado através do mecanismo de troca iônica. Durante o processo de carga, os íons OH⁻ do eletrólito levam determinado tempo para acessar a superfície ativa do eletrodo, assim como para retornar à solução durante a descarga. Quanto menor a corrente aplicada, maior o tempo que os íons OH⁻ tem para a realização desse processo, resultando em uma maior transferência de carga e, conseqüentemente, maiores valores de capacitância (GUND et al., 2013).

O cálculo da capacitância específica C de cada eletrodo em diferentes correntes foi realizado através da equação:

$$C = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (5.2)$$

onde I é a corrente aplicada, Δt é o tempo de descarga, m é a massa do material ativo e ΔV é a janela de potencial aplicada. Com os resultados dos testes de carga e descarga foi calculada a densidade de energia para cada eletrodo através da equação:

$$E = \frac{i \times V \times t}{m} \quad (5.3)$$

onde i é a corrente de descarga, V é a variação de potencial aplicada, t é o tempo de descarga e m a massa do material ativo. Com os resultados de densidade de energia, foi calculada a densidade de potência através da equação:

$$P = \frac{E}{t} \quad (5.4)$$

A Tabela 5.1 apresenta os valores obtidos pelos testes de carga-descarga, usando uma corrente de 1 mA e janela de potencial de 0,4 V. Na tabela, t_c é o tempo de carga, t_d o tempo de descarga, t_c/t_d a eficiência de carga/descarga, E a densidade de energia, P a densidade de potência e C a capacitância específica.

Tabela 5.1 - Parâmetros eletroquímicos obtidos pela carga-descarga

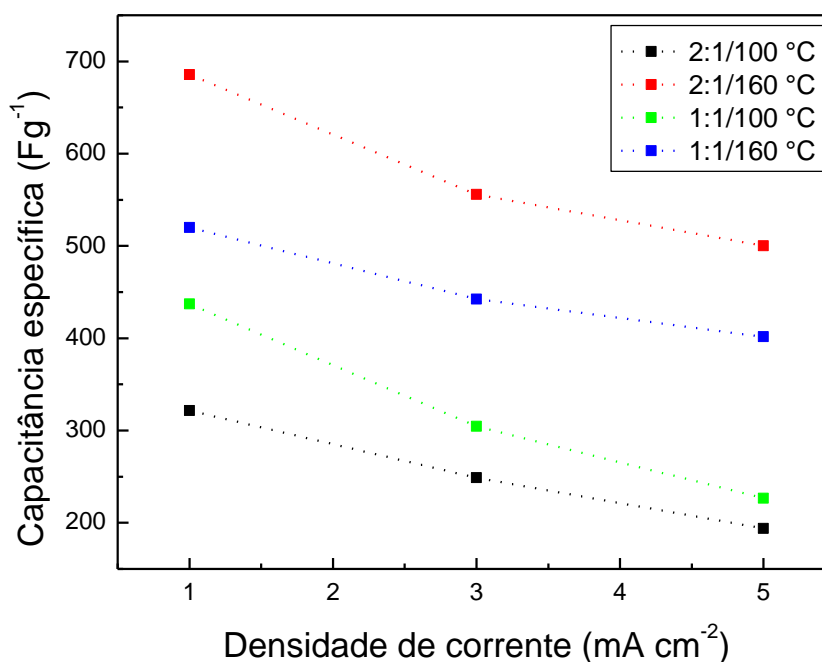
Condições de síntese	t_c (s)	t_d (s)	t_c/t_d	E (Wh/kg)	P (W/kg)	C (F/g)
2:1/100 °C	83	77,2	1,08	7,15	333,33	321,67
2:1/160 °C	188	167,3	1,12	15,24	327,87	685,66
1:1/100 °C	127	111,9	1,06	9,71	312,50	437,11
1:1/160 °C	153	142,5	1,07	11,56	291,97	520,07

Fonte: Próprio autor

Os resultados mostram que a condição de síntese que obteve o maior valor de capacitância específica é a 2:1/160 °C, que atingiu 685,66 F g⁻¹. Por outro lado, a que atingiu o pior valor foi a 2:1/100 °C, com 321,67 F g⁻¹. Esses valores estão de acordo e refletem os dados obtidos pelas análises de voltametria cíclica.

A Figura 5.4 mostra o gráfico dos valores de capacitância específica em função das densidades de corrente aplicadas.

Figura 5.4 - Capacitância específica em função da densidade de corrente



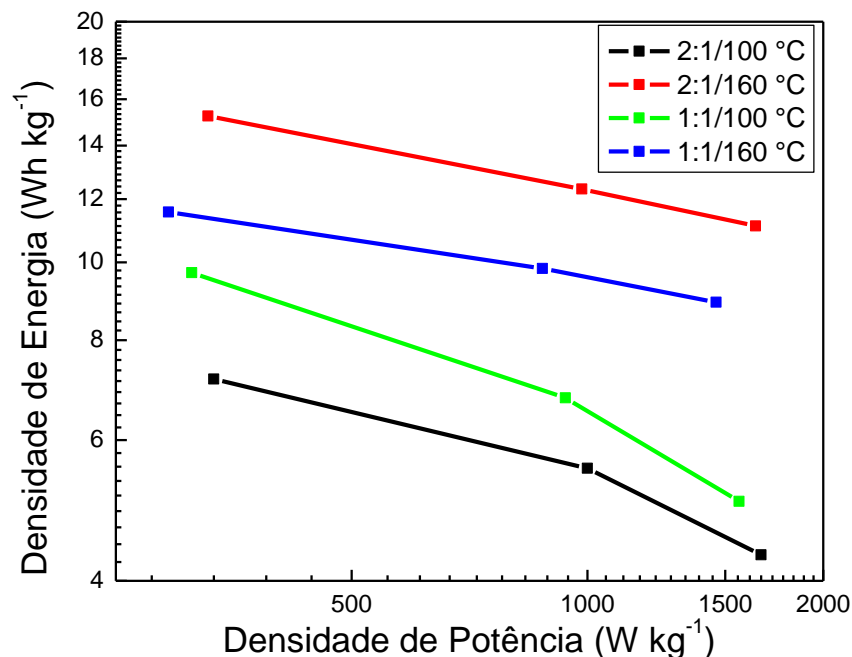
Fonte: Próprio autor

As curvas mostram que as condições de maior temperatura obtiveram, além de maiores valores, maior retenção da capacitância específica em função do aumento da densidade de corrente. A condição 1:1/160 °C obteve 77,2 % de retenção, sendo o melhor resultado, enquanto a condição 1:1/100 °C obteve 47,9 %, sendo o pior valor.

As propriedades de densidades de energia e potência são fundamentais para a aplicação dos materiais em dispositivos de armazenamento de energia, sendo que, no caso dos supercapacitores, a baixa densidade de energia é o principal desafio a ser superado para a aplicação desses dispositivos. O gráfico de Ragone, indicando a relação entre densidade de energia e potência, é mostrado na Figura 5.5.

O material que obteve maior densidade de energia foi o da condição de síntese 2:1/160 °C, entregando 15,24 Wh kg⁻¹ com densidade de potência de 327,87 W Kg⁻¹ a uma corrente de 1 mA. Mesmo a uma densidade de potência de 1,64 kW kg⁻¹, a variação da densidade de energia é pouca, chegando a 11,11 Wh kg⁻¹ sob uma corrente de 5 mA.

Figura 5.5 - Gráfico de Ragone para as diferentes condições de síntese



Fonte: Próprio autor

Patil et al. (2016b) obtiveram filmes finos de NiS sobre substrato de aço inox por deposição química e, caracterizando-os em solução 2 M de KOH, a melhor resposta dos eletrodos para densidade de energia e potência foi de 28 Wh kg⁻¹ e 4,98 kW kg⁻¹,

respectivamente. Zhao et al. (2017) realizaram a síntese do NiS pela rota solvotermal e tiveram como resultado uma resposta de densidade de corrente de $33,4 \text{ Wh kg}^{-1}$ e densidade de potência de $0,8 \text{ kW kg}^{-1}$. Também pela rota solvotermal, Du et al. (2017) obtiveram valor de densidade de energia de $43,7 \text{ Wh kg}^{-1}$ a uma densidade de potência de 664 W kg^{-1} para o NiS. Ruan et al. (2017) optaram pela rota hidrotermal e obtiveram para o β -NiS densidade de corrente de $36,6 \text{ Wh kg}^{-1}$ a uma densidade de potência de $918,8 \text{ W kg}^{-1}$.

O valor de potência específica obtido para o $\text{Ni}_x\text{S}_y/\text{Carbono}$ neste trabalho, assim como os resultados apresentados pela literatura citada, é muito superior aos valores encontrados nas baterias de íon-lítio atuais, que apresentam cerca de 150 W kg^{-1} (WANG; ZHANG; ZHANG, 2012). Porém, o resultado de energia específica apresentado neste trabalho é um pouco inferior à média dos resultados reportados na literatura. Fazendo-se novamente o comparativo com as baterias de íon-lítio com foco na densidade de energia, percebe-se que mesmo os melhores resultados apresentados na literatura para supercapacitores eletroquímicos ainda estão distantes dos 570 Wh kg^{-1} alcançados, por exemplo, pelas baterias de LiCoO_2 (HELBIG et al., 2018).

Um dos fatores que influenciaram para que $\text{Ni}_x\text{S}_y/\text{Carbono}$ não apresentasse valores maiores de densidade de energia é a morfologia do material. Foram obtidas superfícies muito heterogêneas com a presença de partículas aglomeradas (Figura 5.13), o que acabou dificultando a interação entre o material ativo e o eletrólito.

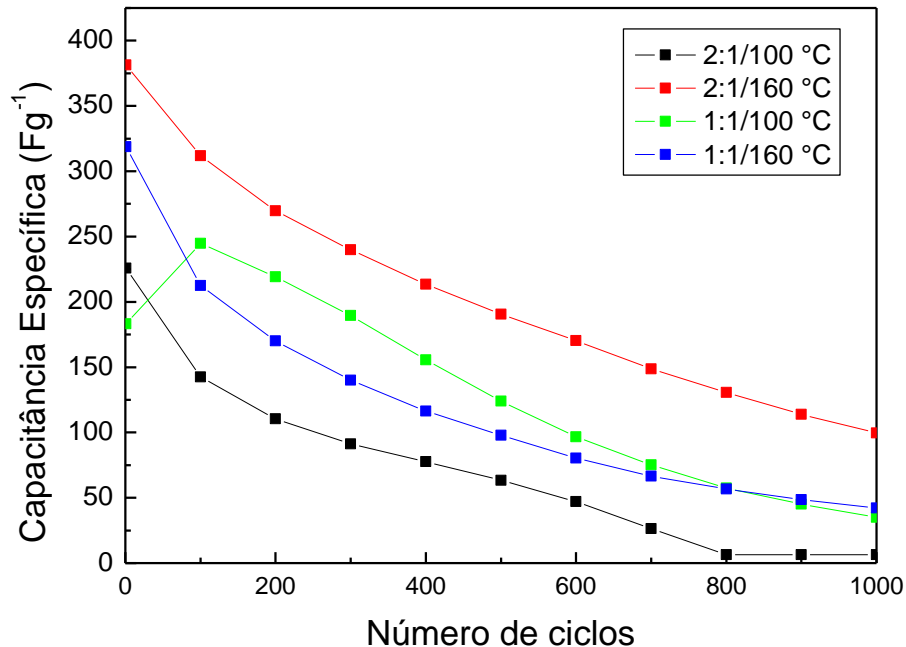
5.1.3 Estabilidade Cíclica

Os materiais foram testados quanto a estabilidade cíclica através de carga e descarga e voltametria cíclica. No primeiro teste, os eletrodos foram submetidos a 1000 ciclos de carga e descarga sob uma corrente de 5 mA cm^{-2} . O resultado pode ser visto no gráfico da Figura 5.6, que relaciona o valor de capacitância específica em função do número de ciclos.

As curvas mostram que o material que obteve o melhor desempenho foi o da condição de síntese 2:1/160 °C, com retenção de 26,10 % de sua capacitância inicial após os 1000 ciclos. O pior resultado foi o da condição de síntese 2:1/100 °C, que não

suportou os 1000 ciclos, perdendo totalmente sua capacidade de armazenamento de carga.

Figura 5.6 - Desempenho cíclico por carga-descarga galvanostática a uma corrente de 5 mA



Fonte: Próprio autor

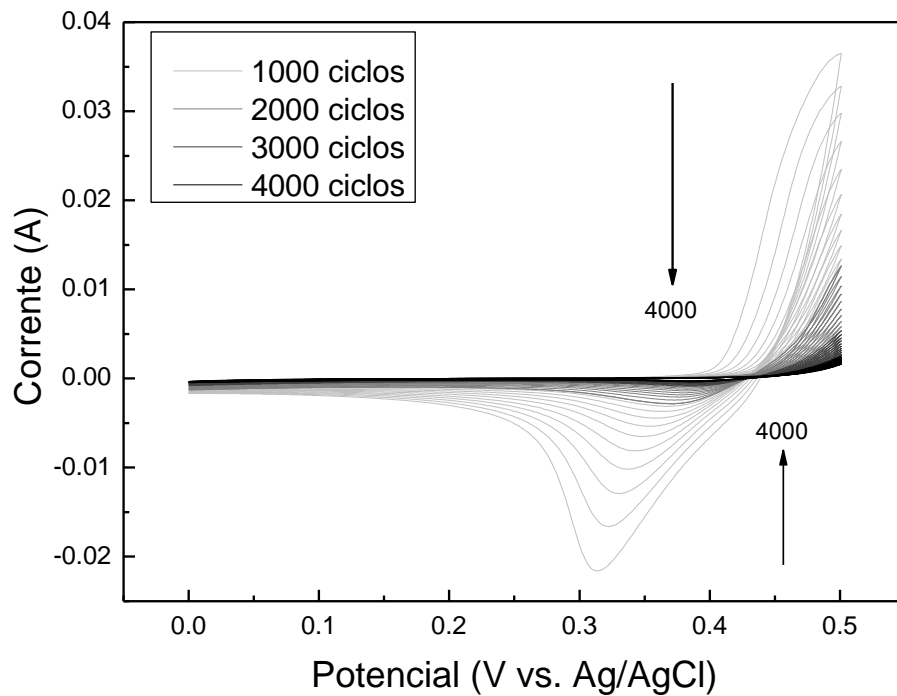
Para a condição de síntese 1:1/100 °C é possível notar uma instabilidade nos primeiros 200 ciclos. Isso ocorre porque no início do teste o material ativo do eletrodo não está sendo completamente utilizado, resultando em uma capacitância específica menor. Após 100 ciclos de carga e descarga realizados, os sítios ativos do NiS/Carbono são completamente expostos e a interação com o eletrólito aumenta, resultando em um valor de capacitância superior. A partir deste ponto, os valores de capacitância começam a cair conforme o número de ciclos aumenta, indicando a degradação do eletrodo (WANG et al., 2013).

Esses resultados mostram que embora o material apresente bom comportamento eletroquímico, com uma boa capacidade de armazenamento de carga, ele não é estável e perde grande parte de suas propriedades em um período de 1000 ciclos de carga e descarga.

Após o teste de ciclabilidade por carga e descarga, o material que obteve o melhor resultado foi testado por voltametria cíclica através de 4000 varreduras. A Figura 5.7 mostra o voltamograma do teste, com a variação dos picos de oxidação e

redução em função do número de varreduras. Do primeiro ao último ciclo, o pico de corrente anódico sofre pouca variação de potencial, enquanto o pico catódico varia 70 mV no sentido positivo.

Figura 5.7 – Desempenho cíclico por voltametria cíclica na velocidade de 50 mV s^{-1} da condição de síntese 2:1/160 °C



Fonte: Próprio autor

Além desse deslocamento, a corrente de pico também é muito afetada. Em 4000 ciclos, a corrente de pico diminui mais de 90 % sendo que, a cada 1000 ciclos, ocorre um decréscimo de aproximadamente 50 % da corrente medida. Esse teste realizado com um grande número de varreduras mostra que a irreversibilidade do sistema redox, mostrada anteriormente através de análise dos resultados da Figura 5.1, é muito prejudicial para a estabilidade do material, sendo fundamental em sua degradação. A grande resistência à ciclabilidade é uma das propriedades atrativas dos materiais utilizados para eletrodos em supercapacitores.

A literatura apresenta testes de estabilidade de materiais para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia com desempenho cíclico superior ao apresentado neste trabalho. Zhu et al. (2011) realizaram a síntese de nanoesferas ocas de sulfeto de níquel e obtiveram 74,1 % de retenção da capacitância após 2000 ciclos de carga e descarga em corrente de $4,2 \text{ A g}^{-1}$.

Li et al. (2015) realizaram a síntese de microsferas de NiS₂ em folhas de grafeno e obtiveram 89,3 % de retenção após 2000 ciclos para este material a uma corrente de 5 A g⁻¹. Já a avaliação do NiS₂ isolado obteve 60,4 % de retenção, indicando que a presença de grafeno tornou o material mais estável eletroquimicamente.

5.1.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os resultados das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica são mostrados nos diagramas de Nyquist na Figura 5.8. As medidas foram realizadas em 0,4, 0,45 e 0,5 V porque é nessa janela de potencial que ocorrem as reações anódicas, conforme mostrado na Figura 5.1. No diagrama de Nyquist o eixo x representa a parte real da impedância, dada por Z', enquanto o eixo y representa a parte imaginária, dada por Z''.

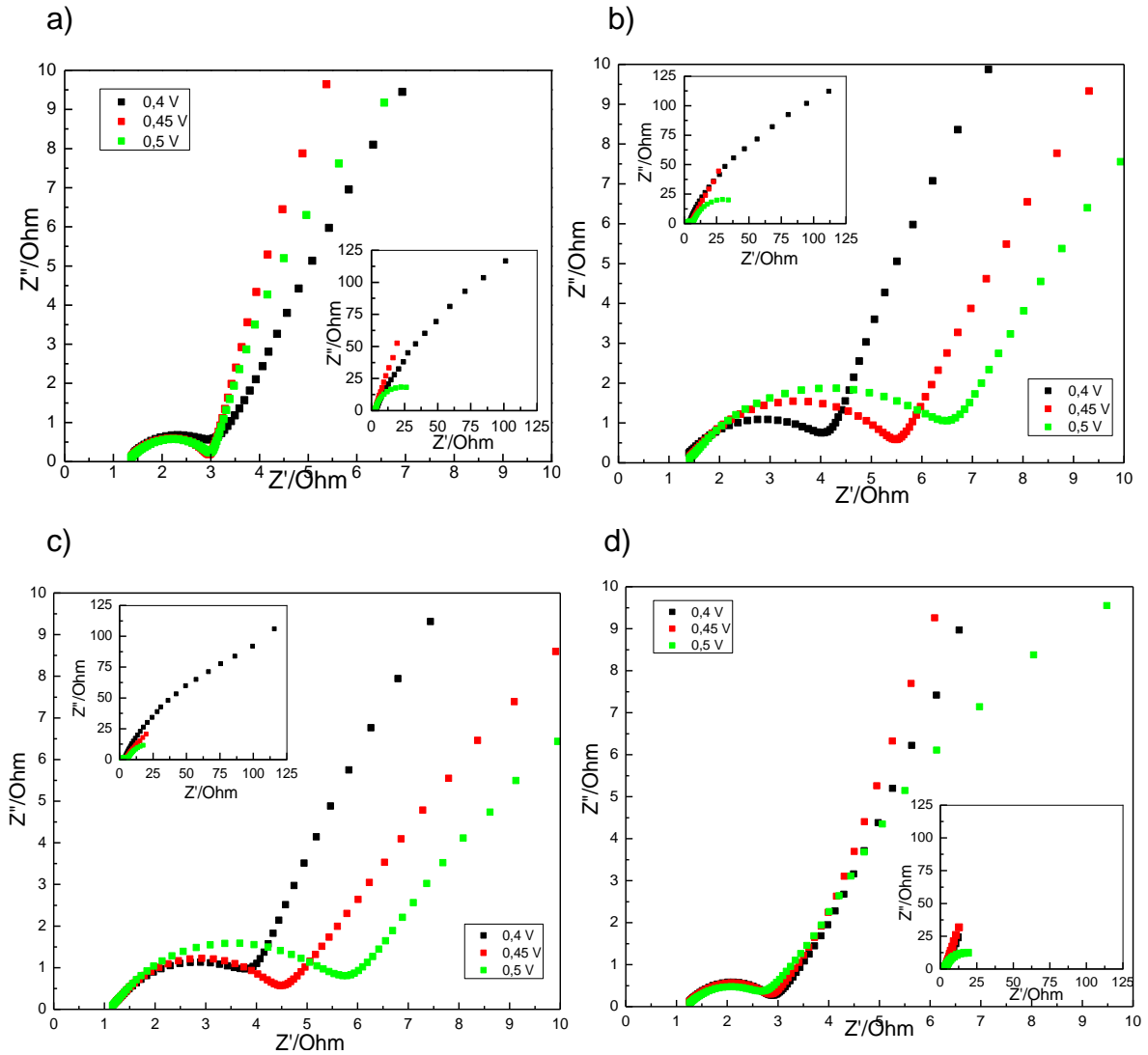
De forma geral, é possível observar a formação de um semicírculo bem definido na região de alta frequência, referente à resistência a transferência de carga do NiS/Carbono. O início do semicírculo, representado pela frequência mais alta que toca o eixo real, indica a resistência da solução eletrolítica utilizada, KOH 1 M, que neste caso possui valor de médio de 1,3 Ω.

O ponto da curva em que o semicírculo toca o eixo Z' é referente à resistência dada pela soma da resistência do eletrólito e a resistência à transferência de carga. Através da medida do diâmetro do semicírculo formado, é possível medir esse valor de resistência (ZOSKI, 2007). Os diagramas mostram que as condições de síntese 2:1/160 °C e 1:1/100 °C apresentaram comportamento semelhante, no qual a resistência varia aproximadamente de 3 a 5 Ω conforme o potencial aplicado. Neste caso, quanto maior o potencial, maior o semicírculo e, conseqüentemente, maior a resistência à transferência de carga.

Já as condições 2:1/100 °C e 1:1/160 °C se comportam de forma diferente, com o semicírculo sofrendo pouca variação do diâmetro em função do potencial da medida. O valor de resistência para essas condições é de aproximadamente 1,7 Ω, representado por um semicírculo de menor diâmetro em relação às outras condições de síntese. Esse resultado mostra que, quando a síntese do NiS/Carbono é realizada em condições de 2:1/160 °C e 1:1/100 °C, o material apresenta maior condutividade

interna, favorecendo a troca iônica no eletrólito durante os processos de oxidação e redução (HUANG et al., 2017).

Figura 5.8 - Diagramas de Nyquist para três potenciais diferentes das diferentes condições de síntese; a) 2:1/100 °C; b) 2:1/160 °C; c) 1:1/100 °C; d) 1:1/160 °C



Fonte: Próprio autor

No potencial de 0,4 V é observada a menor resistividade dos eletrodos, sendo o potencial em que o material inicia o processo de oxidação e possui a menor quantidade de carga armazenada.

No diagrama de Nyquist também podem ser avaliadas reações iônicas na camada difusiva de Nernst em condições de baixa concentração de espécies ativas ou reações que ocorrem a alta taxas eletroquímicas. Nesse caso, o controle difusional influencia de forma significativa na velocidade das reações e, sendo assim, o

envolvimento difusional na impedância é representado pela chamada região de Warburg (W). Ela é representada no gráfico pela reta com inclinação de 45° no plano Z'/Z'' que, neste caso, ocorre após o semicírculo (CONWAY, 1999).

Nas medidas no potencial de 0,4 V, observa-se que na região de baixa frequência o NiS/Carbono responde com uma reta que se inclina progressivamente em direção a Z' nas amostras em que foi utilizada a maior concentração de sulfeto de sódio na síntese, indicando aumento da resistência à difusão iônica. Para a condição 1:1/100 °C, observa-se que a linha muda a sua inclinação nas frequências mais baixas, com a mudança de um comportamento mais resistivo para mais capacitivo.

Na região de baixa frequência, é possível observar que em 0,45 V o NiS/Carbono exibe uma linha reta vertical com a maior inclinação em direção ao eixo Z'', indicando que o material apresenta boa difusão iônica e melhor comportamento capacitivo neste potencial (YANG et al., 2014).

Para todas as condições de síntese no potencial de 0,5 V, é possível observar na região de baixa frequência a formação de um segundo semicírculo, que ocorre devido à resistência causada pela dessorção de uma espécie eletroativa. Esse processo pode ser entendido como a sobrecarga da pseudocapacitância, onde uma reação faradaica contínua ocorre na região de sobrepotencial de deposição, como por exemplo, a evolução de O₂ (CONWAY, 1999).

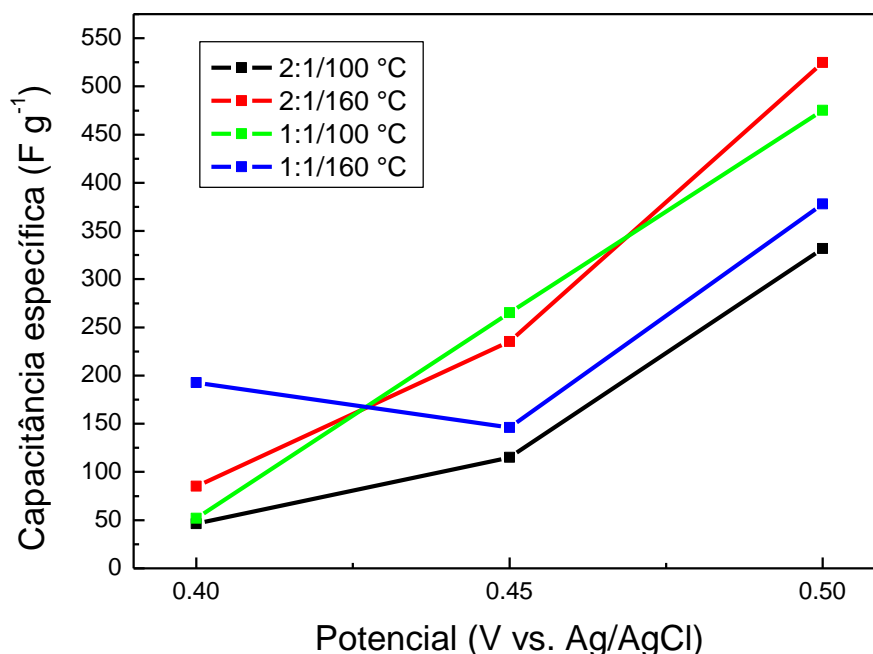
A partir dos dados de EIE, é possível calcular a capacitância específica a baixa frequência através da equação:

$$C = \frac{-1}{2\pi f Z'' m} \quad (5.5)$$

onde f é a frequência, Z'' é a parte imaginária da impedância e m é a massa do material ativo. Foi realizado o cálculo da capacitância específica para o NiS/Carbono em 0,01 Hz para os três potenciais utilizados nas medidas de EIE. A variação de C em função do potencial pode ser vista na Figura 5.9.

De forma geral, é possível observar que quanto maior o potencial da medida, maior o valor de capacitância específica. Esse comportamento só não é observado para a condição 2:1/100 °C, na qual o potencial intermediário (0,45 V) possui o menor valor.

Figura 5.9 – Capacitância específica a baixa frequência em função do potencial



Fonte: Próprio autor

Os maiores valores obtidos para as condições 1:1/160 °C, 2:1/160 °C, 1:1/100 °C e 2:1/160 °C são, respectivamente, 331,8, 524,7, 475,2 e 378,1 F g⁻¹. Comparando-se com os valores de capacitância específica obtidos pela técnica de carga e descarga galvanostática, a condição 2:1/160 °C apresenta, novamente, o maior resultado.

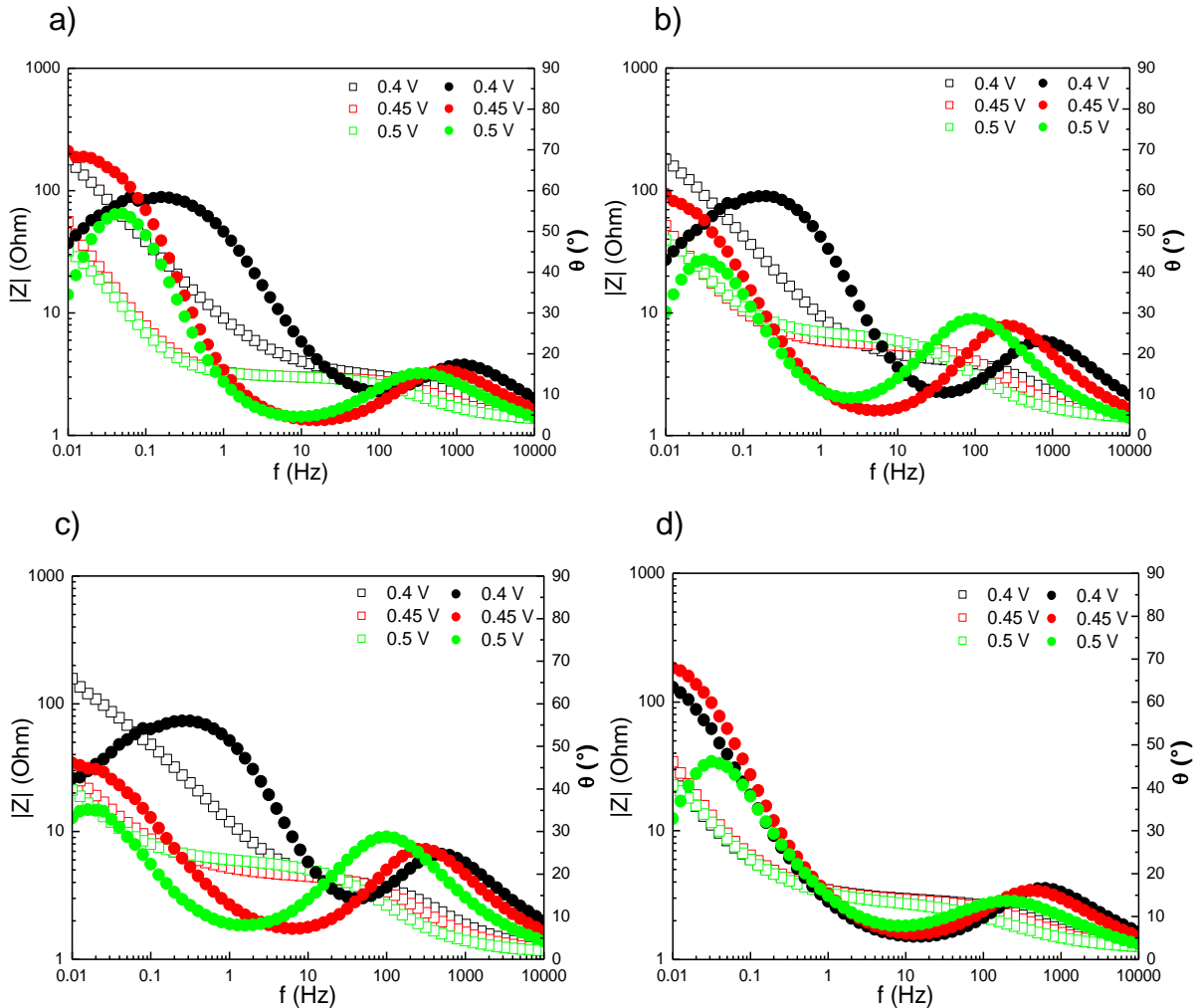
Além do diagrama de Nyquist, pode ser realizada outra interpretação dos dados de EIE através do diagrama de Bode, o qual relaciona o módulo da impedância e o ângulo de fase com a variação da frequência. A Figura 5.10 mostra o diagrama de Bode para o NiS/Carbono nas 4 condições de síntese.

Pela avaliação do eixo da impedância, percebe-se que a curva no potencial 0,4 V apresenta um comportamento semelhante para todas as condições. O valor da impedância em 10 mHz é de aproximadamente 180 Ω, ocorrendo uma queda contínua até 10 Hz, alcançando aproximadamente 5 Ω. Para a condição 1:1/160°C, a impedância em 10 mHz é de 27 Ω, decresce até 3,5 Ω em 1 Hz.

No potencial de 0,45 V, os eletrodos das condições de maior concentração de Na₂S na síntese apresentam impedância em baixa frequência maior do que a apresentada pelos de menor concentração, com valores próximos 55 e 30 Ω, respectivamente. A variação da impedância com o aumento da frequência é menor para os eletrodos de menor concentração. As curvas no potencial de 0,5 V apresentam

comportamento muito semelhante ao de 0,4 V, com valores de impedância em baixa e alta frequência muito próximos.

Figura 5.10 - Diagramas de Bode para três potenciais diferentes das diferentes condições de síntese; a) 2:1/100 °C; b) 2:1/160 °C; c) 1:1/100 °C; d) 1:1/160 °C



Fonte: Próprio autor

Analisando as curvas do ângulo de fase, observa-se que a sua variação em função da frequência ocorre de forma semelhante na maioria dos casos, com a presença de dois picos bem distintos. Nas maiores frequências, região que representa a resistência do material à transferência de carga, os valores do ângulo de fase são menores em relação aos apresentados nas menores frequências, onde o comportamento capacitivo do material é dominante.

As condições 2:1/100 °C e 1:1/160 °C apresentam, no potencial de 0,45 V, os maiores ângulos de fase, com valor de aproximadamente 68 graus. A condição

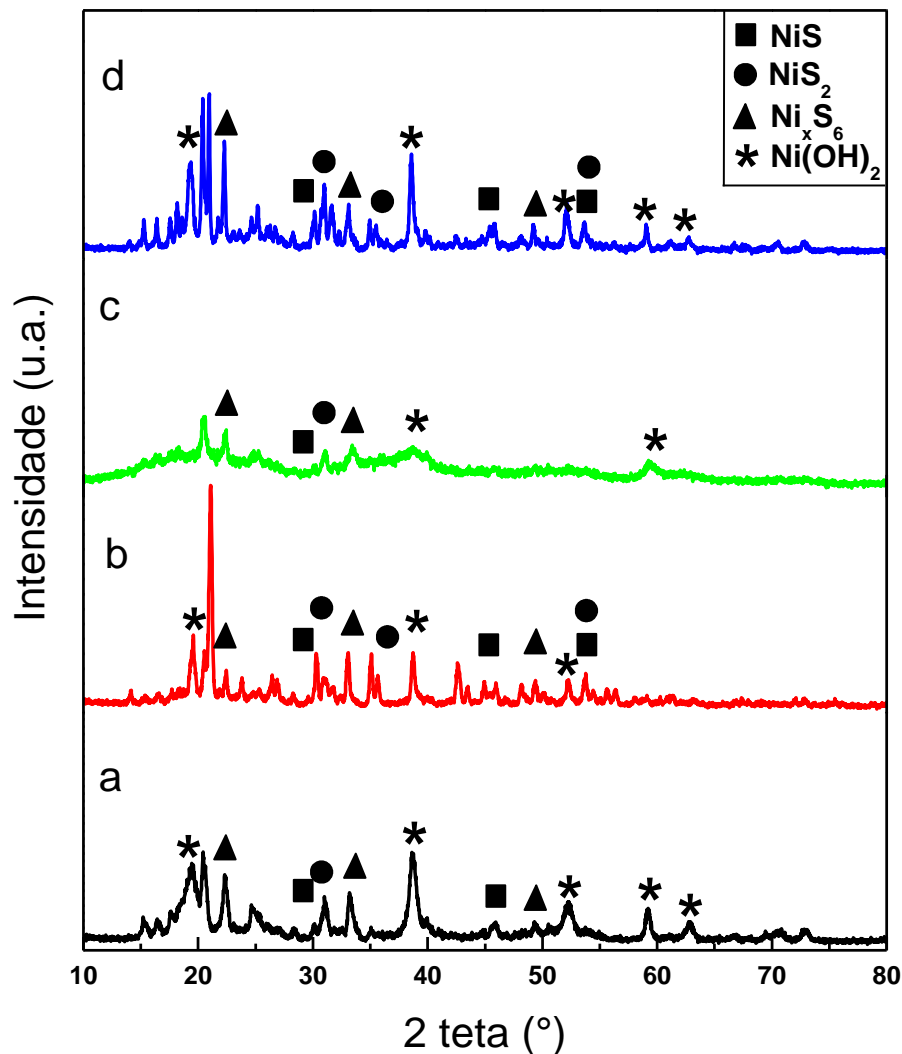
2:1/160 °C apresenta o mesmo ângulo de fase, de aproximadamente 59°, para o potencial de 0,4 V perto de 0,1 Hz e em 0,45 V na frequência de 0,01 Hz. Para a condição 1:1/100 °C, o maior ângulo de fase mede 56°, e ocorre no potencial de 0,4 V.

5.2 Caracterização Física

5.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas do NiS/Carbono preparados nas quatro condições de síntese podem ser vistos na Figura 5.11.

Figura 5.11 – Difratograma das condições de síntese (a) 2:1/100 °C; (b) 2:1/160 °C; (c) 1:1/100 °C; (d) 1:1/160 °C



Fonte: Próprio autor

É possível observar que a metodologia de síntese escolhida resultou na formação de diferentes fases de sulfeto de níquel, sendo elas o NiS, NiS₂ e o Ni_xS₆. Da mesma forma, são observadas as presenças de Ni(OH)₂, e nitrato de Na₃NO₄.

De maneira geral, é possível observar que as amostras de menor temperatura de síntese apresentam menor cristalinidade, com a presença de picos mais largos e com menor definição. Em relação ao Ni(OH)₂, observa-se que a sua presença varia para cada amostra. Em a e b, condições de concentração 2:1, a quantidade de Ni(OH)₂ (JCPDS 01-073-1520) diminui com o aumento da temperatura, assim como ocorre o aumento da intensidade do pico em aproximadamente 20°, referente ao Na₃NO₄ (JCPDS 01-076-1602). Comparando-se as condições b e d, de maior temperatura, observa-se que o aumento da concentração de Na₂S na síntese implica em diminuição da quantidade de Ni(OH)₂ e aumento da quantidade de Na₃NO₄ formada. A presença de Ni(OH)₂, mesmo que em baixa quantidade, indica que os parâmetros de síntese escolhidos não foram suficientes para que ocorresse a formação de apenas um material.

Os picos característicos do NiS hexagonal (JCPDS 00-002-1280) aparecem da mesma forma em todas as amostras, sendo de baixa intensidade. Os picos característicos do NiS₂ cúbico (JCPDS 01-089-3058) aparecem com maior intensidade na condição d, e com menor intensidade na condição b. Já os picos característicos do Ni_xS₆ monoclinico (JCPDS 00-051-0719) aparecem com intensidade dos planos diferente para cada condição de síntese.

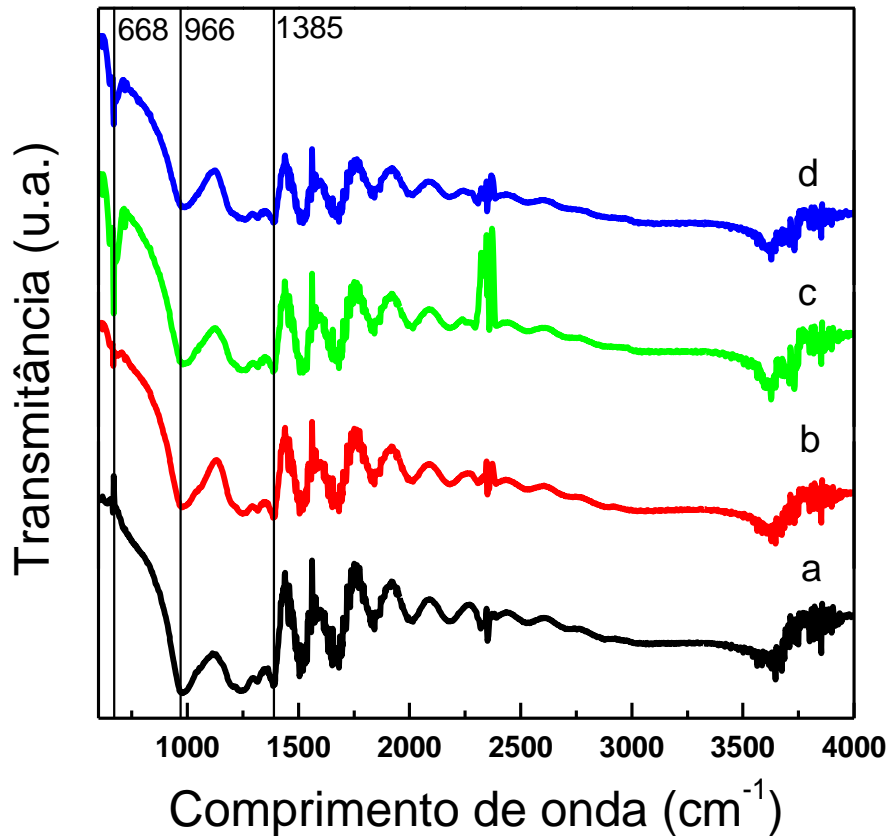
Avaliando-se as condições a e b, percebe-se que o aumento da temperatura favoreceu a formação do NiS em relação ao NiS₂.

5.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR para as quatro condições de síntese do NiS/Carbono são mostrados na Figura 5.12. A banda 966 cm⁻¹ está relacionada com a presença de NH₃ (SCHMACHTENBERG et al., 2015), assim como a banda localizada em 1385 cm⁻¹ pode ser relacionada com os ânions nitrato intermoleculares (TANG et al., 2015). A presença desses compostos tem relação com as reações químicas entre os reagentes precursores utilizados na síntese do NiS, mostrando que os produtos das reações,

neste caso, caracterizados como resíduos, permanecem em pequena parte no NiS/Carbono.

Figura 5.12 – Espectro de Infravermelho para as condições de síntese (a) 2:1/100 °C; (b) 2:1/160 °C; (c) 1:1/100 °C; (d) 1:1/160 °C



Fonte: Próprio autor

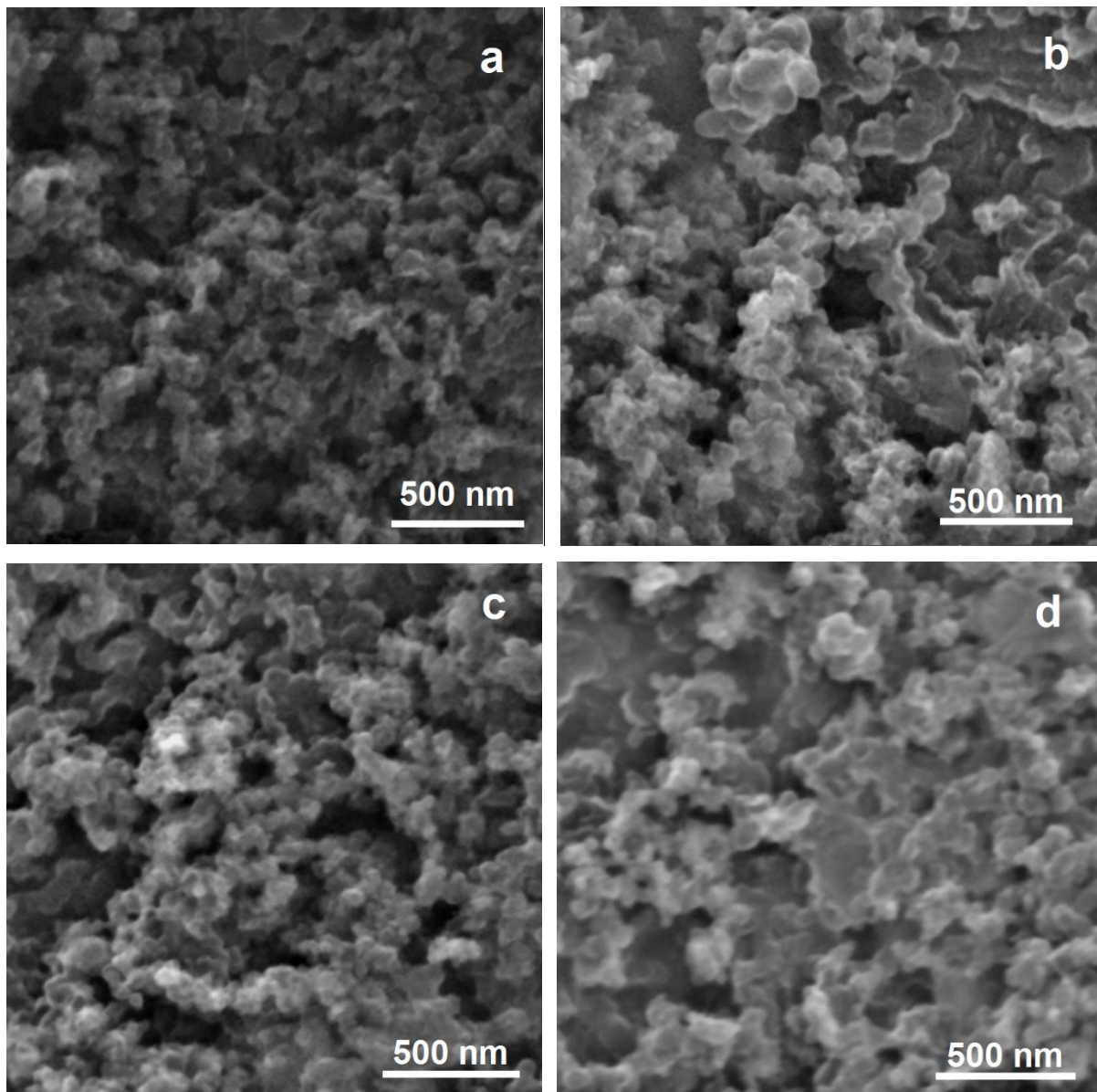
As bandas na faixa de 1100-2000 e 3500-4000 cm^{-1} são referentes à absorção de H_2O pela amostra, assim como as bandas de 2311 a 2360 cm^{-1} são referentes à absorção de CO_2 (SCHMACHTENBERG et al., 2015). A principal banda detectada aparece em 668 cm^{-1} , sendo atribuída ao estiramento simétrico da ligação Ni-S (DOJER; KRISTL, 2017), confirmando que a metodologia de síntese proposta resultou na formação do sulfeto de níquel.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das quatro condições de síntese no sulfeto de níquel é mostrada na Figura 5.13. As imagens de MEV mostram que a rota de síntese e as quatro condições propostas resultaram na formação de aglomerados homogêneos em forma

de flocos, caracterizando-se como uma estrutura nanoporosa. Esse tipo de morfologia foi obtida por Gopi et al. (2015) quando realizada a síntese de sulfeto de níquel para aplicação em células solares, indicando que o tamanho das partículas depositadas sobre um substrato, pela rota hidrotermal, aumenta gradativamente conforme o tempo de deposição.

Figura 5.13 - Imagens de MEV das diferentes condições de síntese (a) 2:1/100 °C; (b) 2:1/160 °C; (c) 1:1/100 °C; (d) 1:1/160 °C

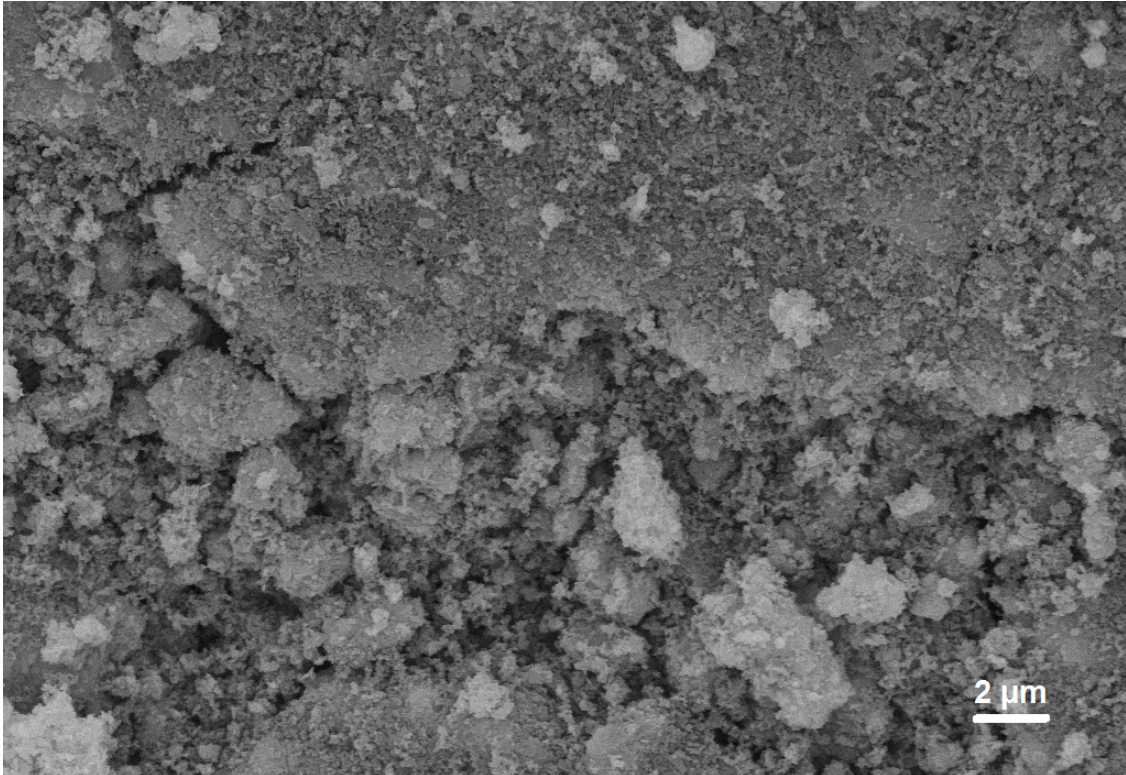


Fonte: Próprio autor

Estudando o nanocompósito formado por sulfeto de níquel e óxido de grafeno, chamado de NiS/GO, Wang et al. (2013) obtiveram morfologia semelhante pela

síntese hidrotérmal. Foi observado que a adição de óxido de grafeno evitou a aglomeração das partículas de NiS, fazendo com que fossem distribuídas sobre as camadas de óxido de grafeno. A Figura 5.14 mostra esse mesmo efeito, com a distribuição do NiS sobre as partículas de carbono.

Figura 5.14 - Imagem de MEV da condição de síntese 1:1/160 °C, mostrando a distribuição das partículas de NiS sobre o carbono



Fonte: Próprio autor

Esse tipo de morfologia porosa é característica extremamente relevante quando se busca a aplicação de um material em dispositivos de armazenamento de energia, isto porque a área superficial é um fator que influencia diretamente em suas propriedades eletroquímicas. De forma ideal, busca-se obter morfologias que resultem na maior área superficial possível, e a estrutura nanoporosa representa uma alternativa para o alcance desse objetivo.

6 CONCLUSÕES

Através desse trabalho, foi possível realizar a síntese do NiS/Carbono através de uma rota de síntese de baixo custo e condições adequadas que proporcionaram a formação do material desejado.

O material apresentou melhores propriedades eletroquímicas na condição de síntese 2:1/160 °C, alcançando valor de capacitância específica de 685,66 F g⁻¹. O NiS/Carbono conseguiu fornecer 15,24 Wh kg⁻¹ a uma boa densidade de potência de 327,87 W kg⁻¹. A densidade de corrente, assim como a retenção de 26,10 % da capacitância em 1000 ciclos, pode ser justificada pela morfologia amorfa obtida, que influencia diretamente na interação com o eletrólito.

O NiS/Carbono obtido é um material com potencial uso para a aplicação em capacitores eletroquímicos, necessitando de um aprimoramento na sua morfologia a fim de melhorar a densidade de corrente e a estabilidade cíclica.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

O NiS/Carbono obtido possui grande potencial para a aplicação em eletrodos para supercapacitores. Sendo assim, espera-se em trabalhos futuros melhorar a sua microestrutura e sua morfologia através da mudança e controle dos parâmetros da síntese hidrotermal, como o pH da solução precursora e a forma de mistura dos reagentes.

REFERÊNCIAS

- BAGOTSKY, V. S.; SKUNDIN, A. M.; VOLFKOVICH, Y. M. **Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells and Supercapacitors**. [s.l.] ECS, 2015.
- BALAYEVA, O. O. et al. β -NiS and Ni₃S₄ nanostructures: Fabrication and characterization. **Materials Research Bulletin**, v. 75, p. 155–161, 2016.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods : fundamentals and applications**. 2nd. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2001.
- BÉGUIN, F.; FRACKOWIAK, E. **Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications**. [s.l.] Wiley-VCH, 2013.
- BOCKRIS, J. O.; REDDY, A. K. N.; GAMBOA-ALDECO, M. **Modern Electrochemistry: Fundamentals of Electrodicts**. New York: Kluwer Academic/Plenum, 2000.
- BONACCORSO, F. et al. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage. **Science**, v. 347, n. 6217, p. 1–9, 2015.
- BROUSSE, T.; BELANGER, D.; LONG, J. W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 5, p. 5185–5189, 2015.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. [s.l.] LTC, 1999.
- CAO, J. et al. Materials and fabrication of electrode scaffolds for deposition of MnO₂ and their true performance in supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 293, p. 657–674, 2015.
- CHOI, H.; YOON, H. Nanostructured Electrode Materials for Electrochemical Capacitor Applications. **Nanomaterials**, v. 5, n. 2, p. 906–936, 2015.
- CONWAY, B. E. **Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications**. New York: Kluwer Academic/Plenum, 1999.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-RAY DIFFRACTION**. 2nd. ed. [s.l.] ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY INC., 1978.
- DOJER, B.; KRISTL, J. Synthesis of nickel and cobalt sulfide nanoparticles using a low cost sonochemical method. **Heliyon**, v. 3, p. e00273, 2017.
- DU, N. et al. Nanosheet-assembled NiS hollow structures with double shells and controlled shapes for high-performance supercapacitors. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 415–424, 2017.

- DUAN, W. et al. Synthesis of nanostructured Ni₃S₂ with different morphologies as negative electrode materials for lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 293, p. 706–711, 2015.
- FILHO, P. C. DE S.; SERRA, O. A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de terras raras. **Química Nova**, v. 15, n. 0, p. 1–17, 2015.
- GHOSH, D.; DAS, C. K. Hydrothermal Growth of Hierarchical Ni₃S₂ and Co₃S₄ on a Reduced Graphene Oxide Hydrogel@Ni Foam: A High-Energy-Density Aqueous Asymmetric Supercapacitor. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 7, p. 1122–1131, 2015.
- GOPI, C. V. V. M. et al. Highly effective nickel sulfide counter electrode catalyst prepared by optimal hydrothermal treatment for quantum dot-sensitized solar cells. **Journal of Power Sources**, v. 275, p. 547–556, 2015.
- GUND, G. S. et al. Temperature influence on morphological progress of Ni(OH)₂ thin films and its subsequent effect on electrochemical supercapacitive properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 4793–4803, 2013.
- HELBIG, C. et al. Supply risks associated with lithium-ion battery materials. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 274–286, 2018.
- HOSOKAWA, M. et al. (EDS.). **NANOPARTICLE TECHNOLOGY HANDBOOK**. 2. ed. [s.l.] Elsevier B.V, 2012.
- HUANG, L. et al. Phase-controlled solvothermal synthesis and morphology evolution of nickel sulfide and its pseudocapacitance performance. **Ceramics International**, v. 43, n. 3, p. 3080–3088, 2017.
- HUO, H.; ZHAO, Y.; XU, C. 3D Ni₃S₂ nanosheet arrays supported on Ni foam for high-performance supercapacitor and non- enzymatic glucose detection. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 15111–15117, 2014.
- JU, D. et al. Direct hydrothermal growth of ZnO nanosheets on electrode for ethanol sensing. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 201, p. 444–451, 2014.
- KRISHNAMOORTHY, K. et al. One pot hydrothermal growth of hierarchical nanostructured Ni₃S₂ on Ni foam for supercapacitor application. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 116–122, 2014.
- KRISHNAMOORTHY, K. et al. Designing two dimensional nanoarchitected MoS₂ sheets grown on Mo foil as a binder free electrode for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 190, p. 305–312, 2016.
- KULARATNA, N. **Energy Storage Devices for Electronic Systems**. [s.l.] Elsevier, 2015.

LASIA, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. In: **Modern Aspects of Electrochemistry**. New York: Kluwer Academic/Plenum, 1999. v. 32p. 143–248.

LI, X. et al. Template-free solvothermal synthesis of NiS₂ microspheres on graphene sheets for high-performance supercapacitors. **Materials Letters journal**, v. 139, p. 81–85, 2015.

MA, L. et al. Carbon coated nickel sulfide/reduced graphene oxide nanocomposites: Facile synthesis and excellent supercapacitor performance. **Electrochimica Acta**, v. 146, p. 525–532, 2014.

MAJUMDER, M. et al. Cuprous oxide thin films grown by hydrothermal electrochemical deposition technique. **Thin Solid Films**, v. 589, p. 741–749, 2015.

MÍNGUEZ-BACHO, I. et al. Controlling the nanomorphology of thin conformal Cu₂S overlayers grown on Cu₂O compact layers and nanowires. **Materials Letters**, v. 159, p. 47–50, 2015.

PATIL, A. M. et al. Engineered morphologies of β-NiS thin films via anionic exchange process and their supercapacitive performance. **Materials and Design**, v. 97, p. 407–416, 2016a.

PATIL, A. M. et al. Ultrathin nickel sulfide nano-flames as an electrode for high performance supercapacitor; comparison of symmetric FSS-SCs and electrochemical SCs device. **RSC Advances**, v. 6, p. 68388–68401, 2016b.

PENG, L. et al. Nickel Sulfide Nanoparticles Synthesized by Microwave-assisted Method as Promising Supercapacitor Electrodes : An Experimental and Computational Study. **Electrochimica Acta**, v. 182, p. 361–367, 2015.

PEREZ, N. **ELECTROCHEMISTRY AND CORROSION SCIENCE**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004.

PHILIPPOT, G. et al. Supercritical fluid technology : A reliable process for high quality BaTiO₃ based nanomaterials. **Advanced Powder Technology**, v. 25, n. 5, p. 1415–1429, 2014.

PLIETH, W. **Electrochemistry for Materials Science**. First edit ed. [s.l.] Elsevier B.V, 2008.

RUAN, Y. et al. Al-doped β-NiS Mesoporous Nanoflowers for Hybrid-type Electrodes toward Enhanced Electrochemical Performance. **Electrochimica Acta**, v. 236, p. 307–318, 2017.

RUI, X.; TAN, H.; YAN, Q. Nanostructured metal sulfides for energy storage. **Nanoscale**, v. 6, n. 17, p. 9889, 2014.

- SCHMACHTENBERG, V. A. V et al. Low temperature solventless syntheses of nanocrystalline nickel sulfides with different sulfur sources. **Journal of Physical and Chemistry of Solids**, v. 87, p. 253–258, 2015.
- TANG, Y. et al. A highly electronic conductive cobalt nickel sulphide dendrite/quasi-spherical nanocomposite for a supercapacitor electrode with ultrahigh areal specific capacitance. **Journal of Power Sources**, v. 295, p. 314–322, 2015.
- VIKSTRÖM, H.; DAVIDSSON, S.; HÖÖK, M. Lithium availability and future production outlooks. **Applied Energy**, v. 110, p. 252–266, 2013.
- WANG, A. et al. Controlled synthesis of nickel sulfide/graphene oxide nanocomposite for high-performance supercapacitor. **Applied Surface Science**, v. 282, p. 704–708, 2013.
- WANG, G.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, n. 2, p. 797–828, 2012.
- WANG, H. et al. Construction of carbon-nickel cobalt sulphide hetero-structured arrays on nickel foam for high performance asymmetric supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 174, p. 1104–1112, 2015.
- WANG, Y. L. et al. Temperature dependence of Ni₃S₂ nanostructures with high electrochemical performance. **Applied Surface Science**, v. 436, p. 42–49, 2018.
- WEN, J. et al. Flexible coaxial-type fiber solid-state asymmetrical supercapacitor based on Ni₃S₂ nanorod array and pen ink electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 324, p. 325–333, 2016.
- XING, Z. et al. Biomolecule-assisted synthesis of nickel sulfides/reduced graphene oxide nanocomposites as electrode materials for supercapacitors. **Electrochemistry Communications**, v. 32, p. 9–13, 2013.
- YANG, J. et al. Synthesis and electrochemical performances of novel hierarchical flower-like nickel sulfide with tunable number of composed nanoplates. **Journal of Power Sources**, v. 268, p. 113–120, 2014.
- YE, Z.; LIN, L.; YU, C. Nickel precursor-free synthesis of nickel cobalt sulfide on Ni foam : Effects of the pH value on the morphology and the energy-storage ability. **Journal of Energy Storage**, v. 8, p. 60–68, 2016.
- YU, A.; CHABOT, V.; ZHANG, J. **Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery fundamentals and applications**. [s.l.] CRC Press, Taylor & Francis Goup, 2013.
- YU, G. et al. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors. **Nano Energy**, v. 2, n. 2, p. 213–234, 2013.

YU, L. et al. Interconnected NiS nanosheets supported by nickel foam: Soaking fabrication and supercapacitors application. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 739, p. 156–163, 2015.

YU, S.; YOSHIMURA, M. Fabrication of Powders and Thin Films of Various Nickel Sulfides by Soft Solution-Processing Routes. **Advanced Functional Materials**, v. 12, n. 4, p. 277–285, 2002.

YUE, Y.; LIANG, H. Hierarchical micro-architectures of electrodes for energy storage. **Journal of Power Sources**, v. 284, p. 435–445, 2015.

ZHANG, Z. et al. A facile one-step route to RGO/Ni₃S₂ for high-performance supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 144, p. 100–110, 2014a.

ZHANG, Z. et al. Hydrothermal synthesis of Ni₃S₂/graphene electrode and its application in a supercapacitor. **RSC Advances**, v. 4, n. 70, p. 37278, 2014b.

ZHAO, J. et al. Vulcanizing time controlled synthesis of NiS microflowers and its application in asymmetric supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 230, p. 428–437, 2017.

ZHU, T. et al. Hierarchical nickel sulfide hollow spheres for high performance. **RSC Advances**, n. 1, p. 397–400, 2011.

ZOSKI, C. G. (ED.). **Handbook of Electrochemistry**. 1. ed. [s.l.] Elsevier B.V, 2007.